

Université de Montréal

Méthode variationnelle itérative pour calculer le spectre vibrationnel
de molécules polyatomiques

par

Nicolas M. Poulin

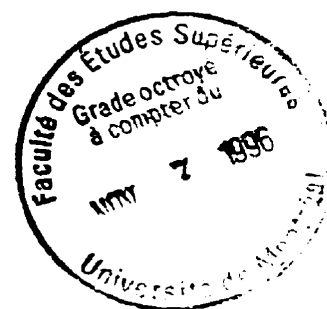
Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en chimie

Septembre, 1996

©Nicolas M. Poulin, 1996





**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced with the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-21501-6

**Université de Montréal
Faculté des études supérieures**

Cette thèse intitulée:

**Méthode variationnelle itérative pour calculer le spectre vibrationnel
de molécules polyatomiques**

présentée par:

Nicolas M. Poulin

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

**Dennis R. Salahub, président-rapporteur
Tucker Carrington, directeur de recherche
John Gunn, membre du jury
David Wardlaw, examinateur externe**

Thèse acceptée le: 3. oct. 1996...

SOMMAIRE

Dans cette thèse, nous présentons des résultats et des méthodes développées contribuant à l'avancement de la spectroscopie théorique. Nos calculs servent à comprendre les expériences sur l'interaction entre la lumière et un gaz. Nous étudions la dynamique des noyaux pour une molécule polyatomique. À l'intérieur de la configuration électronique fondamentale, nous utilisons deux propriétés déterminées en fonction de la géométrie moléculaire. La première est le potentiel nucléaire qui caractérise l'énergie absorbée par une molécule, et la deuxième est le vecteur du moment dipolaire électrique (dans l'espace Cartésien) qui est responsable de la probabilité d'observer une transition entre ses états. Le calcul du spectre d'absorption infra-rouge nous donne ainsi une information sur des observables physiques, mesurés par l'irradiation d'un système moléculaire avec des photons. Avec la théorie de la mécanique quantique, il nous faut avoir accès à la fonction d'onde pour chaque état propre du système, afin d'en extraire une information sur les propriétés recherchées. Pour ce faire, nous utilisons une méthode variationnelle qui permet de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger, à partir d'un Hamiltonien décrivant l'énergie de tous les noyaux de la molécule.

Parmi les mouvements internes des N noyaux, nous considérons le total des $3N-6$ modes de vibration avec un opérateur d'énergie cinétique exact. Nous devons donc avoir recours à un ensemble de fonctions de base énorme afin de représenter adéquatement la fonction d'onde vibrationnelle pour les états d'énergie élevée. Nous choisissons la base de Représentation Discrète de Variable avec Optimisation pour le Potentiel (PO-DVR), dont les avantages sont d'avoir des fonctions localisées à des points sur une grille et de pouvoir représenter la fonction

d'onde compactement dans la région de la géométrie d'équilibre d'une molécule semi-rigide. Notre but est de calculer les énergies d'excitation et les intensités d'absorption pour des molécules à quatre atomes ou plus, qui nécessitent au moins 1 000 000 fonctions de base si on tient compte de tout le couplage entre les différents degrés de liberté vibrationnels. La méthode variationnelle standard implique de construire une matrice de l'Hamiltonien ayant cette taille, mais il est impossible de le faire en raison des limites de mémoire sur les ordinateurs. Afin de contourner ce problème, nous utilisons donc une méthode itérative basée sur l'algorithme de récursion de Lanczos, qui permet de calculer les valeurs propres d'une matrice variationnelle sans avoir à stocker ses éléments en mémoire. De plus, cet algorithme est beaucoup plus rapide en temps de calcul d'ordinateur nécessaire pour obtenir les solutions. Mais nous désirons aussi calculer l'intensité des bandes vibrationnelles en non seulement les énergies du spectre de la matrice. À cette fin nous employons la Méthode de Génération de Résidu par Récursion (RRGM), dont l'avantage vient du point de départ à choisir pour l'algorithme itératif de Lanczos. En appliquant la RRGM à notre problème, ce point de départ est formé de l'opérateur du moment dipolaire multipliant la fonction d'onde d'un état initial. Ainsi, nous pouvons obtenir les niveaux d'énergie ainsi que les intégrales du moment de transition simultanément pour tous les états finals, ce qui nous donne intensité des bandes sans devoir construire les vecteurs propres de la matrice variationnelle. Nous sommes les premiers à combiner l'utilisation de la RRGM à la PO-DVR.

La molécule principale de notre étude est la formaldéhyde, et nous sommes les premiers aussi à appliquer la RRGM avec un opérateur d'énergie cinétique exact pour une molécule à quatre atomes. Nous sommes les premiers à calculer beaucoup d'intensités de bandes pour la formaldéhyde, et nous utilisons une fonction du moment dipolaire couplant les six degrés de liberté vibrationnels obtenue par calcul électronique *ab initio*. Nous exploitons la symétrie de la molécule CH₂O dans la base variationnelle ainsi que dans les récursions de Lanczos. Nous avons

mis au point un nouveau procédé de génération de fonctions de base paires et impaires dans la coordonnée d'angle dièdre de déformation hors-plan, étant localisées autour de points PO-DVR identiques pour chaque bloc de symétrie, facilitant le calcul des intensités d'absorption pour les transitions entre un état symétrique et un état anti-symétrique. L'emploi d'une récursion séparée pour chaque représentation irréductible du groupe C_{2v} nous a permis d'apporter une meilleure compréhension des instabilités numériques reliées à l'algorithme de Lanczos, et nous avons établi un critère permettant de détecter la convergence des états de mauvaise symétrie afin de rendre l'utilisation de la RRGM encore plus efficace.

Nous avons calculé le spectre vers tous les états vibrationnels finals de la molécule CH_2O pour des énergies d'excitation jusqu'à $6\,350\text{ cm}^{-1}$, correspondant au ton de combinaison avec deux quanta dans l'élongation C-O et un quantum dans une élongation C-H, ce qui est beaucoup plus haut en énergie que les travaux précédents. Nous sommes les seuls à avoir analysé l'espèce isotopique CD_2O , possédant une plus grande densité d'états, pour toutes les transitions jusqu'à la bande de première harmonique du mode de vibration C-O. Nous présentons le spectre infra-rouge calculé de ces deux molécules, pour les énergies et intensités d'absorption de bande à partir de l'état vibrationnel fondamental.

MOTS – CLÉS

Calcul variationnel exact, Méthode de Génération de Résidu par Récursion, Représentation Discrète de Variable avec Optimisation pour le Potentiel, Algorithme de Lanczos, Intensité de bande vibrationnelle, Symétrie moléculaire.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iii
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xviii
CHAPITRE 1: Introduction	1
CHAPITRE 2: Spectroscopie vibrationnelle théorique	9
2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	9
2.1.1 Solution pour les électrons	10
2.1.2 Problème ro-vibrationnel	11
2.1.3 Spectre d'absorption infra-rouge	13
2.2 Méthode variationnelle	17
2.2.1 Expression de l'Hamiltonien	17
2.2.2 Représentation de la fonction d'onde	22
2.2.3 Traitement à une dimension	24
CHAPITRE 3: Représentation discrète de variable	29

3.1	Calcul des intégrales	29
3.1.1	Transformation de base	31
3.1.2	Approximation de quadrature	35
3.2	Optimisation pour le potentiel	39
3.2.1	Hamiltonien à une dimension	40
3.2.2	Réduction de la taille de la base	41
3.2.3	Fonctions de base à f dimensions	44
CHAPITRE 4: Algorithme de Lanczos		49
4.1	Tridiagonalisation de \mathbf{H}_V	49
4.1.1	Vecteurs de récursion de Lanczos	50
4.1.2	Produit matrice-vecteur	52
4.1.3	Instabilités numériques	57
4.2	Méthode de génération de résidu par récursion	61
4.2.1	Moment de transition	62
4.2.2	Fonction d'onde de l'état initial	64
4.2.3	Détermination des résidus du spectre de \mathbf{T}_M	69
4.2.4	Convergence des états finals	74
CHAPITRE 5: Couplage entre rotations et vibrations		81
5.1	Énergie et intensité de bande vibrationnelle	81

5.1.1	Transitions ro-vibrationnelles	82
5.1.2	1 ^{ère} Approximation: séparation de la fonction d'onde	85
5.1.3	2 ^{ème} Approximation: intensité d'absorption de bande	89
5.2	Système d'axes fixés sur la molécule	94
5.2.1	Composantes du moment dipolaire	95
5.2.2	Contraintes d'Eckart	101
CHAPITRE 6: Étude de la molécule de H ₂ O		108
6.1	Traitement sans symétrie dans la PO-DVR	109
6.1.1	Moment dipolaire et règles de sélection	109
6.1.2	Convergence d'états non permis	111
6.2	Exploitation de la symétrie de \hat{H}_v	116
6.2.1	Coordonnée anti-symétrique	116
6.2.2	Fonctions de base PO-DVR symétrisées	118
6.2.3	Application à la RRGM	123
6.3	Résultats et discussion	126
CHAPITRE 7: Étude de la formaldéhyde		135
7.1	Théorie du système	135
7.1.1	Coordonnées et Hamiltonien	136
7.1.2	Exploitation de la symétrie et fonctions de base	141

7.2	Application à la RRGM	147
7.2.1	Fonctions du moment dipolaire	148
7.2.2	Règles de sélection	158
7.2.3	Test du programme à six dimensions	164
7.3	Résultats et discussion	170
7.3.1	Intensités d'absorption de bande pour CH ₂ O	171
7.3.2	Convergence des états pour CH ₂ O	177
7.3.3	Calcul du spectre vibrationnel pour CH ₂ O	184
7.3.4	Analyse de la molécule CD ₂ O	201
CHAPITRE 8:	Conclusion	208
RÉFÉRENCES	216
BIBLIOGRAPHIE	224
APPENDICE A:	Constantes fondamentales	xxi
APPENDICE B:	Intégrales dans la VBR	xxiii
B.1	Fonctions TDM	xxiii
B.2	Fonctions propres de l'oscillateur harmonique	xxiv
B.3	Polynômes de Legendre et Polynômes de Legendre associés	xxv
B.4	Fonctions trigonométriques	xxvi
APPENDICE C:	Description du programme utilisant le RRGM	xxviii

C.1	Spécifications	xxviii
C.2	Fichiers d'entrée	xxix
C.3	Fichiers de redémarrage	xxx
C.4	Fichiers de sortie	xxxi
C.5	Structure du code	xxxii
APPENDICE D: Quadrature avec une représentation symétrisée		xxxiv
APPENDICE E: Transformation de coordonnées		xxxvii
E.1	Position des atomes d'une molécule fictive	xxxvii
E.2	Position du point canonique pour le groupe CH ₂	xxxix
E.3	Position des vrais atomes H _A et H _B	xl
E.4	Position du centre de masse pour le groupe CH ₂	xli
E.5	Position du vrai atome O	xli
E.6	Coordonnées des liens	xliii
APPENDICE F: Intensité harmonique de bande fondamentale		xliv
REMERCIEMENTS		xlvii

LISTE DES TABLEAUX

I	Nombres d'onde et intensités d'absorption de bande pour la molécule H ₂ O à partir de l'état initial $v'' = 0$ calculés par la RRGGM avec des vecteurs de départ symétrisés.	113
II	Valeurs expérimentales et calculées des nombres d'onde et leurs intensités d'absorption de bande supérieure à 0.1 km/mol, pour les transitions à partir de l'état vibrationnel fondamental ($E_0 = 4\,630.34\text{ cm}^{-1}$) de la molécule H ₂ O.	131
III	Assignation des bandes vibrationnelles de plus grande intensité pour les énergies d'excitation jusqu'à 22 000 cm ⁻¹ de la molécule H ₂ O.	134
IV	Fonctions du moment dipolaire pour les composantes de l'axe z déterminées avec la méthode QCISD/6-311++G(d, p).	152
V	Fonctions du moment dipolaire pour les composantes de l'axe x déterminées avec la méthode QCISD/6-311++G(d, p).	155
VI	Fonctions du moment dipolaire pour les composantes de l'axe y déterminées avec la méthode QCISD/6-311++G(d, p).	157
VII	Nombre de fonctions PO-DVR pour chaque base des produits. . .	171
VIII	Intensités d'absorption de bande calculées et expérimentales pour la molécule CH ₂ O.	172

- IX Convergence itérative des valeurs propres (en nombres d'onde pour une transition à partir de l'état vibrationnel fondamental) et leurs résidus associés, pour les états A_1 et les états B_2 de mauvaise symétrie de la molécule CH_2O , par une récursion avec la composante μ_{Eck}^z en utilisant le potentiel de RBH avec la Base III. Si aucun nombre n'est écrit dans la colonne "Plafond", alors le nombre d'itérations est le même avec et sans plafond à $V_{\max} = 30\,000\text{ cm}^{-1}$ 179
- X Toutes les intensités d'absorption de bande et leurs nombres d'onde pour la molécule CH_2O en infra-rouge, calculés jusqu'à $6\,350\text{ cm}^{-1}$ à partir de l'état vibrationnel fondamental ($E_0 = 5\,778.9\text{ cm}^{-1}$) en utilisant le potentiel de RBH avec la Base III. . 185
- XI Toutes les intensités d'absorption de bande et leurs nombres d'onde pour la molécule CH_2O en infra-rouge, calculés jusqu'à $6\,350\text{ cm}^{-1}$ à partir de l'état vibrationnel fondamental ($E_0 = 5\,765.7\text{ cm}^{-1}$) en utilisant le potentiel de CPH avec la Base IV. . 191
- XII Tous les nombres d'onde calculés jusqu'à $6\,350\text{ cm}^{-1}$ à partir de l'état vibrationnel fondamental en utilisant le potentiel de CPH avec la Base IV, des transitions aux états de symétrie A_2 interdites en infra-rouge pour la molécule CH_2O 199
- XIII Intensités d'absorption de bande calculées et expérimentales pour la molécule CD_2O 201

XIV Toutes les intensités d'absorption de bande et leurs nombres d'onde pour la molécule CD_2O en infra-rouge, calculés jusqu'à $3\,400\text{ cm}^{-1}$ à partir de l'état vibrationnel fondamental ($E_0 = 4\,550.0\text{ cm}^{-1}$) en utilisant le potentiel de RBH avec la Base IV. Si aucun nombre n'est écrit dans la colonne "Plafond", alors le nombre d'itérations est le même avec et sans plafond à $V_{\text{max}} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$ 204

LISTE DES FIGURES

- 1 Diagramme d'une transition entre les états propres stationnaires $l''J''$ (au temps initial t_0) et $l'J'$ (au temps final t) de l'Hamiltonien ro-vibrationnel perturbé $\hat{H}_{VR} - \vec{\mu} \cdot \vec{E}$ d'une molécule polyatomique, où on voit les niveaux d'énergie des états liés pour le potentiel V_N en fonction de la longueur r d'une liaison chimique selon l'approximation de B-O, avec une énergie de dissociation D et une distance interatomique r_e à la géométrie d'équilibre. Les points sur cette surface à une dimension représentent l'énergie $E_0^E(\mathbf{q}_N)$ obtenue par calcul électronique pour différentes positions fixes des noyaux. 16
- 2 Schéma des coordonnées Radau r_1 , r_2 et θ_{12} pour la molécule $H_A H_B O$ ayant son centre de masse est à CM , où le centre de masse des deux hydrogènes est à CM_{AB} et le point canonique PC est localisé pour satisfaire la condition $\| CM_{AB} - PC \|^2 = \| CM_{AB} - CM \|^2 \times \| CM_{AB} - O \|^2$ 20
- 3 Schéma d'une fonction VBR $\phi_{i'}(q)$ délocalisée dans la domaine $a < q < b$ avec une valeur de $i' = 3$, correspondant au nombre de noeuds (endroits où celle-ci a une amplitude égale à zéro). L'espace où cette fonction possède une amplitude non-nulle couvre une région d'autant plus grande si n' est élevé. 33

- 4 Schéma d'une fonction DVR $\chi_{\alpha'}(q)$ pour une taille de base $n' = 4$, localisée autour du point DVR $\lambda_{\alpha'}$. La position du maximum d'amplitude de cette fonction est déterminée par son indice α' . . . 35
- 5 Schéma de la matrice symétrique \mathbf{T}_M obtenue après M itérations, où les éléments α_i et β_{i+1} sont calculés à partir de chaque produit $\mathbf{H}_V \mathbf{v}_i$ pour les vecteurs de récursion de Lanczos $\mathbf{v}_0, \dots, \mathbf{v}_{M-1}$ 51
- 6 Schéma des deux étapes utilisées pour calculer le spectre de \mathbf{H}_V : i) tridiagonalisation itérative de \mathbf{H}_V avec l'algorithme de récursion Lanczos et ii) diagonalisation de \mathbf{T}_M avec notre algorithme QL modifié (procurant aussi les erreurs estimées $\{\Delta E_{\nu'}^e\}$). 75
- 7 Orientation du système des axes bisecteurs fixés sur la molécule de H_2O , où l'axe z_{Bis} bisecte l'angle de déformation planaire θ_{HOH} . 97
- 8 Schéma de l'élongation O-H anti-symétrique (B_2) ainsi que de la déformation planaire H-O-H symétrique (A_1) pour la molécule de H_2O , où le mouvement des noyaux est décrit respectivement par les flèches pleines et les flèches pointillées. Ces deux modes de vibration sont couplés par une rotation autour de l'axe y_{Bis} fixé sur la molécule (et orienté dans la direction perpendiculaire à la figure), transformant comme la représentation irréductible B_2 . 100
- 9 Rotation du système des axes bisecteurs au système des axes d'Eckart fixés sur la molécule de H_2O , avec l'angle optimal θ' réduisant l'interaction ro-vibrationnelle près de la géométrie d'équilibre. 106

- 10 Schéma des fonctions PO-DVR symétrisées $\chi_{\alpha}^{\text{pair}}(r^{\text{AS}})$ et $\chi_{\alpha}^{\text{impair}}(r^{\text{AS}})$ couvrant un espace réduit optimisé pour $n = 6$, étant toutes deux localisées autour des mêmes points $\lambda_{\alpha}^r = \lambda_{\alpha}^{\text{pair}} > 0$ et $\lambda_{[n-1]-\alpha}^r = -\lambda_{\alpha}^{\text{pair}} < 0$ avec $\alpha = 0, \dots, [n/2]-1$. Ces fonctions sont respectivement symétrique et anti-symétrique par rapport à $r^{\text{AS}} = 0$ alors nous n'avons besoin que des $n/2 = 3$ points PO-DVR $\lambda_{\alpha}^{\text{pair}}$ identiques dans chaque bloc de permutation. 122
- 11 Spectre vibrationnel (à $J = 0$) infra-rouge de la molécule H_2O , calculé pour les transitions à partir de l'état fondamental $v'' = 0$ dont l'intensité d'absorption est supérieure à 10^{-9} km/mol. Le nombre indiquant chaque bande assignée correspond à l'état final v' au Tableau III. 133
- 12 Schéma des vecteurs Radau et Jacobi comparativement aux longueurs de lien pour la molécule CH_2O 138
- 13 Orientation du système des axes bisecteurs fixés sur la molécule de CH_2O , où l'axe z_{Bis} contenant le lien C-O est perpendiculaire à la figure avec la plan $(yz)_{\text{Bis}}$ qui bisecte l'angle dièdre γ'_{HCOH} . . . 149
- 14 Spectre expérimental de la référence 85 pour la molécule CH_2O . . 175
- 15 Illustration du couplage Coriolis entre le mode de déformation planaire H-C-O anti-symétrique (décrit par les flèches) et le mode de déformation hors-plan H-C-O-H (décrit par les cercles) lors d'une rotation autour de l'axe z_{Bis} 176
- 16 Spectre vibrationnel (à $J = 0$) infra-rouge de la molécule CH_2O , calculé pour les transitions à partir de l'état fondamental $v'' = 0$. Le nombre indiquant chaque bande assignée correspond à l'état final v' au Tableau X. 197

- 17 Temps nécessaire en secondes CPU pour effectuer 100 itérations de Lanczos, en fonction de N (taille de la base des produits directs) pour la Base I à la Base V. 200
- 18 Spectre expérimental de la référence 85 pour la molécule CD_2O . . . 202
- 19 Spectre vibrationnel (à $J = 0$) infra-rouge de la molécule CD_2O , calculé pour les transitions à partir de l'état fondamental $v'' = 0$. . . 206
- 20 Position des atomes fictifs " H_A ", " H_B " et " O " définie par les vecteurs Radau et Jacobi dont l'origine est déplacée à l'atome C de la formaldéhyde. xxxviii
- 21 Translation des deux atomes d'hydrogène fictifs en fonction des coordonnées Cartésiennes du point canonique pour le groupe CH_2 , PC , nous procurant la position des vrais atomes H_A et H_B de la formaldéhyde. xl
- 22 Translation de l'atome d'oxygène fictif en fonction des coordonnées Cartésiennes du centre de masse pour le groupe CH_2 , CM , nous procurant la position du vrai atome O de la formaldéhyde. xlii

LISTE DES ABRÉVIATIONS

B-O *Born-Oppenheimer*

CPH *Carter, Pinnavaia et Handy*

CPU *Central Processing Unit*

CW *Cullum et Willoughby*

DHA *Double Harmonic Approximation*

DMF *Dipole Moment Function*

DVR *Discrete Variable Representation*

FBR *Finite Basis Representation*

HGK *H. G. Kjaergaard et al. (auteurs de la référence 66)*

JJ *Jørgensen et Jensen*

PCGM *Preconditioned Conjugate Gradient Method*

PES *Potential Energy Surface*

PO-DVR *Potential Optimized DVR*

QCISD *Quadratic Configuration Interaction with Single and Double excitations*

RBH *Romanowski, Bowman et Harding*

RRGM *Recursive Residue Generation Method*

SEP *Stimulated Emission Pumping*

SPF *Simons-Parr-Finlan*

TDM *Tridiagonal-Morse*

VBR *Variational Basis Representation*

Cet ouvrage est dédié à mon jeune frère et vétérinaire, le Dr. Patrick Poulin,
pour qui j'éprouve une grande estime, ainsi qu'à ma nouvelle vocation:
apporter une ouverture spirituelle dans la science moderne.

CHAPITRE 1

Introduction

La chimie est une science orientée vers l'étude des structures et des interactions de la matière. Parmi toutes les branches de ce vaste domaine, il existe la chimie théorique, dont le rôle est d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus par une mesure de certaines propriétés de systèmes moléculaires en laboratoire. Pour des molécules isolées, la théorie quantique est basée sur la résolution d'une équation différentielle du second ordre décrivant le même système dans l'espace Cartésien. Cette théorie introduite par la physique, permet de décrire le comportement des particules au niveau microscopique (noyaux et électrons) constituant les molécules. Ainsi, lorsque nous observons le système étudié avec un instrument de mesure, celui-ci est alors perturbé, et on le retrouve seulement parmi un de ses états propres (dépendant du champs appliqué par exemple), qui sont discrétisés et auxquels nous assignons un nombre quantique. À partir des mathématiques avancées et du développement de l'informatique, il est maintenant possible grâce à la théorie de mieux comprendre les interactions entre molécules, de simuler une réaction et même de prédire certaines données observables.

Dans la chimie théorique, il existe quelques grands types de calculs: (i) ceux traitant le mouvement des électrons et réalisés avec (a) les méthodes *ab initio* et (b) les méthodes semi-empiriques, ainsi que (ii) ceux traitant de la dynamique des noyaux qui se servent soit (a) de la mécanique quantique exacte ou (b) ou de la mécanique classique. (i-a) Les méthodes *ab initio* sont considérées comme exactes car l'Hamiltonien utilisé provient uniquement de la théorie et de

constantes fondamentales (masses des particules par exemple). Elles permettent de déterminer la géométrie à l'équilibre d'un état électronique pour des molécules jusqu'à environ 50 atomes. (i-b) Les méthodes semi-empiriques contiennent des approximations plus ou moins grande négligeant des termes d'interaction à plusieurs électrons, ou les remplaçant par un paramètre déduit de valeurs expérimentales. Elles permettent par exemple la modélisation moléculaire avec plusieurs centaines d'atomes, mais ne donnent des résultats que qualitatifs. (ii-a) La dynamique moléculaire exacte nécessite une surface d'énergie potentielle (PES) décrivant la force d'interaction entre les noyaux. Le présent travail est consacré à une étude de cette dynamique, que nous allons appliquer à la spectroscopie vibrationnelle. (ii-b) La mécanique classique utilise un champs de force empirique permettant d'étudier la conformation de molécules atteignant l'ordre de 10 000 atomes.

La motivation de ce travail est de développer une méthode générale, pouvant être utilisé comme un outil théorique, afin de prédire les intensités d'absorption et énergies de transition du spectre infra-rouge de molécules à quatre ou cinq atomes. Notre programme pourrait être utilisé aussi pour raffiner autant la surface du moment dipolaire que la PES d'une molécule possédant beaucoup de données spectroscopiques. La méthode mise au point permettrait une grande efficacité dans la gestion de la mémoire ainsi que du temps de calcul d'ordinateur pour l'étude de la dynamique moléculaire exacte. Les résultats obtenus avec cette méthode pourraient aider à l'interprétation des spectres expérimentaux, par exemple pour assigner une bande, étudier le couplage entre deux modes de vibration, différencier des niveaux d'énergie rapprochés ou déterminer quelles transitions sont les plus intenses pour des états hautement excités, sans être limités seulement à la région harmonique du potentiel, et ainsi contribuer au progrès dans le domaine du calcul des intensités de bande.

Il est difficile de calculer le spectre d'une molécule polyatomique à partir

de la mécanique quantique exacte. La théorie des perturbations est souvent employée afin de comprendre la structure d'un spectre ro-vibrationnel [1, 2], et d'en extraire de l'information détaillée sur la PES d'une molécule étudiée. Avec cette approche approximative, on utilise surtout les coordonnées normales ([3], Chap. 2) afin de décrire les modes de vibration avec un Hamiltonien d'ordre zéro constitué d'oscillateurs harmoniques. Ces coordonnées permettent de bien décrire le mouvement des noyaux selon les modes normaux oscillant autour du minimum de la PES. Puisque ces derniers sont une combinaison linéaire des composantes Cartésiennes de tous les atomes, chaque coordonnée normale implique un déplacement rectiligne de l'ensemble des noyaux et est donc inefficace pour une étude des mouvements à grande amplitude. Lorsque l'anharmonicité des modes de vibration est importante, les niveaux d'énergie deviennent plus rapprochés, et les méthodes perturbatives ne permettent pas d'obtenir une analyse exacte.

Afin d'étudier les niveaux d'énergie élevés, où la fonction d'onde a une grande amplitude pour les géométries loin de la région d'équilibre, il est préférable d'avoir recours à un ensemble de coordonnées décrivant mieux les mouvements naturels des noyaux. Un bon choix est par exemple les coordonnées des liens qui permettent d'analyser les modes locaux, oscillant selon les distances interatomiques et les angles formés par les liens d'une molécule. Les angles impliquent un déplacement curviligne de trois ou quatre atomes, facilitant la visualisation du mouvement des noyaux sur la PES. La fonction du potentiel exprimée en termes des coordonnées des liens est plus simple avec moins de couplage entre les degrés de liberté. Cependant, l'expression pour l'opérateur d'énergie cinétique devient plus compliquée dans les coordonnées des liens, et on emploie souvent un développement en puissances comme une approximation aux fonctions des coordonnées multipliant les opérateurs de dérivée [4].

La méthode des variations permet de tester et de raffiner de façon fiable les

PES [5–8], ainsi que d’avoir accès à l’information contenue dans la fonction d’onde décrivant toutes les propriétés de la molécule. Cette méthode exacte exige par contre de calculer les valeurs propres d’une représentation matricielle de l’Hamiltonien. Par exemple, il est simple de choisir la base servant à représenter les fonctions d’onde comme un produit de n fonctions non-perturbées pour chaque degré de liberté. Pour un nombre de f degrés de libertés vibrationnels d’une molécule, le nombre de fonctions de base multi-dimensionnelles est alors égal à $N = n^f$. La taille de la matrice variationnelle, \mathbf{H}_V , augmente donc très rapidement en fonction du nombre d’atomes de la molécule. Il est donc important d’avoir recours à des fonctions de base pouvant bien représenter l’anharmonicité de la molécule afin de converger plus facilement les niveaux d’énergie et leurs fonctions d’onde associées. En temps de calcul, le procédé de diagonalisation explicite augmente avec un coût de N^3 opérations arithmétiques.

Afin de converger les niveaux d’énergie d’intérêt, nous utilisons un nombre typique d’environ $n = 10$ fonctions de base par degré de liberté vibrationnel. Par exemple, pour une molécule triatomique non-linéaire il y a $f = 3$ modes de vibration, et les calculs avec $N = 1\ 000$ se font facilement sur une station de travail de taille moyenne en un temps inférieur à 0.3 seconde. Pour de plus grandes molécules la matrice \mathbf{H}_V ne peut être stockée en mémoire vive sur l’ordinateur (limite de l’ordre $\sim 7000 \times 7000$ éléments, i.e. environ 4×10^8 octets). Il est donc impossible d’utiliser un algorithme de diagonalisation standard pour les molécules à quatre atomes où $f = 6$, avec une matrice variationnelle de dimension $10^6 \times 10^6$. Même si nous pouvions stocker une matrice de cette taille, la diagonalisation explicite de celle-ci exigerait d’attendre plus d’un an avant d’avoir les résultats, sur la même station de travail. Pour palier au problème de la taille de \mathbf{H}_V , on peut utiliser une base ne permettant pas de couplage entre tous les degrés de liberté, ce qui occasionne généralement une erreur non-négligeable. Certains auteurs ont plutôt recours aux approximations adiabatiques ou se servent des idées du champs auto-cohérent [9, 10], mais l’exactitude de leurs résultats est difficile à évaluer.

Les calculs numériques exacts utilisant l'approche variationnelle peuvent être réalisés, soit en procédant à des schémas de contraction pour obtenir des fonctions de base compactes et une matrice de taille réduite [5, 6, 11–15], soit à l'aide d'une méthode itérative permettant de calculer les valeurs et vecteurs propres pour les niveaux d'énergie d'intérêt sans stocker la matrice \mathbf{H}_V [16–39], ou soit en combinant ces deux techniques [25, 36, 37]. Même avec une base contractée, la diagonalisation explicite est très coûteuse en temps de calcul d'ordinateur. L'algorithme de récursion de Lanczos [16–19] peut être utilisé en exploitant la structure spéciale de \mathbf{H}_V (ou de ses éléments matriciels), afin d'accélérer l'étape de tridiagonalisation dans un procédé itératif. Seulement des vecteurs de longueur N sont requis lors de ce procédé, ce qui coûte peu en mémoire. Cette méthode est aussi avantageuse car la représentation tridiagonale de l'Hamiltonien est générée dans une base dont la taille est parfois jusqu'à trois ordres de grandeur inférieure à N . Pour les molécules à cinq atomes, il est possible de réussir à converger seulement les niveaux d'énergie les plus bas.

Dans le but de faciliter la représentation matricielle des opérateurs compliqués en coordonnées des liens avec la base des produits, on peut se servir des idées de la quadrature pour le calcul des intégrales [40, 41]. Nous pouvons ainsi évaluer analytiquement les intégrales pour un opérateur de dérivée par rapport aux coordonnées dans la Représentation de Base Finie (FBR), pour ensuite transformer cette matrice à structure simple dans la Représentation Discrète de Variable (DVR) où la matrice pour les opérateurs multiplicatifs est diagonale. L'avantage de la DVR est que les fonctions de cette base sont localisées autour de points de quadrature, permettant ainsi de calculer les éléments diagonaux de tout opérateur multiplicatif simplement comme une fonction multi-dimensionnelle évaluée aux points DVR de chaque coordonnée [5, 42, 43]. Les méthodes pseudo-spectrales [44, 45] utilisent une transformation unitaire entre la DVR et la FBR pour chaque degré de liberté séparément. Ce procédé se révèle être très compétitif pour réduire le temps de calcul avec un coût de seulement n^{J+1}

opérations arithmétiques [46–48]. En combinant les méthodes pseudo-spectrales avec l’algorithme de Lanczos, nous pouvons atteindre une grande efficacité dans l’opération du produit matrice-vecteur requis à chaque itération [22], par une transformation séquentielle dans la représentation tridiagonale pour un degré de liberté à la fois à partir d’une base de produits directs [23, 39, 49]. Si la molécule possède une symétrie, il est avantageux de représenter les propriétés des fonctions d’onde avec des fonctions de base adaptées à la symétrie que nous désirons exploiter [13, 14, 21, 50, 51].

En utilisant un opérateur d’énergie cinétique exact, l’erreur sur les niveaux d’énergie calculés ne peut venir que de la PES et l’approximation de Born-Oppenheimer. Mais pour une analyse complète du spectre vibrationnel (avec ou sans les rotations), il est nécessaire d’avoir aussi la représentation vectorielle des fonctions d’onde dans la base des produits, ce qui est très coûteux en temps et en mémoire. Afin de résoudre ce problème, nous pouvons employer la Méthode de Génération de Résidu par Récursion (RRGM) basée sur l’algorithme de Lanczos, permettant d’obtenir les énergies de transition et intensités d’absorption simultanément sans devoir calculer les vecteurs propres [28–30]. Il suffit de choisir le vecteur de départ pour la récursion, comme représentant le produit de la fonction d’une composante du moment dipolaire électrique (dans le système des axes fixés sur la molécule) et de la fonction d’onde de l’état initial. Lors d’une étude vibrationnelle (à $J = 0$ fixe), nous calculons l’intensité d’absorption pour une bande caractérisant toutes les transitions ro-vibrationnelles. L’intensité de bande vibrationnelle dépend de l’orientation du système d’axes fixés sur la molécule, spécifiant la séparation entre les mouvements de rotation et de vibration [52].

Parmi les systèmes à quatre atomes déjà étudiés, un calcul ro-vibrationnel exact avec $J = 0, 1, 2$ afin d’obtenir les intensités d’absorption des lignes rotationnelle, a été réalisé seulement pour la molécule C_2H_2 par une diagonalisation explicite [53]. Dans ce travail, nous proposons d’avoir recours à la RRGM avec un

opérateur d'énergie cinétique exact et une fonction du moment dipolaire à six dimensions, pour calculer les intensités d'absorption de bande pour l'état électronique fondamental de la formaldéhyde. Ceci est la première application de la RRGGM en dynamique moléculaire exacte pour une molécule à quatre atomes avec une base couplant tous les degrés de liberté vibrationnels. Cette dernière est constituée des produits directs de fonctions optimisées pour le potentiel dans la représentation discrète de variable (PO-DVR) pour chaque coordonnée [54, 55]. Il s'agit de la première application de la RRGGM combinée à la PO-DVR avec un nombre énorme N de fonctions de base multi-dimensionnelles. Les fonctions de base pour la coordonnée d'angle dièdre (représentant le mode de déformation hors-plan) sont adaptées à la symétrie en générant des fonctions paires et impaires de cette coordonnée, qui sont localisées autour de points PO-DVR identiques selon un nouveau procédé. Ceci nous permet de faciliter le calcul des intégrales du moment de transition entre un état symétrique et un état anti-symétrique par rapport à l'opération d'inversion de la molécule. Nous utilisons pour la première fois les fonctions du moment dipolaire (DMF) obtenues à partir d'un calcul des valeurs *ab initio* du moment dipolaire sur une grille couvrant les géométries d'intérêt pour les six degrés de liberté. Les coefficients d'un développement en puissances ont été déterminés par un lissage afin d'avoir chaque fonction des coordonnées de liens dans le système des axes bisecteurs du groupe C_{2v} et des axes d'Eckart [56].

Nous donnons au Chapitre 2 une description générale de la spectroscopie vibrationnelle théorique telle qu'elle est utilisée dans ce travail. Le Chapitre 3 contient tous les détails sur la construction de notre base multi-dimensionnelle à partir de fonctions à une dimension pour représenter chaque degré de liberté vibrationnel. Nous retrouvons au Chapitre 4 la façon dont l'algorithme de récursion de Lanczos est employé afin de calculer les énergies et intensités d'absorption, ainsi que nos améliorations pour la convergence itérative apportées à la RRGGM. Le Chapitre 5 explique la nature des intensités de bande vibrationnelles

obtenues par un calcul à $J = 0$ et comment le couplage entre rotations et vibrations est réduit par le choix de l'orientation des axes fixés sur la molécule en fonction de sa géométrie. Nous présentons au Chapitre 6 une étude réalisée sur la molécule de H_2O pour valider notre programme, ce qui nous a permis d'arriver à une meilleure compréhension du phénomène des instabilités numériques reliées à l'utilisation de la symétrie dans une récursion. Nous avons aussi proposé un procédé afin de récupérer les états finals avec une intensité d'absorption très faible qui sont rejetés par la RRGM. Finalement, le Chapitre 7 constitue notre analyse de la formaldéhyde avec le premier calcul de beaucoup d'intensités pour cette molécule. Nous avons testé une PES raffinée pour des niveaux d'énergie élevés jamais publiés pour CH_2O et prédit le premier spectre vibrationnel pour l'espèce isotopique CD_2O . Nous avons mis au point une technique efficace pour converger séparément les états de symétrie différente par rapport à l'opération de permutation des deux hydrogènes.

CHAPITRE 2

Spectroscopie vibrationnelle théorique

2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Dans une étude de la dynamique moléculaire, nous analysons le déplacement des noyaux les uns par rapport aux autres. Étant donné que ces derniers sont beaucoup plus lourds et donc plus lents que les électrons formant les liaisons chimiques, nous utilisons l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (B-O) pour traiter le mouvement des noyaux et des électrons séparément. En mécanique quantique non-relativiste, l'Hamiltonien d'un système moléculaire, \hat{H} , est composé des termes suivants [57]:

$$\hat{H} = \hat{T}_E + \hat{T}_N + V(\mathbf{q}_E, \mathbf{q}_N) , \quad (2.1)$$

où \hat{T}_E est l'opérateur d'énergie cinétique électronique, \hat{T}_N est l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire, $V(\mathbf{q}_E, \mathbf{q}_N)$ est l'énergie potentielle totale de la molécule, \mathbf{q}_E représente l'ensemble des coordonnées électroniques et \mathbf{q}_N représente l'ensemble des coordonnées nucléaires. Les effets relativistes des électrons sont importants seulement pour les atomes lourds, et ceux des noyaux pour des atomes légers se déplaçant à de très grandes vitesses, ce que nous ne retrouvons pas dans cette étude.

2.1.1 Solution pour les électrons

La première étape consiste à résoudre le problème électronique, par exemple avec une méthode *ab initio*, en considérant la partie nucléaire fixe. Ainsi, les solutions à l'équation:

$$[\hat{T}_E + V(\mathbf{q}_E; \mathbf{q}_N)] \Psi_i^E = E_i^E(\mathbf{q}_N) \Psi_i^E \quad (2.2)$$

sont la fonction d'onde Ψ_i^E et l'énergie $E_i^E(\mathbf{q}_N)$, qui dépendent paramétriquement de la position des noyaux, pour l'état électronique i . Cette approche est valable si, pour deux états électroniques i et j , la condition $E_j^E(\mathbf{q}_N) - E_i^E(\mathbf{q}_N) \gg \langle \Psi_i^E | [\partial V(\mathbf{q}_E; \mathbf{q}_N) / \partial \mathbf{q}_N] | \Psi_j^E \rangle$ est satisfaite dans le domaine des géométries nucléaires étudiées [58]. L'approximation de B-O implique le concept d'une surface pour chaque état électronique. Nous appelons $E_i^E(\mathbf{q}_N)$ une surface d'énergie potentielle (PES) à plusieurs dimensions, selon le nombre d'atomes du système décrit par \hat{H} . Pour le présent travail, nous nous intéressons particulièrement à l'état électronique fondamental ($i = 0$), et nous désignons $V_N = E_0^E(\mathbf{q}_N)$ comme étant l'énergie potentielle nucléaire.

Toutes les propriétés pouvant être mesurées (observables physiques) sont représentées par un opérateur en mécanique quantique ([59] Chap. 4). En plus de l'énergie (associée à \hat{H}), il existe entre autres le moment de transition associé à l'opérateur du moment dipolaire, $\vec{\mu}$. Nous avons aussi une surface pour le moment dipolaire (à plusieurs dimensions) qui est obtenue à partir de l'intégrale:

$$\vec{\mu} = \langle \Psi_0^E | \vec{\mu}_E | \Psi_0^E \rangle + \vec{\mu}_N, \quad (2.3)$$

où $\vec{\mu}_E$ et $\vec{\mu}_N$ sont les contributions électronique et nucléaire respectivement. Tout comme l'énergie potentielle, le moment dipolaire dépend paramétriquement de la position des noyaux. Dans le but d'avoir une surface adéquate pour ces

deux opérateurs nucléaires, nous devons calculer les propriétés électroniques des équations (2.2) et (2.3) à plusieurs positions fixes des noyaux (points multi-dimensionnels), jusqu'à ce que tout le domaine des géométries d'intérêt soit couvert. Le coût en temps de calcul, pour une seule valeur de l'ensemble \mathbf{q}_N , augmente rapidement en fonction du nombre d'électrons (à la puissance 3, 4, 5, ...) du système étudié. Généralement, nous préférons utiliser $\vec{\mu}$ et V_N exprimés comme une fonction de l'ensemble des coordonnées nucléaires, par un lissage de celle-ci avec les valeurs *ab initio* aux points multi-dimensionnels du calcul électronique.

2.1.2 Problème ro-vibrationnel

La deuxième étape consiste ensuite à résoudre le problème des noyaux, ce qui est la principale préoccupation de la chimie théorique ro-vibrationnelle. En situant l'origine du système d'axes Cartésiens (X, Y, Z) fixés dans le laboratoire au centre de masse de la molécule étudiée, ceci nous permet de traiter uniquement les mouvements internes des noyaux. L'équation de Schrödinger indépendante du temps que nous devons alors résoudre se réduit exactement à:

$$[\hat{T}_{VR}(J) + V_N] \Psi_l^{JM}(\mathbf{q}, \theta, \phi, \chi) = E_l^J \Psi_l^{JM}(\mathbf{q}, \theta, \phi, \chi), \quad (2.4)$$

où \hat{T}_{VR} est l'opérateur d'énergie cinétique ro-vibrationnelle (\hat{T}_N moins l'énergie de translation du centre de masse), Ψ_l^{JM} est la fonction d'onde et E_l^J est l'énergie de l'état ro-vibrationnel l . Le nombre quantique J est le moment angulaire total et M est sa projection sur l'axe Z . Afin d'exprimer les déplacements Cartésiens des noyaux en des mouvements internes plus intuitifs, nous définissons les rotations et les vibrations en fixant un système d'axes x, y et z qui tourne avec la molécule. L'orientation du système des axes fixés sur la molécule par rapport aux axes X, Y et Z fixés dans le laboratoire, est établie en fonction des trois angles d'Euler ($\theta,$

ϕ et χ) [61] correspondant aux coordonnées rotationnelles. Ensuite, de l'ensemble q_N il ne reste maintenant que les coordonnées vibrationnelles q . L'opérateur $\vec{\mu} = (\mu^x, \mu^y, \mu^z)$ dépend seulement des coordonnées vibrationnelles, car les trois composantes du moment dipolaire (dans ce système d'axes) ne varient pas lorsque la molécule tourne ou se déplace dans l'espace. Les rotations sont décrites par l'opérateur $\hat{\mathbf{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ qui est toujours couplé aux modes de vibration dans \hat{T}_{VR} soit par l'effet Coriolis (terme de couplage entre deux vibrations avec la rotation autour d'un axe fixé sur la molécule) ou soit avec la distorsion centrifuge (terme de couplage entre $\hat{\mathbf{J}}$ et un mode de vibration) selon la symétrie de la molécule. La PES est obtenue soit par calcul électronique (*ab initio*) ou par inversion de données expérimentales ro-vibrationnelles. Un des observables utiles en spectroscopie est l'intensité d'absorption, obtenue à partir de $\vec{\mu}$ qui gouverne la probabilité de transition entre deux états ro-vibrationnels l . Dans la prédiction des intensités pour le mouvement des noyaux (observées dans l'infrarouge), nous utilisons une surface du moment dipolaire déterminée par calcul *ab initio*.

Avec l'approximation de B-O, nous pouvons aussi examiner la dynamique moléculaire des espèces isotopiques d'une molécule en utilisant les mêmes surfaces, car ces dernières dépendent uniquement du mouvement des électrons. La comparaison d'un calcul nucléaire exact (avec ou sans substitution isotopique) à un résultat expérimental permet de bien analyser la fiabilité d'une surface utilisée, en vérifiant l'information contenue dans la fonction d'onde d'un état ro-vibrationnel. La complexité du problème augmentant rapidement avec le nombre d'atomes, nous devons nous restreindre à étudier un seul système (spectroscopie ou dissociation d'une molécule, réaction entre deux molécules), typique d'un ensemble composé de plusieurs systèmes identiques, mais non-interagissant avec ces mêmes autres molécules. Donc, les résultats théoriques correspondent aux conditions idéales, qu'on retrouve seulement dans des échantillons en phase gazeuse. L'erreur occasionnée par l'approximation de B-O sur les énergies E_i^J est généralement inférieure (en nombres d'onde) à 1 cm^{-1} , donc moins importante

que celle provenant de la PES.

2.1.3 Spectre d'absorption infra-rouge

Il existe deux grandes classes de calculs pour obtenir un spectre d'absorption en dynamique moléculaire exacte. La première est celle que nous utilisons, soit résoudre l'équation (2.4) pour l'Hamiltonien indépendant du temps, $\hat{H}_{\text{VR}} = \hat{T}_{\text{VR}}(J) + V_{\text{N}}$, pour lequel chaque état propre ro-vibrationnel l possède une fonction d'onde $\Psi_l(\mathbf{q}_{\text{N}})$ et sa valeur moyenne d'énergie E_l (pour alléger la notation de $\Psi_l^{JM}(\theta, \phi, \chi, \mathbf{q})$ et E_l^J respectivement). Les états l sont stationnaires mais l'absorption d'une énergie égale à $h\nu$ (où h est la constante de Planck et ν est la fréquence d'irradiation du photon) est activée lors d'une perturbation dépendante du temps, t , dominée par l'interaction du moment dipolaire instantané $\vec{\mu}$ de la molécule avec la composante électrique $\vec{E} = \|\vec{E}\| \cos[2\pi \nu t]$ du champs électromagnétique. La deuxième classe est une étude dépendante du temps, avec une composante $\exp[-i E_l t/\hbar]$ dans les fonctions propres de l'Hamiltonien non-perturbé (où $\hbar = h/2\pi$), par la propagation du système moléculaire entre l'intervalle $t_0 = 0$ s et un temps t' . Nous avons recours à ce formalisme seulement dans le but d'introduire l'origine d'un spectre théorique, ainsi que d'illustrer une transition ro-vibrationnelle dans le concept de l'approximation de B-O.

Sans l'application d'un champs sur la molécule, cette dernière se trouve dans un état stationnaire quelconque, mais l'absorption d'énergie est un phénomène qui se produit dans le temps. Alors nous devons déterminer la contribution $c_l(t)$, provenant de chaque état propre l , à la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{q}_{\text{N}}, t)$ dépendante du temps selon:

$$\Phi(\mathbf{q}_{\text{N}}, t) = \sum_l c_l(t) \exp[-i E_l t/\hbar] \Psi_l(\mathbf{q}_{\text{N}}) . \quad (2.5)$$

Au début de l'interaction $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ avec la lumière, à $t = t_0$ la molécule se fixe dans un état initial l'' stationnaire selon $\Phi(\mathbf{q}_N, t_0) = \Psi_{l''}(\mathbf{q}_N)$, et nous devons alors calculer la probabilité $P_{l', l''} = \| \langle \Psi_{l'} | \Phi(t') \rangle \|^2 = \| c_{l'}(t') \|^2$ de la retrouver dans l'état final l' stationnaire à $t = t'$, après une transition d'énergie $\Delta E_{l'l''} = E_{l'} - E_{l''}$. L'équation de Schrödinger dépendante du temps pour l'Hamiltonien perturbé ([59], Chap. 4) est la suivante:

$$i \hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{q}_N, t)}{\partial t} = [\hat{H}_{\text{VR}}(\mathbf{q}_N) - \vec{\mu}(\mathbf{q}_N) \cdot \vec{E}(t)] \Phi(\mathbf{q}_N, t), \quad (2.6)$$

où le facteur de phase pour le champs électrique du LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) peut s'exprimer selon $\cos[2\pi \nu t] = \exp[-i 2\pi \nu t]$ lorsque $\Delta E_{l'l''} > 0$ afin de faciliter les intégrales. En utilisant la relation d'orthonormalité $\langle \Psi_{l'} | \Psi_{l''} \rangle = \delta_{l'l''}$ sur les coordonnées nucléaires de la fonction d'onde pour chaque état propre (où $\delta_{l'l''} = 1$ si $l' = l''$ et $\delta_{l'l''} = 0$ si $l' \neq l''$) à partir des équations (2.5) et (2.6), nous obtenons ([60], Chap. 1):

$$\begin{aligned} c_{l'}(t') &= \frac{-\langle \Psi_{l'} | \vec{\mu} | \Psi_{l''} \rangle \| \vec{E} \|}{i \hbar} \int_{t_0}^{t'} \exp[i (\Delta E_{l'l''} - h\nu) t / \hbar] dt \\ &= \vec{M}_{l'l''} \| \vec{E} \| \frac{1 - \exp[i (\Delta E_{l'l''} - h\nu) t' / \hbar]}{(h\nu - \Delta E_{l'l''})}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

où la carré de la norme du vecteur $\vec{M}_{l'l''} = \langle \Psi_{l'} | \vec{\mu} | \Psi_{l''} \rangle$ est l'amplitude de la transition. Nous pouvons ensuite évaluer le carré de la norme du facteur dynamique, $F(t) = 1 - \exp[i 2\pi (\nu_{l'l''} - \nu) t']$ avec la fréquence de transition $\nu_{l'l''} = \Delta E_{l'l''} / h$, d'après les manipulations suivantes:

$$\begin{aligned} \| F(t) \|^2 &= \{1 - \exp[+i 2\pi (\nu_{l'l''} - \nu) t']\} \times \{1 - \exp[-i 2\pi (\nu_{l'l''} - \nu) t']\} \\ &= 2 \{1 - \cos[2\pi (\nu_{l'l''} - \nu) t']\} = 4 \sin^2[\pi (\nu_{l'l''} - \nu) t']. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Dans les expériences, la source du LASER est maintenue sur l'échantillon pour un temps assez long afin d'avoir la plus grande résolution possible en énergie. Nous utilisons le même principe dans la théorie pour calculer une probabilité de transition vers l'état final l' , en effectuant une propagation sur un temps infini, $\lim_{t' \rightarrow \infty} P_{l'l''}$, selon:

$$\frac{\lim_{t' \rightarrow \infty} \|c_{l'}(t')\|^2}{\|\vec{M}_{l'l''}\|^2 \|\vec{E}\|^2} = \frac{\pi^2 \sin^2[\pi (\nu_{l'l''} - \nu) t']}{\hbar^2 [\pi (\nu - \nu_{l'l''})]^2} = \frac{\pi^2}{\hbar^2} t' \delta(\nu - \nu_{l'l''}) . \quad (2.9)$$

Le spectre d'absorption expérimental $I(\nu)$, est obtenu en irradiant la molécule dans le domaine d'énergie infra-rouge $400 < (\nu/c_0) < 13\,000 \text{ cm}^{-1}$, où c_0 est la vitesse de la lumière dans le vide. En négligeant les constantes fondamentales, la dynamique moléculaire exacte dépendante du temps nous procure un spectre théorique à la température absolue de 0 K ayant la forme suivante:

$$I(\nu) \propto \sum_{l''=l'+1}^{N_{\text{VR}}(E_0^E)} \|\langle \Psi_{l'} | \vec{\mu} | \Psi_{l''} \rangle\|^2 \delta(\nu - \nu_{l'l''}) . \quad (2.10)$$

où $N_{\text{VR}}(E_0^E)$ est le nombre total d'états ro-vibrationnels pour la PES de l'état électronique fondamental. Ce résultat signifie que le spectre infra-rouge est constitué d'une fonction δ de Dirac pour chaque état propre de la molécule. On observe donc une amplitude seulement aux positions pour les fréquences du champs appliqué $\nu = \nu_{l'l''}$. Ainsi, le spectre d'un système moléculaire est discret en raison des états propres de \hat{H}_{VR} , et l'écart entre les niveaux d'énergie E_l est déterminé par le potentiel nucléaire obtenu avec l'approximation de B-O.

En dynamique moléculaire indépendante du temps, nous calculons l'amplitude de transition (qui procure l'intensité d'absorption) entre deux états stationnaires, mais nous n'avons pas besoin du facteur de phase $\exp[-i E_{l'} t/\hbar]$ qui active le chemin vers tous les états finals. Nous présentons à la Figure 1 le schéma d'une

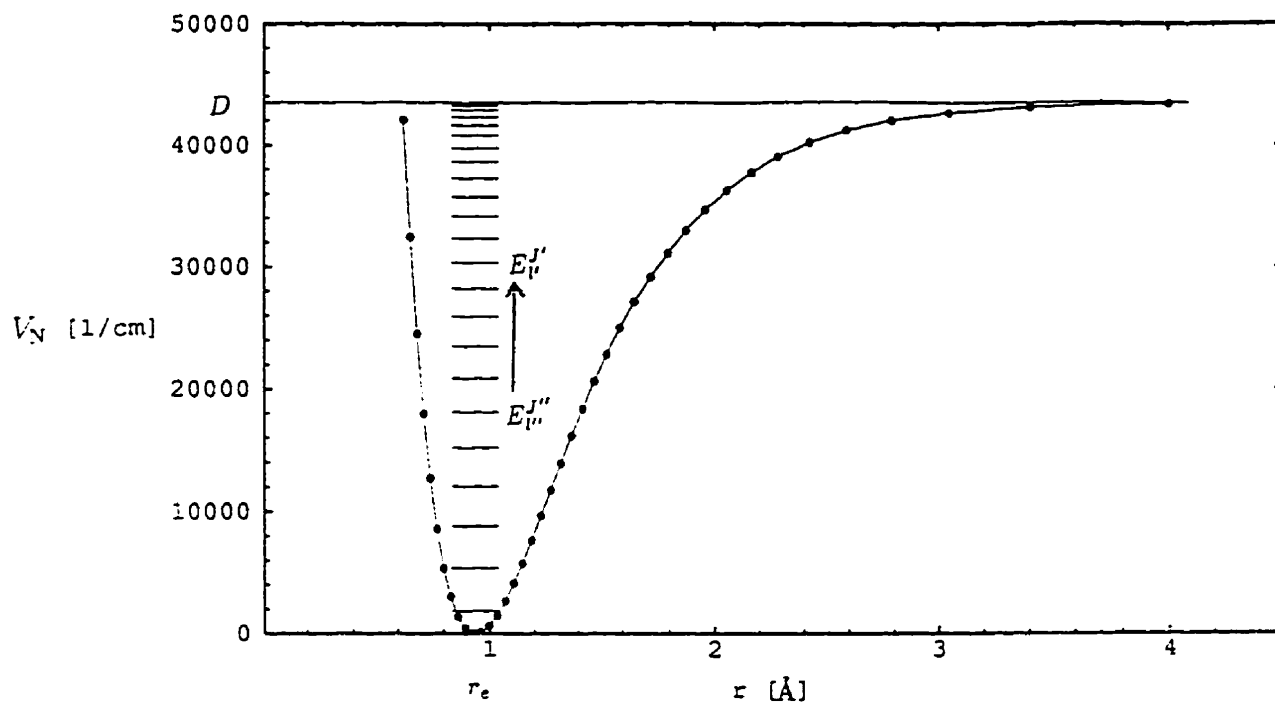


FIGURE 1. Diagramme d'une transition entre les états propres stationnaires $l''J''$ (au temps initial t_0) et $l'J'$ (au temps final t) de l'Hamiltonien ro-vibrationnel perturbé $\hat{H}_{VR} - \vec{\mu} \cdot \vec{E}$ d'une molécule polyatomique, où on voit les niveaux d'énergie des états liés pour le potentiel V_N en fonction de la longueur r d'une liaison chimique selon l'approximation de B-O, avec une énergie de dissociation D et une distance interatomique r_e à la géométrie d'équilibre. Les points sur cette surface à une dimension représentent l'énergie $E_0^E(\mathbf{q}_N)$ obtenue par calcul électronique pour différentes positions fixes des noyaux.

transition gouvernée par $\vec{\mu}$, entre deux états propres de \hat{H}_{VR} sélectionnés par \vec{E} , dont l'énergie est égale à $\Delta E_{\nu\nu'}$ et avec une amplitude de $\| \vec{M}_{\nu\nu'} \|^2$.

2.2 Méthode variationnelle

Dans un calcul à plusieurs dimensions, nous devons écrire l'Hamiltonien en termes de tous les degrés de liberté. Si on considère une molécule non-linéaire contenant N atomes, il y a 3 rotations et $3N-6$ modes de vibration. On assigne un état multi-dimensionnel avec le nombre de quanta associé à chaque degré de liberté. Parmi les rotations, pour une toupie asymétrique seulement les k (la projection de J sur l'axe z) sont couplés entre eux, car J est conservé (bon nombre quantique) et l'énergie ne dépend pas des M (qui sont dégénérés dans l'absence d'un champs externe). Il nous est donc possible de fixer la valeur de J et d'avoir toujours une expression exacte pour \hat{T}_{VR} , en termes de $\hat{\mathbf{J}}$. Dans le but d'effectuer un calcul ro-vibrationnel exact nous employons la méthode variationnelle, qui permet d'obtenir une solution dont la précision est uniquement limitée par la puissance des ordinateurs. Afin de valider notre méthode, nous avons étudié la molécule de H_2O (voir Chapitre 6) qui ne possède que des modes de vibration planaires, car elle est constituée de seulement $N = 3$ atomes. Nous utiliserons cette molécule comme exemple physique pour illustrer comment la théorie est appliquée dans cette section et les trois chapitres suivants.

2.2.1 Expression de l'Hamiltonien

Dans le cadre de ce travail, nous voulons ne tenir compte que des vibrations pour simplifier l'analyse des molécules à quatre ou cinq atomes. De cette façon, le nombre de degrés de libertés considérés, f , est égal à $3N-6$. Pour avoir l'Hamiltonien désiré, on doit effectuer tous les calculs avec $J = 0$. Ceci permet d'éliminer les rotations en ayant aucun terme avec les opérateurs \hat{J}_x , \hat{J}_y et \hat{J}_z dans

\hat{T}_{VR} , qui se réduit ainsi à l'opérateur d'énergie cinétique vibrationnel, $\hat{T}_{\text{V}}(J = 0)$. Quant à l'opérateur d'énergie potentielle, il est habituellement exprimé comme un développement des coordonnées en série de Taylor autour de la géométrie d'équilibre des noyaux. Par définition, V_{N} est une fonction des degrés de libertés vibrationnels seulement, car ni les translations ni les rotations n'exercent une force sur les noyaux. Nous écrivons l'Hamiltonien vibrationnel $\hat{H}_{\text{V}}(J = 0)$ comme étant simplement:

$$\hat{H}_{\text{V}} = \hat{T}_{\text{V}} + V_{\text{N}} , \quad (2.11)$$

où les f dimensions sont représentées par des coordonnées q_1, \dots, q_f décrivant le mouvement des noyaux qui se déplacent sur la PES. On désigne les modes de vibration soit par une élancement (distance entre deux atomes), une déformation (angle formé par trois atomes) ou une déformation hors-plan (angle dièdre formé par quatre atomes). Les coordonnées doivent être non-redondantes tout en permettant de couvrir toutes les géométries nucléaires possibles de la molécule. Il est aussi préférable de choisir ces dernières en tenant compte des particularités de l'Hamiltonien. Premièrement, elles doivent nous donner une expression simple de \hat{T}_{V} (toujours dans sa forme exacte), afin d'avoir le minimum de termes croisés (opérateurs de seconde dérivé par rapport aux coordonnées de deux degrés de liberté différents). Les coordonnées possédant des propriétés orthogonales ont cet avantage, mais on ne peut éliminer tous les croisements pour plus de trois atomes. Deuxièmement, elles doivent suivre le mouvement naturel des noyaux décrit par V_{N} , pour permettre une meilleure interprétation des modes de vibration. Les coordonnées internes curvilignes ont cet avantage, en favorisant la liberté de déplacement des noyaux le long d'une courbe (dans le cas des déformations).

Pour illustrer le choix des coordonnées et la forme d'un opérateur d'énergie cinétique, considérons la molécule de H_2O . La façon intuitive de visualiser les $f = 3$ vibrations possibles pour une molécule $\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{O}$ est par une élancement des

liens $O-H_A$ et $O-H_B$, ainsi que par une déformation de l'angle H_A-O-H_B entre ces deux liens. Les trois degrés de liberté sont ensuite représentés respectivement par les coordonnées de distance entre deux atomes R_{OH_A} et R_{OH_B} , ainsi que par l'angle planaire θ_{HOH} formé par les deux liens de la molécule. Lorsque les deux atomes d'hydrogène ont la même masse nucléaire, la molécule d'eau appartient au groupe de symétrie C_{2v} . Avec l'approximation de B-O, cette propriété est aussi retrouvée dans la fonction de V_N même si les masses de H_A et H_B sont différentes. Les coordonnées curvilignes décrites plus haut permettent de bien suivre le mouvement naturel des noyaux, mais elles nous donnent une expression de l'opérateur d'énergie cinétique assez compliquée. Nous désirons avoir des coordonnées orthogonales, afin de simplifier l'expression de \hat{T}_V en éliminant les termes croisés entre des opérateurs de dérivée par rapport à celles-ci, et qui décrivent du même coup assez bien le mouvement des noyaux sur la PES en accord avec sa symétrie.

Il s'avère que les meilleures coordonnées à utiliser pour cette molécule, satisfaisant raisonnablement toutes les conditions requises, sont celles définies en termes des vecteurs Radau [62]. Ces coordonnées permettent d'éliminer les termes croisés d'un système héliocentrique et elles sont avantageuses surtout lorsque nous avons un atome central lourd qui est lié à plusieurs atomes identiques plus légers. Les coordonnées Radau sont définies à partir de PC , la position du point canonique de la molécule [62, 63], qui est simplement déterminée par des facteurs de masse et une relation géométrique entre la position de chaque noyau [63, 64]. Pour la molécule de H_2O , le point canonique est très près de l'atome central d'oxygène pour toutes les géométries nucléaires, et il est localisé entre la position de l'atome O et celle du centre de masse de la molécule, CM , même si les atomes H_A et H_B ont une masse différente (par exemple pour l'espèce isotopique HDO) [64]. Comme illustré à la Figure 2, la distance entre PC et CM_{AB} , la position centre de masse des deux atomes d'hydrogène, est la moyenne géométrique de la distance séparant CM_{AB} de CM et de celle séparant CM_{AB} de O .

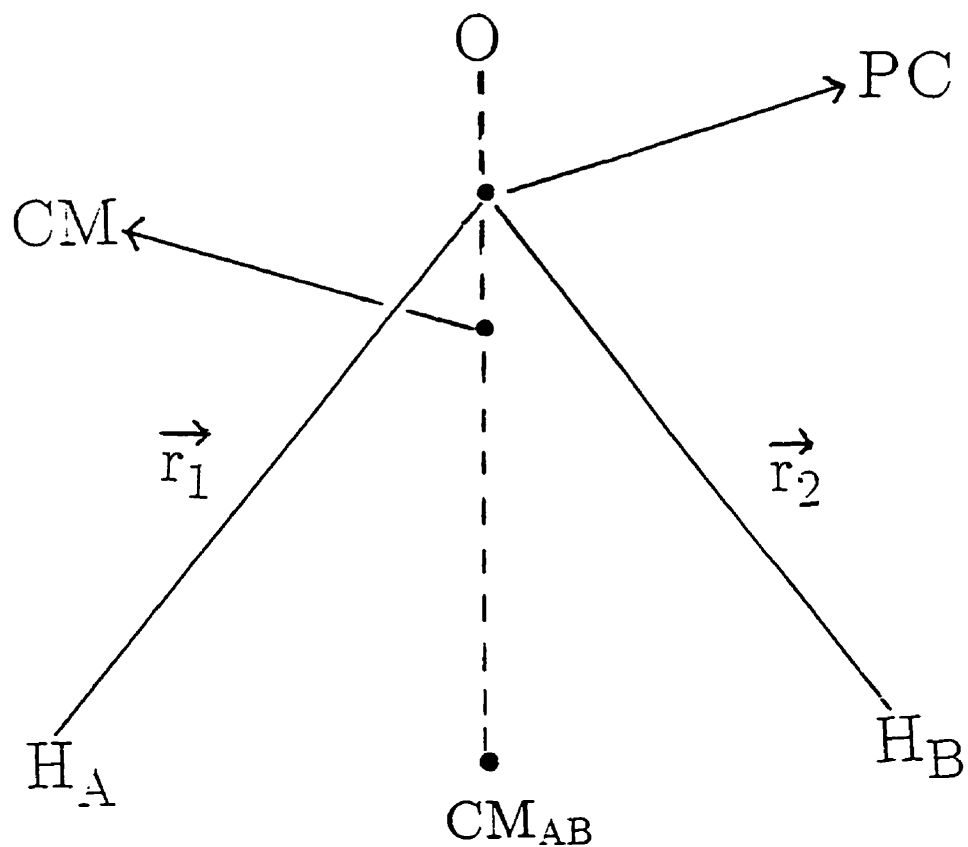


FIGURE 2. Schéma des coordonnées Radau r_1 , r_2 et θ_{12} pour la molécule $\text{H}_A\text{H}_B\text{O}$ ayant son centre de masse est à CM, où le centre de masse des deux hydrogènes est à CM_{AB} et le point canonique PC est localisé pour satisfaire la condition $\| \text{CM}_{AB} - \text{PC} \|^2 = \| \text{CM}_{AB} - \text{CM} \| \times \| \text{CM}_{AB} - \text{O} \|$.

Nous pouvons maintenant établir la direction des vecteurs Radau \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , dont l'origine est située au point canonique, en fixant leur extrémité sur les atomes H_A et H_B respectivement. Les trois coordonnées Radau représentant les modes de vibration de la molécule de H_2O sont ensuite définies à partir de ces deux vecteurs de la façon suivante. Les deux élongations "O-H" (correspondant à deux liens O-H fictifs) ont pour coordonnées les normes $r_1 = \|\mathbf{r}_1\|$ et $r_2 = \|\mathbf{r}_2\|$, tandis que la déformation planaire "H-O-H" (correspondant à un angle entre les deux liens O-H fictifs) a pour coordonnée l'angle θ_{12} formé par les vecteurs \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Ces coordonnées sont très semblables à celles obtenues par les distances interatomiques et l'angle θ_{HOH} , et sont donc un bon choix pour couvrir toutes les géométries nucléaires possibles. Écrit en termes des coordonnées Radau, l'opérateur d'énergie cinétique, $\hat{T}_V(J=0)$, a l'expression exacte suivante [64]:

$$-\frac{2\hat{T}_V}{\hbar^2} = \frac{1}{\mu_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} \right) + \frac{1}{\mu_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) + \left[\frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} \right] \left(\cot \theta_{12} \frac{\partial}{\partial \theta_{12}} + \frac{\partial^2}{\partial \theta_{12}^2} \right) \quad (2.12)$$

pour l'élément de volume $dr_1 dr_2 d(\cos \theta_{12})$, où les masses réduites sont $\mu_1 = m_{H_A}$ et $\mu_2 = m_{H_B}$. Cette forme est très compacte avec un total de seulement trois termes, comparativement à l'expression dérivée en coordonnées des longueurs de lien et de l'angle entre les liens qui compte huit termes et aussi plus de couplage [64,66]. De plus, dans l'équation (2.12) nous n'avons aucun terme croisé et une seule fonction des coordonnées multipliant un opérateur de dérivée (à l'intérieur des crochets []), car l'inverse de la masse réduite pour les élongations est une constante. Cette expression de \hat{T}_V est la plus simple que nous pouvons obtenir et elle est aussi applicable pour plusieurs autres molécules triatomiques semi-rigides, même dans un autre système de coordonnées orthogonales. Par exemple, l'opérateur d'énergie cinétique a exactement la même forme en termes des coordonnées Jacobi [65] avec des masses réduites différentes. Ces coordonnées sont utiles si, par exemple, un des liens est beaucoup plus faible que l'autre

(notre programme a d'ailleurs servi à confirmer les niveaux d'énergie d'une PES pour l'état électronique fondamental dans une étude de la photodissociation de la molécule ICN [67]). Les coordonnées hypersphériques, qui sont aussi orthogonales, forment un autre bon choix pour décrire les molécules triatomiques de symétrie C_{2v} [68] ou par exemple dans le cas de trois atomes identiques.

2.2.2 Représentation de la fonction d'onde

La fonction d'onde vibrationnelle, $\Psi_v(\mathbf{q})$, est exprimée en fonction de l'ensemble des coordonnées vibrationnelles $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_f)$. Le nombre quantique v désigne l'état vibrationnel multi-dimensionnel, pour lequel nous voulons obtenir l'énergie E_v . Il n'existe pas de solution analytique aux problèmes qui nous intéressent, alors il nous faut construire numériquement une fonction d'onde $\Psi_v^{\text{var}}(\mathbf{q})$ qui s'approche le plus possible de celle recherchée. Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on emploie donc une méthode variationnelle qui obéit au théorème suivant:

$$\langle \Psi_0^{\text{var}} | \hat{H}_V | \Psi_0^{\text{var}} \rangle = E_0^{\text{var}} \geq E_0, \quad (2.13)$$

où E_0^{var} est une limite supérieure à la vraie énergie pour l'état vibrationnel fondamental E_0 . La fonction d'onde normée (i.e. $\langle \Psi_v^{\text{var}} | \Psi_v^{\text{var}} \rangle = 1$) est représentée par un ensemble complet de N fonctions de base orthogonales, $\{\Phi_I\}$, en une combinaison linéaire:

$$\Psi_v^{\text{var}}(\mathbf{q}) = \sum_{I=0}^{N-1} c_{Iv} \Phi_I(\mathbf{q}), \quad (2.14)$$

où les coefficients c_{Iv} sont des paramètres à optimiser. Afin de minimiser les énergies calculées variationnellement, on appose à l'équation (2.13) les contraintes $\partial E_v^{\text{var}} / \partial c_{Iv} = 0$, (pour $I=0, \dots, N-1$). On obtient ainsi une équation aux valeurs propres sous forme matricielle:

$$\mathbf{H}_V \mathbf{C} = \mathbf{C} \text{diag}[E_v^{\text{var}}], \quad (2.15)$$

où \mathbf{H}_V est la matrice de l'Hamiltonien et \mathbf{C} est la matrice contenant tous les vecteurs propres \mathbf{C}_v . La notation $\text{diag}[E_v^{\text{var}}]$ signifie que la représentation matricielle de l'Hamiltonien est diagonale dans la base de ses fonctions propres, i.e. $\langle \Psi_v^{\text{var}} | \hat{H}_V | \Psi_u^{\text{var}} \rangle = E_v^{\text{var}} \delta_{vu}$. On doit d'abord calculer les éléments de \mathbf{H}_V qui sont des intégrales sur les coordonnées $(H_V)_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H}_V | \Phi_J \rangle$. Ensuite, en diagonalisant la matrice de l'Hamiltonien, on obtient les valeurs propres qui correspondent aux énergies minimisées, E_v^{var} . Ces dernières s'approchent des vraies énergies dépendant de la qualité de la base utilisée. Nous convergeons la solution vers les E_v recherchées avec une augmentation du nombre de fonctions $\Phi_I(\mathbf{q})$. Les vecteurs propres \mathbf{C}_v , dont les éléments sont les coefficients $c_{Iv} = \langle \Phi_I | \Psi_v^{\text{var}} \rangle$ recherchés, correspondent à la forme vectorielle des fonctions d'ondes $\Psi_v^{\text{var}}(\mathbf{q})$ obtenues numériquement.

On écrit la fonction de base multi-dimensionnelle avec les indices $I = (i_1, \dots, i_f)$ comme étant le produit de f fonctions de base, chacune représentant un seul degré de liberté. Alors, nous avons les ensembles $\{\phi_{i_1}(q_1)\}, \dots, \{\phi_{i_f}(q_f)\}$ composés de n_1, \dots, n_f fonctions de base respectivement. Les coordonnées vibrationnelles \mathbf{q} doivent donc être choisies afin de diminuer le couplage entre les degrés de liberté et rendre l'Hamiltonien aussi séparable que possible, ce qui facilite l'approximation des fonctions d'onde $\Psi_v(\mathbf{q})$ par cette base de produits directs. Si c'est le cas, nous pouvons aussi attribuer une assignation à l'état multi-dimensionnel v selon le nombre de quanta d'excitation v_1, \dots, v_f pour chacun des modes de vibration respectivement, d'après la contribution des fonctions de base $\{\phi_i(q)\}$ à représenter la fonction d'onde $\Psi_v^{\text{var}}(\mathbf{q})$. Pour une molécule ayant f modes de vibrations, N prend la valeur de $n_1 \times \dots \times n_f$. Ainsi, la taille de \mathbf{H}_V augmente à une puissance égale au nombre de degrés de liberté vibrationnels. En utilisant une base pour résoudre l'équation de Schrödinger, on peut démontrer que chaque valeur propre

E_v^{var} de la matrice variationnelle est une limite supérieure à la vraie énergie E_v correspondante pour tous les états vibrationnels v excités [57]. Mais seulement les valeurs propres les plus basses sont une bonne approximation (avec la précision désirée) aux solutions de \hat{H}_V . La capacité de mémoire vive des ordinateurs (pour stocker les N^2 éléments $(H_V)_{IJ}$) nous limite à un maximum de trois atomes, si on veut effectuer un calcul numérique exact (en considérant tout le couplage des $f = 3$ vibrations).

Afin de converger plusieurs états vibrationnels, jusqu'aux niveaux d'énergie très élevés, et où par surcroît la densité d'états devient de plus en plus grande, on a besoin d'une base énorme pour représenter les fonctions d'onde adéquatement. Deux possibilités s'offrent alors à nous dans le but de contourner le problème de la mémoire requise. Nous pouvons d'abord utiliser des fonctions de bases compactes (restreindre le nombre de coefficients dans une base de produits non-directs, tout en incluant seulement l'information pertinente contenue dans les Φ_I) pour réduire N considérablement [11,12,15]. Puisque la diagonalisation explicite d'une matrice est un procédé qui nécessite un facteur de N^3 opérations arithmétiques, cette approche diminue aussi le temps de calcul requis. Nous pouvons également exploiter la structure de \mathbf{H}_V pour éviter de stocker tous les éléments matriciels en employant une méthode itérative [16–39]. En plus de réduire la taille de la base (soit par une optimisation ou une contraction), il est ainsi avantageux d'avoir recours à un procédé itératif dont le coût est inférieur à N^2 (beaucoup plus rapide) [23,46–48], permettant de concentrer l'effort computationnel sur l'obtention des états qui sont convergés variationnellement.

2.2.3 Traitement à une dimension

Afin de bien représenter la fonction d'onde multi-dimensionnelle dans une base de produits, il n'est nécessaire que de choisir un ensemble de fonctions de base à une dimension (1D) approprié pour chaque degré de liberté séparément. Nous

devons par ailleurs respecter certains critères dans le choix de chaque base à 1D, $\{\phi_i(q)\}$ (où $i = 0, \dots, n-1$), en fonction de sa coordonnée q respective. Premièrement, on désire un ensemble complet de fonctions normées obéissant à la relation de fermeture $\sum_{i=0}^{n-1} |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = 1$, et qui sont orthogonales entre elles selon $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$. Chaque fonction de base est constituée d'un polynôme de degré i (permettant de représenter tous les états) obtenu à partir d'une relation de récursion, multiplié par la racine carrée d'une fonction de poids commune à l'ensemble des polynômes (déterminant le domaine d'intégration pour lequel ces derniers sont orthogonaux) [69]. Deuxièmement, on préfère utiliser des fonctions qui sont la solution d'un problème modèle à 1D, ou du moins permettant d'avoir une intégrale analytique, pour les opérateurs de dérivée par rapport à la coordonnée q . Cette caractéristique des fonctions propres d'un modèle est aussi très utile afin d'éliminer les singularités (éléments matriciels élevés avec certaines fonctions de base pour q_l) pouvant survenir dans \hat{T}_V , en ajustant l'ordre de chaque polynôme de la base pour q_l avec le degré des polynômes de la base pour une coordonnée d'angle q_k n'étant plus définie aux frontières de q_l . Troisièmement, on doit s'assurer que l'ensemble des fonctions de base couvre l'espace à 1D décrit par la PES où les fonctions d'onde ont une grande amplitude, et que chaque $\phi_i(q)$ puisse satisfaire les conditions aux frontières de ces dernières. Finalement, les coordonnées doivent décrire aussi bien que possible l'anharmonicité ou la complexité (par exemple, une PES à double puits) de la molécule, si on étudie des géométries loin de la région d'équilibre.

Afin de mieux comprendre comment les fonctions de base sont choisies, considérons les trois degrés de liberté pour la molécule de H_2O . Dans le cas des deux élongations r_1 et r_2 en coordonnées Radau, il est préférable d'utiliser des fonctions de base couvrant un déplacement anharmonique des noyaux. Les fonctions propres d'un oscillateur Morse ont cette propriété pour un Hamiltonien à 1D du type:

$$H_M(r) = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + D \{1 - \exp[-\alpha(r - r_e)]\}^2, \quad (2.16)$$

où D est l'énergie de dissociation et α est un paramètre servant à ajuster l'anharmonicité du potentiel. Cependant, les fonctions propres de $H_M(r)$ permettent seulement de représenter les $N^* = \text{int}[1/\beta^2 + 1/2]$ états liés de ce modèle, où $1/\beta^2 = [2D\mu]^{1/2}/(\alpha\hbar)$ est une constante sans dimension. Puisque V_N contient du couplage et est différent de celui à 1D (voir le modèle du potentiel Morse pour un lien "O-H" de la molécule de H_2O à la Figure (1)), nous pouvons avoir besoin d'utiliser un nombre de fonctions de base primitives n plus élevé que N^* , et les fonctions propres d'un oscillateur Morse sont inadéquates. De plus, elles ne possèdent pas une fonction de poids commune pour tous les polynômes de Laguerre, ce qui nous empêche de générer des points et fonctions DVR d'après une relation avec la quadrature de Gauss (voir Chapitre 3, Section 1.2). Afin de contourner ces deux inconvénients, nous décidons d'avoir recours à la base tridiagonale Morse (TDM), dans laquelle la représentation matricielle de $H_M(r)$ a une forme tridiagonale [55, 70]. Les fonctions TDM couvrent exactement le même espace que les fonctions propres d'un oscillateur Morse, et aussi les états non-liés (d'énergie supérieure à D), pour le domaine de $0 < r < \infty$.

Ensuite, pour représenter le mode de déformation, nous avons recours à la base des polynômes de Legendre, couvrant le domaine $0 < \theta_{12} < \pi$. Ces fonctions de base sont d'ailleurs les solutions du modèle "rotateur rigide" pour une molécule diatomique (avec $J = i$ et $k = 0$), qui a exactement la forme de l'opérateur d'énergie cinétique pour la déformation planaire dans \hat{T}_V . Donc, nous avons l'avantage d'avoir une représentation matricielle diagonale pour l'opérateur à 1D ($\cot \theta_{12} \partial/\partial \theta_{12} + \partial^2/\partial \theta_{12}^2$) avec cette base. Un autre choix aurait pu être par exemple les polynômes de Jacobi, qui sont bien adaptés entre autres afin de représenter les géométries pour l'angle de déformation d'une molécule non-linéaire [64].

Si la molécule étudiée possède des propriétés de symétrie, il est intéressant de pouvoir les exploiter afin de faciliter les calculs. Ces propriétés sont observées par l'application des opérations de permutation d'atomes et d'inversion de la molécule. Il est possible d'écrire l'Hamiltonien en termes de coordonnées symétrisées qui reflètent ces propriétés dans les modes de vibration. Si une élongation ou déformation est anti-symétrique, elle possède la caractéristique de générer des états soit symétriques ou anti-symétriques à l'opération du changement de signe de cette coordonnée. Par exemple pour la molécule de H_2O , nous pouvons obtenir les coordonnées de symétries avec les deux élongations suivantes:

$$\begin{aligned} r^S &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}}(r_1 + r_2) \\ r^{AS} &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}}(r_1 - r_2), \end{aligned} \quad (2.17)$$

qui couvrent le domaine de géométries $0 < r^S < \infty$ et $-r^S < r^{AS} < +r^S$ respectivement, ainsi que la déformation $\theta^S = \theta_{12}$. On peut tirer avantage de la coordonnée anti-symétrique, r^{AS} , dans la représentation des fonctions d'onde en calcul variationnel. Pour chaque état vibrationnel v ayant une fonction d'onde impaire de r^{AS} , cette dernière obéit à la relation $\Psi_v(r^{AS}) = -\Psi_v(-r^{AS})$, avec les deux autres degrés de liberté à une valeur fixe de r^S et de θ^S . Il suffit de séparer les fonctions de base à 1D pour le degré de liberté contenant la symétrie en deux blocs: $n/2$ fonctions paires et $n/2$ fonctions impaires. L'Hamiltonien est un opérateur pair (toujours symétrique), alors que les composantes Cartésiennes du moment dipolaire possèdent la symétrie des trois translations du centre de masse selon leurs directions respectives. Les intégrales multi-dimensionnelles $\langle \Phi_I | \hat{O} | \Phi_J \rangle$ (où $\hat{O}(\mathbf{q})$ est un opérateur quelconque) sont non-nulles seulement si le produit de la représentation irréductible des trois arguments est totalement symétrique. Ainsi, les matrices de \hat{H}_v et de $\vec{\mu}$ se trouvent simplifiées sous une forme diagonale en bloc: on a donc maintenant deux représentations séparées

de $N^2/4$ éléments chacune. Pour obtenir tous les états, il suffit seulement de résoudre 2^p problèmes de taille $N/(2 \times p)$, où p est le nombre de coordonnées anti-symétriques. La mémoire requise ainsi que le temps de calcul d'ordinateur sont diminués proportionnellement à la quantité de symétrie moléculaire (i.e. la valeur de p) que nous pouvons exploiter.

CHAPITRE 3

Représentation discrète de variable

3.1 Calcul des intégrales

Dans la représentation des fonctions d'onde, nous devons évidemment utiliser un nombre fini de fonctions de base pour résoudre le problème variationnel. Nous désignons la Représentation de Base Variationnelle (VBR) celle où nous construisons les intégrales des opérateurs de façon exacte. L'Hamiltonien est une somme de termes, et nous calculons les intégrales pour chacun d'entre eux séparément sur les coordonnées impliquées. Maintenant si chaque terme t de \hat{H}_V peut être exprimé comme un produit d'opérateurs uniquement à 1D $\hat{h}_t(q)$, on dit que \hat{H}_V est factorisable car il satisfait la condition:

$$\hat{H}_V = \sum_{t=1}^{t_{\max}} \hat{h}_t^1(q_1) \times \cdots \times \hat{h}_t^f(q_f) , \quad (3.1)$$

où t_{\max} est le nombre total de termes dans l'expression de l'Hamiltonien. Ainsi, chaque terme peut agir de façon séquentielle avec une opération pour les f degrés de liberté l'un après l'autre sur la fonction d'onde. Ceci nous donne l'avantage d'avoir à calculer quelques intégrales à 1D seulement, du type $\langle \phi_i | \hat{h}(q) | \phi_j \rangle$ pour chaque degré de liberté. Dans la VBR, les ensembles de fonctions de base qui sont solution d'un modèle (par exemple: oscillateur harmonique ou Morse pour les elongations, fonctions de Legendre ou trigonométriques pour les déformations), ou couvrant le même espace, nous permettent d'évaluer facilement les intégrales pour tous les opérateurs 1D dans \hat{T}_V qui contiennent une dérivée par rapport à la

coordonnée q . Par exemple pour la molécule de H_2O , en coordonnées curvilignes nous avons les opérateurs de seconde dérivée $\hat{h}(r) = \partial^2/\partial r^2$ ainsi que $\hat{h}(\theta) = \cot \theta \partial/\partial \theta + \partial^2/\partial \theta^2$.

En ce qui concerne tous les opérateurs multiplicatifs (fonction des coordonnées multipliant les opérateurs de dérivée par rapport aux angles et V_N dans \hat{H}_V , ainsi que les composantes de $\vec{\mu}$), ils sont souvent exprimés en une fonction multi-dimensionnelle qui rend le calcul des intégrales compliquées, et les termes contenant ces fonctions sont parfois non-factorisables pour un certain ensemble de coordonnées q . Nous retrouvons cet inconvénient avec la fonction multipliant $\hat{h}(\theta^S)$ en termes des coordonnées Radau symétrisées pour les élongations à l'équation (2.17). De plus, souvent le potentiel n'est pas écrit en termes des mêmes coordonnées que celles choisies afin d'avoir une expression simple de \hat{T}_V . Par exemple, la fonction du potentiel que nous utilisons pour la molécule de H_2O est celle obtenue par P. Jensen [71], exprimée en coordonnées de longueurs de lien et d'angle entre les liens, selon le développement suivant:

$$V_N = \sum_{i_{R_A}=0}^4 \sum_{i_{R_B}=0}^4 \sum_{i_{\theta_{AB}}=0}^4 f_{i_{R_A} i_{R_B} i_{\theta_{AB}}} \{1 - \exp[-\alpha_{OH}(R_{OH_A} - R_{OH}^e)]\}^{i_{R_A}} \\ \times \{1 - \exp[-\alpha_{OH}(R_{OH_B} - R_{OH}^e)]\}^{i_{R_B}} \{\cos[\theta_{HOH}] - \cos[\theta_{HOH}^e]\}^{i_{\theta_{AB}}} \quad (3.2)$$

où la longueur d'un lien O-H à l'équilibre est $R_{OH}^e = 0.95843 \text{ \AA}$ et l'angle entre les deux liens à l'équilibre est $\theta_{HOH}^e = 104.43976^\circ$. Écrire le potentiel en termes des fonctions $\exp[-\alpha(R - R^e)]$ pour les élongations permet de mieux décrire le comportement des noyaux loin de la région d'équilibre, où la constante d'anharmonicité d'un lien O-H a pour valeur $\alpha_{OH} = 2.2241 \text{ \AA}^{-1}$. Les coefficients $f_{i_{R_A} i_{R_B} i_{\theta_{AB}}}$ couplent les trois degrés de liberté avec un total des exposants de $i_{R_A} + i_{R_B} + i_{\theta_{AB}} = 4$. Ils ont été déterminés par un lissage avec les données expérimentales d'énergies de bande vibrationnelle, nécessitant 29 termes dans le potentiel (dont 9 termes uniques ainsi que les termes mixtes: 17 de deux et 3

de trois coordonnées). Étant donné que les deux atomes d'hydrogène sont de même nature (avec ou sans la même masse nucléaire) V_N est symétrique par rapport à l'opération de permutation de H_A et H_B , donc nous avons $f_{i_{R_A} i_{R_B} i_{\theta_{AB}}} = f_{i_{R_B} i_{R_A} i_{\theta_{AB}}}$.

Nous devons par contre calculer les intégrales pour ce potentiel avec des fonctions de base exprimées en termes des coordonnées Radau décrites au Chapitre 2 (Section 2.1). Ceci se fait en ayant recours à des fonctions de base localisées qui permettent la transformation de coordonnées avec une approximation de quadrature. Pour toute base primitive, il existe toujours une variable z , qu'on écrit comme fonction simple de chaque coordonnée q , pour laquelle nous avons une représentation matricielle tridiagonale dans la VBR. Cette caractéristique vient du fait que la base est composée de polynômes orthogonaux générés par une relation de récurrence à trois termes en fonction de la variable z . Nous allons exploiter cette propriété pour faciliter énormément l'évaluation des intégrales à f dimensions qu'on retrouve dans les termes contenant des opérateurs multiplicatifs.

3.1.1 Transformation de base

Pour chaque degré de liberté séparément, nous choisissons un ensemble approprié de n' fonctions de base $\{\phi_{i'}(q)\}$ dans la VBR. Pour la molécule de H_2O , les fonctions TDM normées par $N_{i'}$ (avec $i' = 0, \dots, n'-1$) nous servent comme base primitive des $\{\phi_{i'}(r)\}$ selon l'expression:

$$\phi_{i'}(z) = N_{i'} \exp\left[-\frac{1}{2}z^2\right] z^{\gamma+1/2} L_{i'}^{2\gamma}(z), \quad (3.3)$$

où $L_{i'}^{2\gamma}(z)$ est un polynôme de Laguerre associé d'ordre 2γ et de degré i' . Si nous choisissons le paramètre $\gamma = 1/\beta^2 - (N_e + 1)$ avec une valeur de $N_e = \min[n', N^*] - 1$, nous pouvons alors représenter parfaitement un oscillateur Morse jusqu'à l'état

$i' = N_e$. La variable des polynômes de Laguerre, z , est définie en fonction de la coordonnée r selon:

$$z = \frac{2}{\beta^2} \exp[-\alpha (r - r_e)] , \quad (3.4)$$

ayant un comportement approprié pour décrire la région asymptotique du potentiel. Les paramètres à utiliser pour la base primitive dans la VBR sont déterminés à partir des énergies à 1D d'un Hamiltonien extrait de \hat{T}_V et V_N pour chaque degré de liberté (voir Section 2.1). Nous prenons simplement les formules habituelles pour un oscillateur Morse selon $D = [\hbar \omega]^2 / [2(E_2^{1D} - E_1^{1D} - \hbar \omega)]$ pour l'énergie de dissociation et $\alpha = \omega \mu^{1/2} / (2D)$ pour la constante d'anharmonicité, afin que les seconde et troisième dérivées du potentiel de notre base soient exactement égales à celles du potentiel à 1D extrait de V_N . Nous utilisons la masse réduite respective à ce degré de liberté dans \hat{T}_V et la distance interatomique à l'équilibre prise de V_N pour cette coordonnée convertie en sa valeur Radau. Toutes les formules analytiques servant au calcul des intégrales pour les opérateurs à 1D représentés dans cette base sont décrites à l'Appendice B. Pour le potentiel à 1D extrait de la fonction multi-dimensionnelle, l'énergie de dissociation des elongations "O-H" est de $D = 43\,500 \text{ cm}^{-1}$ avec un total de $N^* = 23$ états à 1D liés.

La base primitive pour la déformation est formée des polynômes de Legendre, $P_{i'}(\cos \theta)$, de degré $i' = 0, \dots, n'-1$. Chaque fonction de base normée par $N_{i'}$ a une fonction de poids égale à un et s'écrit simplement comme:

$$\phi_{i'}(\theta) = N_{i'} P_{i'}(\cos \theta) . \quad (3.5)$$

Les $P_{i'}(\cos \theta)$ sont aussi utiles pour représenter une coordonnée possédant une propriété de symétrie par rapport à la valeur $\theta = \pi/2$, en séparant les polynômes

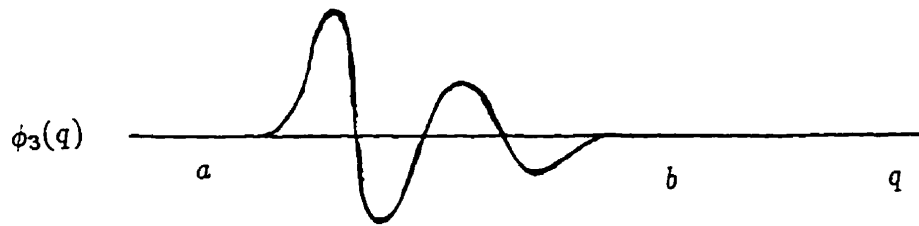


FIGURE 3. Schéma d'une fonction VBR $\phi_{i'}(q)$ délocalisée dans la domaine $a < q < b$ avec une valeur de $i' = 3$, correspondant au nombre de noeuds (endroits où celle-ci a une amplitude égale à zéro). L'espace où cette fonction possède une amplitude non-nulle couvre une région d'autant plus grande si n' est élevé.

de degrés pairs et impairs dans la VBR en un bloc symétrique et anti-symétrique respectivement [14,24,35], mais nous n'avons pas cette caractéristique à exploiter avec la molécule de H_2O . À la Figure 3, nous illustrons une fonction VBR $\phi_{i'}(q)$ quelconque couvrant un espace, déterminé par la taille de base n' , situé entre les frontières a et b de la coordonnée q .

Dans cette base, nous construisons les matrices h^{VBR} à 1D, pour chaque opérateur de dérivé par rapport à q , ainsi que la matrice tridiagonale z^{VBR} , où $z(q)$ est la variable des polynômes constituant les fonctions $\phi_{i'}(q)$. Pour les fonctions TDM, nous utilisons la variable z des polynômes de Laguerre définie à l'équation (3.4), tandis que pour la base des polynômes de Legendre nous prenons $z = \cos \theta$. Nous procédons ensuite à la diagonalisation suivante:

$$\mathbf{z}^{\text{VBR}} \mathbf{U} = \mathbf{U} \text{diag}[\lambda_{\alpha'}] , \quad (3.6)$$

où \mathbf{U} est la matrice des n' vecteurs propres $\mathbf{U}_{\alpha'}$, avec leurs valeurs propres associées $\lambda_{\alpha'}$. L'équation (3.6) peut aussi être vue comme la transformation dans une nouvelle base, maintenant composée des fonctions $\chi_{\alpha'}(q)$ suivantes:

$$\chi_{\alpha'}(q) = \sum_{i'=0}^{n'-1} u_{i'\alpha'} \phi_{i'}(q) , \quad (3.7)$$

où les coefficients $u_{i'\alpha'} = \langle \phi_{i'} | \chi_{\alpha'} \rangle$ sont les éléments de $\mathbf{U}_{\alpha'}$. Les nouvelles fonctions de base ont la particularité de nous procurer des intégrales $\langle \chi_{\alpha'} | z | \chi_{\beta'} \rangle = \lambda_{\alpha'} \delta_{\alpha'\beta'}$ faciles à évaluer. Nous appelons cette base la Représentation Discrète de Variable (DVR), dans laquelle les fonctions $\chi_{\alpha'}(q)$ sont localisées autour des valeurs $\lambda_{\alpha'}$, les points DVR [5, 42, 43]. Ceci signifie que chaque fonction DVR $\chi_{\alpha'}(q)$ a une amplitude maximum au point $\lambda_{\alpha'}$, et qu'elle a exactement une valeur de zéro à tous les autres points ($\lambda_0, \dots, \lambda_{\alpha'-1}, \lambda_{\alpha'+1}, \dots, \lambda_{n'-1}$). À la Figure 4, nous illustrons une fonction DVR $\chi_{\alpha'}(q)$ quelconque, qui est localisée autour de la valeur $z(q) = \lambda_{\alpha'}$ pour une taille de base n' donnée.

Afin de travailler dans la DVR, il faut aussi transformer exactement toutes les matrices à 1D des opérateurs de dérivée par rapport à q dans la VBR, avec la matrice unitaire \mathbf{U} , selon:

$$\mathbf{h}^{\text{DVR}} = \mathbf{U}^T \mathbf{h}^{\text{VBR}} \mathbf{U} . \quad (3.8)$$

On procède à une transformation similaire pour les f degrés de liberté.

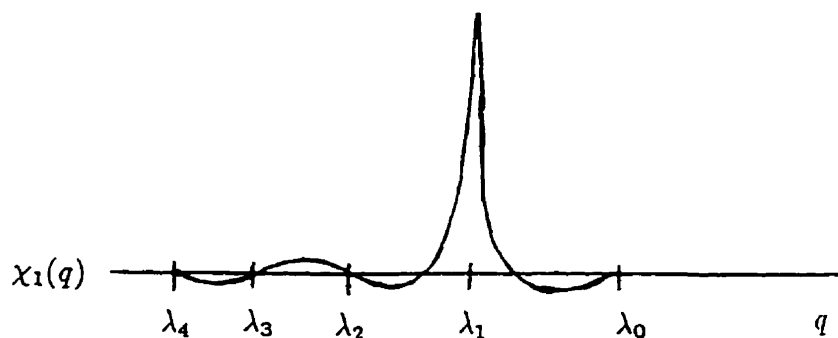


FIGURE 4. Schéma d'une fonction DVR $\chi_{\alpha'}(q)$ pour une taille de base $n' = 4$, localisée autour du point DVR $\lambda_{\alpha'}$. La position du maximum d'amplitude de cette fonction est déterminée par son indice α' .

3.1.2 Approximation de quadrature

Le principal avantage de la DVR est son utilité pour évaluer les intégrales pour les opérateurs multiplicatifs localement aux points d'une quadrature de Gauss. L'expression de la fonction de base VBR délocalisée $\phi_{i'}(q)$ (normée par la constante $N_{i'}$) est la suivante:

$$\phi_{i'}(q) = N_{i'} [w(z)]^{1/2} P_{i'}(z), \quad (3.9)$$

où $w(z)$ est la fonction de poids, $P_{i'}(z)$ est un polynôme de degré i' et $z(q)$ est une fonction de q . Si on veut calculer numériquement l'intégrale pour l'opérateur $\hat{O}(z) = z^p$, de degré p , entre les frontières a et b de la variable z , il existe un théorème précisant que nous pouvons écrire [40]:

$$\begin{aligned}
\frac{\langle \phi_{i'} | \hat{O}(z) | \phi_{j'} \rangle}{N_{i'} N_{j'}} &= \int_a^b w(z) P_{i'}^*(z) \hat{O}(z) P_{j'}(z) dz \\
&= \sum_{\alpha'=0}^{n'-1} [w_{\alpha'}]^{1/2} P_{i'}^*(\lambda_{\alpha'}) \hat{O}(\lambda_{\alpha'}) [w_{\alpha'}]^{1/2} P_{j'}(\lambda_{\alpha'}) \\
&= \sum_{\alpha'=0}^{n'-1} u_{i'\alpha'} \hat{O}(\lambda_{\alpha'}) u_{\alpha'j'}^T, \tag{3.10}
\end{aligned}$$

où $u_{i'\alpha'} = [w_{\alpha'}]^{1/2} P_{i'}(\lambda_{\alpha'})$ est le poids de quadrature associé au point DVR $\lambda_{\alpha'}$ [41]. Cette relation est exacte seulement si $i' + p + j' \leq 2n' - 1$, et c'est le cas pour tous les éléments $z_{i'j'}$ de l'équation matricielle (3.6), où on a $p = 1$. D'après la définition de la fonction VBR à l'équation (3.9) combinée à la relation de quadrature à l'équation (3.10), nous pouvons démontrer que l'amplitude de la fonction DVR à la Figure 4 est égale à $[w(\lambda_{\alpha'})/w_{\alpha'}]^{1/2}$ autour du point $z = \lambda_{\alpha'}$. Tout opérateur multiplicatif $\hat{O}(z)$ qui est une fonction continue de la variable z (ayant un bon comportement entre les frontières a et b) peut aussi s'écrire comme une série de MacLaurin du type:

$$\hat{O}(z) = \sum_{p=0}^{\infty} \left(\frac{1}{p!} \left[\frac{\partial \hat{O}(z)}{\partial z^p} \right]_{z=0} \right) z^p, \tag{3.11}$$

où l'expression entre parenthèses est simplement une constante multipliant un terme de puissance p . Si l'opérateur multiplicatif $\hat{O}(z)$ est une fonction compliquée, on ne veut pas calculer les intégrales pour chacun de ces termes. Lorsqu'on utilise l'équation (3.10) pour évaluer les intégrales dans la base primitive des fonctions VBR délocalisées, ces dernières forment la Représentation de Base Finie (FBR), comportant une approximation de quadrature pour tout opérateur multiplicatif avec $p > 1$. Autrement dit, nous avons la relation exacte $\mathbf{z}^{\text{FBR}} = \mathbf{z}^{\text{VBR}}$, et toutes les puissances supérieures à 1 de la représentation matricielle pour l'opérateur z^p obéissent à la relation suivante:

$$(z^p)^{\text{FBR}} \equiv (z^{\text{FBR}})^p, \quad (3.12)$$

ce qui représente une différence par rapport aux éléments de z^{VBR} lorsque la somme $i' + j'$ est élevée. Puisque les fonctions de base $\phi_{i'}(q)$ impliquées dans le calcul des intégrales nécessitant une approximation à l'équation (3.12) sont pour les éléments d'indices supérieurs d'une matrice, ces fonctions VBR de degré i' élevé servent à représenter la fonction d'onde des états multi-dimensionnels non convergés variationnellement. Alors cette approximation de produits dans la FBR, avec les fonctions délocalisées, engendre une erreur positive ou négative qui est très similaire à l'erreur variationnelle qu'on retrouve dans les valeurs propres. Regardons maintenant comment nous pouvons obtenir les intégrales pour l'opérateur z^p aux points de quadrature dans la DVR, à partir de la relation de fermeture $\sum_{\alpha'=0}^{n'-1} |\chi_{\alpha'}\rangle\langle\chi_{\alpha'}| = 1$ de cette base, selon:

$$\begin{aligned} (z^p)_{\gamma'\beta'} &= \langle\chi_{\gamma'}|z^p|\chi_{\beta'}\rangle = \langle\chi_{\gamma'}|z^{p-1} z|\chi_{\beta'}\rangle \\ &\approx \langle\chi_{\gamma'}|z^{p-1} \sum_{\alpha'=0}^{n'-1} |\chi_{\alpha'}\rangle\langle\chi_{\alpha'}|z|\chi_{\beta'}\rangle \\ &= \sum_{\alpha'=0}^{n'-1} \langle\chi_{\gamma'}|z^{p-1}|\chi_{\alpha'}\rangle \lambda_{\alpha'} \delta_{\alpha'\beta'} \\ &= \langle\chi_{\gamma'}|z^{p-1}|\chi_{\beta'}\rangle \lambda_{\beta'} \\ &\approx \dots \approx \langle\chi_{\gamma'}|z|\chi_{\beta'}\rangle (\lambda_{\beta'})^{p-1} \\ &= \lambda_{\gamma'} \delta_{\gamma'\beta'} (\lambda_{\beta'})^{p-1} = (\lambda_{\gamma'})^p \delta_{\gamma'\beta'} = (z_{\gamma'\beta'})^p, \end{aligned} \quad (3.13)$$

où l'intégrale $\lambda_{\beta'} = \sum_{i'=0}^{n'-1} \sum_{j'=0}^{n'-1} u_{\beta'i'}^T z_{i'j'} u_{j'\beta'}$ à partir de la FBR. Ainsi, en insérant la relation de fermeture dans la DVR entre chaque paire des variables z (i.e. $p-1$ fois), nous effectuons la même approximation de produits, permettant de sortir l'exposant à l'extérieur de l'intégrale, ce qui équivaut à une quadrature de Gauss pour tout opérateur exprimé en puissances de z . Par conséquent, l'intégrale $\langle\chi_{\alpha'}|z^p|\chi_{\beta'}\rangle$ pour $p > 1$ est aussi non-nulle seulement lorsque les fonctions $\chi_{\alpha'}$ et

$\chi_{\beta'}$ sont localisées au même point DVR, donc la matrice pour tous les opérateurs multiplicatifs est diagonale. En exprimant z en fonction de la coordonnée q correspondante, on évalue simplement chaque fonction $\hat{O}(q) = \hat{O}(\lambda_{\alpha'})$, où $\alpha' = 0, \dots, n'-1$ pour construire $\text{diag}[O_{\alpha'}]$ directement dans la DVR. Puisque la transformation entre la FBR et la DVR se fait avec la matrice unitaire U , ces deux bases donnent des valeurs propres identiques. Ainsi, l'approximation DVR (dans la base des fonctions localisées) nous permet de considérer les éléments de matrice $(z^p)_{\alpha'\beta'}$ non-diagonaux (où $\alpha' \neq \beta'$) comme étant exactement nuls, avec une erreur négligeable.

Cette idée est d'autant plus avantageuse pour un opérateur multiplicatif à f dimensions tels V_N et $\vec{\mu}$. Par exemple pour la molécule de H_2O , nous pouvons évaluer le potentiel directement aux points DVR pour chaque degré de liberté, et avoir une matrice toujours diagonale dans n'importe quel système de coordonnées. Ainsi, on construit $\text{diag}[(V_N)_{\alpha'_{r_1} \alpha'_{r_2} \alpha'_{\theta_{12}}}]$ où chaque variable $z(r_1)$, $z(r_2)$ et $z(\theta_{12})$ est une fonction des trois coordonnées des liens, utilisées pour le lissage ou le calcul de dérivées numériques du développement en puissances. De plus, le potentiel ne doit pas nécessairement être un opérateur factorisable, car même une fonction du type $\cos \theta / (r_1 - r_2)^2$ qui ne peut se séparer comme $\hat{h}^{r_1}(r_1) \times \hat{h}^{r_2}(r_2) \times \hat{h}^{\theta}(\theta)$ est simplement évaluée pour chaque ensemble de points $(\lambda_{\alpha'_{r_1}}, \lambda_{\alpha'_{r_2}}, \lambda_{\alpha'_{\theta}})$ à trois dimensions dans la DVR.

Un autre avantage d'utiliser cette base des fonctions localisées est la possibilité de représenter le potentiel même s'il n'est exprimé sous aucune forme fonctionnelle, comme lorsque la PES est très compliquée. Il nous suffit alors simplement de connaître la valeur de V_N aux points DVR multi-dimensionnels, choisis pour correspondre aux géométries fixes des noyaux lors du calcul électronique, et ainsi éliminer du même coup les erreurs provenant d'une fonction des coordonnées qui est inadéquate pour décrire le couplage, l'anharmonicité ou la symétrie du potentiel *ab initio*. Nous retrouvons ces trois avantages aussi pour représenter

chaque composante du moment dipolaire dans la DVR, où nous devons encore une fois simplement évaluer les opérateurs μ^l pour $l = x, y, z$ aux points multi-dimensionnels de la grille pour le calcul nucléaire, en ayant recours par exemple à une méthode d'interpolation [72].

3.2 Optimisation pour le potentiel

Après avoir obtenu les ensembles de fonctions de base $\{\chi_{\alpha'_1}(q_1)\}, \dots, \{\chi_{\alpha'_f}(q_f)\}$, il nous est maintenant possible d'évaluer facilement les intégrales multi-dimensionnelles pour les opérateurs multiplicatifs $\hat{O}(\mathbf{q})$ aux points DVR $\{\lambda_{\alpha'_1}\}$ ($\alpha'_1 = 0, \dots, n'_1-1$), ..., $\{\lambda_{\alpha'_f}\}$ ($\alpha'_f = 0, \dots, n'_f-1$). Les matrices pour représenter une fonction des coordonnées multipliant un opérateur de dérivée par rapport aux angles dans \hat{T}_V , la fonction de V_N , ainsi que la fonction de chacune des trois composantes Cartésiennes de $\vec{\mu}$ sont toutes diagonales dans la DVR à f dimensions avec les indices $A' = (\alpha'_1, \dots, \alpha'_f)$. En plus, nous avons les matrices à 1D pour tous les opérateurs de dérivée par rapport aux coordonnées vibrationnelles q_1, \dots, q_f qui sont respectivement $\mathbf{h}^1, \dots, \mathbf{h}^f$, pour chaque terme de \hat{T}_V dans la base des fonctions DVR localisées décrite plus haut. Ainsi nous avons une représentation procurant une matrice de l'Hamiltonien factorisable et dans laquelle plusieurs termes d'une intégrale $H_{V_{A'B'}}$ sont nuls. Autrement dit, pour tout terme de \hat{H}_V ne pouvant être factorisé selon l'équation (3.1), les opérateurs $\hat{h}_i(q)$ à 1D qui empêchent l'action séquentielle des f degrés de liberté sont multiplicatifs (ayant chacun une représentation matricielle diagonale de taille n'), et ils forment donc un seul opérateur multi-dimensionnel (évalué aux points DVR respectifs à ces coordonnées) qui compose l'intégrale provenant du terme t dans les éléments diagonaux de \mathbf{H}_V . Nous pouvons maintenant améliorer cette base en réduisant par beaucoup la taille de n' pour chaque degré de liberté.

3.2.1 Hamiltonien à une dimension

Nous désirons travailler dans un espace à f dimensions couvrant uniquement les géométries où il y a une probabilité de retrouver la molécule. Cependant, les bases primitives dans la VBR sont étendues sur le plus grand domaine possible de chaque coordonnée (dépendamment de la taille de sa base respective). La DVR ne fait que localiser pour chaque degré de liberté les fonctions de base autour de valeurs spécifiques de la coordonnée q , mais couvrant toujours le même domaine à 1D. Nous voulons donc réduire l'espace des n' fonctions $\chi_{\alpha'}(q)$ correspondantes, avec une optimisation selon les géométries d'intérêt à 1D décrites par V_N . Pour les molécules semi-rigides et les systèmes où les noyaux n'effectuent pas des déplacements très grands les uns par rapport aux autres sur la PES, on peut réussir à contracter la base tout en gardant une bonne représentation de la fonction d'onde. Étant donné que V_N est un développement autour de la géométrie d'équilibre à f dimensions, pour optimiser l'espace à 1D de la coordonnée q on décide de fixer les $f-1$ autres coordonnées à leur position d'équilibre respective q_e parmi l'ensemble $q_e = (q_{e_1}, \dots, q_{e_f})$. On extrait alors de \hat{T}_V un Hamiltonien à 1D en ne gardant que le terme de \hat{T}_V contenant un opérateur de seconde dérivée par rapport à la coordonnée q (tous les autres termes de \hat{T}_V sont nuls car ils contiennent une dérivée par rapport à des constantes, les $f-1$ autres degrés de libertés ayant une valeur fixe), et en prenant la fonction complète de V_N . Nous pouvons alors écrire cet Hamiltonien à 1D, $\hat{H}(q)$, selon l'expression suivante:

$$\hat{H}(q) = \frac{-\hbar^2}{2I_e} \hat{h}(q) + V_N(q), \quad (3.14)$$

où I_e^{-1} est une fonction des coordonnées multipliant l'opérateur de dérivée par rapport à q (ou une constante si q est une distance) évaluée aux valeurs de q_e pour les $f-1$ autres degrés de liberté, $\hat{h}(q)$ est l'opérateur à 1D (composé d'un terme du type $\partial^2/\partial q^2$) gardé dans \hat{T}_V , et $V_N(q)$ est la fonction du potentiel évaluée aux

valeurs de q_e pour les $f-1$ autres degrés de liberté. Afin de construire la matrice de l'Hamiltonien à 1D dans l'équation (3.14), \mathbf{H}^{1D} , de taille n' , nous devons tout d'abord multiplier la matrice \mathbf{h}^{DVR} déjà connue par la constante $-\hbar^2/(2I_e)$ et obtenir l'énergie cinétique. Ensuite, nous n'avons qu'à évaluer les intégrales $V_N(\lambda_{\alpha'})$ pour $\alpha' = 0, \dots, n'-1$ et à ajouter le résultat aux éléments diagonaux de la matrice d'énergie cinétique pour obtenir finalement \mathbf{H}^{1D} dans la DVR. Il est maintenant facile de solutionner ce problème simple à 1D avec la diagonalisation suivante:

$$\mathbf{H}^{1D} \mathbf{L} = \mathbf{L} \text{diag}[E_i^{1D}] , \quad (3.15)$$

où \mathbf{L} est la matrice des vecteurs propres \mathbf{L}_i , associés aux valeurs propres E_i^{1D} (pour $i = 0, \dots, n'-1$). L'énergie de transition fondamentale à 1D, $\hbar\omega = E_1^{1D} - E_0^{1D}$, correspond environ à l'énergie de bande vibrationnelle fondamentale de ce mode de vibration pour la molécule à f degrés de liberté. Par exemple, à partir de V_N pour la molécule de H_2O , nous déterminons les énergies de la transition $\hbar\omega$ égales à $3\,725\text{ cm}^{-1}$ et $1\,621\text{ cm}^{-1}$ pour les élongations "O-H" et la déformation planaire "H-O-H" respectivement. Les fonctions d'onde à 1D sont représentées selon $\psi_i(q) = \sum_{\alpha'=0}^{n'-1} l_{\alpha'i} \chi_{\alpha'}(q)$ où les coefficients $l_{\alpha'i} = \langle \chi_{\alpha'} | \psi_i \rangle$ sont les éléments de \mathbf{L}_i . Nous pouvons par la suite extraire l'information pertinente à partir des solutions $\psi_i(q)$ pour optimiser l'espace de la coordonnée q .

3.2.2 Réduction de la taille de la base

Parmi les n' états à 1D, pour un degré de liberté extrait de \hat{H}_V (sans tenir compte du couplage), il y en a un certain nombre qui sont convergés variationnellement, avec des énergies E_i^{1D} ayant la précision désirée. Les fonctions d'onde $\psi_i(q)$ couvrent l'espace à 1D où ce mode de vibration a un déplacement par rapport à l'équilibre, $q - q_e$, selon le potentiel V_N à f dimensions, sans tenir compte du

couplage avec les $f-1$ autres degrés de liberté (fixés à leur position d'équilibre q_e respective). Les fonctions d'onde à 1D sont donc une estimation raisonnable à la solution d'un problème à f dimensions lorsque les degrés de liberté ne sont pas trop couplés. Alors les $\psi_i(q)$ forment un bon ensemble de fonctions de base à 1D pour générer la base des fonctions de produits $\{\Phi_I(\mathbf{q})\}$ de taille $N' = n'_1 \times \dots \times n'_f$. Pour chaque degré de liberté, nous choisissons d'utiliser seulement les $\psi_i(q)$ qui couvrent le domaine de géométries d'intérêt afin de réduire la taille de la base à 1D. Si ce nombre est n , on doit alors s'assurer que les énergies associées $E_0^{1D}, \dots, E_{n-1}^{1D}$ sont bien convergées en augmentant n' en conséquence. Par exemple pour la molécule de H_2O , le nombre nécessaire de fonctions TDM et de polynômes de Legendre pour converger variationnellement (jusqu'à une précision de 0.05 cm^{-1}) $n = 22$ niveaux d'énergie à 1D dans l'optimisation de la base est respectivement de $n'_{r_1} = n'_{r_2} = 50$ et $n'_{\theta_{12}} = 37$.

Maintenant, nous allons réduire l'espace de q en utilisant les n' coefficients de chaque fonction propre $\psi_0(q), \dots, \psi_{n-1}(q)$ qu'on retrouve dans la matrice rectangulaire \mathbf{L}^f de dimensions $n' \times n$, contenant les vecteurs propres associés aux n plus basses valeurs propres convergées. Nous procédons à l'Optimisation avec le Potentiel (PO) tout en voulant conserver les propriétés spéciales des fonctions DVR, pour former une nouvelle base à 1D qu'on appelle la PO-DVR [54, 55]. Nous devons d'abord transformer la matrice diagonale \mathbf{z}^{DVR} , de taille n' , à la base des n fonctions propres à 1D $\{\psi_i(q)\}$ gardées de la façon suivante:

$$(\mathbf{L}^f)^T \mathbf{z}^{\text{DVR}} \mathbf{L}^f = \mathbf{z}^{1D}, \quad (3.16)$$

où la matrice \mathbf{z}^{1D} est maintenant utilisée pour obtenir la PO-DVR. Une contraction à 1D proprement dite, implique de diagonaliser \mathbf{H}^{1D} en fixant les coordonnées des $f-1$ autres degrés de liberté pour toutes les géométries obtenues à partir de leurs ensembles de points DVR $(\lambda_0, \dots, \lambda_{n'-1})$ respectifs, mais nous ne considérons qu'un seul point à la valeur q_e pour les autres modes de vibration.

Lors d'une vraie contraction à 1D, il faudrait effectuer $(n')^{f-1}$ diagonalisations (en supposant qu'on ait n' fonctions de base primitives pour chacun des autres modes de vibration) et considérer toutes les matrices de vecteurs propres \mathbf{L}^f ainsi obtenues pour chaque degré de liberté, étant plus compliquée que la réduction de n' à n fonctions de base à 1D effectuée avec la PO-DVR.

Puisque les fonctions de base primitives pour les élongations sont plus adéquates que celles pour les déformations, la réduction de la taille de la base de n' à n fonctions est beaucoup plus importante pour les angles afin d'obtenir la même précision sur la convergence variationnelle des états multi-dimensionnels qu'avec n' fonctions non optimisées. Par exemple afin de converger les niveaux d'énergie pour la molécule de H_2O jusqu'à $15\,000\text{ cm}^{-1}$ au dessus de l'énergie pour l'état multi-dimensionnel fondamental, il est nécessaire d'utiliser 70 fonctions DVR mais seulement 20 fonctions PO-DVR pour l'angle θ_{HOH} en coordonnées des liens, mais l'avantage est beaucoup moins grand pour les élongations [55]. De façon générale, l'efficacité de la convergence des énergies E_v à f dimensions est meilleure avec la PO-DVR qu'avec la DVR lorsque, si l'assignation du nombre de quanta d'excitation à 1D (parmi les v_1, \dots, v_f attribués à chaque état) est inférieur à environ $v = 5$ pour le mode de vibration considéré. Nous comparons la variation de l'énergie calculée pour les états à f dimensions avec couplage en augmentant séparément le nombre de fonctions à 1D pour chaque degré de liberté. Alors une différence d'environ seulement 25 % dans la base pour une coordonnée est importante pour diminuer le coût en mémoire et en temps de calcul dans la base des produits directs.

Nous devons souligner que l'optimisation pour le potentiel fonctionne moins bien lorsque le nombre de fonctions PO-DVR n (la taille de base réduite pour un degré de liberté) est supérieur au nombre d'états liés d'après le potentiel à 1D extrait de V_N , seulement dans le cas des d'élongations. Ceci vient du fait que les énergies à 1D ne peuvent pas être convergées pour les états au-dessus de

l'énergie de dissociation d'un modèle Morse (lorsque $i > N^*-1$). De plus, près de la région asymptotique du potentiel à 1D, les fonctions propres $\{\psi_i(r)\}$ couvrent un espace très éloigné de la géométrie d'équilibre r_e pour cette coordonnée (voir l'illustration à la Figure 2), où il y a un grand couplage avec les $f-1$ autres degrés de liberté et la base des produits $\{\Phi_I\}$ ne forment plus nécessairement un ensemble adéquat de fonctions d'ordre zéro pour \hat{H}_V . Ainsi, il est préférable d'utiliser une base de fonctions DVR (sans optimisation ou contraction) pour les coordonnées de distance interatomique, afin de calculer les niveaux d'énergie élevés des états multi-dimensionnels dont le nombre de quanta à 1D pour ce mode de vibration dépasse environ $v = 10$. La PO-DVR fonctionne toujours bien pour les coordonnées d'angle et d'angle dièdre, qui possèdent un domaine de géométries avec des frontières finies, dont l'intervalle est respectivement de π et 2π .

3.2.3 Fonctions de base à f dimensions

La transformation dans la PO-DVR est effectuée pour chaque degré de liberté séparément car les réductions que nous employons sont seulement pour des problèmes à 1D. Ceci ne serait pas possible si on avait une base primitive conjuguée du type $\{\psi_{i'_k}^{i'_l}(q_k) \times \phi_{i'_l}(q_l)\}$ servant à représenter deux degrés de liberté qui ont une singularité dans \hat{T}_V pour une molécule non-rigide (par exemple pour une géométrie linéaire des trois atomes de la molécule H_3^+ [14, 24]). Dans ce cas nous aurions un produit non-direct car le même indice i'_l est partagé dans la base pour q_k (ordre des polynômes) et dans celle pour q_l (degré des polynômes). On retrouve aussi un principe similaire lors de la contraction multiple de la base des modes de vibration plus rapides (deux ou trois élongations par exemple) pour réduire davantage la taille de la base à f dimensions. On se sert donc des idées de la séparation adiabatique entre les différents degrés de liberté vibrationnels lorsqu'ils ne sont pas trop couplés, permettant un schéma de contraction approprié. Mais ces méthodes deviennent souvent compliquées

et pas nécessairement très utiles car elles sont spécifiques à une seule molécule (ou d'autres possédant des liens chimiques similaires) en plus de rendre plus compliquée une exploitation de la factorisabilité de \mathbf{H}_V pour le problème à f dimensions. Alors, selon notre méthode d'obtenir une base optimisée à 1D pour la coordonnée q , on définit maintenant une nouvelle grille de n points (étant répartis de part et d'autre du minimum de V_N pour ce degré de liberté, q_e) par la diagonalisation suivante:

$$\mathbf{z}^{1D} \mathbf{U}^r = \mathbf{U}^r \text{diag}[\lambda_\alpha^r] \quad (3.17)$$

où \mathbf{U}^r est la matrice des vecteurs propres \mathbf{U}^r_α associés aux valeurs propres λ_α^r ($\alpha = 0, \dots, n-1$). Nous avons ainsi les nouvelles fonctions de base PO-DVR $\chi_\alpha^r(q) = \sum_{i=0}^{n-1} u_{i\alpha}^r \psi_i(q)$, où les coefficients $u_{i\alpha}^r = \langle \psi_i | \chi_\alpha^r \rangle$ sont les éléments de \mathbf{U}^r_α et l'indice r signifie une base réduite par rapport à celle des $\{\chi_{\alpha'}(\mathbf{q})\}$. Tout comme dans la DVR, les fonctions $\chi_\alpha^r(q)$ sont localisées autour de leur point PO-DVR respectif λ_α^r , mais dans un espace réduit optimisé. En termes des coordonnées Radau pour la molécule de H_2O , les fonctions PO-DVR sont localisées autour de points à 1D répartis de part et d'autre des valeurs à l'équilibre suivantes $r_1^e = r_2^e = 0.93809 \text{ \AA}$ et $\theta_{12}^e = 107.70648^\circ$, tandis que les points DVR sont répartis sur tout le domaine de la coordonnée q (par exemple entre 0 et π rad pour θ_{12}).

Les intégrales avec ces fonctions se font exactement comme décrites pour la DVR, mais l'approximation de produits dans la PO-DVR utilise la relation de fermeture d'une base de taille n incomplète. Cette approximation supplémentaire venant du fait que nous n'utilisons pas toutes les fonctions, dans une transformation non unitaire entre la base des fonctions propres de l'Hamiltonien à 1D pour q et la base PO-DVR, est très raisonnable car les fonctions $\chi_n^r(q), \dots, \chi_{n'-1}^r(q)$ que nous jetons servent à couvrir l'espace où la fonction d'onde n'a pas une grande amplitude. Pour la molécule de H_2O , on retrouve une singularité dans \hat{T}_V lorsque

soit r_1 ou r_2 prend des valeurs près de zéro dans la fonction des coordonnées multipliant l'opérateur de seconde dérivée par rapport à l'angle θ_{12} , car celui-ci n'est plus défini. Mais nous n'avons jamais ce cas pour les points PO-DVR des deux élongations, car la fonction d'onde a une amplitude très faible pour la région au mur répulsif du potentiel dans ces coordonnées, et il n'est pas nécessaire de couvrir les géométries problématiques avec notre base.

Dans la PO-DVR nous avons aussi l'évaluation des intégrales selon $\langle \chi_\alpha^r | \hat{O} | \chi_\beta^r \rangle = \hat{O}(\lambda_\alpha^r) \delta_{\alpha\beta}$ si $\hat{O}(q)$ est un opérateur multiplicatif à 1D. Pour les opérateurs de dérivée par rapport à la coordonnée q , nous obtenons facilement les matrices à 1D $\mathbf{h}^{\text{PO-DVR}}$ par la transformation suivante:

$$(\mathbf{U}^r)^T (\mathbf{L}^r)^T \mathbf{h}^{\text{DVR}} \mathbf{L}^r \mathbf{U}^r = \mathbf{h}^{\text{PO-DVR}} . \quad (3.18)$$

On procède de la même façon pour la base à 1D des f degrés de liberté. On obtient ainsi une base de produits constituée des fonctions $\{X_A(\mathbf{q}) = \chi_{\alpha_1}^r(q_1) \times \dots \times \chi_{\alpha_f}^r(q_f)\}$, où $A = (\alpha_1, \dots, \alpha_f)$, localisées autour de l'ensemble de points PO-DVR à f dimensions $\{\Lambda_{\alpha_1, \dots, \alpha_f} = (\lambda_{\alpha_1}^r, \dots, \lambda_{\alpha_f}^r)\}$ auxquels on évalue directement les opérateurs multiplicatifs multi-dimensionnels, tout comme dans la DVR. Par exemple, afin de pouvoir utiliser la fonction du potentiel pour la molécule de H_2O avec notre opérateur d'énergie cinétique écrit en coordonnées Radau, il nous faut évaluer V_N dans l'équation (3.2) aux points PO-DVR de notre base $\{X_A(\mathbf{q})\}$, en coordonnées Radau $\mathbf{q} = (r_1, r_2, \theta_{12})$. Autrement dit, chaque intégrale $V_N(\Lambda_A)$ est réalisée en convertissant la valeur des coordonnées r_1 , r_2 et θ_{12} au point PO-DVR multi-dimensionnel en la valeur respective des coordonnées R_{OH_A} , R_{OH_B} et θ_{HOH} , à partir de la position du point canonique de la molécule à cette géométrie particulière des noyaux. Nous pouvons effectuer la transformation de coordonnées nécessaire directement aux positions autour desquelles chaque fonction de notre base $\{X_A(\mathbf{q})\}$ est localisée (sans effectuer de quadrature), car la représentation matricielle du potentiel demeure diagonale. Les vecteurs des liens sont déterminés

à partir des équations (E.2) à (E.4), où nous expliquons comment procéder pour l'exemple du groupe CH_2 , en remplaçant toutefois m_C par m_O pour la molécule de H_2O .

La base obtenue par le produit direct de fonctions à 1D localisées avec la PO-DVR est moins efficace que celle des schémas de contraction pour converger les niveaux d'énergie E_v très élevés à f dimensions, car, selon la PES, les fonctions d'onde associées $\Psi_v(\mathbf{q})$ peuvent avoir une grande amplitude loin de la région d'équilibre (on ne considère que l'ensemble \mathbf{q}_e pour réduire la taille de N' à N). Cependant, la PO-DVR nous procure une matrice de l'Hamiltonien factorisable pour absolument n'importe quelle PES en permettant une réduction considérable de la taille base à 1D pour les déformations. Comme nous le verrons au prochain chapitre, la structure simple des produits directs amplifie cet avantage de la PO-DVR avec la méthode du calcul des valeurs propres de \mathbf{H}_V que nous employons. Nous avons ainsi un algorithme général pour toutes les molécules, simple à programmer et qui nécessite beaucoup moins de mémoire d'ordinateur par rapport aux autres calculs exacts en dynamique moléculaire.

Voici un exemple concret en chimie théorique, illustrant tous les avantages de la PO-DVR que nous avons utilisé avec profit pour étudier la molécule de HCN/HNC , qui possède un potentiel à double puits selon la coordonnée de déformation. L'intérêt de ce projet était d'obtenir les états vibrationnels pour des valeurs de J et k fixes, afin d'analyser l'effet du couplage Coriolis sur l'intensité des lignes rotationnelles mesurées au laboratoire. Notre $T_V(J, k)$ était exprimé en termes des coordonnées Jacobi $\{r, R, \theta^k\}$ pour décrire le mouvement de l'atome d'hydrogène entre les isomères HCN et HNC , où $r = R_{\text{CN}}$ est la longueur du lien CN , R est la distance entre l'atome H et le centre de masse du diatome CN , tandis que θ est l'angle formé par r et R . Cependant la PES utilisée était exprimée dans un développement en coordonnées des liens, de plus elle provenait d'une inversion des énergies de transition expérimentales, n'étant observées que

pour l'isomère HCN qui est le plus stable. Nous ne pouvons pas utiliser les points DVR $\lambda_{\alpha_\theta}^k$ pour l'angle Jacobi (avec k fixe) car ils couvrent toutes les géométries entre 0 et π rad, alors que V_N est une fonction valide seulement dans la région $0 < \theta < \pi/2$ d'une surface à 1D pour la déformation, correspondant au puits de l'isomère HCN. Ainsi, les énergies pour les états à f dimensions n'ont aucun sens quand on utilise les n' fonctions de base $\chi_{\alpha_\theta}^k(\theta)$, en raison que le potentiel évalué aux points DVR supérieurs à $\pi/2$ nous donne des valeurs plus basses que le minimum de la PES, tandis que la PO-DVR standard ne peut fonctionner car les coordonnées θ et R sont très couplées dans le mouvement des noyaux que nous étudions.

Nous avons par contre besoin de fonctions de base localisées afin de pouvoir évaluer facilement les éléments de $\text{diag}[V_N(\Lambda_A)]$ dans d'autres coordonnées. Nous choisissons donc d'avoir recours à une PO-DVR particulière pour l'angle θ afin de limiter l'espace couvert par la base à 1D, seulement aux géométries permettant une déformation Jacobi inférieure à $\pi/2$ mais aussi avec une valeur fixe des longueurs de liens dans l'optimisation pour le potentiel, car V_N est une fonction des déplacements par rapport à l'équilibre dans ces coordonnées spécifiquement. Avec cette adaptation de la PO-DVR pour étudier une molécule non-rigide, notre base des n fonctions $\{(\chi^r)_{\alpha_\theta}^k(\theta)\}$, localisées autour de points PO-DVR appropriés selon $0 < (\lambda^r)_{\alpha_\theta}^k < \pi/2$ rad, a pu être générée dans cet espace réduit optimisé pour un Hamiltonien à 1D, avec une valeur de l'elongation R (coordonnée d'interaction atome-diatome) ajustée à chacun des n' points DVR en θ afin de conserver les distances interatomiques $R_{CN} = R_{CN}^e$ et $R_{CH} = R_{CH}^e$. Alors, une telle application de la PO-DVR nous a permis de bien décrire une rotation de l'atome d'hydrogène autour du diatome CN afin de ne couvrir que les géométries expérimentales de cette molécule, en adaptant l'optimisation par rapport au minimum de la PES avec des longueurs de lien fixes, et ainsi pouvoir converger efficacement les niveaux d'énergie ayant un sens physique à ce problème.

CHAPITRE 4

Algorithme de Lanczos

4.1 Tridiagonalisation de \mathbf{H}_V

Pour les problèmes à 1D, on effectue la diagonalisation de façon explicite car les matrices sont de petite taille. Mais pour trouver les solutions d'un système à f dimensions de taille N , l'approche standard n'est plus possible. Afin de résoudre une équation aux valeurs propres, on procède généralement en deux étapes. La première consiste en la transformation de \mathbf{H}_V sous une forme tridiagonale, c'est l'étape la plus coûteuse tant en nombre d'opérations arithmétiques qu'en quantité de mémoire requise pour stocker les éléments matriciels H_{AB} . La deuxième consiste en la transformation de la matrice tridiagonale sous sa forme diagonale, où l'on retrouve les valeurs propres E_v^{var} ($v = 0, \dots, N-1$) dont les plus basses sont égales aux énergies E_v de la molécule. Cette dernière étape est facile à réaliser, par exemple avec l'algorithme QL [73, 103], elle permet également de calculer l'élément c_{Av} de chaque vecteur propre normé \mathbf{C}_v , avec une boucle sur les états vibrationnels v . Mais il est impossible de stocker toutes les rangées A (indice des fonctions de base multi-dimensionnelles) de la matrice \mathbf{C} , et on ne peut donc pas obtenir les fonctions d'onde convergées $\Psi_v(\mathbf{q})$ sous forme vectorielle. Étant donné que les fonctions de base $X_A(\mathbf{q})$ couvrent un espace à f dimensions de trop grande taille, nous allons utiliser une méthode itérative pour la tridiagonalisation de \mathbf{H}_V , qui permet aussi de passer de l'espace de la PO-DVR à un espace réduit optimisé.

4.1.1 Vecteurs de récursion de Lanczos

L'étape de tridiagonalisation nous permet d'introduire une base intermédiaire entre la PO-DVR et la base des fonctions propres de \hat{H}_V , à partir de l'algorithme de récursion de Lanczos [16, 18, 19]. Le principal avantage de cette méthode est surtout qu'elle procède à la transformation de \mathbf{H}_V sous une forme tridiagonale itérativement, sans avoir besoin de stocker la matrice dans la PO-DVR. Il suffit de pouvoir faire l'opération de la matrice \mathbf{H}_V qui multiplie un vecteur de récursion \mathbf{v}_i , en ne devant connaître que le résultat du produit. Autrement dit, la matrice de l'Hamiltonien elle-même n'est pas construite, et seulement quelques vecteurs de longueur N sont conservés en mémoire lors de cette étape. On génère la matrice tridiagonale de Lanczos, \mathbf{T}_M , après M itérations, en calculant ses éléments diagonaux $(\alpha_0, \dots, \alpha_{M-1})$ et ses éléments sous-diagonaux $(\beta_1, \dots, \beta_{M-1})$ avec les vecteurs de récursion \mathbf{v}_i , où $i = 0, \dots, M - 1$. On obtient cette forme tridiagonale de \mathbf{H}_V à partir d'une relation de récursion à trois termes qui assure en principe l'orthogonalité des vecteurs de Lanczos entre eux par l'entremise d'un vecteur résiduel \mathbf{r}_i . Avant de débiter l'algorithme, on doit tout d'abord fixer $\mathbf{v}_{-1} = \mathbf{0}$ et $\beta_0 = 0$, et ensuite choisir le vecteur de départ \mathbf{v}_0 (normé) qui détermine le déroulement de toute la récursion. Voici maintenant les sous-étapes à suivre afin d'obtenir \mathbf{T}_M :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{p}_i &= \mathbf{H}_V \mathbf{v}_i - \beta_i \mathbf{v}_{i-1} \\
 \alpha_i &= (\mathbf{v}_i)^T \mathbf{p}_i \\
 \mathbf{r}_i &= \mathbf{p}_i - \alpha_i \mathbf{v}_i \\
 \beta_{i+1} &= \|\mathbf{r}_i\| \\
 \mathbf{v}_{i+1} &= \mathbf{r}_i / \beta_{i+1} ,
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

où, dans cette boucle pour $i = 0, \dots, M - 1$, le vecteur \mathbf{p}_i contient le résultat

$$\mathbf{T}_M = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccccccc} \alpha_0 & \beta_1 & & & & & \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & & & & \\ & \beta_2 & \cdot & \cdot & & & \\ & & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ & & & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & & & \alpha_{M-2} & \beta_{M-1} & \\ & & & & \beta_{M-1} & \alpha_{M-1} & \\ & & & & & & \beta_M \end{array} \right| \end{array}$$

FIGURE 5. Schéma de la matrice symétrique \mathbf{T}_M obtenue après M itérations, où les éléments α_i et β_{i+1} sont calculés à partir de chaque produit $\mathbf{H}_V \mathbf{v}_i$ pour les vecteurs de récursion de Lanczos $\mathbf{v}_0, \dots, \mathbf{v}_{M-1}$.

du produit matrice-vecteur. La dernière sous-étape assure que chaque nouveau vecteur de Lanczos soit normé. Cet algorithme peut d'ailleurs être programmé efficacement pour ne nécessiter que l'utilisation de deux vecteurs simultanément. Après avoir complété M itérations, nous conservons en mémoire la valeur de β_M , mais les vecteurs \mathbf{v}_{M-1} et \mathbf{v}_M sont copiés sur la disque (dans un fichier de format binaire) pour permettre d'augmenter le nombre d'itérations si nécessaire. La Figure 5 illustre la structure simple de la matrice \mathbf{T}_M générée itérativement.

En général, on a besoin de $M \ll N$ (avec un facteur allant jusqu'à 500 pour les molécules étudiées) converger itérativement les états propres de \hat{H}_V qui sont aussi convergés variationnellement dans la base PO-DVR. La tridiagonalisation de \mathbf{H}_V peut aussi se voir comme une transformation rectangulaire comme suit:

$$(\mathbf{V})^T \mathbf{H}_V \mathbf{V} = \mathbf{T}_M, \quad (4.2)$$

où la matrice \mathbf{V} contient les M vecteurs \mathbf{v}_i de longueur N . Dans la nouvelle base à f dimensions, nous avons maintenant un ensemble réduit de M fonctions $\Phi_I(\mathbf{q}) =$

$\sum_{A=0}^{N-1} v_{AI} X_A(\mathbf{q})$ pour la représentation de \mathbf{T}_M , où les coefficients $v_{AI} = \langle X_A | \Phi_I \rangle$ sont les éléments du vecteur de Lanczos \mathbf{v}_i . Cette base de récursion est optimisée car elle permet de concentrer l'effort computationnel afin de converger surtout les valeurs propres qui ont une signification physique (correspondant aux vraies énergies de la molécule). La réduction à un espace de M fonctions de base $\Phi_I(\mathbf{q})$ est le résultat d'extraire toute l'information pertinente parmi les N fonctions dans la PO-DVR afin de représenter les fonctions d'onde $\Psi_v(\mathbf{q})$ de façon plus compacte selon:

$$\Psi_v(\mathbf{q}) = \sum_{A=0}^{N-1} s_{Av} X_A(\mathbf{q}) = \sum_{I=0}^{M-1} c_{Iv} \Phi_I(\mathbf{q}), \quad (4.3)$$

où les coefficients s_{Av} sont les éléments du vecteur propre $\mathbf{S}_v = \mathbf{V} \mathbf{C}_v$ de longueur N pour l'état vibrationnel v dans la PO-DVR, tandis que les coefficients c_{Iv} sont les éléments du vecteur propre \mathbf{C}_v de longueur M représentant la même fonction d'onde dans la base des fonctions de récursion.

4.1.2 Produit matrice-vecteur

Parmi les cinq sous-étapes de l'équation (4.1), on doit s'attarder surtout à la première, où il faut calculer un vecteur \mathbf{p}_i par le produit de la matrice \mathbf{H}_v et d'un vecteur de Lanczos \mathbf{v}_i . L'avantage d'utiliser une méthode de tridiagonalisation itérative dépend de l'efficacité d'effectuer ce produit matrice-vecteur. Nous savons par l'algèbre vectoriel qu'il est toujours possible de décomposer cette opération en une somme de produits selon:

$$\mathbf{H}_v \mathbf{v}_i = \sum_{t=1}^{i_{\max}} \mathbf{H}_t \mathbf{v}_i, \quad (4.4)$$

où \mathbf{H}_t est la représentation matricielle de chaque terme \hat{H}_t à f dimensions qui compose \hat{H}_v . Nous procédons alors par un produit à la fois, en exploitant la

structure spéciale que possède les termes \mathbf{H}_t dans la PO-DVR. Nous avons une base dans laquelle chaque fonction $X_A(\mathbf{q})$ est un produit séparé des $\chi_\alpha^r(q)$ pour chaque degré de liberté. Cette base assure aussi une représentation matricielle factorisable des termes \hat{H}_t en un produit séparé d'opérateurs à 1D pour chaque degré de liberté. La combinaison de ces deux conditions nous permet d'écrire chaque élément d'une matrice à f dimensions comme le produit de f éléments de matrices à 1D selon:

$$\langle X_A | \hat{H}_t | X_B \rangle = \langle \chi_{\alpha_1}^r | \hat{h}_t^1 | \chi_{\beta_1}^s \rangle \times \cdots \times \langle \chi_{\alpha_f}^r | \hat{h}_t^f | \chi_{\beta_f}^s \rangle. \quad (4.5)$$

Nous ne construisons les matrices à 1D \mathbf{h}_t que pour les opérateurs $\hat{h}_t(q)$ qui contiennent une dérivée par rapport à la coordonnée q d'un des f degrés de liberté. Les seuls termes \hat{H}_t possédant au moins un de ces d'opérateurs non-multiplicatifs sont dans \hat{T}_V , car V_N est une fonction à f dimensions dont la représentation matricielle est diagonale dans la PO-DVR. On retrouve un maximum possible de deux matrices à 1D non-diagonales par terme t dans la PO-DVR, soit par exemple \mathbf{h}_t^k et \mathbf{h}_t^l , seulement pour les termes croisés de \hat{T}_V , entre les coordonnées respectives q_k et q_l . Les termes non-croisés possèdent un opérateur de seconde dérivée par rapport à une seule coordonnée vibrationnelle. Si un opérateur non-multiplicatif $\hat{h}_t(q)$ est associé à un mode de déformation, alors q est un angle et \hat{H}_t possède une fonction des $f-1$ autres coordonnées (ou $f-2$ si le terme t est croisé), $I_t^{-1}(\mathbf{q})$, qu'on évalue localement aux points multi-dimensionnels $\{\Lambda_A\}$, tout comme V_N et les composantes μ^x , μ^y et μ^z dans la PO-DVR. Pour les termes possédant des matrices à 1D \mathbf{h}_t associées uniquement à des modes d'élongation, ces dernières ne sont multipliées que par une constante Cte_t proportionnelle à $-\hbar^2/(2\mu)$. Maintenant, le produit matrice-vecteur d'un terme de \hat{T}_V est effectué de façon séquentielle pour chaque degré de liberté, grâce à la propriété des matrices à 1D de l'équation (4.5) et des matrices à f dimensions qui sont diagonales pour une fonction I_t^{-1} dans la PO-DVR (où $\langle X_A | I_t^{-1} | X_B \rangle = I_t^{-1}(\Lambda_A) \delta_{AB}$, pour $A=0$,

..., $N-1$). Ainsi, en considérant un terme général \hat{H}_t dont l'élément matriciel peut se factoriser comme $(H_t)_{AB} = \text{Cte}_t (I_t^{-1})_A (h_t^k)_{\alpha_k \beta_k} (h_t^l)_{\alpha_l \beta_l}$, le produit respectif $\mathbf{H}_t \mathbf{v}_i$ de l'équation (4.4) est évalué en trois étapes. La première est l'opération de la fonction multi-dimensionnelle I_t^{-1} sur le vecteur de Lanczos selon:

$$(I_t^{-1})_A (v_i)_A = (w_i^t)_A, \text{ pour } A = 0, \dots, N-1, \quad (4.6)$$

où le vecteur résultant à f dimensions, \mathbf{w}_i^t , est ensuite transformé par l'opérateur à 1D h_t^k avec une somme sur son indice β_k selon:

$$\sum_{\beta_k=0}^{n_k-1} (h_t^k)_{\alpha_k \beta_k} (w_i^t)_{\beta_1, \dots, \beta_f} = (w_i^t)_{\beta_1, \dots, \alpha_k, \dots, \beta_f} \quad (4.7)$$

et le vecteur résultant \mathbf{w}_i^t dont les indices β_k ont été remplacés par α_k , est finalement transformé par l'opérateur h_t^l avec une somme sur son indice β_l selon:

$$\sum_{\beta_l=0}^{n_l-1} (h_t^l)_{\alpha_l \beta_l} (w_i^t)_{\beta_1, \dots, \alpha_k, \dots, \beta_f} = (w_i^t)_{\beta_1, \dots, \alpha_k, \dots, \alpha_l, \dots, \beta_f} \quad (4.8)$$

avec un vecteur résultant \mathbf{w}_i^t de longueur N dont tous les indices β_k et β_l ont été remplacés par tous les indices α_k et α_l respectivement, avec une opération pour la coordonnée q_k d'abord et pour la coordonnée q_l après.

Dans ce procédé de transformations séquentielles, nous n'avons qu'à stocker des petites matrices à 1D de taille $n \times n$ pour les opérateurs de dérivé par rapport aux coordonnées vibrationnelles dans \hat{T}_V [23, 39, 49]. Autrement dit, pour effectuer le produit matrice-vecteur nous prenons l'information nécessaire, par petits morceaux, sans calculer explicitement les éléments des matrices à f dimensions \mathbf{H}_t . D'après les équations (4.7) et (4.8), le nombre d'opérations arithmétiques à réaliser pour un terme croisé entre les coordonnées q_k et q_l (contenant deux matrices à 1D non-diagonales) augmente comme $(n_k + n_l) \times N$.

Si on a un terme contenant une matrice à 1D (de taille n) pour un opérateur de seconde dérivée par rapport à une seule coordonnée. le coût est alors proportionnel à $n \times N$. Chaque transformation séquentielle avec une matrice à 1D h_t se fait par un ensemble de $f+1$ boucles de longueur n (en supposant qu'on ait n fonctions de base PO-DVR à 1D pour représenter chaque degré de liberté) imbriquées l'une dans l'autre [23, 46–48], il est donc facile de soumettre un calcul en parallèle avec ce procédé. La parallélisation est accomplie en divisant le travail de la boucle externe d'un produit $h_t w_1^\dagger$ (pour le premier degré de liberté), avec une exécution simultanée sur le nombre de processeurs désiré. Notre programme est parallélisé de cette façon dans les f sous-routines (une pour chaque degré de liberté) employées avec un opérateur de dérivée à 1D $\hat{h}_t(q)$ quelconque.

Afin d'accélérer le calcul davantage, nous choisissons de construire un vecteur de longueur N pour chaque fonction I_t^{-1} dans la PO-DVR, au lieu de devoir réévaluer ses éléments à chaque itération de Lanczos. Le produit d'une matrice $\text{diag}[(I_t^{-1})_A]$ (avec N éléments non-nuls) par un vecteur v_i nécessite donc à l'équation (4.6) seulement N opérations, correspondant à un produit de Schur ([30], Chap. III, Sec. E). Cette option est un compromis entre la mémoire vive requise pour stocker des vecteurs à f dimensions et le temps de calcul d'ordinateur pour refaire les mêmes intégrales M fois. Afin de pouvoir opérer avec un terme \hat{H}_t , possédant une fonction I_t^{-1} ou étant croisé entre deux coordonnées vibrationnelles, nous devons utiliser au maximum un seul vecteur de travail temporaire additionnel w_1^\dagger de longueur N , qui est stocké entre les équations (4.6) à (4.8). Lorsque l'action de chaque terme de T_V a été accumulée dans un résultat intermédiaire, nous effectuons l'opération avec V_N afin d'obtenir le résultat global du produit matrice-vecteur de l'équation (4.4) selon les étapes:

$$(V_N)_A (v_i)_A = (\text{tmp}_i)_A, \text{ pour } A = 0, \dots, N-1; \quad (4.9)$$

$$\mathbf{H}_V \mathbf{v}_i = \sum_{t=0}^{N_{\hat{T}_V}} \text{Cte}_t \mathbf{w}_i^t + \text{tmp}_i, \quad (4.10)$$

où $N_{\hat{T}_V}$ est le nombre total de termes dans \hat{T}_V . Tout comme pour les fonctions des coordonnées multipliant un opérateur de dérivée, à l'équation (4.6), un vecteur de longueur N dans la PO-DVR est stocké pour la fonction compliquée de V_N , ce qui nécessite aussi seulement N opérations arithmétiques afin d'opérer sur \mathbf{v}_i . On voit ainsi que le temps de calcul est principalement dominé par les matrices à 1D de l'opérateur d'énergie cinétique. Il est donc très important d'exprimer chaque terme \hat{H}_t de façon compacte dans la PO-DVR afin de réduire $N_{\hat{T}_V}$ le plus possible. Le coût total pour toute la récursion augmente comme environ $M \times [(N_{\hat{T}_V} + N_{\text{crs}}) \times n + N_{\text{fct}} + 1] \times N$, où N_{crs} est le nombre de termes croisés dans \hat{T}_V et N_{fct} est le nombre de fonctions I_t^{-1} , apparaissant dans un terme \hat{H}_t qui possède au moins un opérateur de dérivée par rapport à un angle.

On trouve que le temps de calcul d'ordinateur total estimé par cette formule est en fait de beaucoup inférieur à N^2 . Par exemple pour la molécule de H_2O avec l'opérateur d'énergie cinétique écrit en coordonnées Radau à l'équation (2.12), nous avons $N_{\hat{T}_V} = 3$, $N_{\text{crs}} = 0$ et $N_{\text{fct}} = 1$. Le coût du produit matrice-vecteur pour une itération de Lanczos est donc réduit à $(3n + 2) \times N$ avec la PO-DVR, en supposant qu'une matrice à 1D pour l'opérateur de seconde dérivée par rapport à chaque coordonnée (entre parenthèses) est de taille n . Cependant, pour une molécule semi-rigide à plusieurs atomes, l'utilisation de la diagonalisation explicite avec schémas de contraction multiple (où, dans ce cas, la taille de N est considérablement réduite par un produit non-direct, par exemple avec deux dimensions contractées selon $\{\psi_{i_m}^{\alpha_k \alpha_l}(q_m) \chi_{\alpha_l}^r(q_l) \chi_{\alpha_k}^r(q_k)\}$) qui est de l'ordre de N^3 est plus rapide que l'algorithme de Lanczos pour tridiagonaliser \mathbf{H}_V avec la PO-DVR. Notre méthode est néanmoins très avantageux car nous n'avons besoin de stocker au maximum qu'un nombre de $4 + N_{\text{fct}}$ vecteurs de longueur N simultanément (où les quatre premiers vecteurs sont: $\text{diag}[(V_N)_A]$, \mathbf{v}_{i-1} , \mathbf{v}_i et

w_i^t) pour effectuer les produits matrice-vecteur, comparativement à un nombre de N^2 éléments matriciels avec l'approche standard.

4.1.3 Instabilités numériques

Pour tridiagonaliser H_V itérativement, nous avons recours à un calcul numérique sur un ordinateur qui possède évidemment une précision finie. Ceci entraîne une erreur d'arrondissement sur le 16^e chiffre significatif de chaque nombre utilisé dans l'algorithme de l'équation (4.1). En générant la matrice T_M , lorsque le nombre d'itérations devient élevé, l'accumulation de ces petites erreurs dans les opérations arithmétiques va par la suite occasionner une perte d'orthogonalité globale de l'ensemble des vecteurs de récursion $\{v_i\}$. Nous observons alors une anomalie dans les valeurs propres de T_M , résultant de la perte d'orthogonalité de la base des $\Phi_I(q)$. On remarque l'apparition des copies numériques de certaines valeurs propres "multiples", ainsi que de certaines valeurs propres "fantômes" (qui ne sont pas des valeurs propres de H_V). Les valeurs propres multiples E_v de T_M , correspondant aux valeurs propres E_v^{var} étant situées aux extrêmes du spectre de \hat{H}_V dans la base des $\{X_A(q)\}$, commencent à se répliquer et donc à avoir une multiplicité, m_v , supérieure à un. (Dans ce travail, nous désignons par multiplicité les copies provenant des instabilités numériques de l'algorithme de Lanczos, et non la dégénérescence des états vibrationnels due à une symétrie naturelle de la molécule.) Si nous voulons utiliser cette méthode itérative dans le procédé de tridiagonalisation, il est nécessaire de reconnaître les valeurs propres fantômes de T_M .

Cet inconvénient relié à l'algorithme de Lanczos a été analysé de façon intensive par Paige [17], qui a expliqué tout le mécanisme des instabilités numériques résultant de la propagation d'erreurs lors d'une récursion. À la suite de ses travaux, Cullum et Willoughby (CW), ont mis au point un test d'identification efficace et rigoureux pour déterminer si une valeur propre de T_M est "bonne" ou

fantôme [18,19]. En se servant de la relation proche entre l'algorithme de Lanczos et la méthode du gradient conjugué (où on doit s'assurer d'avoir au moins une orthogonalité locale entre les vecteurs de récursion), il a été démontré que l'analyse des valeurs propres fantômes se fait à partir de la matrice tridiagonale réduite, \mathbf{T}_M^r de taille $M-1$, formée des éléments $(\alpha_1, \dots, \alpha_{M-1})$ et $(\beta_2, \dots, \beta_{M-1})$. Ensuite nous devons comparer la liste $\{E_v\}$ des valeurs propres de \mathbf{T}_M avec la liste $\{E_v^r\}$ des valeurs propres de \mathbf{T}_M^r . CW ont expliqué que "toute valeur propre multiple de \mathbf{T}_M doit être une bonne approximation à une valeur propre de" \mathbf{H}_V [18], les copies d'une telle valeur propre confirment en fait que cette dernière est convergée itérativement. La perte d'orthogonalité ne survient que lorsqu'une certaine convergence itérative est atteinte dans la récursion. Pour déterminer si les autres valeurs propres de \mathbf{T}_M sont bonnes ou fantômes, on doit appliquer le test d'identification suivant à chaque valeur propre "simple" (avec $m_v = 1$): si une valeur propre simple E_v est aussi présente parmi la liste des valeurs propres de \mathbf{T}_M^r , alors E_v est classée comme valeur propre fantôme: toute autre valeur propre simple de \mathbf{T}_M est classée comme bonne valeur propre, et sa précision va être améliorée avec une augmentation du nombre d'itérations M . Ainsi, les valeurs propres de \mathbf{H}_V se trouvent parmi celles de \mathbf{T}_M , et il suffit donc de rejeter les valeurs propres fantômes de la liste des $\{E_v\}$ pour garder seulement les bonnes valeurs propres.

Cependant, CW ont précisé que si quelques vecteurs propres \mathbf{S}_v "sont très pauvrement représentés dans le vecteur de départ \mathbf{v}_0 ", les valeurs propres associées E_v "apparaîtront comme valeurs propres de \mathbf{T}_M et \mathbf{T}_M^r pour toute valeur de M , et seront alors mal classées jusqu'à ce qu'elles commencent à se répliquer" ([19], Vol. I, Chap. 4). Nous savons que la contribution de la première fonction de récursion $\Phi_0(\mathbf{q})$ (sous la forme de \mathbf{v}_0) à la représentation de la fonction d'onde $\Psi_v(\mathbf{q})$ (dont le vecteur propre est \mathbf{C}_v) est obtenue par le recouvrement suivant:

$$\langle \Phi_0 | \Psi_\nu \rangle = \mathbf{v}_0^T \mathbf{S}_\nu = \mathbf{v}_0^T \mathbf{V} \mathbf{C}_\nu = \mathbf{e}_1^T \mathbf{C}_\nu = c_{0\nu}, \quad (4.11)$$

où le vecteur unitaire $\mathbf{e}_1^T = (1, 0, \dots, 0)$ de longueur M provient de l'orthogonalité de l'ensemble des fonctions de récursion dans la représentation matricielle \mathbf{V} . Donc, si le recouvrement $c_{0\nu}$ est trop faible, alors le test de la matrice \mathbf{T}^r_M n'est pas valide et une bonne valeur propre E_ν (de multiplicité $m_\nu = 1$) sera ainsi classée comme valeur propre fantôme. Pour obtenir une convergence itérative de tous les états vibrationnels désirés, nous pourrions utiliser un vecteur de départ normé dont toutes les composantes v_{A0} (pour $A = 0, \dots, N-1$) ont un poids égal de $[1/N]^{1/2}$. Ceci assure un recouvrement des fonctions d'onde $\Psi_\nu(\mathbf{q})$ avec le plus possible de fonctions de base PO-DVR $X_A(\mathbf{q})$, représentées dans le vecteur de départ \mathbf{v}_0 .

Lorsque le test de la matrice \mathbf{T}^r_M est valide pour une bonne valeur propre E_ν de \mathbf{T}_M (son recouvrement associé $\mathbf{v}_0^T \mathbf{S}_\nu$ est assez grand), la multiplicité de la même valeur propre de la liste des $\{E_\nu^r\}$ est égale à $m_\nu - 1$. Alors chaque copie additionnelle d'une bonne valeur propre se trouve à être en fait une valeur propre fantôme car elle est retrouvée dans les deux listes, et la première copie de cette valeur propre est la plus précise (donc celle que nous devons garder) [18]. Afin d'assigner une multiplicité à toutes les valeurs propres E_ν et E_ν^r , ce qui correspond à enlever chaque copie numérique au fur et à mesure qu'on incrémente m_ν ou m_ν^r , nous devons utiliser une certaine tolérance, ε_0 . Autrement dit, si pour une valeur propre E_ν de \mathbf{T}_M on retrouve la relation $|E_\nu - E_{\nu\pm 1}| < \varepsilon_0$, alors on élimine $E_{\nu\pm 1}$ de la liste et remplace m_ν par $m_\nu + 1$. Ainsi, nous obtenons un nombre de M_{dis} valeurs propres distinctes E_ν avec leurs multiplicités obéissant à $\sum_{\nu=0}^{M_{\text{dis}}-1} m_\nu = M$, et nous déterminons aussi un nombre de M_{dis}^r valeurs propres distinctes E_ν^r de la même façon. (En sachant que chaque valeur propre E_ν de \mathbf{T}_M avec $m_\nu > 1$ est aussi retrouvée parmi celles de \mathbf{T}^r_M avec une multiplicité égale à $m_\nu - 1 > 0$, on observe que le nombre de valeurs propres multiples est égal à

$M_{\text{dis}}^r - [M_{\text{dis}} - 1]$). La tolérance doit être reliée à la précision finie de l'ordinateur, et CW suggère la valeur suivante:

$$\varepsilon_0 = 2 \times (M + 1000) \times \varepsilon \times \max[|\mathbf{T}_M|, 1], \quad (4.12)$$

où $|\mathbf{T}_M|$ est le maximum parmi la liste $\{E_v\}$ et $\varepsilon =$ "machine epsilon" est le plus petit nombre réel positif à donner $1 + \varepsilon > 1$. Par la suite, nous prenons ce même ε_0 pour appliquer le test d'identification avec la liste des $\{E_v^r\}$ et on obtient le nombre de bonnes valeurs propres $M_{\text{bon}} = M_{\text{dis}} - M_{\text{fan}}$, où M_{fan} est le nombre de valeurs propres fantômes détectées dans la liste des $\{E_v\}$. CW ont introduit une méthode de calcul des valeurs propres de \mathbf{T}_M basée sur un algorithme de bisection ([19], Vol. II), qui trouve toutes les valeurs propres dans un intervalle désiré du spectre des $\{E_v\}$, assigne leurs multiplicités, et détecte aussi les valeurs propres fantômes simultanément. Ils ont également dérivé un test de convergence qu'on peut appliquer seulement aux bonnes valeurs propres simples "isolées" (pas trop près d'une valeur propre fantôme), afin d'estimer leur erreur, ΔE_v^e , avec la méthode des itérations inverses. La valeur de ΔE_v^e est un bon indice sur la convergence itérative de E_v , car elle est au moins 100 fois plus grande que la vraie erreur encourue par l'algorithme de Lanczos (différence avec la valeur propre correspondante E_v^{var} de \mathbf{H}_V).

Si nous sommes intéressés à étudier une molécule qui possède des niveaux d'énergies qui sont dégénérés, par exemple pour deux états de symétrie E , il est alors nécessaire de distinguer les vraies énergies $E_v = E_{v+1}$ convergées doublement, sans confondre l'une comme étant simplement la copie numérique de l'autre. L'algorithme de Lanczos peut tout de même être utilisé dans ces conditions en ayant recours à trois approches déjà proposées. La première suggère une réorthogonalisation de tous les vecteurs de récursion de Lanczos après chaque itération afin d'éliminer la convergence des copies additionnelles de bonnes valeurs propres (et ainsi la multiplicité de ces dernières serait égale à 1, sauf pour

celles des états doublement dégénérés de symétrie E qui serait égale à 2) ainsi que l'apparition de valeurs propres fantômes. Si nous désirons en plus obtenir itérativement (selon une méthode de la Section 2.2) les deux vecteurs propres différents associés à une valeur propre doublement convergée, cette option déjà coûteuse en opérations arithmétiques devient aussi compliquée. La deuxième approche consiste à exploiter la symétrie naturelle de la molécule dans la base des $\{X_A(\mathbf{q})\}$, afin de converger chacune des énergies d'un niveau dégénéré dans un bloc de représentation séparé pour \hat{H}_V . Ceci a été réalisé avec une base de produits non-directs combinée à l'algorithme de Lanczos en employant les techniques pseudo-spectrales [24, 35]. Finalement, la troisième approche possible est celle mise au point par CW, où nous devons effectuer des récursions de Lanczos en blocs [19].

4.2 Méthode de génération de résidu par récursion

Nous pouvons maintenant calculer les énergies E_v d'une molécule à f degrés de liberté vibrationnels, correspondant aux valeurs propres convergées variationnellement de \mathbf{H}_V , qui sont obtenues en convergeant itérativement les valeurs propres de sa forme tridiagonale \mathbf{T}_M . Mais nous désirons aussi avoir accès à une partie de l'information contenue dans les fonctions d'onde associées $\Psi_v(\mathbf{q})$, notamment l'intensité de bande vibrationnelle (voir Chapitre 5, Sections 1.2 et 1.3). Le calcul de cet observable est nécessaire afin de reproduire ou prédire un spectre d'absorption expérimental. Nous savons qu'il n'est cependant pas possible de stocker les fonctions d'onde sous leur forme vectorielle dans la matrice \mathbf{C} . Nous allons donc utiliser la tridiagonalisation par l'algorithme de Lanczos pour donner une signification physique à la récursion, en insérant la propriété désirée dans la base réduite optimisée des $\Phi_I(\mathbf{q})$. Ceci va nous permettre d'obtenir l'information recherchée des fonctions d'onde sans avoir à calculer explicitement les vecteurs propres.

4.2.1 Moment de transition

L'intensité d'absorption est en fait une mesure de la probabilité que la molécule soit premièrement dans un état vibrationnel initial v'' , et qu'elle soit ensuite excitée dans un état vibrationnel final v' de plus haute énergie. On dénote cette transition par le symbole $v' \leftarrow v''$, et la probabilité de l'observer est gouvernée par l'opérateur du moment dipolaire $\vec{\mu}$, qui permet les transitions vibrationnelles dans le domaine infra-rouge du spectre électromagnétique. La molécule absorbe alors l'énergie de radiation d'un photon (voir Chapitre 2, Section 1.3), qui est quantifiée de $E_{v'} - E_{v''}$, avec l'amplitude suivante:

$$\begin{aligned} \|\vec{M}_{v''v'}\|^2 &= \|\langle \Psi_{v'} | \vec{\mu} | \Psi_{v''} \rangle\|^2 \\ &= \sum_{l=x,y,z} |\langle \Psi_{v'} | \mu^l | \Psi_{v''} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (4.13)$$

où $\vec{M}_{v''v'}$ est l'intégrale du moment de transition entre les états vibrationnels v'' et v' . Pour obtenir un spectre théorique, nous devons calculer cette propriété en plus de l'énergie de transition vibrationnelle. Ceci est possible avec un choix judicieux du vecteur de départ \mathbf{v}_0 dans l'algorithme de Lanczos, en utilisant la récursion pour évaluer les intégrales $\vec{M}_{v''v'}$ directement, sans avoir à calculer tous les coefficients $c_{Iv'}$ de la fonction d'onde de l'état final $\Psi_{v'}(\mathbf{q})$. Cette idée a été proposée par R. E. Wyatt qui a introduit la Méthode de Génération de Résidu par Récursion (RRGM) [28–30], où un résidu $R_{\mathbf{v}_0}(v')$ désigne la probabilité de transition à l'état final v' . Nous voulons donc inclure, dans la base de récursion des $\{\Phi_I(\mathbf{q})\}$, les composantes permettant de calculer l'amplitude $\|\vec{M}_{v''v'}\|^2$ que nous recherchons. Étant donné que toutes les caractéristiques de l'espace réduit optimisé de taille M sont définies par la première fonction $\Phi_0(\mathbf{q})$ normée, il nous suffit simplement de fixer:

$$\Phi_0(\mathbf{q}) = N_l \mu^l \Psi_{v''}(\mathbf{q}) , \quad (4.14)$$

où $N_l = [1/\langle \Psi_{v''} | (\mu^l)^2 | \Psi_{v''} \rangle]^{1/2}$ est une constante et $l = x, y$ ou z . Nous savons que les fonctions μ^l sont des opérateurs multiplicatifs à f dimensions, donc leur représentation matricielle dans la PO-DVR est $\text{diag}[(\mu^l)_A]$. Et le vecteur de départ de Lanczos est construit avec un produit de Schur selon:

$$(v_0)_A = N_l (\mu^l)_A (s_{v''})_A , \quad \text{pour } A = 0, \dots, N-1 , \quad (4.15)$$

où les coefficients $(s_{v''})_A$ de la fonction d'onde de l'état initial, $\Psi_{v''}(\mathbf{q})$, doivent être déterminés par une méthode nous permettant de calculer seulement le vecteur propre $\mathbf{S}_{v''}$ de la matrice \mathbf{H}_V dans la PO-DVR (voir Section 2.2). Maintenant, en se servant de la relation d'orthogonalité à l'équation (4.11) et de notre choix du vecteur de départ de Lanczos à l'équation (4.14), nous pouvons définir le résidu associé à l'état v' par l'intégrale de recouvrement suivante:

$$\begin{aligned} R_{v_0}(v') &= |\langle \Psi_{v'} | \Phi_0 \rangle|^2 = (c_{0v'})^2 \\ &= |\langle \Psi_{v'} | N_l \mu^l \Psi_{v''} \rangle|^2 \\ &= N_l^2 |\langle \Psi_{v'} | \mu^l | \Psi_{v''} \rangle|^2 = N_l^2 (M_{v''v'}^l)^2 , \end{aligned} \quad (4.16)$$

où μ^l est une des composantes de $\vec{\mu}$ qui contribue à la transition $v' \leftarrow v''$. Alors, le résidu $R_{v_0}(v')$, qui est simplement le carré du premier élément du vecteur propre respectif $\mathbf{C}_{v'}$, nous donne directement l'amplitude de transition $\|\vec{M}_{v''v'}\|^2 = \sum_{l=x,y,z} (M_{v''v'}^l)^2$, dont nous avons besoin pour calculer l'intensité d'absorption. Lorsque plus qu'une composante μ^l est impliquée, nous devons effectuer une récursion séparée pour chacune et additionner les résidus comme à l'équation 5.18. Ainsi, en ne calculant que la première rangée de la matrice \mathbf{C} ,

on génère directement le spectre pour des transitions de l'état initial v'' vers tous les autres états v' de la molécule. Ceci vient du fait que la première fonction de récursion $\Phi_0(\mathbf{q})$ contient à elle seule toute l'information nécessaire pour calculer cet observable physique. La puissance de la RRGM vient dans le choix de \mathbf{v}_0 , qui nous évite de devoir calculer les vecteurs propres dans la PO-DVR, tout en permettant d'avoir accès à la propriété étudiée avec les fonctions d'onde.

4.2.2 Fonction d'onde de l'état initial

Avant de pouvoir calculer toutes les valeurs propres $E_{v'}$ et leurs résidus associés $R_{\mathbf{v}_0}(v')$ simultanément avec la RRGM, nous devons tout d'abord représenter la fonction d'onde de l'état initial $\Psi_{v''}(\mathbf{q})$ dans la PO-DVR, afin de construire le vecteur de départ \mathbf{v}_0 pour l'algorithme de Lanczos. Ceci revient à résoudre l'équation aux valeurs propres suivante sous forme matricielle:

$$\mathbf{H}_V \mathbf{S}_{v''} = E_{v''} \mathbf{S}_{v''} , \quad (4.17)$$

où $\mathbf{S}_{v''}$ est le vecteur propre associé à la valeur propre $E_{v''}$ de l'état initial. Sous forme vectorielle dans la base PO-DVR des $\{X_A(\mathbf{q})\}$, la fonction d'onde de l'état initial est exprimée par $\Psi_{v''}(\mathbf{q}) = \sum_{A=0}^{N-1} (s_{v''})_A X_A(\mathbf{q})$, où les coefficients $(s_{v''})_A$ sont les éléments de $\mathbf{S}_{v''}$. Pour un état vibrationnel v'' quelconque, il nous faut premièrement obtenir la valeur de $E_{v''}$, puis ensuite trouver la solution des $(s_{v''})_A$ à partir de l'équation (4.17). Il existe deux options qui nécessitent chacune d'avoir recours à une méthode itérative, car la matrice \mathbf{H}_V ne peut être stockée explicitement et nous désirons obtenir un seul vecteur propre en particulier. La première option est d'utiliser aussi l'algorithme de Lanczos pour dériver $\mathbf{S}_{v''}$ indirectement, tandis que la seconde est d'utiliser la Méthode du Gradient Conjugué avec Préconditionnement (PCGM) [73] sans passer par une base intermédiaire. Dans les deux cas, nous pouvons calculer facilement l'énergie

$E_{v''}$ en utilisant aussi l'algorithme de Lanczos avec un vecteur de départ \mathbf{v}_0 approprié pour converger la fonction d'onde associée.

Pour obtenir un état vibrationnel quelconque, nous pouvons débiter la récursion avec une fonction de base $\Phi_0(\mathbf{q})$ composée des coefficients:

$$(v_0)_A = [1/N]^{1/2}, \text{ pour } A = 0, \dots, N - 1, \quad (4.18)$$

permettant de converger l'énergie de cet l'état en un nombre de M' itérations. Mais si nous désirons trouver la solution d'un état vibrationnel v'' en particulier, dont il est possible de deviner un point de départ ressemblant à $\Psi_{v''}(\mathbf{q})$, la convergence itérative devient beaucoup plus efficace. Au cours du présent travail, nous allons calculer le spectre moléculaire à partir d'un seul état initial, soit pour l'état fondamental vibrationnel où $v'' = 0$. Dans notre cas, nous pouvons donc avoir une bonne estimation du point de départ en vue de converger vers l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental. Nous décidons de prendre une fonction harmonique à f dimensions avec zéro quantum dans chaque mode de vibration, ce qui est déjà une bonne approximation à $\Psi_0(\mathbf{q})$. Alors, pour calculer E_0 avec l'algorithme de Lanczos, nous construisons \mathbf{v}_0 dans la PO-DVR (normé par la constante $N_0 = [1/\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle]^{1/2}$) avec chaque élément $(v_0)_A = N_0 \Phi_0(\Lambda_A)$ étant évalué selon:

$$\Phi_0(\Lambda_A) = g_0^1(\lambda_{\alpha_1}^r) \times \dots \times g_0^f(\lambda_{\alpha_f}^r), \quad (4.19)$$

où les f fonctions Gaussiennes $g_0(x) = \exp[-x^2/2]$ sont la solution à 1D de l'état fondamental pour chaque degré de liberté approximé par un oscillateur harmonique séparé. Nous prenons la variable des polynômes d'Hermite obtenue par $x = [\omega I_e / \hbar]^{1/2}(q - q_e)$, où ω est la fréquence harmonique obtenue des énergies à 1D (voir Chapitre 2, Section 2.1) et I_e est la constante (pour la géométrie

d'équilibre des $f-1$ autres coordonnées) à l'équation (3.14) pour chaque mode de vibration. La coordonnée q prend alors la valeur des points PO-DVR $\{\lambda_\alpha^r\}$ à 1D afin d'évaluer la fonction $g_0(\lambda_\alpha^r)$ pour chaque degré de liberté.

Avec la première option, il nous faut obtenir le vecteur propre \mathbf{C}_0 dans la base de récursion des $\{\Phi_I(\mathbf{q})\}$. Ceci demande simplement de résoudre l'équation $\mathbf{T}_{M'} \mathbf{C}_0 = E_0 \mathbf{C}_0$ sans trop d'effort car $\mathbf{T}_{M'}$ est une matrice tridiagonale. Nous avons alors recours à la méthode des itérations inverses, peu coûteuse pour converger vers la solution des coefficients c_{I0} , représentant $\Psi_0(\mathbf{q})$ dans l'espace réduit optimisé de taille M' ([19], Vol. II). L'erreur itérative sur le vecteur propre normé est évaluée à partir de la valeur de son dernier élément par $\Delta \mathbf{C}_0 = |c_{(M-1)0}|$. Nous devons ensuite convertir ce vecteur dans la base des $\{X_A(\mathbf{q})\}$ de taille N à partir des vecteurs de Lanczos $v_0, \dots, v_{M'-1}$ que nous ne pouvons évidemment pas stocker en mémoire. Pour construire \mathbf{S}_0 dans la PO-DVR, il faut donc exécuter une 2^{ème} fois la même récursion de Lanczos, mais au lieu de conserver les α_i et les β_{i+1} , nous accumulons itérativement la contribution d'un nouveau vecteur v_i à chaque élément $(s_0)_A$, à partir de la rangée respective de la matrice de transformation rectangulaire \mathbf{V} selon [19, 24]:

$$(s_0)_A = \sum_{I=0}^{M'-1} v_{AI} c_{I0}, \quad \text{pour } A = 0, \dots, N-1. \quad (4.20)$$

Finalement, à partir de l'équation aux valeurs propres, nous pouvons calculer le vecteur d'erreur suivant: $\Delta(ES) = \mathbf{H}_V \mathbf{S}_0 - E_0 \mathbf{S}_0$ (similaire au produit matrice-vecteur pour une itération de Lanczos), et vérifier ensuite l'erreur sur le vecteur propre \mathbf{S}_0 , que nous avons obtenu de \mathbf{C}_0 , simplement par $\Delta \mathbf{S}_0 = \|\Delta(ES)\| / E_0$. Cette option va aussi toujours fonctionner pour un état initial $v'' > 0$ si l'énergie $E_{v''}$ peut d'abord être convergée par la 1^{ère} récursion de Lanczos. L'étude des transitions à partir d'un état vibrationnel excité est plus facile en utilisant la méthode des itérations inverses avec le vecteur de départ à l'équation (4.18), si nous n'avons pas une bonne approximation à la fonction d'onde $\Psi_{v''}(\mathbf{q})$.

Nous choisissons plutôt la deuxième option car avec la PCGM, nécessitant aussi d'effectuer des produits matrice-vecteur sans stocker \mathbf{H}_V (tout comme dans l'algorithme de Lanczos), la solution est obtenue directement dans la PO-DVR. Après avoir convergé l'énergie exacte à f dimensions E_0 , nous devons maintenant résoudre le système d'équations linéaires homogènes suivant à N inconnus:

$$[\mathbf{H}_V - E_0 \mathbf{I}] \mathbf{S}_0 = \mathbf{0} , \quad (4.21)$$

où \mathbf{I} est la matrice identité de taille N avec $I_{AB} = \delta_{AB}$. Afin de faciliter le problème, nous pouvons préconditionner ce système en multipliant l'équation (4.21) à gauche par $\text{diag}[(P)_A]$ des deux côtés du signe d'égalité, où la matrice diagonale de préconditionnement est approximativement l'inverse de $[\mathbf{H}_V - E_0 \mathbf{I}]$. Avec la PCGM, le vecteur \mathbf{P} (contenant les N éléments non-nuls de $\text{diag}[(P)_A]$) nous permet de minimiser plus rapidement le gradient de la fonction $F_i = \frac{1}{2} \mathbf{X}_i^T (\mathbf{H}_V \mathbf{X}_i - E_0 \mathbf{X}_i)$, où les vecteurs $\{\mathbf{X}_i\}$ doivent converger itérativement, par un ensemble de déplacements perpendiculaires $\{\mathbf{D}_i\}$, vers la solution \mathbf{S}_0 . Les vecteurs résiduels $\{\mathbf{R}_i\}$ et $\{\mathbf{Z}_i\}$ assurent que chaque déplacement est "conjugué" (orthogonal par rapport à la matrice $\text{diag}[(P)_A] [\mathbf{H}_V - E_0 \mathbf{I}]$) avec le précédent. Nous choisissons alors de construire \mathbf{P} dans la PO-DVR, avec l'approximation $P_A = 1/(H_{AA} - E_0)$, où les éléments diagonaux de \mathbf{H}_V sont évalués selon:

$$H_{AA} = \sum_{t=1}^{N_{\text{TV}}} \sum_{\alpha_1=0}^{n_1-1} \dots \sum_{\alpha_f=0}^{n_f-1} \text{Cte}_t (I_t^{-1})_A (h_t^1)_{\alpha_1 \alpha_1} \dots (h_t^f)_{\alpha_f \alpha_f} + (V_N)_A , \quad (4.22)$$

étant un calcul qui augmente comme $(N_{\text{fct}} + N_{\text{cra}}) \times N$ opérations arithmétiques. Finalement, nous pouvons procéder à la minimisation de l'équation (4.21) pour obtenir les coefficients optimisés $(s_0)_0, \dots, (s_0)_{N-1}$ de $\Psi_0(\mathbf{q})$ avec la PCGM [73]. Il nous faut tout d'abord initialiser $\mathbf{X}_0 = \mathbf{v}_0$ (point de départ), $\mathbf{D}_0 = \mathbf{0}$, $\mathbf{R}_0 = -\mathbf{H}_V \mathbf{X}_0 + E_0 \mathbf{X}_0$ (similaire au produit matrice-vecteur pour une itération

de Lanczos), $\mathbf{Z}_0 = \text{diag}[(P)_A] \mathbf{R}_0$ (produit de Schur) et $\beta_0 = 1$, puis débiter l'algorithme suivant:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{D}_i &= \mathbf{Z}_{i-1} + \beta_{i-1} \mathbf{D}_{i-1} \\
 \mathbf{W}_i &= \mathbf{H}_V \mathbf{D}_i - E_0 \mathbf{D}_i \\
 \alpha_i &= \mathbf{Z}_{i-1}^T \mathbf{R}_{i-1} / (\mathbf{D}_i^T \mathbf{W}_i) \\
 \mathbf{X}_i &= \mathbf{X}_{i-1} + \alpha_i \mathbf{D}_i \\
 \mathbf{R}_i &= \mathbf{R}_{i-1} - \alpha_i \mathbf{W}_i \\
 \Delta \mathbf{X}_i &= \mathbf{X}_i^T \mathbf{H}_V \mathbf{X}_i / \|\mathbf{X}_i\|^2 - E_0 \\
 \mathbf{Z}_i &= \text{diag}[(P)_A] \mathbf{R}_i \\
 \beta_i &= \mathbf{Z}_i^T \mathbf{R}_i / (\mathbf{Z}_{i-1}^T \mathbf{R}_{i-1}), \tag{4.23}
 \end{aligned}$$

pour les itérations $i = 1, \dots, M'$ jusqu'à la minimisation de $F_i = \frac{1}{2} \Delta \mathbf{X}_i$ en accord avec un critère de convergence Tol. Nous arrêtons donc cette récursion lorsque la condition $2 |F_i - F_{i-1}| / (|F_i| + |F_{i-1}| + \varepsilon) < \text{Tol}$ est satisfaite ou si $|\Delta \mathbf{X}_i| < \text{Tol}$. L'algorithme du PCGM nécessite par contre de stocker un nombre total de $6 + N_{\text{fct}}$ vecteurs de longueur N , soit deux de plus que pour l'algorithme de Lanczos; les vecteurs \mathbf{v}_{i-1} et \mathbf{v}_i sont remplacés par \mathbf{X}_i , \mathbf{D}_i , \mathbf{R}_i et un vecteur additionnel de travail temporaire. Les sous-étapes qui demandent le plus grand temps de calcul sont évidemment celles où nous devons effectuer un produit matrice-vecteur, pour obtenir \mathbf{W}_i et faire le test de convergence. Après les $i = M'$ itérations requises pour minimiser le gradient de $F_{M'}$, la fonction d'onde $\Psi_0(\mathbf{q})$ est ensuite représentée dans la PO-DVR par le vecteur normé $\mathbf{S}_0 = \mathbf{X}_{M'} / \|\mathbf{X}_{M'}\|$, qui est copié sur le disque afin de l'utiliser dans la RRGm avec chaque composante de $\vec{\mu}$ séparément.

4.2.3 Détermination des résidus du spectre de \mathbf{T}_M

Nous savons que les instabilités numériques dans la récursion de Lanczos engendrent des copies numériques de bonnes valeurs propres et aussi des valeurs propres fantômes parmi les $\{E_{v'}\}$ calculées. Nous pouvons cependant solutionner cet inconvénient par une analyse de ces valeurs propres avec le test d'identification de CW, sans devoir réorthogonaliser la base des $\{\Phi_I(\mathbf{q})\}$. Il nous faut maintenant savoir comment traiter les résidus $R_{\mathbf{v}_0}(v')$ associés aux valeurs propres multiples et fantômes (voir Section 1.3) obtenues avec la RRG. À cette fin, nous avons recours à une approche dérivée de l'algèbre exact, qui a été introduite par Nauts et Wyatt [28], pour déterminer la probabilité de transition à tous les états finals $v' = 0, \dots, M - 1$ à partir de la fonction $G(z) = 1/(z - \hat{H}_V)$. Ils se servent d'une représentation matricielle de l'opérateur de Green, $G(z)$, dans la base de récursion de Lanczos, avec $\Phi_0(\mathbf{q}) = N_I \mu^I \Psi_{v''}(\mathbf{q})$. En utilisant la relation de fermeture $\sum_{v'=0}^{M-1} |\Psi_{v'}\rangle\langle\Psi_{v'}| = 1$ des fonctions propres de \hat{H}_V , et de leur relation d'orthonormalité $\langle\Psi_{v'}|\Psi_{u'}\rangle = \delta_{v'u'}$, nous pouvons alors exprimer l'intégrale:

$$\begin{aligned}
 G_{00}(z) &= \langle\Phi_0|\frac{1}{z - \hat{H}_V}|\Phi_0\rangle = \sum_{v'=0}^{M-1} \langle\Phi_0|\Psi_{v'}\rangle\langle\Psi_{v'}|(z - \hat{H}_V)^{-1} \sum_{u'=0}^{M-1} |\Psi_{u'}\rangle\langle\Psi_{u'}|\Phi_0\rangle \\
 &= \sum_{v'=0}^{M-1} [R_{\mathbf{v}_0}(v')]^{\frac{1}{2}} \sum_{u'=0}^{M-1} (z - E_{u'})^{-1} \delta_{v'u'} [R_{\mathbf{v}_0}(u')]^{\frac{1}{2}} \\
 &= \sum_{v'=0}^{M-1} \frac{R_{\mathbf{v}_0}(v')}{z - E_{v'}}, \tag{4.24}
 \end{aligned}$$

où nous retrouvons tous les mêmes $R_{\mathbf{v}_0}(v')$ qu'à l'équation (4.16). Afin de déterminer ces résidus en utilisant l'opérateur de Green, il nous faut donc avoir une expression pour $G_{00}(z)$, qui est obtenue directement à partir d'un seul élément de l'inverse de la matrice $[z\mathbf{I} - \mathbf{H}_V]$ ([30], Chap. II, Sec. B). Dans la base des fonctions de récursion, cet élément est exprimé comme:

$$\begin{aligned}
([z\mathbf{I} - \mathbf{T}_M]^{-1})_{00} &= \frac{\det([z\mathbf{I} - \mathbf{T}_M]^r)}{\det(z\mathbf{I} - \mathbf{T}_M)} = \frac{\det([z\mathbf{I}^r - (\mathbf{C}^r)^T \mathbf{T}_{r,M}^r \mathbf{C}^r])}{\det([z\mathbf{I} - \mathbf{C}^T \mathbf{T}_M \mathbf{C}])} \\
&= \frac{\det(\text{diag}[z - E_{v'}^r])}{\det(\text{diag}[z - E_{v'}])} \\
&= \frac{\prod_{v'=0}^{M-2} (z - E_{v'}^r)}{\prod_{v'=0}^{M-1} (z - E_{v'})}, \quad (4.25)
\end{aligned}$$

où \mathbf{C}^r est la matrice des vecteurs propres de $\mathbf{T}_{r,M}^r$ procurant la liste des valeurs propres $\{E_{v'}^r\}$, ce qui nous servira à établir un lien direct avec le test d'identification de CW. Maintenant, pour extraire un résidu en particulier de l'équation (4.24), il nous suffit simplement de le rendre infiniment grand par rapport aux autres selon $R_{v_0}(v') = (z - E_{v'}) \times \lim_{z \rightarrow E_{v'}} G_{00}(z)$. En substituant l'équation (4.25) dans cette expression, nous obtenons:

$$R_{v_0}(v') = \frac{(E_{v'} - E_0^r)}{(E_{v'} - E_0)} \cdots \frac{(E_{v'} - E_{v'-1}^r)}{(E_{v'} - E_{v'-1})} \frac{(E_{v'} - E_{v'}^r)}{(E_{v'} - E_{v'+1})} \cdots \frac{(E_{v'} - E_{M-2}^r)}{(E_{v'} - E_{M-1})}. \quad (4.26)$$

où nous avons un produit de $M-1$ termes, étant la différence de $E_{v'}$ avec chaque valeur propre de $\mathbf{T}_{r,M}^r$ divisé par la différence de $E_{v'}$ avec chaque autre valeur propre de \mathbf{T}_M . Nous devons observer la relation $\sum_{v'=0}^{M-1} R_{v_0}(v') = 1$ assurant que la probabilité de transition totale à partir de l'état v'' est conservée. Si nous calculons le résidu associé à une valeur propre fantôme (qui se trouve aussi dans la liste des $\{E_{v'}^r\}$), un des termes de l'équation (4.26) aura exactement la valeur de zéro au numérateur et la probabilité de transition sera donc nulle.

Si nous calculons maintenant le résidu associé à une des copies d'une valeur propre multiple $E_{v'}$, un des termes de l'équation (4.26) aura exactement la même valeur au numérateur et dénominateur. alors le résidu est proportionnel à la contribution des $M - 1 - m_{v'}$ (provenant des autres valeurs propres) $\div m_{v'} - 1$ (provenant des copies additionnelles) termes restants. Mais le résidu associé à chaque copie d'une même valeur propre est différent, car leur précision (erreur

de Lanczos par rapport à la valeur propre $E_{\nu'}^{\text{var}}$ de $\mathbf{H}_{\mathbf{V}}$) est aussi différente selon leur ordre d'apparition, et les $m_{\nu'}-1$ termes provenant des autres copies varient en conséquence. On remarque que la taille relative du résidu associé à chaque copie (d'une valeur propre multiple) augmente avec sa convergence itérative, donc lorsque son erreur estimée $\Delta E_{\nu'}^e$ diminue. Afin de ne pas avoir plusieurs résidus associés à une valeur propre multiple, nous enlevons chaque copie en trop (qui est présente dans les deux listes) ainsi que les valeurs propres fantômes (car elles n'ont aucune signification physique et leurs résidus sont nuls) [30]. Nous pouvons alors utiliser l'équation (4.26) en remplaçant M par M_{bon} , et nous constatons que le résidu associé à une valeur propre multiple (obtenu en enlevant les $m_{\nu'}-1$ copies en trop) est égal à la somme des résidus provenant de chacune de ses $m_{\nu'}$ copies (obtenus en conservant toutes les copies) [29].

Nous devons maintenant choisir quelle méthode de diagonalisation employer en vue d'obtenir les bonnes valeurs propres de \mathbf{T}_M et leurs résidus associés, en appliquant aussi le test de la matrice \mathbf{T}_M^r . La méthode de CW basée sur un algorithme de bisection (avantageux seulement lorsque nous choisissons un petit intervalle du spectre) n'est pas le meilleur choix étant donné que nous avons besoin de tout le spectre des valeurs propres de \mathbf{T}_M pour calculer chaque résidu selon l'équation (4.26). Nous optons donc pour une diagonalisation standard avec l'algorithme QL sans le calcul des vecteurs propres dans la base réduite optimisée. Après avoir acquis une bonne compréhension sur comment traiter les résidus associés aux valeurs propres multiples et fantômes avec l'équation (4.26) (où nous devons faire le ratio entre les valeurs propres des deux listes $\{E_{\nu'}\}$ et $\{E_{\nu'}^r\}$), nous pouvons maintenant employer l'équation (4.16) (où les résidus $R_{\mathbf{v}_0}(v')$ sont calculés directement à partir du premier élément des vecteurs propres associés) en se servant d'un algorithme QL modifié comme suggéré par Wyatt et Scott [29]. Nous obtenons ainsi les mêmes résultats selon ces deux approches (avec une différence à l'intérieur de la précision finie de l'ordinateur), donc nous préférons utiliser l'équation (4.16) qui est plus simple. La seule différence est de

devoir procéder à l'analyse des copies après le calcul des résidus au lieu de le faire avant, car ces derniers sont obtenus en même temps que toutes les valeurs propres $E_{v'}$.

Nous savons qu'avec l'algorithme QL, il est possible de choisir un coefficient $c_{Iv'}$ en particulier (représentant la contribution de la fonction de base $\Phi_I(\mathbf{q})$ à la fonction d'onde de l'état final) de chaque vecteur propre $\mathbf{C}_{v'}$, avec une boucle sur tous les indices v' . L'amplitude de transition $(M_{v',v'}^I)^2 = [1/N_I^2] R_{\mathbf{v}_0}(v')$ est entièrement déterminée par la première fonction $\Phi_0(\mathbf{q})$ (à cause du choix du vecteur de départ \mathbf{v}_0 avec la RRGM [30]) et d'autre part, l'erreur estimée $\Delta E_{v'}^e$ sur la convergence itérative de l'état vibrationnel v' est entièrement déterminée par la dernière fonction $\Phi_{M-1}(\mathbf{q})$ (d'après une formule dérivée des polynômes caractéristiques de \mathbf{T}_M et \mathbf{T}_{M-1} par CW [18]). Alors, nous utilisons un algorithme QL modifié qui diagonalise \mathbf{T}_M , tout en calculant la première rangée ($I = 0$) et la dernière rangée ($I = M-1$) de la matrice des vecteurs propres \mathbf{C} , pour obtenir:

$$\begin{aligned} \text{diag}[E_{v'}] &= \mathbf{C}^T \mathbf{T}_M \mathbf{C} ; \\ R_{\mathbf{v}_0}(v') &= |c_{0v'}|^2, \quad \text{pour } v' = 0, \dots, M-1 ; \\ \Delta E_{v'}^e &= |\beta_M c_{(M-1)v'}|, \quad \text{pour } v' = 0, \dots, M-1 . \end{aligned} \quad (4.27)$$

où ces trois étapes sont réalisées simultanément au coût total de seulement M^2 opérations arithmétiques chacune. Cette approche est aussi plus efficace pour la RRGM car les erreurs estimées $\Delta E_{v'}^e$ sont obtenues directement (tout comme les résidus), et de plus pour tout le spectre des M valeurs propres de \mathbf{T}_M , ce qui n'est pas le cas avec l'utilisation des itérations inverses proposée par CW (donnant exactement le même résultat mais seulement pour les bonnes valeurs propres simples isolées). Ce calcul des erreurs estimées (pour chaque valeur propre) directement avec notre algorithme QL modifié représente une idée nouvelle, qui permet d'améliorer l'utilisation de la RRGM, et nous sommes les premiers à

vérifier la convergence itérative des énergies et résidus selon cette approche simple.

Afin d'identifier les valeurs propres fantômes et les copies des valeurs propres multiples, nous effectuons le test efficace de la matrice \mathbf{T}_M^r , dont les valeurs propres sont obtenues aussi par l'algorithme QL selon $\text{diag}[E_{\nu'}^r] = (\mathbf{C}^r)^T \mathbf{T}_M^r \mathbf{C}^r$. Les multiplicités $m_{\nu'}$ et $m_{\nu'}^r$ sont ensuite assignées avec la même valeur de ε_0 suggérée par CW à l'équation (4.12), et on détermine M_{dis} valeurs propres distinctes $E_{\nu'}$. Nous sommes aussi les premiers à combiner le test d'identification de la matrice réduite de Lanczos au calcul direct des résidus avec l'algorithme QL modifié, afin de déterminer rigoureusement si ces derniers sont associés à une bonne valeur propre simple ou à une valeur propre fantôme. Pour les valeurs propres multiples ($m_{\nu'} > 1$) de \mathbf{T}_M , nous choisissons $E_{\nu'}$ pour laquelle on retrouve la plus petite erreur estimée $\Delta E_{\nu'}^e$, et prenons le résidu associé $R_{\nu_0}(v')$ comme étant la somme des résidus provenant de chacune de ses $m_{\nu'}$ copies. Nous vérifions ensuite si la relation $\sum_{\nu'=0}^{M_{\text{dis}}-1} R_{\nu_0}(v') = 1$ est satisfaite et si, pour chaque bonne valeur propre de \mathbf{T}_M , nous retrouvons une multiplicité égale à $m_{\nu'} - 1$ de la valeur propre correspondante dans la liste des $\{E_{\nu'}^r\}$. Les résidus associés aux valeurs propres fantômes (dont $m_{\nu'} = 1$ dans les deux listes) sont très petits comme prévu par l'équation (4.26) et nous les éliminons de la liste des $\{E_{\nu'}\}$ pour ne garder que les M_{bon} bonnes valeurs propres, leur résidus associées et l'erreur estimée (pour la moins précise parmi les $m_{\nu'}$ copies) sur la convergence itérative de ces états.

Dans la génération d'un spectre théorique comme expliqué au Chapitre 2 (Section 1.3), nous pouvons parfois rencontrer des états finals de la molécule qui sont dégénérés. Dans un tel cas, la RRGGM comme nous l'appliquons dans ce travail permet aussi de connaître la contribution distincte de chacun des états possédant la même énergie au résidu global obtenu, mais les fonctions d'onde des états dégénérés peuvent être arbitraires (i.e. toutes les combinaisons linéaires de celles-ci sont aussi des solutions valables). Si nous sommes toutefois intéressés à l'analyse d'une telle information, il suffit d'avoir recours aux approches mentionnées à la

Section 1.3 du présent chapitre. Sinon nous obtenons simplement l'amplitude de transition correspondant à celle mesurée expérimentalement, i.e. pour le nombre total d'états dégénéré de chaque niveau d'énergie excité, comme suggéré par Wyatt ([30], Chap. III, Sec. C). Cependant, il faut alors adapter le test d'identification de CW pour permettre par exemple d'étiquetter les niveaux d'énergie E_ν , doublement convergés, qui auront une multiplicité égale à $m_\nu - 2$ dans le spectre des valeurs propres de la matrice \mathbf{T}_M .

4.2.4 Convergence des états finals

L'algorithme de Lanczos nous permet de concentrer itérativement un problème de taille N dans un espace réduit optimisé de taille M . Nous illustrons à la Figure 6 les deux étapes de la diagonalisation de \mathbf{H}_V pour obtenir un tel spectre de ses valeurs propres et leurs résidus associés. Nous devons cependant s'assurer que ce nombre d'itérations est suffisant pour bien représenter les états vibrationnels d'intérêt. Le test de convergence (par le calcul des erreurs estimées) nous indique de façon indéniable si chaque valeur propre désirée de \mathbf{T}_M sera améliorée avec une précision acceptable en augmentant le nombre d'itérations. Autrement dit, le critère de convergence itérative nous confirme qu'une valeur propre E_{ν} , obtenue à partir de la base des M fonctions de récursion, est une bonne approximation à la valeur propre correspondante E_{ν}^{var} de \mathbf{H}_V , obtenue par une tridiagonalisation explicite dans une base de taille N . Si ce n'est pas le cas, il nous suffit de calculer les éléments supplémentaires $\alpha_M, \dots, \alpha_{M+m^{\text{pas}}}$ et $\beta_{M+1}, \dots, \beta_{M+1+m^{\text{pas}}}$ pour agrandir la taille de \mathbf{T}_M jusqu'à $\mathbf{T}_{M+m^{\text{pas}}}$ (la structure de la matrice tridiagonale de Lanczos est illustrée à la Figure 5), où les m^{pas} fonctions de récursion ajoutées sont un pas additionnel dans le nombre d'itérations [23, 39]. En général, l'erreur estimée sur la convergence itérative d'une valeur propre diminue lorsque M augmente.

Le calcul direct de l'erreur estimée pour toutes les valeurs propres avec

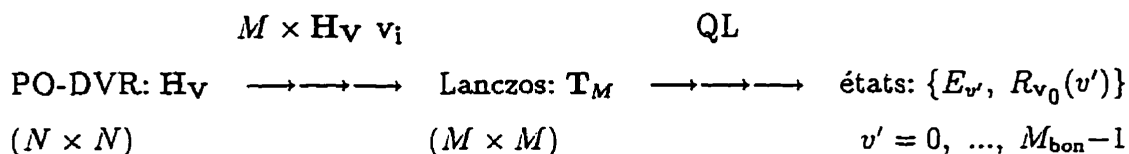


FIGURE 6. Schéma des deux étapes utilisées pour calculer le spectre de \mathbf{H}_V :
 i) tridiagonalisation itérative de \mathbf{H}_V avec l'algorithme de récursion Lanczos et
 ii) diagonalisation de \mathbf{T}_M avec notre algorithme QL modifié (procurant aussi les
 erreurs estimées $\{\Delta E_{v'}^e\}$).

l'algorithme QL modifié nous a permis de confirmer deux énoncés de CW. Nous avons premièrement observé que l'erreur estimée sur chaque copie d'une valeur propre multiple est toujours plus petite que le critère de convergence utilisé pour déterminer le nombre d'itérations nécessaire [18]. Deuxièmement, nous avons suivi la convergence itérative de chaque valeur propre fantôme pour constater que son erreur estimée diminue au fur et à mesure qu'elle se rapproche d'une bonne valeur propre $E_{v'}$ (non-isolée) lorsque M augmente, et que chaque valeur propre fantôme converge pour finalement devenir la copie additionnelle d'une bonne valeur propre dont la multiplicité $m_{v'}$ est incrémentée de 1 ([19], Vol. I, Chap. 4).

La tridiagonalisation de \mathbf{H}_V par l'algorithme de Lanczos ne nous donne pas une extraction uniforme du spectre de ses valeurs propres. Il y a quatre facteurs qui influencent la convergence itérative de certains états vibrationnels en particulier, et dont nous devons tenir compte au cours de la récursion [18]. (i) Les valeurs propres dans les extrêmes du spectre de \mathbf{H}_V convergent toujours plus rapidement que celles à l'intérieur. Donc ce sont les états de plus basse énergie ainsi que les valeurs propres très hautes non convergées variationnellement qui sont répliqués en copies numériques. (ii) Nous avons besoin d'un plus grand nombre d'itérations pour converger les valeurs propres de \mathbf{H}_V qui sont regroupées en un agrégat. Donc, il est plus difficile d'extraire les valeurs propres dans une région du spectre

à très haute densité d'états. (iii) La vraie erreur de Lanczos (différence entre une valeur propre de \mathbf{T}_M et la même de \mathbf{H}_V) est proportionnelle au domaine spectral de la matrice \mathbf{H}_V (intervalle entre E_0 et E_{N-1}) [18]. Le nombre d'itérations requis pour converger les états dans la région d'énergie d'intérêt doit donc être plus élevé si le domaine spectral est grand. (iv) La convergence itérative d'une valeur propre est favorisée par le recouvrement de son vecteur propre associé avec le vecteur de départ de Lanczos. Dans notre cas, le carré de ce recouvrement correspond au résidu, donc les états vibrationnels finals vers lesquels les transitions $v' \leftarrow v''$ ont une plus grande probabilité de se produire pourront être obtenus plus facilement [30]. Cet avantage permet de considérer la RRGm comme un instrument de spectroscopie théorique très bien adapté pour prédire les transitions d'intérêt, ayant une intensité d'absorption élevée, qui ne sont pas encore mesurées expérimentalement. Nous avons recours à deux moyens pour faciliter la convergence des états désirés en exploitant ces particularités dans la génération de la matrice \mathbf{T}_M . Ce sont la mise d'un "plafond" V_{\max} sur l'énergie potentielle de \hat{H}_V (qui est évaluée aux points PO-DVR), ainsi que l'utilisation de la symétrie dans la base de récursion.

Un plafond qu'on applique sur l'énergie potentielle consiste à changer la matrice de l'Hamiltonien pour diminuer le domaine spectral de ses valeurs propres, sans affecter celles qui nous intéressent. Si nous voulons obtenir les énergies et intensités de transition pour des états de \hat{H}_V avec la condition $E_{v'} \leq E_{\max}$, alors nous pouvons habituellement choisir un plafond $V_{\max} > 2 \times E_{\max}$. Par la suite, lorsque nous construisons le vecteur $\text{diag}[V_N(\Lambda_A)]$ dans la PO-DVR, nous fixons simplement $V_N(\Lambda_A) = \min[V_N(\Lambda_A), V_{\max}]$. Ainsi, nous considérons que chaque fonction de base à f dimensions $X_A(\mathbf{q})$, localisée autour du point Λ_A pour lequel nous avons une valeur de V_N supérieure au plafond choisi, couvre une géométrie nucléaire où les $\Psi_{v'}(\mathbf{q})$ désirées n'ont pas une grande amplitude. Nous conservons toujours la même taille N pour la base des produits et la représentation de \hat{T}_V n'est pas modifiée, mais les éléments diagonaux de \mathbf{H}_V correspondant aux

valeurs propres nuisibles (non convergées variationnellement) sont moins élevés en énergie. Ainsi, ces valeurs propres n'ayant aucune signification physique vont couvrir un domaine spectral plus restreint en plus d'être moins espacées. Ceci fait en sorte que les itérations de Lanczos vont moins contribuer à répliquer ces valeurs propres très hautes non convergées variationnellement, mais plutôt servir à extraire celles situées à l'intérieur du spectre où il y a une plus haute densité d'états [25]. Le nombre d'itérations M nécessaire sera donc réduit avec la mise d'un plafond, surtout dans le cas où le domaine spectral des valeurs propres de \mathbf{H}_V est large lorsque nous devons utiliser une base PO-DVR à f dimensions énorme. Ce procédé est aussi utile s'il y a une grande anharmonicité dans le potentiel qui entraîne un rapprochement des valeurs propres situées à l'intérieur du spectre. Par exemple pour la molécule de H_2O nous appliquons un plafond de $V_{\max} = 70\,000\text{ cm}^{-1}$ sur le potentiel de l'équation (3.2) afin de réduire le domaine spectral et rendre plus uniforme les écarts entre les valeurs propres de la matrice \mathbf{H}_V comme suggéré dans un calcul précédent [25].

Lorsque la molécule étudiée possède des propriétés de symétrie dans la nature de ses atomes, il en est de même pour ses états vibrationnels. Parfois, nous ne pouvons exploiter cette symétrie avec les coordonnées et leurs fonctions de base à 1D, soit parce que l'expression de \hat{T}_V serait compliquée à dériver en termes des coordonnées de symétrie de la molécule, ou soit parce qu'une opération de symétrie doit être représentée simultanément par plus d'une coordonnée. Dans ces conditions, il est toujours possible de tirer avantage de l'algorithme de Lanczos afin de converger itérativement les états de symétrie différente avec une récursion séparée, en utilisant des vecteurs de départ qui transforment comme une représentation irréductible du groupe. Ceci nous permet en plus d'étiquetter à quelle symétrie appartient une énergie et son résidu associé, lorsque la PO-DVR ne contient pas cette information sur les fonctions d'onde. Les caractéristiques d'une récursion en particulier sont déterminées par le vecteur de départ de Lanczos \mathbf{v}_0 . Si nous choisissons la première fonction de récursion $\Phi_0(\mathbf{q})$ de telle sorte qu'elle

possède les caractéristiques d'une seule des symétries spécifiques à la molécule, seulement les fonctions d'onde $\Psi_{v'}(\mathbf{q})$ de même symétrie auront un recouvrement $\mathbf{v}_0^T \mathbf{S}_{v'}$ respectif non-nul, et par conséquent en principe seulement les énergies $E_{v'}$ et résidus associés $R_{\mathbf{v}_0}(v')$ de ces fonctions d'onde de symétrie appropriée seront convergés. La fonction d'onde des autres états vibrationnels de symétrie différente à $\Phi_0(\mathbf{q})$ n'étant pas du tout représentée dans le vecteur de départ, ces derniers ne pourront donc être obtenus par cette récursion. Nous effectuons alors une récursion de Lanczos pour chaque symétrie de la molécule séparément avec un choix approprié du vecteur de départ [23]. L'avantage additionnel est que les états très rapprochés en énergie (formant un agrégat) mais de symétrie différente sont traités l'un après l'autre, ce qui contribue à réduire considérablement la densité d'états à l'intérieur du spectre, et le nombre d'itérations nécessaire est donc réduit au total.

Avec la RRGGM, la symétrie de la première fonction de récursion sera donc déterminée par le produit des symétries respectives de la composante μ^l du moment dipolaire et de la fonction d'onde de l'état initial $\Psi_{v''}(\mathbf{q})$. Chaque transition $v' \leftarrow v''$ sera permise, et donc convergée itérativement, en fonction des règles de sélection déterminées par chaque composante de $\vec{\mu}$. Si nous pouvons exprimer μ^x , μ^y et μ^z en termes des représentations irréductibles correspondant aux trois translations du centre de masse, chaque composante possèdera ainsi les caractéristiques d'une symétrie particulière de la molécule. Les composantes μ^l (avec $l = x, y$ et z) ont donc une influence importante sur la récursion en permettant les transitions à des états finals de symétrie appropriée, mais aussi en sélectionnant celles les plus intenses, car les états ayant un grand résidu convergent plus rapidement selon le nombre d'itérations de Lanczos. Alors le moment dipolaire occasionne certaines restrictions quant à la possibilité d'obtenir un état vibrationnel permis, mais dont le vecteur propre $\mathbf{S}_{v'}$ n'est pas bien représenté par le vecteur de départ avec la RRGGM. Son petit recouvrement $\mathbf{v}_0^T \mathbf{S}_{v'}$ respectif fait en sorte que l'erreur estimée ΔE_v^e , nécessite un grand nombre

d'itérations pour sa convergence et le test d'identification des valeurs propres fantômes n'est pas toujours valide [18]. Pour contourner cet inconvénient, il nous suffit de vérifier si la valeur propre ayant un petit résidu associé, est classée comme bonne valeur propre en utilisant un autre vecteur de départ \mathbf{v}_0 de même symétrie, mais qui représente mieux le vecteur propre associé et modifie le comportement de l'algorithme de Lanczos afin de pouvoir converger cet état itérativement [39].

Nous devons finalement s'assurer que les valeurs propres calculées et leurs résidus associés correspondent aux vraies énergies et au carré des vraies intégrales du moment de transition de la molécule étudiée. Autrement dit, ces propriétés théoriques doivent être les solutions de \hat{H}_V et de $\vec{\mu}$, sans tenir compte de la méthode numérique que nous avons utilisée afin de les obtenir. Si nous sommes intéressés aux énergies et intensités d'absorption des transitions vibrationnelles $v' \leftarrow v''$ pour le domaine énergétique du spectre inférieur à E_{\max} , nous devons vérifier que toutes les valeurs propres $E_{v'} < E_{\max}$ et leurs résidus associés $R_{\mathbf{v}_0}(v')$ soient convergés aussi bien itérativement que variationnellement avec la précision désirée. Nous avons constaté qu'une précision de cinq chiffres significatifs sur les énergies est accompagnée d'une précision de trois chiffres significatifs sur le carré des intégrales du moment de transition, ce qui est acceptable pour une comparaison avec les données expérimentales.

La convergence itérative est obtenue en augmentant de façon successive le nombre d'itérations de M à $M + m^{\text{pas}}$ jusqu'à ce que l'erreur estimée de Lanczos $\Delta E_{v'}^e$, sur chaque valeur propre inférieure à E_{\max} , soit plus petite que 100 fois la précision désirée sur les énergies. Un nombre plus élevé d'itérations de Lanczos apporterait une amélioration moins importante que la précision désirée sur les bonnes valeurs propres et leurs résidus associés de \mathbf{T}_M . (Lorsqu'une valeur propre est convergée itérativement, l'erreur estimée de Lanczos pour cette dernière se met à diminuer très rapidement avec une augmentation de M .) Nous devons toujours garder les deux derniers vecteurs de récursion \mathbf{v}_{M-1} et \mathbf{v}_M de longueur

N afin de poursuivre avec m^{pas} itérations additionnelles si nécessaire. Pour vérifier la convergence itérative, il nous suffit simplement de diagonaliser $\mathbf{T}_{M+m^{\text{pas}}}$ avec l'algorithme QL modifié entre chaque pas de m^{pas} , ce qui est négligeable en temps de calcul comparativement au coût du produit matrice-vecteur effectué lors de la tridiagonalisation de \mathbf{H}_V . La convergence itérative de l'algorithme de Lanczos est semblable pour une taille N différente de la base PO-DVR.

La convergence variationnelle est plus difficile à vérifier, car elle implique de refaire le calcul au complet avec une taille N plus grande jusqu'à ce que toutes les valeurs propres inférieures à E_{max} et leurs résidus associés soient modifiés par moins que la précision désirée. La taille de N est augmentée indirectement par l'ajout graduel de fonctions de bases $\chi_\alpha^r(q)$ à 1D pour chaque degré de liberté un à la fois. En principe, l'énergie de bande fondamentale des f modes de vibration étant différente, il nous faudrait environ trois fois plus de fonctions de base à 1D pour les déformations que pour les élongations afin de converger tous les niveaux d'énergie jusqu'à une valeur de E_{max} donnée. Cependant, le couplage entre les degrés de liberté fait en sorte que les tailles n_1 à n_f des bases respectives vont varier de façon non-indépendante. La convergence variationnelle est donc obtenue lorsque nous comparons les valeurs calculées pour deux tailles N de base PO-DVR différentes, où n pour chaque degré de liberté est augmenté, et que les résultats ne varient plus selon le critère choisi.

CHAPITRE 5

Couplage entre rotations et vibrations

5.1 Énergie et intensité de bande vibrationnelle

Dans ce travail, nous effectuons un calcul purement vibrationnel avec une expression exacte de \hat{T}_V en fixant le nombre quantique $J = 0$. Ceci nous permet d'éliminer les termes de couplage avec les rotations dans l'Hamiltonien provenant de l'effet Coriolis et de la distorsion centrifuge. Ainsi, les énergies de transition entre deux états vibrationnels calculées avec la RRGGM sont exactes. Cependant, nous ne calculons pas l'intensité d'absorption pour les transitions $l'J' \leftarrow l''J''$ entre deux états ro-vibrationnels (comme illustré à la Figure 1) en déterminant les solutions de l'équation (2.4). Puisque les vibrations sont des mouvements plus rapides, l'énergie d'une transition vibrationnelle est de beaucoup supérieure (environ 100 fois) à celle d'une transition rotationnelle. Nous pouvons ainsi définir le concept d'une bande vibrationnelle pour la transition $v' \leftarrow v''$, qui tient compte de toutes les transitions rotationnelles associées à celle-ci. Nous avons alors recours à deux approximations couramment utilisées en spectroscopie vibrationnelle pour calculer les intensités d'absorption à $J = 0$ fixe pour une molécule non-linéaire et ne possédant aucune symétrie dans ses mouvements de rotation (i.e. une toupie ni sphérique, ni oblate ou prolate).

La première est une séparation de la fonction d'onde en une partie vibrationnelle et une partie rotationnelle (ce qui n'est pas exact pour $J > 0$). Une seconde approximation est ensuite utilisée afin de déduire l'intensité d'une bande

vibrationnelle, que nous pouvons d'ailleurs relier aux observables physiques clairement définis. Ainsi, les intensités de transition obtenues peuvent être exprimées par une composante vibrationnelle et une composante rotationnelle. Dans cette section, notre objectif est d'expliquer à quoi correspondent exactement les quantités que nous obtenons dans le calcul d'un spectre vibrationnel avec la RRG \hat{M} . Toutes les dérivations présentées ont donc pour but de définir l'intensité d'absorption de bande, en termes des composantes du moment dipolaire utilisées à l'équation (4.13) du chapitre précédent, où nous ne considérons pas les degrés de liberté rotationnels.

5.1.1 Transitions ro-vibrationnelles

La fonction d'onde Ψ_l^{JM} dans l'équation (2.4) dépend uniquement des modes de vibration lorsqu'on a une valeur fixe de $J = 0$, car il n'y a alors aucune contribution provenant d'une base rotationnelle pour le nombre quantique associé à un état rotationnel r . Dans un problème ro-vibrationnel (avec $J > 0$), nous utilisons généralement la base $|JMk\rangle$ [74], des fonctions propres normées d'une toupie symétrique (rotateur rigide), pour représenter les rotations exprimées par les coordonnées θ , ϕ et χ [61], afin d'avoir une fonction d'onde qui s'écrit comme:

$$\Psi_l^{JM}(\mathbf{q}, \theta, \phi, \chi) = \frac{[2J+1]^{1/2}}{3\pi^2} \sum_{l=0}^{N-1} \sum_{k=-J}^{+J} c_{li}^{Jk} \Phi_l^k(\mathbf{q}) |JMk\rangle. \quad (5.1)$$

où les fonctions de base vibrationnelles, $\Phi_l^k(\mathbf{q})$ dépendent maintenant de k . Les fonctions $|JMk\rangle$ sont un bon choix afin de décrire les mouvements de rotation d'une molécule générale, qui n'est pas nécessairement linéaire ou à symétrie sphérique (et les intégrales sur les angles d'Euler sont faciles à évaluer dans cette base). Le couplage entre les f degrés de liberté vibrationnels et les 3 rotations se retrouve dans les coefficients c_{li}^{Jk} d'une base conjuguée (avec l'indice k partagé par les bases vibrationnelle et rotationnelle). Les solutions pour l'Hamiltonien \hat{H}_{VR}

permettent de calculer des énergies et intensités de transition ro-vibrationnelle du type $l'J' \leftarrow l''J''$, qui sont observées selon les règles de sélection obtenues à partir de la symétrie de la molécule ([51], Chap. 5). Notre but est de reproduire ces observables physiques à partir de $\hat{H}_V(J=0)$, sans déterminer chaque contribution rotationnelle individuellement, en sachant que toute transition vibrationnelle $v' \leftarrow v''$ est aussi accompagnée par une multitude de transitions entre deux états rotationnels avec les possibilités $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$. Par conséquent, le spectre ro-vibrationnel obtenu avec $\Psi_{l''}^{J''M''}(\mathbf{q}, \theta, \phi, \chi)$ pour $J'' = 0, \dots, J_{\max}$, les fonctions d'onde de l'état initial $i = l''J''$, et avec $\Psi_{l'}^{J'M'}(\mathbf{q}, \theta, \phi, \chi)$ pour $J' = 0, \dots, J_{\max}$, les fonctions d'onde de l'état final $j = l'J'$, est décrit par une "bande" vibrationnelle constituée de plusieurs "lignes" rotationnelles. La position de chaque ligne correspond à l'énergie de transition ro-vibrationnelle, qui est fréquemment convertie en nombre d'onde selon $\bar{\nu}_{ij} [\text{cm}^{-1}] = (E_{l'}^{J'} - E_{l''}^{J''}) / (h c_0)$. L'intensité de la transition observée sur le spectre autour de $\bar{\nu}_{ij}$ est déterminée par l'amplitude [52, 74]:

$$S_{l'l''}^{J'J''} = \left| \sum_{M'=-J'}^{+J'} \sum_{M''=-J''}^{+J''} \langle \Psi_{l'}^{J'M'} | \vec{\mu} | \Psi_{l''}^{J''M''} \rangle \right|^2, \quad (5.2)$$

où $S_{l'l''}^{J'J''}$ est l'amplitude de la ligne rotationnelle et $\vec{\mu} = (\mu^X, \mu^Y, \mu^Z)$ est l'opérateur du moment dipolaire, dont les composantes sont la projection sur les trois axes fixés dans le laboratoire (ayant l'origine au centre de masse de la molécule), qui interagit avec le champs électrique de la radiation lumineuse. La bande $v' \leftarrow v''$ en question se divise en trois parties distinctes: la branche P avec les transitions $\Delta J = -1$, la branche Q avec $\Delta J = 0$ et la branche R avec $\Delta J = +1$. Le centre de cette bande vibrationnelle est situé au maximum d'amplitude de la branche Q , ou au milieu des deux autres si la transition pour $\Delta J = 0$ est interdite par la symétrie des états ro-vibrationnels i et j . La probabilité d'observer chaque transition est proportionnelle à son coefficient d'absorption induite d'Einstein, $B_{j \leftarrow i}$, correspondant à une section efficace selon:

$$B_{j \leftarrow i} = \frac{8 \pi^3 S_{ij}''''}{3 h^2 c_0 4 \pi \epsilon_0}, \quad (5.3)$$

où ϵ_0 est la permittivité dans le vide. Si nous procédions à un calcul ro-vibrationnel exact, nous pourrions alors obtenir (sans inclure les effets de la température) l'intensité d'absorption de ligne, A_{ij} [km/mol] = $N_A h \bar{\nu}_{ij} B_{j \leftarrow i}$ où N_A est le nombre d'Avogadro, pour chaque transition individuellement.

Au laboratoire, l'intensité d'absorption n'est pas obtenue directement, mais plutôt déduite à partir de paramètres expérimentaux, de l'absorbance spectrale $A(\bar{\nu})$ et d'une détermination de la ligne rotationnelle [qui est élargie sous la forme d'une fonction Lorentzienne d'après la théorie des perturbations ([60], Chap. 1)]. L'échantillon en phase gazeuse est irradié préférentiellement avec une source de lumière polarisée (par exemple un LASER) d'une intensité incidente I_0 , dont une certaine quantité est absorbée par la molécule et on mesure l'intensité transmise I . Un spectre à haute résolution nous donne alors $A(\bar{\nu}) = \log_{10}[I_0/I]$ en fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}$ des photons interagissant avec la molécule. On définit ensuite le coefficient d'extinction molaire, $\epsilon(\bar{\nu}) = A(\bar{\nu})/(c \ell)$ où c est la concentration de l'échantillon et ℓ est le parcours optique de la lumière à travers celui-ci. Finalement, l'intensité d'absorption A_{ij} expérimentale (pour une espèce isotopique donnée) est obtenue en délimitant le début a et la fin b de la ligne rotationnelle, dont $\bar{\nu}_{ij}$ est localisé en son centre, en intégrant sur le nombre d'onde de radiation selon [75]:

$$A_{ij} = \log_e[10] \int_a^b \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = N_A \bar{\nu}_{ij} \int_a^b \sigma(\bar{\nu}) d\bar{\nu}/\bar{\nu}, \quad (5.4)$$

où $\sigma(\bar{\nu})$ est la section efficace spectrale, jouant le même rôle que l'équivalent théorique $B_{j \leftarrow i}$. Il nous faut maintenant relier les énergies et intensités obtenues avec un calcul purement vibrationnel (tenant compte de toutes les valeurs théoriques de A_{ij} dans une transition $v' \leftarrow v''$) à une certaine correspondance

expérimentale.

5.1.2 1^{ère} Approximation: séparation de la fonction d'onde

Afin de pouvoir analyser l'intensité d'une transition vibrationnelle nous devons d'abord comprendre la contribution des rotations à cette dernière. Notre but est donc de séparer l'état ro-vibrationnel l en un état vibrationnel v et un état rotationnel r , car ces deux types de mouvements internes sont toujours couplés par les k . Pour un déplacement des atomes dans les régions près de la géométrie d'équilibre, le couplage entre rotations et vibrations est souvent très faible, et nous pouvons alors représenter la fonction d'onde de l'équation (5.1) comme un produit direct par l'approximation suivante:

$$\Psi_l^{JM}(\mathbf{q}, \theta, \phi, \chi) = \Psi_v(\mathbf{q}) \times \Psi_r^{JM}(\theta, \phi, \chi). \quad (5.5)$$

où nous définissons la fonction d'onde rotationnelle (représentée dans base des fonctions propres d'un rotateur rigide) selon:

$$\Psi_r^{JM}(\theta, \phi, \chi) = \frac{[2J+1]^{1/2}}{8\pi^2} \sum_{k=-J}^{+J} c_r^{Jk} |JMk\rangle \quad (5.6)$$

et la fonction d'onde vibrationnelle $\Psi_v(\mathbf{q})$ est représentée dans la base des $\{\Phi_l(\mathbf{q})\}$ qui ont une valeur de $k = 0$ fixe comme à l'équation (2.14). Les coefficients c_r^{Jk} constituant la fonction d'onde $\Psi_r^{JM}(\theta, \phi, \chi)$ de l'état rotationnel r sont différents de ceux à l'équation (5.1). Cette approximation nous permet d'obtenir une énergie $E_l^J = E_v + E_r^J$ séparable en ses parties vibrationnelle et rotationnelle respectivement, et ainsi de calculer des énergies de transition vibrationnelle, $E_{v'} - E_{v''}$, qui ne dépendent pas de J (ni de r).

Maintenant, pour calculer l'intensité d'une transition ro-vibrationnelle $v'r'J' \leftarrow$

$v''r''J''$, nous avons besoin de l'opérateur $\vec{\mu}$. Le vecteur du moment dipolaire possède une direction déterminée par la position des charges nucléaires et électroniques de chacun des atomes de la molécule. Cependant, les composantes μ^X , μ^Y et μ^Z dépendent de l'orientation instantanée de cette dernière par rapport à celle des trois axes fixés dans le laboratoire (i.e. des coordonnées Cartésiennes de chaque atome). Afin de pouvoir effectuer l'intégrale à l'équation (5.2), il est donc préférable d'exprimer le moment dipolaire dans les mêmes coordonnées que les fonctions d'onde, soit en termes des trois composantes de $\vec{\mu}$ ayant une projection sur les axes x , y et z fixés sur la molécule (i.e. comme une fonction de q et des angles d'Euler). Les composantes μ^x , μ^y et μ^z ne dépendent pas des rotations de la molécule par rapport au trois axes fixés dans le laboratoire. Étant donné que la probabilité de transition entre deux états (déterminée par $B_{j \leftarrow i}$) ne dépend pas de l'orientation de la molécule par rapport au champs électrique de la lumière, i.e. la direction du LASER dans le laboratoire, chaque composante de l'équation (5.2) est équivalente. Nous pouvons ainsi remplacer $\vec{\mu}$ simplement par $3\mu^Z$, et déterminer son expression en fonction de μ^x , μ^y et μ^z par rapport aux angles d'Euler, définissant la rotation à effectuer dans l'espace en trois dimensions.

Dans le but d'effectuer la rotation de XYZ à xyz , il est plus facile d'avoir recours aux tenseurs sphériques (avec les composantes -1 , 0 et $+1$) en se servant de la théorie des tenseurs irréductibles [76] par l'entremise des fonctions de rotation de Wigner, $D_{M\sigma}^J(\theta, \phi, \chi)$ [61, 77]. Avec une valeur fixe de $J = 1$, nous avons le groupe de rotation à trois dimensions représenté par la matrice $D^1(\theta, \phi, \chi)$. Afin d'effectuer la transformation avec ce groupe, il nous faut maintenant définir les trois composantes sphériques du laboratoire (μ_{Lab}^{-1} , μ_{Lab}^0 et μ_{Lab}^{+1}), ainsi que l'ensemble des tenseurs irréductibles $\{\mu^\sigma\}$ de la molécule, où $\sigma = -1, 0, +1$. La relation $\mu_{\text{Lab}}^0 = \mu^Z$ nous permet de garder seulement la valeur de $M = 0$ puisque les composantes pour $M = \pm 1$ ne dépendent que de μ^X et μ^Y dont nous n'avons pas besoin. La transformation nécessaire est représentée complètement par le vecteur de rotation $D_0^1(\theta, \phi, \chi) = (D_{0-1}^1, D_{00}^1, D_{0+1}^1)$, composé des trois fonctions

de Wigner opérant une rotation de $\vec{\mu}$ selon [52,61,78]:

$$\mu_{\text{Lab}}^0 = \sum_{\sigma=-1}^{+1} D_{0\sigma}^1(\theta, \phi, \chi) \mu^\sigma, \quad (5.7)$$

où nous définissons de la même façon la composante $\mu^0 = \mu^z$ et les deux autres tenseurs $\mu^{\pm 1} = [\mp\mu^x - i\mu^y]/2^{1/2}$, possédant des propriétés de symétrie sur lesquelles agissent les fonctions de rotation [77]. Nous pouvons ensuite évaluer analytiquement l'intégrale sur les angles d'Euler selon [61]:

$$\langle J'M'k'|D_{0\sigma}^1|J''M''k''\rangle = \frac{8\pi^2}{[2J'+1]^{1/2}} C(J'M';10;J''M'') C(J'k';1\sigma;J''k''), \quad (5.8)$$

où les termes $C(J'M';10;J''M'')$ et $C(J'k';1\sigma;J''k'')$ sont des coefficients de Clebsch-Gordan [76]. Puisque l'amplitude de ligne rotationnelle ne dépend pas de M (car le laboratoire est isotrope en l'absence d'un champs externe, i.e. le moment angulaire total est conservé et le potentiel n'est pas perturbé), nous pouvons utiliser la relation exacte suivante [61]:

$$\sum_{M'=-J'}^{+J'} \sum_{M''=-J''}^{+J''} [C(J'M';10;J''M'')]^2 = \frac{(2J'+1)}{3}, \quad (5.9)$$

ce qui nous permet finalement d'écrire l'équation (5.2) en termes des équations (5.5), (5.7) et (5.8) selon [52]:

$$S_{\nu'\nu''}^{J'r'J''r''} = (2J'+1)(2J''+1) \times \left[\sum_{\sigma=-1}^{+1} \langle \Psi_{\nu'} | \mu^\sigma | \Psi_{\nu''} \rangle \sum_{k'=-J'}^{+J'} \sum_{k''=-J''}^{+J''} (c_{\tau}^{J'k'})^* c_{\tau}^{J''k''} C(J'k';1\sigma;J''k'') \right]^2. \quad (5.10)$$

Nous constatons qu'en termes des axes fixés sur la molécule, les contributions vibrationnelle et rotationnelle à $S_{v',v''}^{J'r',J''r''}$ sont reliées par la somme sur les indices σ . Nous pouvons alors introduire le vecteur vibrationnel $\vec{M}_{v',v''}^{\text{Vib}}$, ainsi que le vecteur rotationnel $\vec{M}_{J'r',J''r''}^{\text{Rot}}$ dont les composantes (avec $\sigma = -1, 0, +1$) sont:

$$\begin{aligned} M_{v',v''}^{\text{Vib}}(\sigma) &= \langle \Psi_{v'} | \mu^\sigma | \Psi_{v''} \rangle \\ M_{J'r',J''r''}^{\text{Rot}}(\sigma) &= \sum_{k'=-J'}^{+J'} \sum_{k''=-J''}^{+J''} (c_{r'}^{J'k'})^* c_{r''}^{J''k''} [S(J'k'; 1\sigma; J''k'')]^{\frac{1}{2}}, \quad (5.11) \end{aligned}$$

où le symbole $S(J'k'; 1\sigma; J''k'') = (2J' + 1)(2J'' + 1) [C(J'k'; 1\sigma; J''k'')]^2$ représente la composante σ du facteur purement rotationnel à $S_{v',v''}^{J'r',J''r''}$ [61]. Les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan nous dictent que l'amplitude de ligne rotationnelle est non-nulle seulement pour les valeurs de $(\Delta k)_\sigma = k'_\sigma - k''_\sigma = 0, \pm 1$ [76, 79]. Lorsque la molécule est une toupie symétrique rigide (ou avec une distorsion symétrique des noyaux pendant les mouvements de rotation) ou une molécule linéaire rigide, k est un bon nombre quantique et la transition $k' \leftarrow k''$ est permise seulement par la composante $\sigma = 0$ ayant une contribution non-nulle à $\vec{M}_{J'r',J''r''}^{\text{Rot}}$ [52, 61]. Dans ce cas, il n'y a qu'un seul terme dans la somme à l'équation (5.10) et nous pouvons écrire exactement $S_{v',v''}^{J'r',J''r''} = [M_{v',v''}^{\text{Vib}}(0)]^2 \times [M_{J'r',J''r''}^{\text{Rot}}(0)]^2$. Ainsi, pour une toupie symétrique rigide ou une molécule non linéaire rigide, nous avons aussi une séparation entre rotations et vibrations dans l'intensité d'absorption d'une ligne rotationnelle, où les états v et r ont une contribution distincte à chaque état l pour le calcul de B_i ; à l'équation (5.3). Avec cette solution analytique pour la partie rotationnelle de la fonction d'onde, le symbole $S(J'k'; 1(k' - k''); J''k'')$ est appelé un facteur de Hönl-London, et les coefficients de $\Psi_r^{JM}(\theta, \phi, \chi)$ deviennent simplement: $c_r^{Jk} = \delta_{kr}$ (car les k sont non-couplés).

5.1.3 2^{ème} Approximation: intensité d'absorption de bande

Les molécules étudiées dans le présent travail ne sont ni une toupie asymétrique ou une molécule non-linéaire. Alors, en plus de faire l'approximation raisonnable de la séparation de la fonction d'onde à l'équation (5.5), nous devons aussi utiliser une approximation supplémentaire, celle de l'intensité de bande vibrationnelle. Cette dernière est d'ailleurs moins bien comprise en spectroscopie vibrationnelle théorique, afin de calculer seulement la contribution des vibrations à l'intensité d'une transition $l' \leftarrow l''$. En écrivant l'équation (5.10) avec les vecteurs que nous avons définis à l'équation (5.11), l'amplitude de ligne rotationnelle devient simplement:

$$S_{v'v''}^{J'r'J''r''} = |\vec{M}_{v'v''}^{\text{Vib}} \cdot \vec{M}_{J'r'J''r''}^{\text{Rot}}|^2, \quad (5.12)$$

où dans ce produit scalaire les trois termes ont une contribution non-nulle au résultat avec seulement l'approximation dans la fonction d'onde. Maintenant, étant donné que nous effectuons un calcul sans les rotations, nous désirons exprimer $S_{v'v''}^{J'r'J''r''}$ comme un produit séparable pour nous permettre de déterminer le facteur qui dépend seulement des nombres quantiques v'' et v' . Alors nous employons la factorisation suivante, qui est couramment utilisée pour les calculs à $J = 0$ fixe [52]:

$$S_{v'v''}^{J'r'J''r''} \approx \|\vec{M}_{v'v''}^{\text{Vib}}\|^2 \times \|\vec{M}_{J'r'J''r''}^{\text{Rot}}\|^2 = S^{\text{Vib}}(v'; v'') \times S^{\text{Rot}}(J'r'; J''r''). \quad (5.13)$$

Nous pouvons maintenant définir l'intensité de bande vibrationnelle, $S^{\text{Vib}}(v'; v'')$, comme étant l'amplitude de transition dépendant seulement des états vibrationnels initial et final, mais qui tient compte de toutes les lignes rotationnelles des branches P , Q et R à l'intérieur de la bande $v' \leftarrow v''$. Le

facteur $S^{\text{Rot}}(J'r'; J''r'')$ a pour effet de diminuer l'amplitude de la transition $l'J' \leftarrow l''J''$, en restreignant celle-ci à la probabilité d'observer à la fois une transition rotationnelle $J'r' \leftarrow J''r''$ en particulier. L'intensité de bande vibrationnelle est alors un paramètre utilisé pour caractériser l'ensemble des amplitudes de ligne rotationnelle $S_{l'l''}^{J'J''}$ de toutes les transitions ro-vibrationnelles observées à l'intérieur d'une transition vibrationnelle donnée [52]. Nous avons établi les deux approximations servant à déterminer le facteur vibrationnel dans l'intensité d'absorption de bande. Voyons l'implication de chacune d'elles sur les résultats que nous obtenons en effectuant un calcul à $J = 0$ fixe avec la RRGm.

La séparation de la fonction d'onde en une partie vibrationnelle et une partie rotationnelle à l'équation (5.5), est bonne dans la mesure où il n'y a pas un trop grand couplage entre ces deux types de mouvement. L'interaction ro-vibrationnelle manifestée par l'effet Coriolis, peut provoquer un transfert d'amplitude entre les bandes vibrationnelles impliquant une excitation dans deux modes de vibrations, qui sont couplés par la rotation autour d'un axe fixé sur la molécule. Dans ces conditions, nous ne pouvons pas séparer $S_{l'l''}^{J'J''}$ en deux facteurs dans une bonne approximation. Le couplage entre rotations et vibrations fait en sorte que l'amplitude de ligne rotationnelle prend plutôt la forme suivante: $S_{v'v''}^{J'r'J''r''} = S^{\text{Vib}}(v'; v'') \times S^{\text{Rot}}(J'r'; J''r'') \times F^{\text{VR}}(v'r'J'; v''r''J'')$ où le facteur d'Herman-Wallis, $F^{\text{VR}}(v'r'J'; v''r''J'')$, exprimant l'interaction ro-vibrationnelle, n'est pas égal à 1 et une asymétrie dans la bande vibrationnelle (attribuable principalement à l'effet Coriolis) est alors manifestée par une différence de l'intensité d'absorption des lignes rotationnelles pour les branches P et R [80,81]. Donc, la qualité de la séparation des intégrales à l'équation (5.10) dépend de la façon de choisir les angles d'Euler, définissant l'orientation des axes x , y et z fixés sur la molécule, en fonction de la géométrie de cette dernière.

Voici maintenant notre interprétation quant à la nature de la deuxième approximation, dont nous pouvons expliquer la justification seulement d'un point

de vue mathématique. En considérant un vecteur vibrationnel $\mathbf{a} = (a_{-1}, a_0, a_{+1})$ et un vecteur rotationnel $\mathbf{b} = (b_{-1}, b_0, b_{+1})$, le produit scalaire de ces deux vecteurs est donné par:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \|\mathbf{a}\| \times \|\mathbf{b}\| \times \cos \theta_{ab}, \quad (5.14)$$

où θ_{ab} est l'angle formé par \mathbf{a} et \mathbf{b} . Alors la différence entre les équations (5.12) et (5.13) est seulement la facteur manquant $\cos \theta_{ab}$. La séparation de l'amplitude d'une ligne rotationnelle en un facteur vibrationnel et un facteur rotationnel à l'équation (5.13), est donc meilleure si le vecteur $\vec{M}_{v',v''}^{\text{Vib}}$ et le vecteur $\vec{M}_{J',J''}^{\text{Rot}}$ ont la même direction afin d'obtenir l'amplitude maximale du produit scalaire.

Cette approximation dépend indirectement de la matrice de rotation $\mathbf{D}^1(\theta, \phi, \chi)$ mais elle n'est jamais parfaite, car il serait très difficile d'optimiser la valeur des trois éléments du vecteur \mathbf{D}_0^1 (en fonction des angles d'Euler), pour que ce dernier soit parallèle à $\vec{\mu}(\mathbf{q})$ dans le système des axes fixés sur la molécule (en fonction de toutes les charges électroniques et nucléaires) à chaque position fixe des noyaux avec l'approximation de B-O (et vice-versa). De plus, puisque nous utilisons les composantes Cartésiennes (avec $l = x, y$ et z) en non les composantes sphériques (avec $\sigma = -1, 0$, et $+1$) afin de calculer les intensités de bande vibrationnelles à partir de la RRG, les opérateurs μ^x et μ^y sont une combinaison des tenseurs irréductibles μ^{+1} et μ^{-1} à l'équation (5.10), et ainsi l'amplitude de ligne rotationnelle pour toutes les transitions $v' \leftarrow v''$ permises par un ou l'autre de ces deux opérateurs ne peut se séparer exactement, dans tout système possible d'axes fixés sur la molécule. La seule façon de vérifier si cette approximation algébrique fonctionne pour une molécule donnée, est d'effectuer un calcul ro-vibrationnel d'amplitude de ligne rotationnelle pour $J'' = 0, \dots, J_{\text{max}}$ et $\Delta J = -1, 0, +1$ selon l'équation (5.10), puis comparer ces résultats aux produits de notre intensité de bande vibrationnelle (à $J = 0$ fixe) par les facteurs $S^{\text{Rot}}(J', J'')$ obtenus à partir des coefficients de Clebsch-Gordan définis à

l'équation (5.8) dans la base pour r .

Nous pouvons constater que $S^{\text{Vib}}(v'; v'')$ correspond au carré de l'intégrale du moment de transition de l'équation (4.13) selon:

$$\begin{aligned}
 S^{\text{Vib}}(v'; v'') &= \|\vec{M}_{v', v''}^{\text{Vib}}\|^2 = |(\vec{M}_{v', v''}^{\text{Vib}} \cdot \vec{M}_{v', v''}^{\text{Vib}})^{\frac{1}{2}}|^2 \\
 &= [M_{v', v''}^{\text{Vib}}(x)]^2 + [M_{v', v''}^{\text{Vib}}(y)]^2 + [M_{v', v''}^{\text{Vib}}(z)]^2 \\
 &= \sum_{l=x,y,z} |\langle \Psi_{v'} | \mu^l | \Psi_{v''} \rangle|^2 \\
 &= \sum_{l=x,y,z} (M_{v'', v'}^l)^2 = \|M_{v'', v'}\|^2, \quad (5.15)
 \end{aligned}$$

où la somme sur les indices $l = x, y, z$ est tout aussi valide que sur $\sigma = -1, 0, +1$ après que la séparation entre rotations et vibrations ait été effectuée avec les angles d'Euler.

Un calcul avec un opérateur d'énergie cinétique exact pour $J = 0$ fixe implique que $E_r^J = 0$ et donc E_l^J se réduit simplement à E_v . À $J = 0$, la séparation dans la fonction d'onde est exacte pour calculer l'énergie d'un état vibrationnel car $\Psi_l^{JM}(\theta, \phi, \chi, \mathbf{q}) = \Psi_v(\mathbf{q})/[8\pi^2]$. L'énergie de bande vibrationnelle correspond à celle d'une transition ro-vibrationnelle pour $J'' = J' = 0$ et sa position sur le spectre est située au centre de la bande $v' \leftarrow v''$ (maximum d'amplitude de la branche Q). L'énergie de bande pour l'état vibrationnel initial $v'' = 0$ convertie en nombre d'onde, $\bar{\nu}_{0v'}$ [cm^{-1}], est obtenue par:

$$\bar{\nu}_{0v'} = \frac{E_{v'} - E_0}{h c_0}, \quad (5.16)$$

où v' sont tous les états vibrationnels finals obtenus avec la RRGGM pour $E_{v'} < E_{\text{max}}$. À partir d'une énergie de bande vibrationnelle $\bar{\nu}_{0v'}$ et de l'intensité de bande vibrationnelle associée $M_{0v'}^2$, nous pouvons calculer l'intensité d'absorption de bande $A(v')$ [km/mol] pour la transition $v' \leftarrow 0$, d'un gaz à la température

d'équilibre T . Il est à noter que certains auteurs [78, 82, 83], ne faisant pas la distinction entre l'intensité d'une bande vibrationnelle et l'intensité d'absorption de cette bande, préfèrent utiliser le symbole $S_0^{v'}$ au lieu de $A(v')$, dont l'expression correcte est [75, 84, 85]:

$$A(v') = N_A h \bar{\nu}_{0v'} \frac{8 \pi^3 \|\vec{M}_{0v'}\|^2}{3 \hbar^2 c_0 4 \pi \epsilon_0} \{1 - \exp[-h c_0 \bar{\nu}_{0v'} / (k T)]\} \frac{g_0 \exp[-E_0 / (k T)]}{Q_V(T)} \quad (5.17)$$

où k est la constante de Boltzmann, T [K] est la température absolue, g_0 est le poids statistique (ou dégénérescence) de spin nucléaire satisfaisant les règles de symétrie de Pauli pour la fonction d'onde de l'état vibrationnel initial [51], $Q_V(T) = \sum_{v=0}^{N_V(E_0^E)-1} g_v \exp[-E_v / (k T)]$ est la fonction de partition vibrationnelle et $N_V(E_0^E)$ est le nombre total d'états vibrationnels pour la PES de l'état électronique fondamental. Les résultats théoriques (intensité d'absorption relative entre les transitions vers tous les états finals v') varient généralement par moins de 1 % pour les molécules étudiées, en incluant ou pas les effets de la température (à la référence $T = 300$ K) [86]. Ceci signifie que l'allure du spectre n'est pas très modifiée, i.e. les bandes d'intensité élevée demeurent les plus intenses et les bandes de faible intensité demeurent les moins intenses, pour $T=0$ K ou $T = 300$ K. Afin de simplifier les calculs, nous effectuons donc ces derniers seulement à $T = 0$ K, alors le facteur entre accolades $\{ \}$ est égal à 1, tandis que la fraction de population est égale à 1 pour l'état vibrationnel fondamental (qui est notre état initial pour une seule molécule). Par ailleurs, en utilisant la relation exacte $4 \pi \epsilon_0 [\text{C}^2 / (\text{J m})] = 10^7 (c_0)^2$ avec le facteur de conversion [Debye] = $3.335640951 \times 10^{-30} [\text{C m}]$, nous pouvons réécrire l'équation (5.17) selon:

$$A(v') = \left[\frac{N_A c_0 4 \pi^2 10^{-7}}{3 \hbar} \right] \bar{\nu}_{0v'} \sum_{l=x,y,z} \frac{R_{v_0}(v')}{N_l^2}, \quad (5.18)$$

sachant que $(M_{0v'}^l)^2 = [1/N_l]^2 R_{v_0}(v')$ d'après l'équation (4.16). Tous les facteurs de conversion ainsi que les constantes fondamentales utilisés pour nos calculs d'énergies de bande et intensités d'absorption de bande sont donnés à l'Appendice A. Expérimentalement, cette valeur de l'intensité d'absorption de bande n'est pas mesurée directement, mais elle est déduite à partir des mesures disponibles d'intensité d'absorption des lignes rotationnelles, et donnée sous forme d'un paramètre selon une formule qui a la signification suivante [87, 88]:

$$A(v') = I_a \sum_{J''=0}^{J_{\max}} \sum_{\Delta J=-1}^{+1} A_{ij}, \quad (5.19)$$

où I_a est l'abondance naturelle de l'espèce isotopique étudiée, J_{\max} est la valeur maximum de J impliquée dans la bande vibrationnelle $v' \leftarrow 0$, A_{ij} est l'intensité d'absorption de ligne obtenue par l'équation (5.4) et les transitions ro-vibrationnelles $j \leftarrow i$ sont toutes les possibilités $l'J' \leftarrow l''J''$ permises par la symétrie moléculaire. La correspondance entre la théorie et l'expérience en ce qui concerne l'intensité d'absorption de bande est donc meilleure lorsqu'il y a le plus grand nombre possible de lignes rotationnelles observées. Le paramètre $A(v')$ nous donne surtout une indication raisonnable sur l'intensité de l'ensemble des transitions à l'intérieur d'une bande, sans oublier que cette quantité n'est pas elle-même mesurée. De plus, le couplage ro-vibrationnel ne peut être complètement éliminé dans la séparation de la fonction d'onde à l'équation (5.5). Une différence d'environ 30 % est donc généralement jugée acceptable pour la reproduction d'une valeur expérimentale par calcul, et un écart semblable permet de se fier aux prédictions de la théorie.

5.2 Système d'axes fixés sur la molécule

Dans le calcul des énergies de bande vibrationnelle pour une transition $v' \leftarrow v''$ il nous suffit de choisir $J = 0$ fixe dans \hat{T}_v . Mais pour obtenir des intensités

de bande vibrationnelle $S^{\text{Vib}}(v'; v'')$ nous devons aussi choisir un système d'axes fixés sur la molécule étudiée, dont l'orientation change en fonction de toutes ses géométries. Les résultats dépendent donc de la façon de choisir les angles d'Euler définissant les mouvements de rotation ainsi que la direction des axes x , y et z utilisés pour identifier les composantes de $\vec{\mu}$. Alors l'orientation du système d'axes (x, y, z) est primordiale car elle spécifie la qualité de la séparation entre rotations et vibrations, et donne ainsi une signification plus ou moins bonne à l'intensité d'absorption de bande théorique. Les axes fixés sur la molécule n'ont évidemment aucune signification physique dans les mesures d'intensité expérimentales des lignes rotationnelles, mais notre calcul néglige le couplage entre les composantes du moment dipolaire et celles des coefficients de Clebsch-Gordan dans la somme sur les indices σ à l'équation (5.10), et donc le choix des axes influencent nos résultats.

5.2.1 Composantes du moment dipolaire

La symétrie moléculaire détermine quelles transitions vibrationnelles sont permises en spectroscopie infra-rouge. Toute molécule possédant des propriétés de symétrie inhérentes à la nature de ses atomes, appartient à un groupe défini par des opérations de permutation et d'inversion [51]. Il est toujours possible de faire une combinaison linéaire des coordonnées des liens (élongations et déformations) afin d'obtenir l'ensemble des f coordonnées de symétrie pour cette molécule. Les fonctions d'onde $\Psi_v(\mathbf{q})$ ont aussi leur symétrie propre Γ_v , et lorsqu'il n'y a pas trop de couplage entre les degrés de liberté vibrationnels, il est possible de faire une assignation de l'état v en fonction du nombre de quanta d'excitation v_1, \dots, v_f pour chacun des modes de vibration, exprimés par l'ensemble de ces coordonnées de symétrie transformant comme une représentation irréductible $\tau(q_1), \dots, \tau(q_f)$ du groupe de la molécule. Autrement dit, pour une fonction d'onde qu'on peut séparer en un produit de fonctions à 1D dans une bonne approximation, on déduit

alors la symétrie de ces dernières d'après celle de l'état à f dimensions selon la relation: $[\tau(q_1)]^{\nu_1} \otimes \dots \otimes [\tau(q_f)]^{\nu_f} = \Gamma_v$. Par exemple pour la molécule de H_2O , lorsque les deux atomes d'hydrogène ont la même masse nucléaire, les fonctions d'onde sont soit paires ou impaires par rapport à l'opération de permutation de H_A et H_B , étant respectivement de symétrie A_1 ou B_2 du groupe C_{2v} . À partir des trois degrés de liberté vibrationnels, nous pouvons définir comme au Chapitre 2 (Section 2.3) une élongation O-H et une déformation planaire H-O-H symétriques (A_1) ainsi qu'une élongation O-H anti-symétrique (B_2).

De même, nous pouvons attribuer une symétrie aux trois rotations et aux trois translations de la molécule selon les axes fixés sur la molécule et transformant comme les représentations irréductibles du groupe en effectuant les opérations de permutation et d'inversion. Nous appelons le système d'axes possédant ces propriétés de symétrie et orienté dans les directions x_{Bis} , y_{Bis} et z_{Bis} "les axes bisecteurs", car ils sont utilisés pour déterminer le groupe auquel appartient la molécule. L'orientation des axes bisecteurs est établie en fonction de la géométrie à l'équilibre. Par convention, nous choisissons l'axe z_{Bis} pour être celui transformant comme la représentation irréductible totalement symétrique de la molécule. Lorsque celle-ci a une géométrie d'équilibre planaire, on fixe l'axe y_{Bis} dans la direction perpendiculaire au plan moléculaire. Par exemple, l'axe z_{Bis} va être l'axe bisecteur d'un angle formé de trois atomes impliqués dans une opération de permutation, et le plan $(yz)_{Bis}$ va être le plan bisecteur d'un angle dièdre formé de quatre atomes impliqués dans une opération d'inversion. Puisque la molécule de H_2O est triatomique, seulement deux axes fixés sur la molécule sont requis pour décrire dans l'espace Cartésien tous ses modes de vibration (car elle ne possède pas de déformation hors-plan). Dans le système des axes bisecteurs, nous établissons la direction de l'axe z_{Bis} afin qu'il bisecte toujours l'angle planaire θ_{HOH} (positif vers les hydrogènes), à chaque position des noyaux lors du calcul *ab initio* de la surface du moment dipolaire. Le deuxième axe utilisé est x_{Bis} (positif vers l'atome H_A), alors le plan $(xz)_{Bis}$ contient les trois atomes. Nous voyons à la

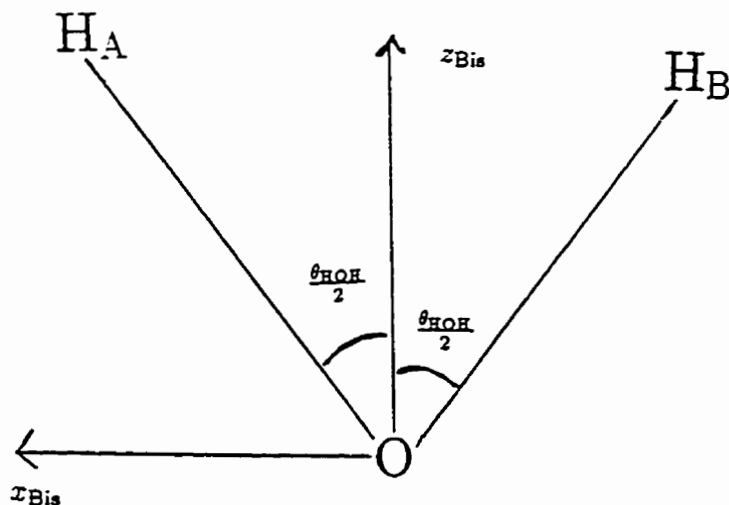


FIGURE 7. Orientation du système des axes bisecteurs fixés sur la molécule de H_2O , où l'axe z_{Bis} bisecte l'angle de déformation planaire θ_{HOH} .

Figure 7 l'orientation de ce système d'axes en fonction des coordonnées des liens.

Les règles de sélection qui nous dictent si la transition entre deux états vibrationnels est permise ou interdite sont établies en fonction de la symétrie de la fonction d'onde des états impliqués et de celle du moment dipolaire. La symétrie du moment dipolaire est exactement la même que celle des trois translations du centre de masse de la molécule. Autrement dit, le vecteur du moment dipolaire peut être décomposé en trois représentations irréductibles de ce groupe de symétrie. Une transition est donc permise si le produit des symétries de la fonction d'onde de l'état initial et de l'état final nous donne une de ces trois possibilités. L'intensité de bande vibrationnelle pour la transition $v' \leftarrow v''$ sera non-nulle seulement si l'intégrand d'une des intégrales $M_{v'',v'}^l$ (où $l = x_{\text{Bis}}, y_{\text{Bis}}$ ou z_{Bis}) possède la représentation irréductible totalement symétrique. Dans le système des axes bisecteurs fixés sur la molécule (spécifiant la séparation entre rotations et vibrations), chaque composante de $\vec{\mu}_{\text{Bis}} = (\mu_{\text{Bis}}^x, \mu_{\text{Bis}}^y, \mu_{\text{Bis}}^z)$ transforme comme une représentation irréductible du groupe, et seulement celle de symétrie appropriée contribue à l'intensité d'une transition permise. Par exemple pour

le groupe de symétrie C_{2v} , nous avons la composante μ_{Bis}^z qui transforme selon la représentation irréductible totalement symétrique A_1 , et la composante μ_{Bis}^x qui transforme selon la représentation irréductible B_2 . Pour la molécule de H_2O avec l'approximation d'un système sans couplage, la composante μ_{Bis}^z permet alors une transition entre deux états vibrationnels pour lesquels la différence de quanta d'excitation dans le mode O-H anti-symétrique est un nombre pair, tandis que la composante μ_{Bis}^x permet une transition entre deux états vibrationnels dont la différence de quanta d'excitation dans le mode O-H anti-symétrique est un nombre impair.

En utilisant les axes bissecteurs, nous avons l'avantage de pouvoir calculer l'intensité d'absorption de bande uniquement avec le résidu obtenu à partir de la composante donnant une intégrale non-nulle à l'équation (5.15). Ces axes nous permettent donc d'obtenir l'intensité de bande vibrationnelle totale d'une transition à tous les états vibrationnels finals de même symétrie à partir d'une seule récursion. De plus, ils font en sorte de diminuer la densité d'états par le traitement de chaque représentation irréductible des fonctions d'onde de façon séparée (i.e. la densité des états d'une seule symétrie est moins grande que celle de tous les états). Puisque l'état initial utilisé dans ce travail est l'état vibrationnel fondamental, totalement symétrique par définition, la composante μ_{Bis}^l contribuant aux transitions à un état vibrationnel final ν' excité aura nécessairement la même symétrie que la fonction d'onde $\Psi_{\nu'}(\mathbf{q})$. En additionnant les vecteurs de déplacement Cartésien pour chaque atome lors de l'excitation d'un mode de vibration [3], nous pouvons voir que les f coordonnées de symétrie impliquent un mouvement net des noyaux seulement dans la direction de l'axe bissecteur transformant comme la représentation irréductible correspondante (car elles ont un déplacement résultant nul selon les deux autres directions). Les axes bissecteurs contribuent donc à améliorer l'approximation à l'équation (5.13) que nous devons utiliser pour calculer l'intensité de bande vibrationnelle. En effet, si une seule composante de $\vec{\mu}_{\text{Bis}} = (\mu_{\text{Bis}}^{-1}, \mu_{\text{Bis}}^0, \mu_{\text{Bis}}^{+1})$ (donc de $\vec{M}_{\nu'\nu'}^{\text{Vib}}$) contribue

au produit scalaire, alors la factorisation de l'amplitude de ligne rotationnelle en deux parties distinctes devient alors exacte (pour une rotation rigide ou avec distorsion symétrique de la molécule). Nous retrouvons cet avantage avec la composante $\mu_{\text{Bis}}^\sigma = \mu_{\text{Bis}}^0$ d'après sa définition en termes des axes fixés sur la molécule, qui correspond uniquement à $\mu_{\text{Bis}}^{\bar{z}}$ (projection sur l'axe z_{Bis} transformant comme la représentation irréductible totalement symétrique). Ainsi toutes les absorptions d'énergie provoquant un mouvement totalement symétrique des noyaux, auront une séparation exacte de l'amplitude de transition en ses contributions vibrationnelles et rotationnelles, comme pour une toupie symétrique rigide ou une molécule linéaire rigide.

Cependant le couplage ro-vibrationnel est toujours présent soit par l'effet Coriolis ou la distorsion centrifuge, et l'intensité de bande vibrationnelle est une quantité plus utile lorsque les modes de vibration ne sont pas fortement couplés lors d'une transition. Chaque mouvement de rotation autour d'un axe bisecteur transforme comme la représentation irréductible résultant du produit de la symétrie des deux autres axes perpendiculaires à celui-ci (i.e. contenant le plan de la cette rotation). Puisque tous les termes de l'Hamiltonien sont symétriques, il existe un couplage ro-vibrationnel dans \hat{T}_{VR} pour $J > 0$, seulement si le produit des symétries pour les degré de liberté couplés donne comme résultat la représentation irréductible totalement symétrique du groupe. Par exemple considérons deux modes de vibration représentés par les coordonnées de symétrie q_k et q_l , ainsi qu'un mouvement de rotation autour de l'axe τ_{Bis} (avec $\tau = x, y$ ou z) représenté par l'opérateur \hat{J}_τ qui agit sur les fonctions $|JMk\rangle$. Pour le groupe C_{2v} , il y aura un effet Coriolis seulement s'il existe une composante de $\hat{\mathbf{J}}$ ayant la symétrie appropriée afin d'obéir à la règle: $\tau(q_k) \otimes \tau(q_l) \otimes \tau(\hat{J}_\tau) \equiv A_1$. Autrement dit, les modes q_k et q_l doivent impliquer un mouvement net des noyaux dans la direction des axes bisecteurs contenant le plan de rotation. La Figure 8 illustre comment un tel couplage se manifeste physiquement avec comme exemple la molécule de H_2O . Nous pouvons voir que la coordonnée $\Delta R_{\text{OH}}^{\text{AS}}$ (déplacement net selon x_{Bis})

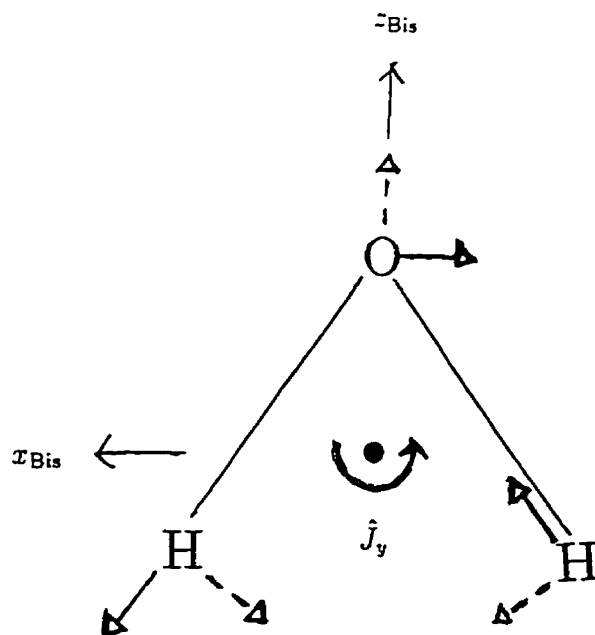


FIGURE 8. Schéma de l'élongation O-H anti-symétrique (B_2) ainsi que de la déformation planaire H-O-H symétrique (A_1) pour la molécule de H_2O , où le mouvement des noyaux est décrit respectivement par les flèches pleines et les flèches pointillées. Ces deux modes de vibration sont couplés par une rotation autour de l'axe y_{Bis} fixé sur la molécule (et orienté dans la direction perpendiculaire à la figure), transformant comme la représentation irréductible B_2 .

est transformée en la coordonnée $\Delta\theta_{HOH}^S$ (déplacement net selon z_{Bis}) sous l'effet Coriolis avec l'action de l'opérateur \hat{J}_y .

Afin d'obtenir une surface du moment dipolaire par un calcul *ab initio* pour l'état électronique fondamental, nous devons ajuster l'orientation des axes fixés sur la molécule à chaque géométrie nucléaire différente en fonction soit d'un angle planaire ou d'un dièdre formé par les atomes, car la définition de ce système d'axes dépend évidemment de la position des noyaux dans l'espace Cartésien. Nous pouvons tirer avantage de la symétrie moléculaire pour ne calculer la valeur de μ_{Bis}^x , μ_{Bis}^y et μ_{Bis}^z à des points multi-dimensionnels équivalents qu'une seule fois. Lorsque nous avons couvert le domaine des géométries nucléaires d'intérêt où la fonction d'onde vibrationnelle a une grande amplitude, nous pouvons

exprimer cette surface du moment dipolaire en une fonction des coordonnées \mathbf{q} . Généralement, tout comme pour la PES, nous pouvons soit calculer les dérivées numériques d'une série de Taylor autour de la géométrie d'équilibre des noyaux, ou bien faire le lissage des coefficients d'une forme fonctionnelle, à chaque point du calcul *ab initio* des f coordonnées vibrationnelles. Ceci nous procure une fonction du moment dipolaire (DMF) multi-dimensionnelle, $\mu_{\text{Bis}}^l(\mathbf{q})$, pour chaque direction $l = x, y$ et z dans le système des axes bisecteurs. Pour la molécule de H_2O , l'axe y_{bis} est perpendiculaire au plan moléculaire, alors nous n'avons aucune contribution de cette composante pour toutes les transitions vibrationnelles, et la DMF respective est $\mu_{\text{Bis}}^y(\mathbf{q}) = 0$.

5.2.2 Contraintes d'Eckart

Afin d'obtenir la meilleure séparation possible entre les mouvements de rotation et les modes de vibration d'une molécule, nous devons choisir soigneusement la façon de déterminer les angles d'Euler (θ , ϕ et χ), définissant l'orientation du système d'axes fixés sur la molécule, en fonction de la position des atomes à chaque géométrie. Puisque nous avons obtenu une surface du moment dipolaire en utilisant la direction des axes bisecteurs (afin de déterminer les composantes de $\vec{\mu}_{\text{Bis}}$ à chaque point multi-dimensionnel) sans avoir optimisé la valeur de ces trois angles, chaque DMF $\mu_{\text{Bis}}^l(\mathbf{q})$ peut occasionner un couplage que nous désirons réduire. L'interaction ro-vibrationnelle que nous pouvons minimiser par rapport à une géométrie donnée de la molécule est seulement celle provenant de l'effet Coriolis. En termes des déplacements Cartésiens des noyaux par rapport à un système d'axes fixés sur la molécule xyz quelconque, le couplage Coriolis est défini en mécanique classique comme [3] :

$$\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \times \frac{\partial \mathbf{r}_{\alpha}}{\partial t} , \quad (5.20)$$

où le vecteur $\boldsymbol{\omega} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ est la vitesse angulaire de rotation instantanée de la molécule (dont chaque composante est une fonction de la dérivé des angles d'Euler par rapport au temps), N est le nombre d'atomes de la molécule, m_α est la masse de l'atome α neutre (de son noyau et ses électrons), $\mathbf{r}_\alpha = (x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ est le vecteur de la position de l'atome α et t est la variable de temps.

Il est établi que la meilleure séparation entre rotations et vibrations se réalise en appliquant les contraintes d'Eckart [56], permettant d'optimiser la valeur des angles θ , ϕ et χ qui réduisent le terme retrouvé à l'équation 5.20 et à utiliser pour la rotation dans l'espace Cartésien (similaire à celle de l'équation (5.7) effectuée dans l'espace sphérique). Le système des nouveaux axes fixés sur la molécule minimisant le couplage Coriolis est orienté selon les directions x_{Eck} , y_{Eck} et z_{Eck} que nous appelons "les axes d'Eckart". La définition des angles d'Euler dépend de la géométrie de la molécule, alors l'orientation des axes d'Eckart change pour chaque position différente des noyaux. Il nous faut déterminer la projection du moment dipolaire sur ces trois axes, afin d'obtenir les composantes respectives de $\vec{\mu}_{\text{Eck}} = (\mu_{\text{Eck}}^x, \mu_{\text{Eck}}^y, \mu_{\text{Eck}}^z)$ à chacun des points multi-dimensionnels (positions instantanées des noyaux) utilisés dans le calcul *ab initio* de notre surface selon les axes bisecteurs. La direction de l'axe z_{Eck} est identique à celle de l'axe z_{Bis} , si ce dernier doit contenir un des liens d'une molécule à plus de trois atomes pour transformer comme la représentation irréductible totalement symétrique du groupe.

Les contraintes d'Eckart sont exprimées par un ensemble d'équations simultanées définies par rapport à la géométrie d'équilibre (où le couplage n'existe pas car il n'y a aucune vibration de la molécule par définition), mais l'effet Coriolis demeure important pour un grand déplacement des noyaux autour de celle-ci, donc pour des états vibrationnels très élevés en énergie. La valeur des f coordonnées à l'équilibre \mathbf{q}_e , obtenue par un calcul électronique *ab initio*, est celle correspondant à la position des noyaux pour l'énergie minimum sur la PES. Nous pouvons

situer ce point multi-dimensionnel en termes des axes fixés sur la molécule, par un ensemble des vecteurs de position constante $\mathbf{r}^e_\alpha = (x^e_\alpha, y^e_\alpha, z^e_\alpha)$ pour les atomes $\alpha = 1, \dots, N$. Pour faire la rotation entre le système des axes fixés dans le laboratoire XYZ et celui des axes xyz définissant le couplage Coriolis à l'équation (5.20), nous avons besoin des coordonnées Cartésiennes $\mathbf{R}_\alpha = (X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)$ des atomes $\alpha = 1, \dots, N$ de la molécule comme mentionné au Chapitre 2 (Section 1.2). À partir de la position des N atomes par rapport au système des axes fixés dans le laboratoire, nous pouvons déterminer la position du centre de masse \mathbf{R}_0 selon:

$$\mathbf{R}_0 = \frac{1}{M_T} \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha \mathbf{R}_\alpha, \quad (5.21)$$

où $M_T = \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha$ est la masse totale de la molécule. Ensuite, la relation permettant de définir les mouvements de rotation et de vibration à partir des coordonnées Cartésiennes \mathbf{r}_α par rapport aux axes fixés sur la molécule est la suivante:

$$\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{R}_0 + \mathbf{S}(\theta, \phi, \chi) \mathbf{R}_\alpha. \quad (5.22)$$

où $\mathbf{S}(\theta, \phi, \chi)$ est la matrice de rotation des cosinus 3×3 ([3], Appendice II). Les déplacements par rapport à la géométrie d'équilibre sont simplement obtenus par $\mathbf{d}_\alpha = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}^e_\alpha$, pour $\alpha = 1, \dots, N$, ce qui constitue un total de $3N$ coordonnées vibrationnelles. Nous avons donc un excès de six coordonnées redondantes qu'il faut rejeter à l'aide d'un ensemble de six contraintes, les équations d'Eckart.

Les trois premières contraintes ont pour but de s'assurer que l'origine du système des axes d'Eckart soit située au centre de masse de la molécule pour chaque position instantanée des noyaux. Ceci nous permet donc de séparer exactement les translations des mouvements internes (rotations et vibrations), par les trois équations suivantes:

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}^e = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} = 0 . \quad (5.23)$$

Ensuite, les trois équations additionnelles ont pour but de s'assurer que l'orientation du système d'axes fixés sur la molécule tourne avec une rotation de celle-ci par rapport aux axes fixés dans le laboratoire. Ceci nous permet donc de minimiser le plus possible l'interaction entre les mouvements de rotation autour des trois axes d'Eckart et les f modes de vibrations à tout temps t dans l'équation (5.20) avec la relation $\partial \mathbf{r}_{\alpha} / \partial t = \partial \mathbf{d}_{\alpha} / \partial t$ selon:

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}^e \times \mathbf{d}_{\alpha} = 0 . \quad (5.24)$$

où ce produit vectoriel représente une partie du couplage Coriolis. En effet, à l'interaction ro-vibrationnelle de l'équation (5.20), il ne reste que la contribution suivante des $3N$ coordonnées Cartésiennes:

$$\omega \cdot \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \mathbf{d}_{\alpha} \times \frac{\partial \mathbf{d}_{\alpha}}{\partial t} . \quad (5.25)$$

qui est réduite à chaque position instantanée des noyaux pour des petits déplacements de ceux-ci autour de \mathbf{q}_e [78]. C'est à partir des trois dernières contraintes que nous pouvons maintenant déterminer la valeur optimale des angles d'Euler à utiliser pour définir les composantes du moment dipolaire dans le système des axes d'Eckart fixés sur la molécule. Il nous suffit d'écrire l'équation (5.24) en termes des coordonnées Cartésiennes provenant des axes fixés dans le laboratoire à l'équation (5.22) selon:

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}^e \times [\mathbf{R}_0 + \mathbf{S}(\theta, \phi, \chi) \mathbf{R}_{\alpha}] = 0 . \quad (5.26)$$

La solution pour les trois inconnus de cette équation matricielle nous donne la

valeur de θ , ϕ et χ [pour chaque angle nous devons prendre, parmi les deux possibilités venant d'une fonction trigonométrique inverse, celle qui occasionne la plus petite rotation du système des axes bissecteurs ([51], Chap. 7)] à utiliser pour avoir la meilleure séparation entre rotations et vibrations dans l'approximation de la fonction d'onde à l'équation (5.5) (avec $J > 0$), servant ensuite au calcul de l'amplitude de ligne rotationnelle à l'équation (5.10).

Il nous faut établir l'orientation des axes d'Eckart par rapport aux axes bissecteurs (avec lesquels nous avons obtenu la surface du moment dipolaire) à chaque géométrie instantanée des noyaux, autrement dit tous les points multi-dimensionnels du calcul électronique. À partir de relations trigonométriques simples, en connaissant la définition des axes bissecteurs par rapport aux coordonnées vibrationnelles (distances entre les noyaux et angles formés par les noyaux), il est toujours possible de calculer les composantes Cartésiennes pour déterminer l'ensemble des vecteurs de position $\mathbf{r}_\alpha^{\text{Bis}}$ pour $\alpha = 1, \dots, N$. Puisque nous ne traitons que les mouvements internes, l'origine de ce système d'axes est déjà située à la position du centre de masse de la molécule ($\mathbf{r}_0^{\text{Bis}} = \mathbf{0}$). Nous avons donc un système de trois équations simultanées à résoudre, en remplaçant les vecteurs \mathbf{R}_0 et \mathbf{R}_α respectivement par $\mathbf{r}_0^{\text{Bis}}$ et $\mathbf{r}_\alpha^{\text{Bis}}$ à l'équation (5.26), nous procurant les angles θ' , ϕ' et χ' pour chaque ensemble de coordonnées \mathbf{q} utilisé dans le calcul *ab initio* de $\bar{\mu}_{\text{Bis}}$. Par exemple pour la molécule planaire de H_2O , il n'est nécessaire que d'utiliser seulement un angle, θ' , et effectuer une rotation autour de l'axe y_{Bis} (avec la matrice à deux dimensions correspondante) pour transformer les axes bissecteurs en axes d'Eckart à chaque point multi-dimensionnel $\mathbf{r}_\alpha^{\text{Bis}} = (x_\alpha^{\text{Bis}}, z_\alpha^{\text{Bis}})$. La solution est obtenue facilement selon [52]:

$$\tan \theta' = \frac{\sum_{\alpha=1}^3 m_\alpha (x_\alpha^e z_\alpha^{\text{Bis}} - z_\alpha^e x_\alpha^{\text{Bis}})}{\sum_{\alpha=1}^3 m_\alpha (x_\alpha^e x_\alpha^{\text{Bis}} + z_\alpha^e z_\alpha^{\text{Bis}})}, \quad (5.27)$$

où α correspond à H_A , H_B et O . Nous montrons à la Figure 9 la rotation dans l'espace Cartésien à deux dimensions qui minimise le couplage Coriolis pour cette

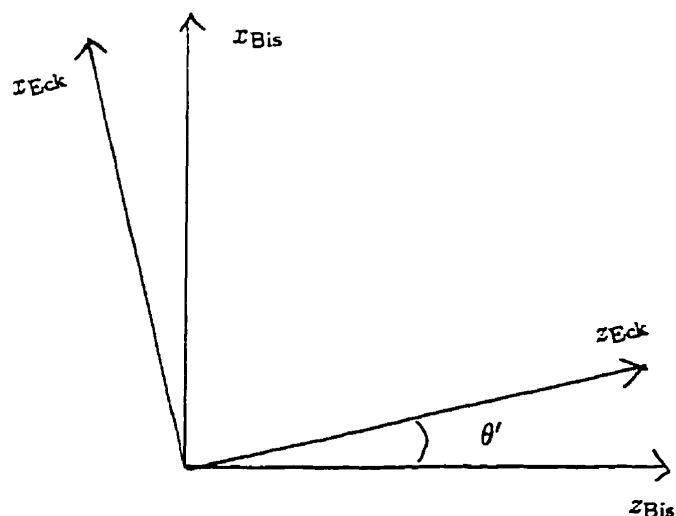


FIGURE 9. Rotation du système des axes bissecteurs au système des axes d'Eckart fixés sur la molécule de H_2O , avec l'angle optimal θ' réduisant l'interaction ro-vibrationnelle près de la géométrie d'équilibre.

molécule.

Lors d'un calcul purement vibrationnel des intensités d'absorption, il est généralement préférable d'avoir recours aux axes d'Eckart, obtenus par une transformation avec la valeur optimale des angles θ' , ϕ' et χ' . Ce système d'axes fixés sur la molécule nous donne une meilleure approximation à l'équation (5.13), en permettant d'avoir une intensité de bande vibrationnelle $S^{Vib}(v'; v'')$ clairement définie, et moins influencée par le facteur $S^{Rot}(J'r'; J''r'')$ contribuant à (ou provenant de) l'intensité d'absorption des lignes rotationnelles pour une ou plusieurs autres bandes. Ce transfert d'amplitude est causé surtout lorsque la transition vibrationnelle pour chacune de ces bandes implique l'excitation d'un nombre de quanta impair dans deux modes qui sont couplés par l'effet Coriolis (d'après la symétrie expliquée à la Section 2.1). Nous déterminons la direction du moment dipolaire dans le système des axes d'Eckart (minimisant ce couplage) par une rotation similaire à celle de l'équation (5.22):

$$\bar{\mu}_{\text{Eck}} = S(\theta', \phi', \chi') \bar{\mu}_{\text{Bis}} . \quad (5.28)$$

Tout comme pour les axes bisecteurs, chaque composante de $\bar{\mu}_{\text{Eck}}$ transforme aussi comme une représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule. À partir de la valeur de μ_{Eck}^x , μ_{Eck}^y et μ_{Eck}^z aux mêmes géométries nucléaires *ab initio*, nous déterminons aussi une DMF multi-dimensionnelle, $\mu_{\text{Eck}}^l(\mathbf{q})$, pour les trois directions perpendiculaires $l = x, y$ et z dans le système des axes d'Eckart. Afin d'avoir ces DMF pour une autre espèce isotopique de la même molécule, nous devons déterminer les trois angles optimaux en résolvant une équation matricielle similaire à celle de l'équation (5.26) avec une masse différente m_α des atomes substitués, tandis que les vecteurs $\mathbf{r}_\alpha^{\text{Bis}}$ demeurent inchangés pour chaque géométrie nucléaire dans le système des axes bisecteurs.

Le couplage ro-vibrationnel pour la molécule de H_2O n'est pas très prononcé car le seul mode anti-symétrique est une élongation O-H de haute intensité pour la bande fondamentale, et nous n'observons pas une grande différence entre les intensités d'absorption de bande calculées avec $\mu_{\text{Bis}}^l(\mathbf{q})$ et $\mu_{\text{Eck}}^l(\mathbf{q})$ pour $l = z, x$ [66]. Afin d'avoir un couplage important entre deux modes, il faut que les énergies de transition soient très rapprochées, mais l'énergie de bande fondamentale pour la déformation planaire H-O-H est beaucoup plus basse que celle des élongations.

CHAPITRE 6

Étude de la molécule de H₂O

Parmi les molécules triatomiques, l'eau est certainement une de celles qui ont été le plus étudiées, tant expérimentalement que théoriquement. Étant donné qu'elle a une géométrie non-linéaire à l'équilibre, elle possède donc $f = 3$ modes de vibration et il est possible d'en faire une analyse par calcul ro-vibrationnel exact, qui devient très coûteux pour J élevé. Notre but est de pouvoir traiter de plus gros systèmes (i.e. molécules à quatre ou cinq atomes) alors nous considérons seulement les vibrations, en utilisant la molécule de H₂O comme un test nécessaire pour approfondir notre compréhension de la RRGGM avec la reproduction de résultats connus. Le calcul d'énergies et d'intensités d'absorption de bande a déjà été accompli pour H₂O avec un opérateur d'énergie cinétique exact ($J = 0$), écrit en coordonnées de longueurs de lien et de l'angle entre les liens, par diagonalisation explicite avec la PO-DVR [66]. Ensuite, on a réalisé des calculs vibrationnels exacts d'énergie de bande en coordonnées Radau symétrisées par diagonalisation explicite avec la DVR [89], puis en coordonnées Radau par diagonalisation avec l'algorithme de Lanczos et PO-DVR [23]. Toutes ces approches théoriques peuvent évidemment nous servir de guide dans la meilleure à employer.

La comparaison de nos valeurs à celles déjà obtenues, soit seulement pour les énergies de transition ou soit pour les intensités de bande par une diagonalisation explicite, permet une validation de notre programme, dont la description est donnée à l'Appendice C. De plus, pour cette molécule il existe une très grande quantité de données expérimentales avec lesquelles nous pouvons analyser la

qualité des surfaces (V_N et $\vec{\mu}$) disponibles. L'application de la RRGM est une innovation dans la méthodologie pour calculer le spectre vibrationnel de la molécule de H_2O , mais elle apporte peu de nouvelles données théoriques. Cependant, les problèmes que nous avons réussi à résoudre pour l'eau permettent ensuite d'étudier avec facilité une molécule semblable mais plus complexe. Les améliorations apportées tant au point de vue itératif (algorithme de récursion de Lanczos) que variationnel (blocs de symétrie dans la base PO-DVR) peuvent aussi être exploitées dans plusieurs types de calculs numériques.

6.1 Traitement sans symétrie dans la PO-DVR

6.1.1 Moment dipolaire et règles de sélection

Nous utilisons les DMF obtenues par calcul *ab initio* provenant de deux groupes d'auteurs. La première surface est celle de H. G. Kjaergaard et *al.* (HGK), qui ont effectué la rotation dans le système des axes d'Eckart et ont proposé la forme fonctionnelle suivante [66]:

$$\begin{aligned} \mu^l = & \sum_{i_{R_A}=0}^4 \sum_{i_{R_B}=0}^4 \sum_{i_{\theta_{AB}}=0}^4 \mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{\theta_{AB}}}^l (R_{OH_A} - R_{OH}^c)^{i_{R_A}} (R_{OH_B} - R_{OH}^c)^{i_{R_B}} \\ & \times (\theta_{HOH} - \theta_{HOH}^c)^{i_{\theta_{AB}}}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

où nous prenons les valeurs de la géométrie à l'équilibre comme étant égales à celles utilisées pour V_N à l'équation (3.2). Les coefficients $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{\theta_{AB}}}^l$ ne couplent pas plus de deux degrés de liberté à la fois avec un total des exposants de $i_{R_A} + i_{R_B} + i_{\theta_{AB}} = 3$ pour ces DMF. La deuxième surface est celle de Jørgensen et Jensen (JJ), qui ont choisit le système des axes bissecteurs pour écrire les fonctions [86]:

$$\begin{aligned} \mu^l = & F_l \sum_{i_{R_A}=0}^4 \sum_{i_{R_B}=0}^4 \sum_{i_{\theta_{AB}}=0}^6 \mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{\theta_{AB}}}^l (R_{OH_A} - R_{OH}^e)^{i_{R_A}} (R_{OH_B} - R_{OH}^e)^{i_{R_B}} \\ & \times (\cos[\theta_{HOH}] - \cos[\theta_{HOH}^e])^{i_{\theta_{AB}}} , \end{aligned} \quad (6.2)$$

où $F_z = \sin[\pi - \theta_{HOH}]$ et $F_x = 1$ toujours avec la même géométrie à l'équilibre. Les coefficients $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{\theta_{AB}}}^l$ couplent les trois degrés de liberté avec un total des exposants de $i_{R_A} + i_{R_B} + i_{\theta_{AB}} = 5$ pour ces DMF. Cette forme fonctionnelle pour θ_{HOH} est plus appropriée à l'élément de volume $d(\cos \theta_{12})$ dans \hat{T}_V ainsi qu'à la fonction $\cos[\theta_{HOH}]$ dans l'expression de V_N et la variable $\cos \theta_{12}$ des polynômes de Legendre, donc les intégrales pour chaque composante de $\vec{\mu}$ dans l'équation (6.2) sont faites avec une meilleure quadrature que celles dans l'équation (6.1). Aussi bien dans le système des axes bisecteurs que dans celui des axes d'Eckart, chaque composante possède une propriété de symétrie par rapport à l'opération de permutation des atomes H_A et H_B . En fonction de leur représentation irréductible respective, $\mu^z \equiv A_1$ est symétrique ($\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{\theta_{AB}}}^z = \mu_{i_{R_B} i_{R_A} i_{\theta_{AB}}}^z$) et $\mu^x \equiv B_2$ est anti-symétrique ($\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{\theta_{AB}}}^x = -\mu_{i_{R_B} i_{R_A} i_{\theta_{AB}}}^x$) avec l'échange des coordonnées R_{OH_A} et R_{OH_B} . Ces quatre DMF étant exprimées en termes des coordonnées de longueurs de lien et de l'angle entre les liens, il nous faut donc procéder à la même transformation comme pour V_N à chacun de nos points PO-DVR multi-dimensionnels en coordonnées Radau afin d'évaluer les intégrales $\mu^l(\Lambda_A)$ pour $A=0, \dots, N-1$ (voir Chapitre 3, Section 2.4).

Dans le calcul des énergies de bande vibrationnelles et des intensités d'absorption de bande, la symétrie dans les récursions de Lanczos permet en principe de converger séparément les états ayant des fonctions d'onde paires (A_1) et impaires (B_2), à la permutation des deux hydrogènes de masse identique dans \hat{T}_V à l'équation (2.12). (Dans ce travail, nous désignons par parité simplement la caractéristique d'une fonction à être soit paire ou impaire en une coordonnée, et non l'opérateur de parité avec laquelle tout Hamiltonien commute en mécanique quantique.) Avec la RRGGM, nous avons un vecteur de départ \mathbf{v}_0 qui contient

la représentation de μ^l sous forme d'une matrice diagonale dans la PO-DVR. La fonction d'onde de l'état initial, $\Psi_0(\mathbf{q})$, possède la représentation irréductible totalement symétrique (A_1), alors la fonction d'onde pour l'état final, $\Psi_{\nu'}(\mathbf{q})$, et la composante appropriée de $\vec{\mu}$ doivent être de même symétrie afin que la transition soit permise (voir Chapitre 5, Section 2.1). La récursion avec la composante $\Phi_0(\mathbf{q}) = N_z \mu^z \Psi_0(\mathbf{q})$ permet de calculer seulement le spectre des transitions aux états excités de symétrie A_1 selon la règle de sélection suivante:

$$(M_{0\nu'}^z)^2 = |\langle \Psi_{\nu'}^{A_1} | \mu^z | \Psi_0 \rangle|^2 \neq 0. \quad (6.3)$$

De même, la récursion $\Phi_0(\mathbf{q}) = N_x \mu^x \Psi_0(\mathbf{q})$ permet de calculer seulement le spectre des transitions aux états excités de symétrie B_2 selon la règle de sélection suivante:

$$(M_{0\nu'}^x)^2 = |\langle \Psi_{\nu'}^{B_2} | \mu^x | \Psi_0 \rangle|^2 \neq 0. \quad (6.4)$$

La convergence itérative de chaque état dépend de sa position en énergie dans le spectre de la molécule et aussi de la valeur de l'intégrale $M_{0\nu'}^l$, (voir Chapitre 4, Section 2.4), correspondant au recouvrement $N_l \mathbf{v}_0^T \mathbf{S}_{\nu'}$ avec la RRGM.

6.1.2 Convergence d'états non permis

Dans notre base PO-DVR nous n'exploitons pas la propriété de symétrie de permutation des deux hydrogènes, alors autant les états symétriques qu'anti-symétriques de la molécule sont convergés avec le calcul des valeurs propres et résidus de la matrice \mathbf{H}_V . En effectuant une tridiagonalisation avec l'algorithme de Lanczos, il est possible d'incorporer la symétrie recherchée dans la base de récursion avec un vecteur de départ approprié, afin de séparer les états symétriques (A_1) et anti-symétriques (B_2). Il a déjà été établi dans des travaux

précédents [23] que l'utilisation d'un vecteur de départ v_0 adapté aux propriétés de symétrie de la molécule "favorise" la convergence itérative des états de symétrie appropriée avec l'algorithme de Lanczos. Par exemple, une récursion avec un vecteur de départ de symétrie A_1 permet de converger itérativement surtout les énergies des états de même symétrie, mais aussi celles dans l'extrême bas du spectre des états B_2 de mauvaise symétrie (et vice-versa). Ces dernières apparaissent d'ailleurs pour un nombre d'itérations M plus élevé que lorsqu'elles sont obtenues dans la récursion de symétrie appropriée (avec un vecteur de départ anti-symétrique). Aucune explication n'a toutefois été proposée pour expliquer ce phénomène qui survient lors la tridiagonalisation de H_V . Ainsi, l'utilisation de la symétrie dans la base de récursion (avec un vecteur de départ adapté à la permutation de H_A et H_B) semble ne pas être rigoureusement parfaite pour séparer les fonctions d'onde paires (A_1) et impaires (B_2), par rapport à celle qu'on emploie dans la base PO-DVR lorsque par exemple \hat{H}_V peut s'écrire en termes des coordonnées de symétrie du groupe de la molécule. Évidemment, nous savons que les énergies des états de mauvaise symétrie correspondent aux valeurs propres de la matrice H_V dans la base des fonctions PO-DVR non-symétrisées, mais nous aimerions qu'elles soient calculées seulement dans la récursion avec un vecteur de départ de symétrie appropriée.

Avec la RRGM, nous rencontrons aussi ce mélange des symétries car chaque composante du moment dipolaire utilisée pour le vecteur de départ est symétrique ($\mu^z \equiv A_1$) ou anti-symétrique ($\mu^x \equiv B_2$) par rapport à la permutation des deux atomes d'hydrogène. En plus de calculer les valeurs propres nous calculons aussi leurs résidus associés, apportant une information supplémentaire afin d'analyser les valeurs propres des états de mauvaise symétrie. D'après les règles de sélection, toute composante du moment dipolaire de symétrie autre que celle de la fonction d'onde des états finals, donne une contribution nulle à l'intensité de bande pour les transitions à partir de l'état vibrationnel fondamental. Donc, les résidus associés aux valeurs propres des états de mauvaise symétrie devraient être nuls, car

TABLEAU I. Nombres d'onde et intensités d'absorption de bande pour la molécule H₂O à partir de l'état initial $v'' = 0$ calculés par la RRGM avec des vecteurs de départ symétrisés.

État final v'	Bande	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm ⁻¹] Calc.	Parité	$A(v')$ [km / mol]		
				μ^z	μ^x	Expt. ^a
1	ν_{HOH}	1594	S	55.1	2×10^{-25}	62.5
2	$2\nu_{\text{HOH}}$	3152	S	1.72	9×10^{-25}	4.56
3	$\nu_{\text{O-H}}$	3656	S	3.34	3×10^{-24}	2.98
4	$\nu_{\text{O-H}}$	3756	AS	9×10^{-22}	29.9	43.4
5	$3\nu_{\text{HOH}}$	4668	S	0.0351	1×10^{-26}	0.0024
6	$\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{HOH}}$	5234	S	0.108	1×10^{-24}	0.224
7	$\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{HOH}}$	5332	AS	3×10^{-22}	3.15	4.84

^a Valeurs prises de la référence 82.

l'intégrale du moment de transition donne zéro par définition. Nous avons calculé les intensités d'absorption de bande en utilisant les DMF de HGK pour une base PO-DVR de $N = 10 \times 10 \times 10$ et $M = 500$ itérations de Lanczos, afin de vérifier le comportement des transitions "interdites" par les règles de sélection avec la récursion de mauvaise symétrie.

D'après les résultats au Tableau I, les intensités obtenues à partir de la composante appropriée (fonctions d'onde paires avec μ^z et impaires avec μ^x) sont comparables aux valeurs expérimentales (provenant de la compilation de données HITRAN 1992 [82]), tandis que celles pour des états de mauvaise symétrie sont très petites, mais pas exactement égales à zéro. Dans notre analyse systématique des copies de valeurs propres multiples et des valeurs propres fantômes pour calculer les résidus associés aux bonnes valeurs propres, nous avons fait une autre observation importante à souligner. Les valeurs propres $E_{v'}$ correspondant

à l'énergie d'un état final de mauvaise symétrie ont toujours une multiplicité m_ν supérieure à 1, et chacune de ces valeurs propres multiples de la matrice \mathbf{T}_M est aussi retrouvée numériquement dans la liste des $\{E_\nu^r\}$, mais avec une multiplicité identique. Notre découverte apporte donc une nouvelle information qui n'avait jamais été mentionnée auparavant. CW mentionnent que toute valeur propre multiple est nécessairement une bonne valeur propre de \mathbf{H}_V (sans considérer la symétrie de son vecteur propre associé), et qu'il est donc inutile de vérifier si la convergence de cette dernière est simplement due à la précision finie des ordinateurs [18]. Ainsi, le test d'identification tel qu'appliqué par CW n'est pas valide si E_ν est pour un état de symétrie différente à celle de ν_0 , car la multiplicité de la même valeur propre de \mathbf{T}_M n'est pas égale à $m_\nu - 1$. Cette anomalie est en accord avec le fait que les résidus associés aux valeurs propres pour les états de mauvaise symétrie sont très petits, puisque leurs vecteurs propres sont évidemment très pauvrement représentés dans le vecteur de départ ([19], Vol. I, Chap. 4). Le nombre d'itérations M qui était mentionné comme requis pour la convergence de l'énergie des états de mauvaise symétrie [23], représentait en fait celui pour l'apparition d'une deuxième copie de ces valeurs propres déjà convergées (nécessitant plus de $2M$ itérations).

Voici maintenant l'interprétation que nous formulons sur l'origine de ces valeurs propres ayant des résidus sans signification [39]. À cause de la précision finie de l'ordinateur, les vecteurs de départ symétrisés ne transforment pas exactement comme les représentations irréductibles du groupe de symétrie. Puisque notre vecteur de départ construit avec la composante (par exemple) μ^z ne possède pas une symétrie A_1 parfaite, ce dernier peut avoir un très petit recouvrement avec quelques vecteurs propres de mauvaise symétrie (B_2), et ainsi non seulement les valeurs propres de symétrie A_1 mais aussi quelques valeurs propres de symétrie B_2 vont converger lors de cette récursion. En appliquant simplement le test de la matrice \mathbf{T}_M comme le suggèrent CW, ces valeurs propres de mauvaise symétrie sont d'abord classées comme valeurs propres fantômes lorsqu'elles

ont une multiplicité égale à 1, puis ensuite comme bonnes valeurs propres lorsqu'elles deviennent multiples par une augmentation du nombre d'itérations. Ce raisonnement représente une suggestion originale contribuant à améliorer la compréhension actuelle de l'emploi du test de la matrice réduite avec la RRGGM, et nous donnons aussi la première explication rigoureuse du phénomène des valeurs propres pour les états de mauvaise symétrie dans la littérature scientifique. Les résidus associés à ces valeurs propres sont très petits et sans signification (car ces dernières sont calculées seulement à cause des instabilités numériques reliées à l'algorithme de Lanczos), il est donc important de les reconnaître pour obtenir les intensités de bande avec la RRGGM. Afin de calculer la bonne intensité de bande associée à une valeur propre de mauvaise symétrie, nous devons utiliser le vecteur de départ construit avec la composante de symétrie appropriée.

Notre but est donc d'éliminer ces valeurs propres de mauvaise symétrie (ainsi que leurs résidus associés) pour ne les obtenir qu'avec la récursion de symétrie appropriée. Ceci nous assure que la compilation des résultats de chaque récursion procure une seule valeur d'énergie et d'intensité de bande calculées avec la composante de $\vec{\mu}$ permettant cette transition, en accord avec la symétrie de l'état vibrationnel final. Afin de ne conserver que ces quantités ayant une signification physique (et non purement arithmétique), nous choisissons d'appliquer le test de CW à toutes les valeurs propres de \mathbf{T}_M et non seulement à celles ayant une multiplicité de 1. Autrement dit, nous jetons de la liste des M_{dis} valeurs propres distinctes $\{E_{v'}\}$ toutes celles ayant la même multiplicité aussi dans la liste des $\{E_{v'}^r\}$. Cette manoeuvre élimine du même coup toutes les valeurs propres fantômes ainsi que les valeurs propres simples et multiples des états de mauvaise symétrie [39]. Ce procédé très simple est pourtant une innovation dans la façon d'analyser efficacement les résidus de la matrice tridiagonale de Lanczos, mais nous sommes les premiers à l'avoir proposé. Ainsi nous pouvons calculer le spectre vibrationnel en étiquettant la symétrie des états finals ($A_1 \equiv$ fonctions d'onde paires et $B_2 \equiv$ fonctions d'onde impaires) sans ambiguïté. La compréhension de

cet inconvénient, qui survient lorsqu'on utilise la symétrie dans une récursion et pas dans la base pour représenter \hat{H}_V , peut nous permettre d'étudier une molécule où c'est la seule façon de séparer les états symétriques et anti-symétriques.

6.2 Exploitation de la symétrie de \hat{H}_V

Dans la première section de ce chapitre, nous avons effectué un calcul sans avoir de symétrie dans la PO-DVR, et nous allons maintenant utiliser la RRGGM avec une séparation parfaite des fonctions d'onde selon leur parité. Pour la molécule de H_2O ayant la symétrie C_{2v} (lorsque $m_{H_A} = m_{H_B}$), il est facile d'utiliser une base PO-DVR adaptée à la propriété de permutation des deux atomes d'hydrogène. En effet, cette opération de symétrie consiste seulement en l'échange de deux coordonnées (r_1 et r_2), que nous pouvons représenter par une combinaison linéaire symétrique et anti-symétrique des fonctions de base identiques pour ces deux degrés de liberté [55, 66]. Cependant, il est plus simple d'écrire l'Hamiltonien en termes des coordonnées de symétrie transformant chacune comme une représentation irréductible du groupe de la molécule. Nous expliquons aussi l'avantage de générer des fonctions localisées autour de points PO-DVR identiques pour chaque bloc de symétrie dans l'utilisation de la RRGGM.

6.2.1 Coordonnée anti-symétrique

En termes de l'ensemble $q = (r^S, \theta^S, r^{AS})$ des coordonnées Radau symétrisées définies au Chapitre 2 (Section 2.3), l'Hamiltonien s'écrit simplement comme [89]:

$$\hat{H}_V = -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial (r^S)^2} \right) + \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial (r^{AS})^2} \right) + \frac{1}{I_{\theta^S}} \left(\cot \theta^S \frac{\partial}{\partial \theta^S} + \frac{\partial^2}{\partial (\theta^S)^2} \right) \right\} + V_N, \quad (6.5)$$

pour l'élément de volume $dr^S dr^{AS} d(\cos \theta^S)$, où $I_{\theta^S}^{-1} = [1/r_1^2 + 1/r_2^2]/\mu$ est la

fonction des coordonnées multipliant l'opérateur de dérivée pour θ^S et $\mu = \mu_1 = \mu_2$ est la masse réduite de l'Hamiltonien symétrisé. Afin d'évaluer les fonctions $I_{\theta^S}^{-1}$ et V_N ainsi que les DMF de HGK et JJ aux points PO-DVR multidimensionnels, il suffit d'effectuer la transformation de coordonnées à l'équation (2.17) pour chaque valeur de Λ_A , où $A=0, \dots, N-1$. Les coordonnées r^S et θ^S transforment comme la représentation irréductible totalement symétrique (A_1) tandis que la coordonnée r^{AS} est anti-symétrique (B_2) à l'opération de permutation de H_A et H_B . L'Hamiltonien est pair dans la coordonnée anti-symétrique de sorte que $\hat{H}_V(r^{AS}) = \hat{H}_V(-r^{AS})$, alors il peut être représenté dans les blocs symétrique et anti-symétrique de permutation de r_1 et r_2 séparément. (Dans ce travail, nous désignons l'opération de permutation des deux hydrogènes comme une propriété de la molécule H_2O caractérisée par sa coordonnée r^{AS} , car la représentation irréductible de symétrie B_2 possède un caractère égal à -1 , i.e. est anti-symétrique, par rapport à chaque opération du groupe C_{2v} impliquant une permutation.) Nous utilisons encore la base à 1D des fonctions TDM pour représenter l'élongation symétrique r^S mais avec la valeur à l'équilibre $r_e^S = 2^{1/2}r_1^e = 2^{1/2}r_2^e$, et la base primitive à 1D pour la déformation planaire θ^S demeure inchangée.

En termes des coordonnées Radau symétrisées, V_N a une forme parfaitement symétrique de part et d'autre de la valeur à l'équilibre $r_e^{AS} = 0$. Nous devons donc prendre une base à 1D pour la coordonnée d'élongation anti-symétrique permettant de bien représenter cette description du mouvement des noyaux. Les fonctions propres du modèle de l'oscillateur harmonique sont un choix idéal, car elles possèdent une symétrie qui permet aussi de représenter les fonctions d'onde des états A_1 et B_2 . Les fonctions de base $\phi_{i'}(r^{AS})$ normées par $N_{i'}$ ont l'expression suivante:

$$\phi_{i'}(r^{AS}) = N_{i'} \exp\left[-\frac{1}{2}x^2\right] H_{i'}(x), \quad (6.6)$$

où $x = [\omega\mu/\hbar]^{1/2}r^{AS}$ est la variable des polynômes d'Hermite, $H_{i'}(x)$, de degré $i' = 0, \dots, n'-1$ couvrant l'espace des géométries pour $-\infty < x < +\infty$. Puisque nous retrouvons exactement la même molécule pour les deux géométries aux valeurs fixes $\{r^S; +x; \theta^S\}$ et $\{r^S; -x; \theta^S\}$ avec la permutation de r_1 et r_2 , il n'est nécessaire que de couvrir la région pour $0 < x < +\infty$ dans l'espace des fonctions de base à 1D pour r^{AS} . Il nous faut alors créer deux ensembles de fonctions de base primitives d'une taille $n'/2$ chacun, dont l'un est constitué de fonctions paires en r^{AS} (bloc de permutation symétrique), et l'autre de fonctions impaires en r^{AS} (bloc de permutation anti-symétrique). De cette façon, nous pouvons ensuite obtenir n fonctions PO-DVR à 1D paires et impaires formant des ensembles séparés $\{\chi_\alpha^{pair}(r^{AS})\}$ et $\{\chi_\alpha^{impair}(r^{AS})\}$ respectivement pour $\alpha = 0, \dots, [n/2]-1$. Le calcul multi-dimensionnel se fait avec deux bases de taille $N = n_{r,s} \times n_{\theta,s} \times [n_{r,AS}/2]$, ce qui accélère la vitesse (le coût de chaque itération de Lanczos est proportionnel à N) et diminue la mémoire requise (longueur des vecteurs à stocker dans la PO-DVR) par un facteur de 2. Le bloc symétrique constitué de la base des produits $\{X_A^{A_1}(\mathbf{q}) = \chi_{\alpha_{r,s}}^r(r^S) \times \chi_{\alpha_{\theta,s}}^r(\theta^S) \times \chi_{\alpha_{r,AS}}^{pair}(r^{AS})\}$ permet de converger seulement les énergies et intensités de bande des états symétriques ayant des fonctions d'onde $\Psi_v^{A_1}(\mathbf{q})$ paires, tandis que le bloc anti-symétrique constitué des $\{X_A^{B_2}(\mathbf{q}) = \chi_{\alpha_{r,s}}^r(r^S) \times \chi_{\alpha_{\theta,s}}^r(\theta^S) \times \chi_{\alpha_{r,AS}}^{impair}(r^{AS})\}$ permet de converger seulement celles des états anti-symétriques ayant des fonctions d'ondes $\Psi_v^{B_2}(\mathbf{q})$ impaires. La valeur nécessaire du nombre de fonctions propres de l'oscillateur harmonique à prendre pour converger variationnellement (jusqu'à une précision de 0.05 cm^{-1}) 22 niveaux d'énergie à 1D dans l'optimisation de la base est de $n_{r,AS} = 36$.

6.2.2 Fonctions de base PO-DVR symétrisées

Il existe deux procédés pour obtenir des fonctions DVR à 1D adaptées à la symétrie de la coordonnée r^{AS} . Le premier procédé consiste à séparer les fonctions VBR en deux ensembles ayant chacun la propriété de symétrie désirée [50].

Pour les fonctions propres de l'oscillateur harmonique, il suffit de prendre les polynômes d'Hermites $H_{i'}(x)$ pairs (avec $i' = 0, 2, \dots, [n'/2]-2$) pour former le bloc à 1D symétrique, et les polynômes impairs (avec $i' = 1, 3, \dots, [n'/2]-1$) pour former le bloc à 1D anti-symétrique. Les points DVR sont obtenus en diagonalisant la matrice représentant l'opérateur x^2 (donnant des intégrales non-nulles par symétrie), car V_N est une fonction de $[R_{OH_A} - [R_{OH_B}]^2]/2$, dans chaque bloc de permutation séparément. Ainsi, les fonctions DVR paires et impaires sont localisées autour de points positifs $\lambda_{\alpha'}^{\text{pair}}$ et $\lambda_{\alpha'}^{\text{impair}}$ respectivement pour $\alpha' = 0, \dots, [n'/2]-1$. Ensuite, nous pouvons procéder à l'optimisation par le potentiel pour réduire la taille de $n'/2$ à $n/2$, puis diagonaliser encore la matrice de x^2 (dans la base des fonctions propres de l'Hamiltonien à 1D pour r^{AS}) et finalement obtenir les points et fonctions PO-DVR de chaque bloc séparément. Cependant, l'opérateur pair x^2 nous procure des fonctions paires localisées autour des points dans le bloc de permutation symétrique, ayant une valeur différente des points autour desquelles les fonctions impaires sont localisées dans le bloc de permutation anti-symétrique.

Le deuxième procédé consiste à prendre des combinaisons linéaires symétriques et anti-symétriques de fonctions DVR ne possédant pas de propriétés de symétrie [21]. Pour la coordonnée r^{AS} , nous devons choisir un opérateur qui nous permet de générer des points DVR (et aussi PO-DVR) qui sont symétriquement distribués de chaque côté de la valeur $x = 0$ (par rapport à laquelle V_N est symétrique). Cette condition est requise afin de pouvoir effectuer les combinaisons linéaires de fonctions localisées autour des points ayant la même valeur absolue, et ainsi créer les propriétés de symétrie recherchées à partir de la base pour une seule coordonnée [21]. Dans la VBR, où nous considérons un seul ensemble des fonctions $\{\phi_{i'}(r^{\text{AS}})\}$ (sans faire une séparation selon leur parité), la représentation d'un opérateur impair a la caractéristique d'avoir des éléments matriciels non-nuls seulement pour les intégrales mélangeant deux fonctions primitives paire et impaire. Puisque les éléments diagonaux de cette matrice sont tous nuls et

qu'elle est symétrique (pour un opérateur hermitique réel), ses valeurs propres sont autant négatives que positives avec la condition d'anti-symétrie désirée. Il en est de même en diagonalisant la matrice de cet opérateur impair représenté dans la base des fonctions propres de l'Hamiltonien à 1D pour r^{AS} . Alors, nous choisissons de générer les points et fonctions PO-DVR à partir d'un opérateur impair étant simplement la variable x .

Avec le deuxième procédé, pour un nombre n impair de fonctions PO-DVR, les points associés, sont situés de part et d'autre de la barrière de symétrie $x = 0$ selon:

$$\lambda_{[n-1]/2}^r = 0 \quad \text{et} \quad \lambda_{[n-1]-\alpha}^r = -\lambda_{\alpha}^r, \quad (6.7)$$

où $\alpha = 0, \dots, [n-3]/2$. Ainsi, la fonction PO-DVR $\chi_{[n-1]/2}^r(r^{\text{AS}})$ localisée autour du point central est paire, tandis que des combinaisons linéaires symétriques des $n-1$ autres fonctions non-symétrisées nous procurent un total de $[n+1]/2$ fonctions de bases paires, et des combinaisons linéaires anti-symétriques de ces mêmes $n-1$ fonctions non-symétrisées nous procurent $[n-1]/2$ fonctions de base impaires. En principe, il est préférable d'avoir un nombre supérieur de fonctions de base à 1D paires que de fonctions de base à 1D impaires, car il y a toujours plus d'états de symétrie A_1 que d'états de symétrie B_2 à représenter dans la base multidimensionnelle. Pour un nombre n pair de fonctions PO-DVR non-symétrisées $\{\chi_{\alpha}^r(r^{\text{AS}})\}$ étant localisées autour des points associés $\{\lambda_{\alpha}^r\}$ avec la condition d'anti-symétrie à l'équation (6.7), nous pouvons créer une base adaptée à la symétrie de la coordonnée r^{AS} , constituée de $n/2$ fonctions PO-DVR paires $\chi_{\alpha}^{\text{pair}}(r^{\text{AS}})$ (bloc de permutation symétrique) et de $n/2$ fonctions PO-DVR impaires $\chi_{\alpha}^{\text{impair}}(r^{\text{AS}})$ (bloc de permutation anti-symétrique) pour $\alpha = 0, \dots, [n/2]-1$ selon:

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha}^{\text{pair}}(r^{\text{AS}}) &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}} [\chi_{\alpha}^r(r^{\text{AS}}) + \chi_{[n-1]-\alpha}^r(r^{\text{AS}})] \\ \chi_{\alpha}^{\text{impair}}(r^{\text{AS}}) &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}} [\chi_{\alpha}^r(r^{\text{AS}}) - \chi_{[n-1]-\alpha}^r(r^{\text{AS}})] ,\end{aligned}\quad (6.8)$$

où chaque ensemble couvre seulement le domaine $0 < x < +\infty$ de l'espace à 1D pour r^{AS} , permettant de décrire (avec la symétrie de V_N) toutes les géométries possibles de la molécule. Nous pouvons alors prendre seulement l'ensemble des points PO-DVR $\{\lambda_{\alpha}^{\text{pair}}\} = \{\lambda_{\alpha}^{\text{impair}}\} = \{\lambda_0^r, \dots, \lambda_{[n/2]-1}^r\}$. Pour chaque paire de fonctions PO-DVR symétrisées $\chi_{\alpha}^{\text{pair}}(r^{\text{AS}})$ et $\chi_{\alpha}^{\text{impair}}(r^{\text{AS}})$, ces deux dernières sont localisées autour des points λ_{α}^r (positif) et $\lambda_{[n-1]-\alpha}^r$ (négatif) ayant la même valeur absolue mais elles ont une amplitude égale à zéro à chacun des autres points PO-DVR. Ainsi, les fonctions paires du bloc de permutation symétrique et impaires du bloc de permutation anti-symétrique sont localisées autour des mêmes points positifs $\lambda_{\alpha}^{\text{pair}}$ pour $\alpha = 0, \dots, [n/2]-1$. Nous illustrons à la Figure 10 une fonction PO-DVR paire et une fonction PO-DVR impaire en r^{AS} générées selon le deuxième procédé, et couvrant l'espace réduit optimisé des $\{\chi_{\alpha}^r(r^{\text{AS}})\}$ suffisant pour converger les n plus basses énergies à 1D pour cette coordonnée.

Puisque nous calculons les énergies et intensités de bande pour les états A_1 et B_2 avec chaque bloc de symétrie séparément, il nous faut représenter la matrice à 1D pour l'opérateur de seconde dérivée par rapport à la coordonnée r^{AS} dans la base des fonctions PO-DVR symétrisées. Définissons maintenant les matrices de transformation rectangulaire \mathbf{P}^{S} et \mathbf{P}^{AS} permettant de convertir $\mathbf{h}^{\text{PO-DVR}}$ de taille n (dans la base non-symétrisée) en ses blocs symétrique et anti-symétrique respectivement. Chacun des vecteurs $\mathbf{P}^{\text{S}}_{\alpha}$ et $\mathbf{P}^{\text{AS}}_{\alpha}$ (pour $\alpha = 0, \dots, [n/2]-1$) est constitué des éléments $p_{\beta\alpha}^{\text{S}} = \langle \chi_{\beta}^r | \chi_{\alpha}^{\text{pair}} \rangle$ et $p_{\beta\alpha}^{\text{AS}} = \langle \chi_{\beta}^r | \chi_{\alpha}^{\text{impair}} \rangle$ (pour $\beta = 0, \dots, n-1$) respectivement, à l'aide de l'équation (6.8) et la relation d'orthonormalité $\langle \chi_{\beta}^r | \chi_{\alpha}^r \rangle = \delta_{\beta\alpha}$. Nous pouvons ensuite procéder au changement de base désiré selon:

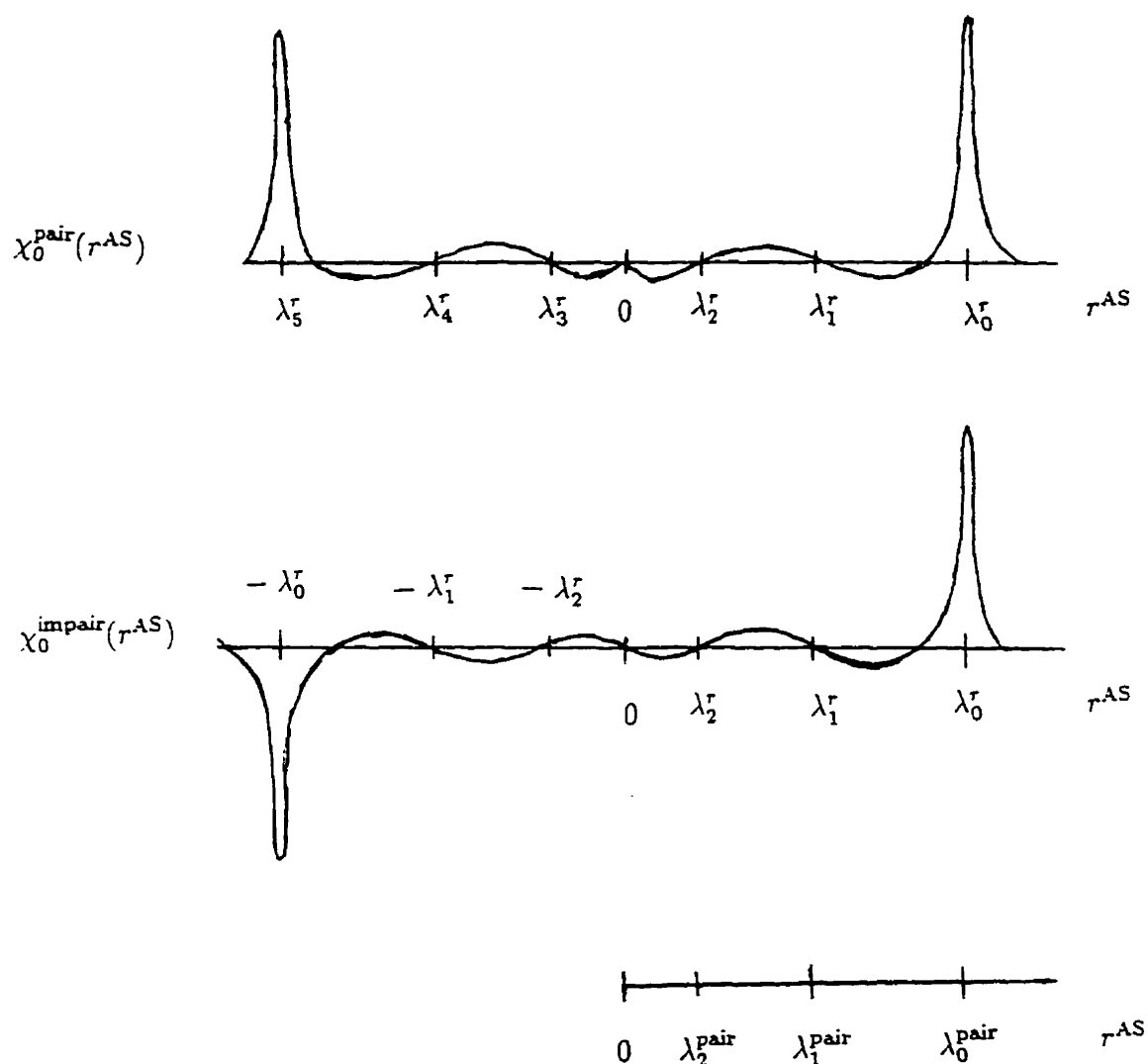


FIGURE 10. Schéma des fonctions PO-DVR symétrisées $\chi_\alpha^{\text{pair}}(r^{\text{AS}})$ et $\chi_\alpha^{\text{impair}}(r^{\text{AS}})$ couvrant un espace réduit optimisé pour $n = 6$, étant toutes deux localisées autour des mêmes points $\lambda_\alpha^r = \lambda_\alpha^{\text{pair}} > 0$ et $\lambda_{[n-1]-\alpha}^r = -\lambda_\alpha^{\text{pair}} < 0$ avec $\alpha = 0, \dots, [n/2]-1$. Ces fonctions sont respectivement symétrique et anti-symétrique par rapport à $r^{\text{AS}} = 0$ alors nous n'avons besoin que des $n/2 = 3$ points PO-DVR $\lambda_\alpha^{\text{pair}}$ identiques dans chaque bloc de permutation.

$$\begin{aligned}
\mathbf{h}^S &= (\mathbf{P}^S)^T \mathbf{h}^{\text{PO-DVR}} \mathbf{P}^S \\
\mathbf{h}^{\text{AS}} &= (\mathbf{P}^{\text{AS}})^T \mathbf{h}^{\text{PO-DVR}} \mathbf{P}^{\text{AS}}, \quad (6.9)
\end{aligned}$$

où \mathbf{h}^S et \mathbf{h}^{AS} de taille $n/2$ sont la représentation matricielle de $\partial^2/\partial(r^{\text{AS}})^2$ dans la base des fonctions symétrisées paires et impaires respectivement.

6.2.3 Application à la RRGM

Avant de débiter la récursion de Lanczos pour chaque bloc de symétrie séparément, nous devons tout d'abord calculer le vecteur de départ \mathbf{v}_0 construit avec la composante appropriée de $\vec{\mu}$. Les états de symétrie A_1 sont convergés lorsque la première itération est réalisée avec le produit matrice-vecteur suivant:

$$\begin{aligned}
(\mathbf{H}_V \mathbf{v}_0)_A &= \sum_{B=0}^{N-1} \langle X_A^{A_1} | \hat{H}_V | X_B^{A_1} \rangle \langle X_B^{A_1} | \Phi_0 \rangle \\
&= N_z \sum_{B=0}^{N-1} (H_V^S)_{AB} \langle X_B^{A_1} | \mu^z | \Psi_0 \rangle, \quad (6.10)
\end{aligned}$$

pour $A=0, \dots, N-1$, tandis que les états de symétrie B_2 sont convergés lorsque la première itération est réalisée avec le produit matrice-vecteur suivant:

$$\begin{aligned}
(\mathbf{H}_V \mathbf{v}_0)_A &= \sum_{B=0}^{N-1} \langle X_A^{B_2} | \hat{H}_V | X_B^{B_2} \rangle \langle X_B^{B_2} | \Phi_0 \rangle \\
&= N_x \sum_{B=0}^{N-1} (H_V^{\text{AS}})_{AB} \langle X_B^{B_2} | \mu^x | \Psi_0 \rangle, \quad (6.11)
\end{aligned}$$

pour $A=0, \dots, N-1$. Le résultat de chaque produit d'un élément de matrice $(H_V^S)_{AB}$ (dans le bloc de permutation symétrique) et $(H_V^{\text{AS}})_{AB}$ (dans le bloc de

permutation anti-symétrique) multi-dimensionnel avec l'élément v_{B_0} du vecteur de départ, est calculé de façon séquentielle pour un degré de liberté à la fois. Les intégrales à réaliser afin d'obtenir la valeur de chaque coefficient de $\Phi_0(\mathbf{q})$ sont donc $\langle X_B^{A_1} | \mu^z | \Psi_0 \rangle$ et $\langle X_B^{B_2} | \mu^x | \Psi_0 \rangle$ dans les équations (6.10) et 6.11 respectivement. Nous pouvons les évaluer dans la PO-DVR symétrisée pour $B=0, \dots, N-1$ selon:

$$\begin{aligned} \langle X_B^{A_1} | \mu^z | \Psi_0 \rangle &= \sum_{A=0}^{N-1} \langle X_B^{A_1} | \mu^z | X_A^{A_1} \rangle \langle X_A^{A_1} | \Psi_0 \rangle \\ \langle X_B^{B_2} | \mu^x | \Psi_0 \rangle &= \sum_{A=0}^{N-1} \langle X_B^{B_2} | \mu^x | X_A^{A_1} \rangle \langle X_A^{A_1} | \Psi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (6.12)$$

où la valeur des coefficients $s_{A_0} = \langle X_A^{A_1} | \Psi_0 \rangle$ est déterminée en utilisant la PCGM afin de représenter $\Psi_0(\mathbf{q})$ dans le bloc de permutation symétrique des fonctions PO-DVR multi-dimensionnelles paires $\{X_A^{A_1}(\mathbf{q})\}$. Maintenant, il nous faut évaluer les intégrales $\langle X_B^{A_1} | \mu^z | X_A^{A_1} \rangle$ et $\langle X_B^{B_2} | \mu^x | X_A^{A_1} \rangle$ afin de représenter chaque composante du moment dipolaire dans la base des fonctions PO-DVR symétrisées.

La DMF multi-dimensionnelle $\mu^z(\mathbf{q})$ est simplement évaluée aux points PO-DVR $\{\Lambda_A^{\text{pair}} = (\lambda_{\alpha_r^s}^r, \lambda_{\alpha_{\theta^s}}^r), \lambda_{\alpha_{rAS}}^{\text{pair}}\}$ du bloc de permutation symétrique selon $\langle X_B^{A_1} | \mu^z | X_A^{A_1} \rangle = \mu^z(\Lambda_B^{\text{pair}}) \delta_{BA}$, donc la représentation matricielle de la composante μ^z est diagonale. Cependant la DMF multi-dimensionnelle $\mu^x(\mathbf{q})$ doit être représentée dans une base PO-DVR symétrisée mélangeant les fonctions paires $\{X_A^{A_1}(\mathbf{q})\}$ et impaires $\{X_B^{B_2}(\mathbf{q})\}$, alors la matrice pour la composante μ^x n'est pas nécessairement diagonale. Puisque la base des deux blocs de symétrie est un produit des fonctions PO-DVR à 1D pour chaque degré de liberté, et que nous avons les mêmes ensembles $\{\chi_{\alpha_r^s}^r(r^S)\}$ et $\{\chi_{\alpha_{\theta^s}}^r(\theta^S)\}$ constituant autant le bloc de permutation symétrique que le bloc de permutation anti-symétrique, nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned}
\langle X_B^{B_2} | \mu^x | X_A^{A_1} \rangle &= \langle \chi_{\beta,S}^r \chi_{\beta,\theta^S}^r \chi_{\beta,r^{AS}}^{\text{impair}} | \mu^x | \chi_{\alpha,S}^r \chi_{\alpha,\theta^S}^r \chi_{\alpha,r^{AS}}^{\text{pair}} \rangle \\
&= \langle \chi_{\beta,r^{AS}}^{\text{impair}} | \mu^x(\lambda_{\beta,S}^r, \lambda_{\beta,\theta^S}^r) | \chi_{\alpha,r^{AS}}^{\text{pair}} \rangle \delta_{(\beta,S)(\alpha,S)} \delta_{(\beta,\theta^S)(\alpha,\theta^S)}, \quad (6.13)
\end{aligned}$$

où la matrice pour μ^x est diagonale au moins pour les coordonnées r^S et θ^S . L'évaluation de l'intégrale $[\mu^x(r^{AS})]_{\beta\alpha} = \langle \chi_{\beta,r^{AS}}^{\text{impair}} | \mu^x(\lambda_{\beta,S}^r, \lambda_{\beta,\theta^S}^r) | \chi_{\alpha,r^{AS}}^{\text{pair}} \rangle$, au point λ_{β}^r à 1D pour les deux coordonnées symétriques, dépend du procédé employé afin de générer les fonctions PO-DVR paires (du bloc de permutation symétrique) et impaires (du bloc de permutation anti-symétrique) pour la coordonnée r^{AS} .

Si nous utilisons le premier procédé afin d'obtenir les points PO-DVR, par une diagonalisation de la matrice pour l'opérateur pair x^2 dans la base optimisée réduite des fonctions propres de l'Hamiltonien à 1D pour r^{AS} , les fonctions symétrisées $\{\chi_{\alpha,r^{AS}}^{\text{pair}}(r^{AS})\}$ du bloc symétrique et $\{\chi_{\alpha,r^{AS}}^{\text{impair}}(r^{AS})\}$ du bloc anti-symétrique sont localisées autour de points PO-DVR positifs différents. Afin d'évaluer l'intégrale à l'équation (6.13), il est donc nécessaire de créer un ensemble de points de quadrature, commun aux deux blocs de symétrie (qui relie chaque base à 1D de taille $n'/2$ pour la permutation symétrique et anti-symétrique de r^{AS}), avant la séparation des n' fonctions primitives d'après leur parité dans la VBR. Nous expliquons en détail comment accomplir une telle quadrature avec les polynômes d'Hermite afin d'évaluer l'intégrale $[\mu^x(r^{AS})]_{\beta\alpha}$ dans la FBR (avec la même approximation de produits utilisée dans la DVR) pour chaque bloc de symétrie à l'Appendice D. Ce procédé nécessite donc d'utiliser un algorithme spécifique à toutes les transitions entre deux états vibrationnels de symétrie différente.

Si nous utilisons le deuxième procédé afin d'obtenir les points PO-DVR, par une diagonalisation de la matrice pour l'opérateur impair x dans la base optimisée réduite des fonctions propres de l'Hamiltonien à 1D pour r^{AS} , les fonctions symétrisées $\{\chi_{\alpha,r^{AS}}^{\text{pair}}(r^{AS})\}$ du bloc symétrique et $\{\chi_{\alpha,r^{AS}}^{\text{impair}}(r^{AS})\}$ du bloc anti-

symétrique sont localisées autour des mêmes points PO-DVR positifs. Ceci fait en sorte que l'intégrale $[\mu^x(r^{AS})]_{\beta\alpha}$ est simplement évaluée au point $\lambda_{\beta}^{\text{pair}}$ pour la coordonnée anti-symétrique selon:

$$\langle \chi_{\beta,AS}^{\text{impair}} | \mu^x(\lambda_{\beta,S}^r, \lambda_{\beta,S}^r) | \chi_{\alpha,AS}^{\text{pair}} \rangle = \mu^x(\lambda_{\beta,S}^r, \lambda_{\beta,S}^r, \lambda_{\beta,AS}^{\text{pair}}) \delta_{(\beta,AS)(\alpha,AS)}. \quad (6.14)$$

Alors l'intégrale multi-dimensionnelle pour la composante μ^x se calcule comme $\langle X_B^{B_2} | \mu^x | X_A^{A_1} \rangle = (\mu^x)_{\Lambda_B^{\text{pair}}} \delta_{BA}$, car les fonctions paires $\{X_A^{A_1}\}$ et impaires $\{X_A^{B_2}\}$ des blocs de permutation symétrique et anti-symétrique sont localisées autour des mêmes points $\{\Lambda_A^{\text{pair}}\}$ mais ont une amplitude égale à zéro à tous les autres points PO-DVR. Avec ce procédé, la représentation matricielle des DMF $\mu^x(\mathbf{q})$ et $\mu^z(\mathbf{q})$ sont toutes les deux diagonales avec un ordre approprié des fonctions de base PO-DVR paires et impaires dans chaque bloc de symétrie. Nous avons ainsi un seul algorithme qui est général à chacune des transitions $v' \leftarrow v''$, aussi lorsque la symétrie de $\Psi_{v''}(\mathbf{q})$, de la composante appropriée de $\vec{\mu}$ et de $\Psi_{v'}(\mathbf{q})$ sont toutes différentes [39].

6.3 Résultats et discussion

Nous avons calculé les énergies (convergées avec $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$) et intensités de bande (convergées avec $\pm 0.1 \%$) pour les états v' de la molécule de H_2O jusqu'à $22\,000 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus de l'énergie de l'état vibrationnel fondamental E_0 . Nous avons reproduit à l'intérieur de l'erreur de convergence variationnelle les valeurs déjà obtenues à partir d'un opérateur d'énergie cinétique $\hat{T}_V(J=0)$ exact et de la même fonction de V_N [23,66]. Les résultats sont identiques lorsque nous utilisons les propriétés de symétrie seulement dans la récursion avec chaque composante de $\vec{\mu}$ pour construire le vecteur de départ (suivi d'une analyse des valeurs propres pour les états de mauvaise symétrie) ainsi que dans les deux procédés expliqués

afin de générer des ensembles de fonctions paires et impaires dans la base PO-DVR. Nous avons déterminé le vecteur propre de l'état final avec la PCGM (seulement pour $v' \leq 14$) et avons vérifié que les intensités d'absorption de bande obtenues directement avec la RRGM sont les mêmes que celles obtenues explicitement à partir du recouvrement $[\mathbf{S}_{v'}^T \mathbf{v}_0/N_l]^2$ (avec $\Psi_{v'}(\mathbf{q})$ et μ^l de même symétrie). Nos intensités d'absorption calculées avec la RRGM sont identiques (à l'intérieur de l'erreur de convergence variationnelle) à celles calculées à partir des vecteurs propres de \mathbf{H}_V avec un algorithme de diagonalisation standard, en utilisant les DMF de HGK [66]. Tous ces résultats démontrent bien la validité de notre programme afin de reproduire les calculs exacts en dynamique moléculaire pour une molécule à trois atomes. Avec ce calcul, nous avons aussi été les premiers à combiner l'application de la RRGM avec la PO-DVR.

Dans la représentation des coordonnées Radau non-symétrisées, nous utilisons une base optimale de $n_{r_1} = n_{r_2} = 18$ et $n_{\theta_{12}} = 22$ fonctions PO-DVR à 1D pour $N = 7\ 128$. Nous avons besoin de 75 itérations de Lanczos pour converger E_0 et de $M' = 37$ itérations pour converger vers la solution de la fonction d'onde pour l'état vibrationnel fondamental $\Psi_0(\mathbf{q})$ avec une erreur inférieure à 10^{-10} cm^{-1} . Nous réussissons à converger 52 états de symétrie A_1 par la récursion avec la composante μ_z en $M = 1\ 300$ itérations ainsi que 67 états de symétrie B_2 par la récursion avec la composante μ_x en $M = 1\ 100$ itérations pour des pas de $m^{\text{pas}} = 100$. Le temps de calcul total est de 20 min en Unité d'Exécution Centrale (CPU) en utilisant un ordinateur Sillicon Graphics-4D/380 avec une parallélisation des transformations séquentielles sur 3 processeurs. Afin d'obtenir un maximum d'efficacité pour le partage des produits matrice-vecteur en calculs parallèles, nous observons qu'il est préférable d'avoir une charge d'exécution bien balancée, i.e. s'assurer que chaque processeur est autant utilisé que les autres. Pour ce faire, la boucle externe parmi les $f+1=4$ boucles imbriquées doit contenir un nombre de fonctions de base pour ce degré de liberté, qui soit un multiple entier (ou avec le plus grand reste possible) du nombre de processeurs. La rapidité

du code est augmentée si ce dernier est compilé avec une option d'optimisation vectorielle. Dans la représentation des coordonnées Radau symétrisées, nous utilisons une base optimale de $n_{r,s} = 14$, $n_{\theta s} = 22$ et $n'_{r,AS} = 16$ (fonctions DVR seulement) pour $N = 2\,464$ (en un temps de 7 min CPU), ce qui nous permet d'obtenir 3 états A_1 supplémentaires. Il n'est pas avantageux de réduire la taille de $n'_{r,AS}$ avec la PO-DVR pour l'élongation anti-symétrique, puisque les points DVR obtenus à partir des fonctions propres de l'oscillateur harmonique couvrent déjà les géométries d'intérêt symétriquement de part et d'autre du minimum, et que la potentiel à 1D de cette base a une forme qui représente très bien le mouvement des noyaux selon cette coordonnée sur la PES.

Cependant, dans le domaine d'énergie étudié il existe 103 états symétriques (A_1) et 69 états anti-symétriques (B_2) [23]. Ceux que nous ne pouvons obtenir avec la RRGGM ont leur énergie classée comme une valeur propre fantôme car le vecteur propre correspondant n'est pas assez bien représenté par v_0 , et il y a le même nombre de copies dans la liste des $\{E_{v'}\}$ et des $\{E_{v''}\}$. Les restrictions venant du moment dipolaire ne permettent donc pas de converger itérativement tous les états finals du spectre de H_V dont l'intensité de transition est très faible. Les inconvénients rencontrés avec de petits résidus sont amplifiés par une densité d'états élevée dans la région de leurs énergies associées. Puisque ces deux facteurs défavorisent la convergence avec l'algorithme de Lanczos, il n'est pas surprenant de constater que la récursion de symétrie A_1 soit beaucoup plus affectée par un test de CW non-valide (50 % des valeurs propres) car la densité locale des états symétriques est supérieure [39]. Notre travail est le premier ouvrage publié à mentionner cette limite de la RRGGM résultant en la perte de certains états ayant une très faible intensité d'absorption. Nous choisissons alors d'utiliser un autre vecteur de départ qui offre une meilleure représentation de la plupart des états, avec une récursion de Lanczos standard séparée pour chaque symétrie.

Pour les états A_1 , nous prenons comme point de départ le même vecteur ayant

servi à déterminer $\Psi_0(\mathbf{q})$, dont les éléments sont:

$$(v_0)_A = N^{A_1} \exp \left[-\frac{1}{2} \{ (x_{r_1})^2 + (x_{r_2})^2 + (x_{\theta_{12}})^2 \} \right], \quad (6.15)$$

où les variables des polynômes d'Hermite x sont calculées à partir de l'ensemble $\{\lambda_\alpha^r\}$ des points PO-DVR à 1D pour chaque degré de liberté comme à l'équation (4.19). Cette récursion nous permet maintenant de converger tous les états de symétrie A_1 qui ne peuvent être obtenus avec la RRG. Nous pouvons donc garder les résidus de la récursion avec la composante μ^2 qui sont associés aux bonnes valeurs propres (des fonctions d'onde paires) que nous avons réussi à récupérer à partir de cette deuxième récursion. Pour les états B_2 , nous devons construire un vecteur de départ ayant une symétrie B_2 afin de procéder à une récursion de Lanczos standard. Nous choisissons de prendre une fonction harmonique impaire avec un quantum d'excitation dans le mode d'élongation anti-symétrique, dont la forme vectorielle correspond à:

$$(v_0)_A = N^{B_2} \left(\frac{x_{r_1} - x_{r_2}}{2^{1/2}} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \{ (x_{r_1})^2 + (x_{r_2})^2 + (x_{\theta_{12}})^2 \} \right], \quad (6.16)$$

afin de récupérer les 2 valeurs propres et résidus associés manquants (parmi les 69 états anti-symétriques). Cette approche fonctionne seulement si le vecteur de départ dans la deuxième récursion a un assez grand recouvrement avec chaque vecteur propre associé à toute bonne valeur propre, étant classée comme valeur propre fantôme ou pour un état de mauvaise symétrie par la RRG. Nous pouvons détecter chacune de ces bonnes valeurs propres intuitivement d'après la taille de son résidu associé, qui est généralement au moins quatre ordres de grandeur supérieurs à ceux des valeurs propres "réellement" fantômes et pour les états de mauvaise symétrie (des molécules étudiées). Ainsi, nous avons suggéré une nouvelle méthode permettant de récupérer avec certitude les bonnes valeurs

propres ayant de très faibles résidus, par l'utilisation d'un vecteur de départ étant l'approximation harmonique d'un état de symétrie appropriée de la molécule. Il est important de noter que lorsque nous exploitons la symétrie dans la base PO-DVR, toute valeur propre multiple ayant le même nombre de copies pour les matrices \mathbf{T}_M et \mathbf{T}_M^r , est automatiquement une bonne valeur propre ayant simplement un petit résidu associé. Dans ce cas, les valeurs propres pour les états de mauvaise symétrie (et leurs résidus associés sans signification) ne peuvent évidemment pas être convergées par les instabilités numériques survenant lors d'une récursion, car leurs fonctions d'onde sont représentées seulement dans l'autre bloc de permutation pour la matrice \hat{H}_V .

Nous avons comparé les intensités d'absorption de bande calculées en utilisant les DMF des groupes de HGK et de JJ. Les résultats au Tableau II montrent que les intensités de bande obtenues avec les fonctions de JJ sont plus près des valeurs expérimentales. Ceci peut s'expliquer par une surface pouvant mieux couvrir l'anharmonicité du moment dipolaire (développement en une série de puissances plus élevées) et aussi une meilleure description du couplage entre les différents degrés de liberté. L'intensité de la transition $200 \leftarrow 000$ est surestimée de beaucoup par les deux types de DMF, ce qui n'est pas surprenant puisque généralement les méthodes de calcul *ab initio* démontrent cette déficience dans la surface du moment dipolaire pour reproduire la bande de première harmonique des modes d'élongation. Les énergies de transition calculées avec la PES utilisée, à l'équation (3.2), sont bonnes en raison que cette dernière ait été améliorée justement pour reproduire les données expérimentales [71].

Les énergies et intensités d'absorption de bande obtenues dans ce travail sont différentes de celles dans la publication de JJ [86], car mêmes si ces derniers utilisent les mêmes DMF et la même fonction de V_N , ils font une approximation dans l'opérateur d'énergie cinétique, ce qui modifie les valeurs et vecteurs propres de \hat{H}_V . Nous sommes donc les premiers à calculer des intensités de bande en

TABLEAU II. Valeurs expérimentales et calculées des nombres d'onde et leurs intensités d'absorption de bande supérieure à 0.1 km/mol, pour les transitions à partir de l'état vibrationnel fondamental ($E_0 = 4\,630.34\text{ cm}^{-1}$) de la molécule H_2O .

Assignation			Symétrie	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm^{-1}]		$A(v')$ [km/mol]		
v'_{rs}	$v'_{\theta s}$	v'_{rAs}		Expt. ^a	Calc.-Expt.	$\bar{\mu}$ (HGK)	$\bar{\mu}$ (JJ)	Expt. ^a
0	1	0	A_1	1594.75	-0.43	55.1	75.0	62.5
0	0	1	B_2	3755.92	0.00	29.9	52.0	43.4
0	1	1	B_2	5331.29	0.77	3.15	6.48	4.84
1	0	1	B_2	7249.78	1.15	2.72	4.25	3.87
1	0	0	A_1	3657.02	-0.53	3.34	4.10	2.98
0	2	0	A_1	3151.68	0.33	1.72	0.557	0.456
0	2	1	B_2	6871.50	1.97	0.285	0.100	0.305
1	1	1	B_2	8806.95	2.64	0.122	0.174	0.298
2	0	0	A_1	7201.57	1.10	0.782	0.581	0.276
1	1	0	A_1	5234.94	-0.65	0.108	0.108	0.224
2	0	1	B_2	10613.38	2.21	0.145	0.248	0.127

^a Valeurs prises de la référence 82.

utilisant un $\hat{T}_V(J=0)$ exact avec leur surface du moment dipolaire. À la Figure 11, nous retrouvons le spectre vibrationnel théorique de toutes les transitions à partir de l'état fondamental calculé avec les DMF de JJ. L'intensité de bande est présentée avec l'échelle logarithmique en base décimale afin de permettre une vue d'ensemble de toutes les bandes couvrant jusqu'à 11 ordres de grandeur (nous fixons la plus petite intensité à $\log_{10}[A(v')] = 1$, et ajustons les autres de façon relative). Étant donné que ce spectre couvre une très grande région d'énergie, nous présentons un diagramme en bâtons (à résolution infinie).

La convention en spectroscopie est de représenter la transition de un quantum entre deux états vibrationnels pour chaque degré de liberté séparément lorsqu'il n'y a pas trop de couplage entre les différents modes de vibration (d'une façon similaire à l'approximation des modes normaux pour f oscillateurs harmoniques séparés). La notation standard pour les transitions harmoniques de la molécule de H_2O est la suivante:

$$\begin{aligned} v'_{rS} \nu_1 &= (v'_{rS}, 0, 0) \leftarrow (0, 0, 0) \\ v'_{\theta S} \nu_2 &= (0, v'_{\theta S}, 0) \leftarrow (0, 0, 0) \\ v'_{rAS} \nu_3 &= (0, 0, v'_{rAS}) \leftarrow (0, 0, 0), \end{aligned} \quad (6.17)$$

avec toutes les possibilités pour des bandes vibrationnelles représentant un ton de combinaison entre deux ou plusieurs modes. D'après l'assignation des transitions les plus intenses au Tableau III, nous observons une progression plus ou moins harmonique pour chaque mode de vibration du spectre calculé. Puisque notre étude de la molécule de H_2O visait des fins de validation de notre méthode, les contributions théoriques principales sont: i) comment reconnaître les valeurs propres et leurs résidus sans signification pour les états de mauvaise symétrie, ii) le choix du procédé à employer dans l'obtention des fonctions PO-DVR pour la coordonnée anti-symétrique afin d'avoir une représentation matricielle diagonale

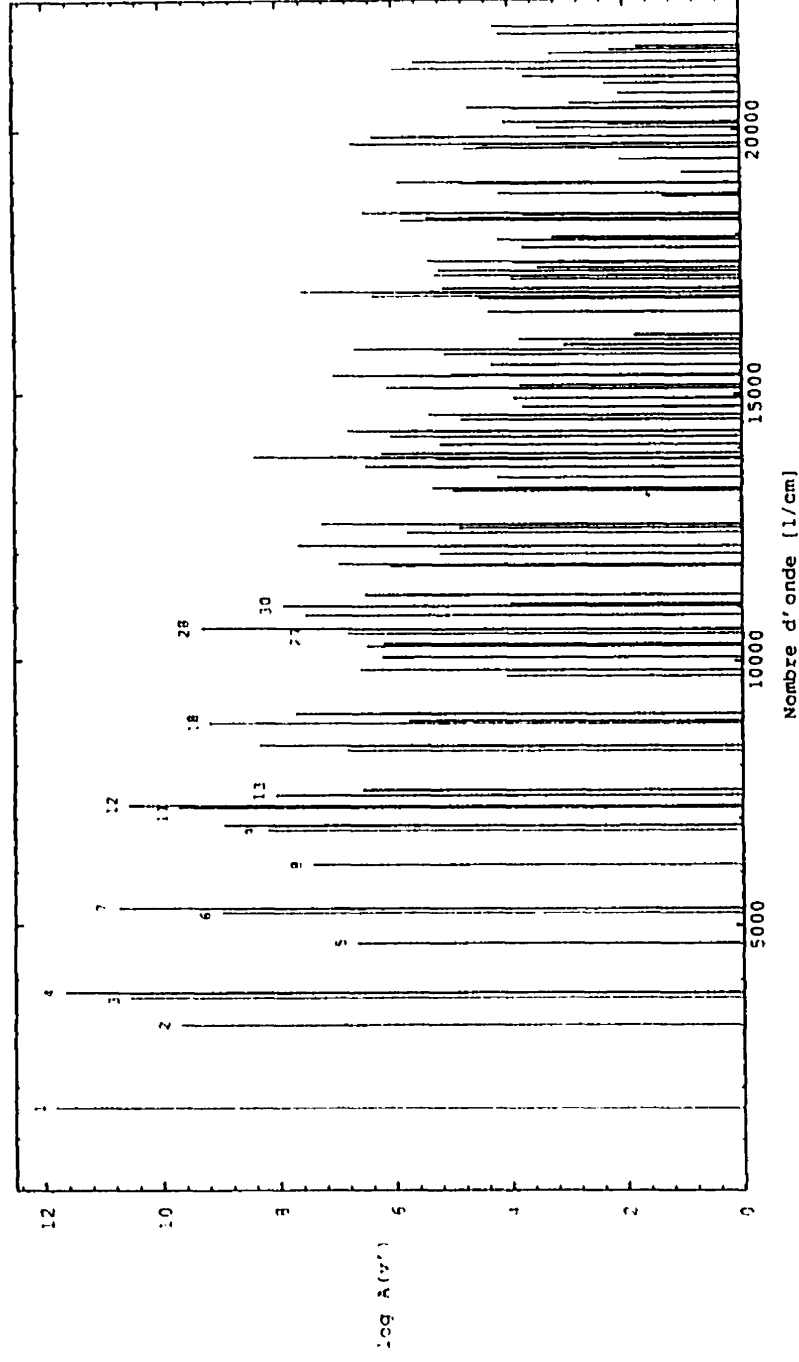


FIGURE 11. Spectre vibrationnel (à $J = 0$) infra-rouge de la molécule H_2O , calculé pour les transitions à partir de l'état fondamental $v'' = 0$ dont l'intensité d'absorption est supérieure à 10^{-9} km/mol. Le nombre indiquant chaque bande assignée correspond à l'état final v' au Tableau III.

TABLEAU III. Assignation des bandes vibrationnelles de plus grande intensité pour les énergies d'excitation jusqu'à $22\,000\text{ cm}^{-1}$ de la molécule H_2O .

État v'	Bande	Symétrie	État v'	Bande	Symétrie
1	ν_2	A_1	9	$\nu_1 + 2\nu_2$	A_1
2	$2\nu_2$	A_1	11	$2\nu_1$	A_1
3	ν_1	A_1	12	$\nu_1 + \nu_3$	B_2
4	ν_3	B_2	13	$2\nu_3$	A_1
5	$3\nu_2$	A_1	18	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	B_2
6	$\nu_1 + \nu_2$	A_1	27	$3\nu_1$	A_1
7	$\nu_2 + \nu_3$	B_2	28	$2\nu_1 + \nu_3$	B_2
8	$4\nu_2$	A_1	30	$3\nu_3$	B_2

de chaque composante du moment dipolaire, et iii) l'utilisation d'un deuxième vecteur de départ de symétrie appropriée afin de récupérer les états ayant un résidu trop petit avec la RRGM. Nous allons faire une analyse plus complète des résultats lors du prochain chapitre, où nous l'application de notre à la molécule de formaldéhyde représente une originalité.

CHAPITRE 7

Étude de la formaldéhyde

7.1 Théorie du système

La molécule de la formaldéhyde se retrouve surtout sous l'espèce isotopique CH_2O dont l'abondance naturelle est de 0.98662 [87]. Tout comme l'eau, elle appartient au groupe de symétrie C_{2v} , pour une masse identique des deux atomes d'hydrogène. Nous choisissons d'étudier aussi l'espèce isotopique CD_2O , qui possède les mêmes propriétés de symétrie. Les modes de vibration de ces deux molécules sont représentés avec les mêmes coordonnées (et mêmes opérateurs dans \hat{H}_V), tandis que les fonctions de base sont construites selon le même procédé mais avec des paramètres différents. Des calculs d'énergies d'excitation exacts ont déjà été réalisés (seulement pour l'espèce principale) [21, 23, 90, 91], et nous allons calculer en plus les intensités d'absorption des transitions aux états vibrationnels plus élevés en énergie autant pour CH_2O que CD_2O . Il existe aussi des données expérimentales (peu sur les intensités d'absorption de bande) avec lesquelles comparer nos résultats et ainsi vérifier la qualité des PES et DMF utilisées. Cette molécule représente un bon défi à la limite de ce qui est possible d'effectuer par ordinateur pour un calcul multi-dimensionnel exact d'états vibrationnels élevés en énergie. De plus, nous pouvons tester notre programme (dont la description est donnée à l'Appendice C) pour une application de la RRGM avec la PO-DVR sur une molécule à quatre atomes, ce qui n'a jamais encore été fait en utilisant un opérateur d'énergie cinétique exact et avec une base de produits couplant tous les degrés de liberté vibrationnels.

7.1.1 Coordonnées et Hamiltonien

Pour une molécule à quatre atomes, il existe $f = 6$ degrés de liberté vibrationnels, permettant d'avoir une géométrie non-planaire contrairement à l'eau. Afin de décrire tous les mouvements de vibration des noyaux de la molécule $\text{CH}_A\text{H}_B\text{O}$ (où les deux atomes d'hydrogène peuvent être deux atomes de deutérium), on pourrait choisir les six coordonnées des liens comme q^{lien} : R_{CH_A} , R_{CH_B} et R_{CO} décrivant les modes délongation; $\theta_{\text{H}_A\text{CO}}$ et $\theta_{\text{H}_B\text{CO}}$ décrivant les modes de déformation planaire et γ'_{HCOH} décrivant la déformation hors-plan. Cependant, ces coordonnées impliquent une expression compliquée de \hat{T}_V avec beaucoup de termes et plusieurs croisements entre les différents degrés de liberté [21,90]. Alors nous avons recours à un autre système de coordonnées curvilignes permettant aussi de bien suivre le mouvement naturel des noyaux décrit par V_N , tout en simplifiant énormément l'expression de \hat{T}_V pour rendre le produit matrice-vecteur plus efficace dans l'algorithme de Lanczos. Notre choix est un hybride Radau-Jacobi [23,92] de ces deux systèmes de coordonnées orthogonales, qui s'avère être le meilleur ensemble de coordonnées pour écrire l'Hamiltonien vibrationnel de la formaldéhyde.

En prenant le cas de l'eau comme comparaison, le groupe CH_2 est représenté par les coordonnées Radau pour un système à trois atomes, tout comme illustré à la Figure 2 en remplaçant l'atome O par un carbone. Les deux vecteurs Radau \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 relient le point canonique du groupe CH_2 aux atomes H_A et H_B respectivement. Ensuite, les coordonnées Jacobi permettent de représenter l'interaction de ce système à trois atomes (groupe CH_2) avec l'atome d'oxygène. Ainsi, le vecteur Jacobi \mathbf{r}_3 relie le centre de masse de groupe CH_2 à l'atome O. La longueur de ces trois vecteurs est très semblable aux distances interatomiques correspondantes car l'atome de carbone est beaucoup plus lourd que les deux atomes d'hydrogène. Alors, les coordonnées $r_1 = \|\mathbf{r}_1\|$ et $r_2 = \|\mathbf{r}_2\|$ représentent les deux élongations "C-H" (correspondant à deux liens C-H fictifs), tandis que

la coordonnée $r_3 = \| \mathbf{r}_3 \|$ représente l'élongation "C-O" (correspondant à un lien C-O fictif) de la molécule. Les coordonnées θ_1 et θ_2 représentent les deux déformations planaires "H-C-O" (correspondant à un angle entre chacun des deux liens C-H fictifs et le lien C-O fictif), de façon à ce que θ_α soit défini comme l'angle formé par les vecteurs $\mathbf{r}_{3-\alpha}$ et \mathbf{r}_3 , donc θ_α est l'angle opposé à la direction de \mathbf{r}_α (pour une géométrie plane) où $\alpha = 1$ et 2 . Finalement, à partir de l'angle dièdre ϕ' formé par les vecteurs $\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_3$ et $\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3$, nous définissons la coordonnée $\phi^{AS} = \phi' - \pi$ qui représente la déformation hors-plan "H_A-C-O-H_B" (correspondant à l'angle dièdre formé par les deux liens C-H fictifs par rapport au lien C-O fictif) de la molécule, ayant une géométrie plane pour $\phi^{AS} = 0$. Nous voyons à la Figure 12 un schéma de la molécule dans ces coordonnées par rapport à celles des liens.

L'ensemble $q = (r_1, r_2, r_3, \theta_1, \theta_2, \phi^{AS})$ constitue les coordonnées Radau-Jacobi, dans lesquelles $\hat{T}_V(J=0)$ est exprimé selon [23]:

$$\begin{aligned}
-\frac{2\hat{T}_V}{\hbar^2} &= \frac{1}{\mu_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} \right) + \frac{1}{\mu_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) + \left[\frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right] \left(\cot \theta_1 \frac{\partial}{\partial \theta_1} + \frac{\partial^2}{\partial \theta_1^2} \right) \\
&+ \left[\frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right] \left(\cot \theta_2 \frac{\partial}{\partial \theta_2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta_2^2} \right) + \frac{1}{\mu_3} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_3^2} \right) \\
&+ \left[\frac{\csc^2 \theta_2}{\mu_1 r_1^2} + \frac{\csc^2 \theta_2}{\mu_3 r_3^2} + \frac{\csc^2 \theta_1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{\csc^2 \theta_1}{\mu_3 r_3^2} - \frac{2}{\mu_3 r_3^2} \right] \left(\frac{\partial^2}{\partial (\phi^{AS})^2} \right) \\
&+ \left[\frac{\cot \theta_2}{\mu_3 r_3^2} \right] \left(\cot \theta_1 + 2 \frac{\partial}{\partial \theta_1} \right) \left(\frac{\cos \phi^{AS}}{2} + \sin \phi^{AS} \frac{\partial}{\partial \phi^{AS}} \right) \\
&+ \left[\frac{\cot \theta_1}{\mu_3 r_3^2} \right] \left(\cot \theta_2 + 2 \frac{\partial}{\partial \theta_2} \right) \left(\frac{\cos \phi^{AS}}{2} + \sin \phi^{AS} \frac{\partial}{\partial \phi^{AS}} \right) \\
&- \left[\frac{\cos \phi^{AS}}{2 \mu_3 r_3^2} \right] \left(\cot \theta_1 + 2 \frac{\partial}{\partial \theta_1} \right) \left(\cot \theta_2 + 2 \frac{\partial}{\partial \theta_2} \right) + \frac{\cot \theta_1 \cot \theta_2 \cos \phi^{AS}}{2 \mu_3 r_3^2} \\
&- \left[\frac{2 \cot \theta_1 \cot \theta_2}{\mu_3 r_3^2} \right] \left(\frac{\cos \phi^{AS}}{2} + \sin \phi^{AS} \frac{\partial}{\partial \phi^{AS}} - \cos \phi^{AS} \frac{\partial^2}{\partial (\phi^{AS})^2} \right) \quad (7.1)
\end{aligned}$$

pour l'élément de volume $dr_1 dr_2 dr_3 d(\cos \theta_1) d(\cos \theta_2) d\phi^{AS}$, où les masses réduites sont:

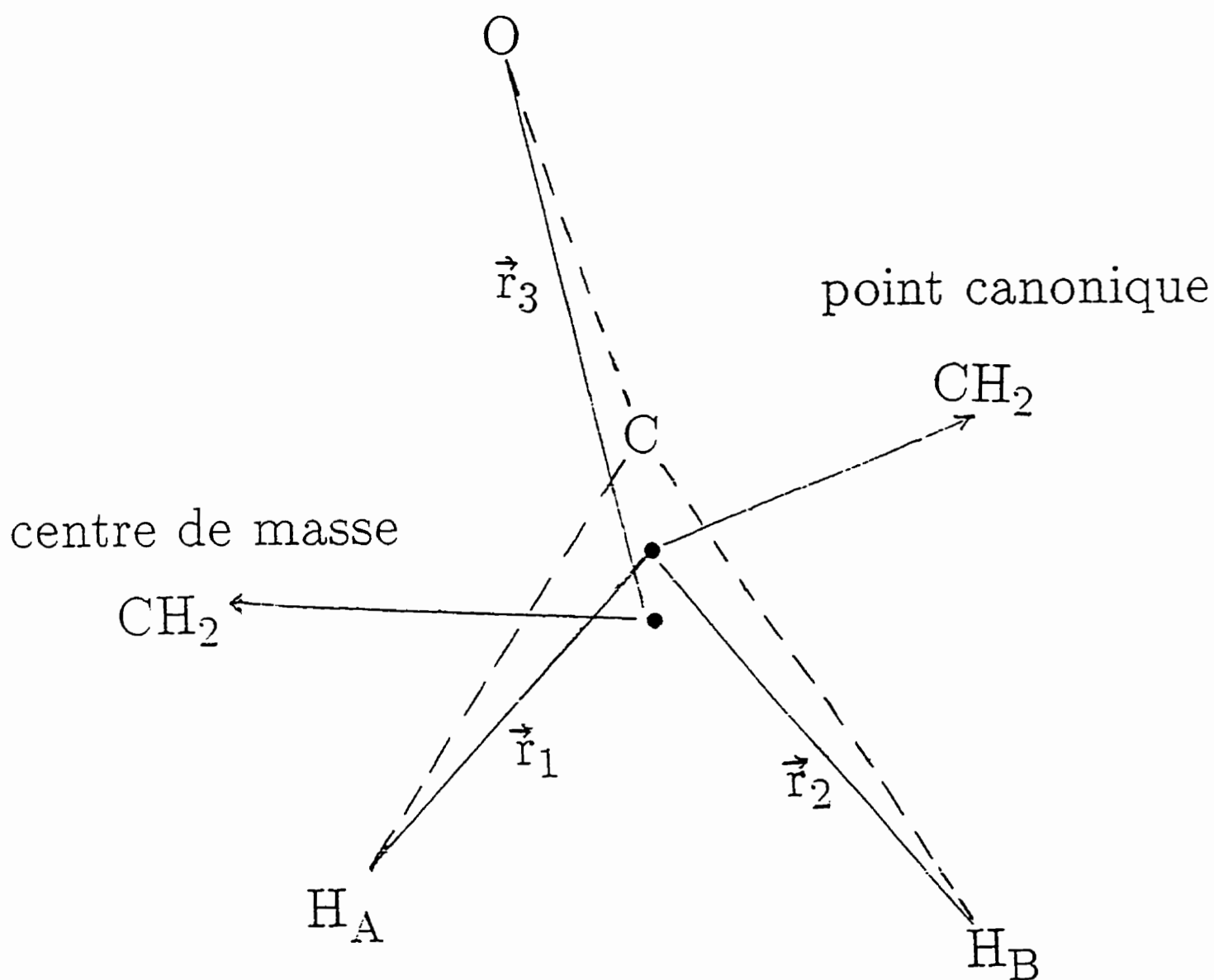


FIGURE 12. Schéma des vecteurs Radau et Jacobi comparativement aux longueurs de lien pour la molécule CH_2O .

$$\mu_1 = m_{\text{H}_A} , \quad \mu_2 = m_{\text{H}_B} \quad \text{et} \quad \mu_3 = \left[\frac{1}{m_{\text{H}_A} + m_{\text{C}} + m_{\text{H}_B}} + \frac{1}{m_{\text{O}}} \right]^{-1} . \quad (7.2)$$

Dans le procédé de génération des points et fonctions PO-DVR (voir Chapitre 3, Sections 2.1 et 2.2), il nous faut extraire l'Hamiltonien à 1D pour chaque degré de liberté, en n'utilisant que les six premiers termes de l'équation (7.1). Les trois termes suivants contiennent un croisement entre chaque paire de déformations pour nous donner seulement $N_{\text{crs}} = 3$, étant le plus petit nombre qu'il est possible d'avoir avec une molécule à quatre atomes. L'avant dernier terme de \hat{T}_{V} est un opérateur multiplicatif dont la représentation est diagonale dans la PO-DVR, alors nous l'évaluons simplement aux points multi-dimensionnels Λ_{A} , et ce vecteur de longueur N est ajouté à celui du potentiel lors de la tridiagonalisation de \mathbf{H}_{V} . Finalement, le dernier terme de l'équation (7.1) contient un second opérateur de seconde dérivée par rapport à ϕ^{AS} . Cette forme de \hat{T}_{V} provient d'un réarrangement de l'opérateur d'énergie cinétique écrit en termes des coordonnées Radau-Jacobi, afin que chaque terme croisé soit composé de deux opérateurs hermitiques ou anti-hermitiques de dérivée par rapport à un angle [23].

Nous avons ainsi un total de $N_{\hat{T}_{\text{V}}} = 10$ termes dans l'opérateur d'énergie cinétique contenant un ou deux opérateurs de dérivée par rapport à une des f coordonnées (à l'intérieur des parenthèses). Puisque la masse réduite pour les élongations est une constante, nous n'avons que $N_{\text{fct}} = 7$ vecteurs additionnels à stocker en mémoire dans la PO-DVR (pour les opérateurs multiplicatifs à l'intérieur des crochets []). En supposant que les matrices à 1D pour chaque coordonnée sont de taille n , le coût de chaque itération de Lanczos est de $(13n + 8) \times N$ opérations arithmétiques (voir Chapitre 4, Section 1.2). Cette forme de \hat{T}_{V} est la plus compacte pour une molécule semi-rigide à quatre atomes, et elle peut aussi être utilisée avec des coordonnées Radau (si on s'intéresse à une molécule de plus grande symétrie comme NH_3 par exemple) en changeant l'expression de la masse réduite μ_3 à l'équation (7.2).

Le potentiel que nous utilisons est un développement exprimé par le déplacement des noyaux autour de la géométrie d'équilibre en termes des coordonnées de longueurs de lien, d'angles entre les liens et de l'angle dièdre formé par les liens selon la forme fonctionnelle suivante:

$$\begin{aligned}
 V_N = & \sum_{i_{R_A}=0}^4 \sum_{i_{R_B}=0}^4 \sum_{i_{R_{CO}}=0}^4 \sum_{i_{\theta_A}=0}^4 \sum_{i_{\theta_B}=0}^4 \sum_{i_{\gamma}=0}^2 f_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}} \\
 & \times \left(\frac{R_{CH_A} - R_{CH}^e}{R_{CH_A}} \right)^{i_{R_A}} \left(\frac{R_{CH_B} - R_{CH}^e}{R_{CH_B}} \right)^{i_{R_B}} \left(\frac{R_{CO} - R_{CO}^e}{R_{CO}} \right)^{i_{R_{CO}}} \\
 & \times (\theta_{H_A CO} - \theta_{HCO}^e)^{i_{\theta_A}} (\theta_{H_B CO} - \theta_{HCO}^e)^{i_{\theta_B}} (\gamma_{HCOH}^{AS})^{2i_{\gamma}}, \quad (7.3)
 \end{aligned}$$

qui est pair dans la coordonnée $\gamma_{HCOH}^{AS} = \gamma'_{HCOH} - \pi$, caractérisant la propriété de symétrie pour une opération d'inversion de la molécule, de part et d'autre de la géométrie planaire à $\gamma_{HCOH}^{AS} = 0$. De plus V_N est symétrique par rapport à la permutation des deux atomes d'hydrogène tout comme l'eau. Cependant, cette opération implique l'échange des quatre coordonnées définies par soit H_A ou H_B (les deux liens C-H et les deux angles H-C-O), selon $f_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}} = f_{i_{R_B} i_{R_A} i_{R_{CO}} i_{\theta_B} i_{\theta_A} i_{\gamma}}$. Afin d'avoir une meilleure description de l'anharmonicité dans les régions loin de l'équilibre, le potentiel est écrit en termes des fonctions Simons-Parr-Finlan (SPF) [93] de la forme $(R - R^e)/R$ pour les élongations.

Nous utilisons deux fonctions de V_N qui ont exactement la même forme mais avec des coefficients différents (qui couplent au maximum quatre degrés de liberté à la fois dans les deux cas) et aussi des valeurs à l'équilibre différentes. La première est celle obtenue à partir d'un calcul électronique par Romanowski, Bowman et Harding (RBH) [94], qui ont aussi ajusté les constantes de force harmoniques pour reproduire les transitions fondamentales expérimentales, avec un total des exposants de $i_{R_A} + i_{R_B} + i_{R_{CO}} + i_{\theta_A} + i_{\theta_B} + i_{\gamma} = 4$. Pour cette fonction, nous utilisons les valeurs de géométrie à l'équilibre expérimentales [95] $R_{CH}^e = 1.099 \text{ \AA}$, $R_{CO}^e = 1.203 \text{ \AA}$ et $\theta_{HCO}^e = 121.75^\circ$. La deuxième est celle de Carter, Pinnavaia et

Handy (CPH) [91], qui ont raffiné la fonction provenant d'une meilleure surface *ab initio* [96], à partir de données expérimentales d'énergie de bande récentes [97], en permettant un couplage jusqu'à une somme des exposants de 5 pour les trois déformations avec un nombre de 146 termes dans V_N (dont 17 termes uniques ainsi que termes mixtes: 72 de deux, 52 de trois et 5 de quatre coordonnées). Leur lissage est réalisé avec un calcul vibrationnel pour un opérateur d'énergie cinétique exact, par diagonalisation explicite et contractions multiples de la base multi-dimensionnelle, en utilisant la géométrie à l'équilibre $R_{\text{CH}}^e = 1.1033 \text{ \AA}$, $R_{\text{CO}}^e = 1.2096$ et $\theta_{\text{HCO}}^e = 121.905^\circ$. Afin d'utiliser les fonctions de RBH et CPH avec notre \hat{T}_V écrit en coordonnées Radau-Jacobi, nous devons évaluer V_N aux points PO-DVR autour desquels sont localisées les fonctions de base multi-dimensionnelles représentant nos coordonnées. Alors, il nous faut convertir la valeur des six coordonnées Radau-Jacobi à chaque point Λ_A en la valeur respective des coordonnées de longueurs de lien, d'angles entre les liens et de l'angle dièdre formé par les liens, pour $A=0, \dots, N-1$. Étant donné que cette transformation est plutôt technique, nous la décrivons en détail à l'Appendice E.

7.1.2 Exploitation de la symétrie et fonctions de base

La molécule de formaldéhyde possède la symétrie complète du groupe C_{2v} avec les propriétés de permutation et d'inversion. Comme nous l'avons vu pour l'eau, la représentation irréductible totalement symétrique de ce groupe est de symétrie A_1 , tandis que celle pour les états anti-symétriques par rapport à la permutation des atomes H_A et H_B (de même masse) est de symétrie B_2 . Puisque la formaldéhyde peut aussi avoir des mouvements de vibration impliquant le mode de déformation hors-plan, le changement du signe de sa coordonnée d'angle dièdre ϕ^{AS} (de symétrie B_1), permet à celle-ci d'accéder à des états anti-symétriques à l'opération d'inversion de la molécule. Les fonctions d'onde des états A_1 et B_2 sont des fonctions paires en la coordonnée ϕ^{AS} . Cependant, les fonctions

d'onde des états de symétrie B_1 (inversion anti-symétrique) sont impaires avec la caractéristique $\Psi_v^{B_1}(+\phi^{AS}) = -\Psi_v^{B_1}(-\phi^{AS})$, de même que les fonctions d'onde des états de symétrie A_2 (inversion et permutation anti-symétriques) ayant aussi $\Psi_v^{A_2}(+\phi^{AS}) = -\Psi_v^{A_2}(-\phi^{AS})$, pour une valeur fixe des cinq autres coordonnées. L'Hamiltonien est un opérateur pair en cette coordonnée anti-symétrique avec la relation $\hat{H}_V(\phi^{AS}) = \hat{H}_V(-\phi^{AS})$, alors il peut être représenté dans les blocs symétrique (permettant de converger les états A_1 et B_2) anti-symétrique (permettant de converger les états B_1 et A_2) d'inversion de ϕ^{AS} séparément. (Dans ce travail, nous désignons l'opération d'inversion de la molécule comme une propriété de la formaldéhyde caractérisé par sa coordonnée ϕ^{AS} , car la représentation irréductible de symétrie B_1 possède un caractère égal à -1 , i.e. est anti-symétrique, par rapport à chaque opération du groupe C_{2v} impliquant une inversion.)

Il serait aussi possible d'exploiter la propriété de permutation de H_A et H_B dans le but de séparer toutes les symétries. Cependant, l'échange des deux élongations "C-H" implique aussi l'échange simultané de deux déformations planaires "H-C-O". En plus d'écrire l'Hamiltonien en coordonnées de symétrie r^S et r^{AS} d'une façon similaire à ce que nous avons fait pour l'eau, il nous faudrait soit exprimer les opérateurs de dérivée par rapport à θ_1 et θ_2 en termes des angles symétriques et anti-symétriques, ou soit faire une combinaison linéaire des fonctions de base identiques pour ces deux coordonnées. La première alternative nécessite une transformation compliquée des opérateurs entre parenthèses pour les angles de déformation planaire dans \hat{T}_V à l'équation (7.1) en utilisant la règle de la chaîne (pour l'élément de volume $d\cos\theta_1 d\cos\theta_2$). Nous décidons donc de ne pas employer ce chemin, et aussi parce que nous ne savons pas s'il existe des fonctions de base VBR à 1D adéquates pour représenter les coordonnées symétrisées. La deuxième alternative implique la création d'une base PO-DVR symétrisée à deux dimensions de taille $[n_{\theta_1} \times n_{\theta_2}]/2$ pour chaque bloc [55, 66]. Cependant, cette approche nous empêcherait de procéder à un produit matrice-vecteur de

façon séquentielle avec un degré de liberté à la fois, ralentissant le procédé de tridiagonalisation.

Nous laissons donc de côté l'idée d'avoir quatre sous-blocs de symétrie supplémentaires {"C-H" A_1 \otimes "H-C-O" A_1 }, {"C-H" B_2 \otimes "H-C-O" A_1 }, {"C-H" A_1 \otimes "H-C-O" B_2 } et {"C-H" B_2 \otimes "H-C-O" B_2 }, en essayant plutôt d'exploiter à profit la symétrie pour l'inversion de ϕ^{AS} . Ceci ne nous empêche nullement d'utiliser la RRGGM avec efficacité, puisque notre expérience sans l'exploitation de la symétrie de permutation dans la PO-DVR pour la molécule de H_2O va nous servir grandement. Nous devons donc choisir une base appropriée afin de représenter chaque degré de liberté séparément. Tout comme pour l'eau, il n'y a pas de singularité pouvant survenir avec les opérateurs comme $1/r^2$ dans les termes de \hat{T}_V . Alors, pour les trois modes d'élongation r_1 , r_2 et r_3 nous prenons les fonctions de base TDM dans la VBR, en utilisant la même masse réduite que celle de l'opérateur de seconde dérivée par rapport à chaque coordonnée respective. Nous choisissons les distances interatomiques à l'équilibre utilisées pour la fonction V_N de RBH mais converties en leurs valeurs Radau-Jacobi respectives. L'Hamiltonien à 1D extrait de ce potentiel multi-dimensionnel nous donne une énergie de dissociation des élongations "C-H" de $D = 29\,809\text{ cm}^{-1}$ avec un total de $N^* = 21$ états liés ($D = 31\,626\text{ cm}^{-1}$ et $N^* = 30$ pour "C-D"), tandis que celle de l'élongation "C-O" est de $D = 72\,340\text{ cm}^{-1}$ avec jusqu'à $N^* = 85$ états liés car l'oxygène est plus lourd.

Afin de représenter les modes de déformation planaire, nous devons tenir compte des singularités pouvant survenir dans \hat{T}_V , lorsque soit θ_1 ou θ_2 prend des valeurs près de zéro ou de π dans la fonction des coordonnées multipliant l'opérateur de seconde dérivée par rapport à l'angle ϕ^{AS} , où celui-ci n'est plus défini. Il existe une base parfaitement adaptée pour éliminer cette singularité, les polynômes de Legendre associés $P_l^m(\cos \theta_\alpha)$ d'ordre m , qui sont les fonctions propres de l'opérateur $\cot \theta_\alpha \partial/\partial \theta_\alpha + \partial^2/\partial \theta_\alpha^2 - m^2/\sin^2 \theta_\alpha$, (où $\alpha = 1, 2$) avec les degrés

$i' = 0, \dots, n'-1$. Ces fonctions sont dérivées à partir des polynômes de Legendre et elles ont aussi la variable de quadrature $z = \cos \theta$. Il nous faut choisir une valeur fixe de m afin d'avoir une base pour la coordonnée θ_α qui dépend seulement de i' . Puisque les intégrales pour l'opérateur $1/(1 - \cos^2 \theta_\alpha)$ dans cette base ont une valeur finie seulement si $m > 0$, nous décidons de prendre $m = 1$ fixe [23]. Les fonctions de base $\phi_{i'}(\theta_\alpha)$ normées par $N_{i'}$ dans la VBR sont donc:

$$\phi_{i'}(\theta_\alpha) = N_{i'} P_{i'}^1(\cos \theta_\alpha) . \quad (7.4)$$

Maintenant, il nous faut choisir un ensemble de fonctions de base primitives afin de représenter la coordonnée anti-symétrique ϕ^{AS} dans la VBR. Nous décidons de prendre les fonctions trigonométriques paires $\cos[i'\phi^{AS}]$ et impaires $\sin[(i'+1)\phi^{AS}]$ pour $i' = 0, \dots, [n'/2]-1$, possédant une relation d'orthogonalité pour le domaine de géométries couvert par $-\pi < \phi^{AS} < +\pi$. Le premier avantage d'une telle base est de pouvoir calculer facilement les intégrales des opérateurs de dérivée par rapport à la coordonnée ϕ^{AS} . Nous prenons les fonctions de base $\phi_{i'}(\phi^{AS})$ normées par $N_{i'}$ exprimées selon:

$$\phi_{i'}(\phi^{AS}) = N_{i'} F[m\phi^{AS}] , \quad (7.5)$$

où $F = \cos$ avec $m = i'$ (paires) ou $F = \sin$ avec $m = i'+1$ (impaires), qui sont les solutions du modèle de la particule sur un anneau en coordonnées polaires $\{r, \phi^{AS}\}$ et un rayon r fixe (ces fonctions propres sont aussi appelées les ondes planes). Donc, la matrice à 1D pour l'opérateur $\partial^2/\partial(\phi^{AS})^2$ est diagonale avec cette base des fonctions trigonométriques dans la VBR. Le deuxième avantage est qu'elle permet d'exploiter la symétrie de la coordonnée anti-symétrique de \hat{H}_V , qui nécessite de couvrir seulement la région $0 < \phi^{AS} < +\pi$ dans l'espace des fonctions de base à 1D, car l'opération d'inversion nous donne exactement la même molécule pour l'autre moitié.

Nous pouvons diagonaliser la représentation matricielle de l'opérateur pair $\cos \phi^{\text{AS}}$ dans la base des $\{\cos[m\phi^{\text{AS}}]\}$ et des $\{\sin[m\phi^{\text{AS}}]\}$ séparément [50] afin d'obtenir des fonctions DVR à 1D paires pour le bloc d'inversion symétrique et impaires pour le bloc d'inversion anti-symétrique [23]. Cependant, les fonctions PO-DVR obtenues avec ce procédé sont localisées autour de points positifs différents pour chaque bloc de symétrie. Comme nous l'avons vu pour l'eau au chapitre précédent (Section 2.3), ceci implique de devoir effectuer une quadrature dans la FBR avec huit transformations séquentielles, afin d'évaluer les intégrales pour une DMF dont la représentation matricielle est non-diagonale en ϕ^{AS} . Nous devons avoir recours à un tel algorithme spécifique à la composante μ^l permettant les transitions entre deux états vibrationnels dont l'un est symétrique et l'autre est anti-symétrique par rapport à l'inversion de ϕ^{AS} (mélangeant les fonctions de base symétrisées paires et impaires). Nous désirons plutôt utiliser, si possible, un algorithme général afin d'avoir une matrice diagonale pour chaque DMF dans la PO-DVR, servant à construire le vecteur de départ nécessaire avec la RRGM.

Avec le deuxième procédé [21], le problème réside maintenant dans la détermination de l'opérateur impair à employer afin de générer des points PO-DVR distribués symétriquement (ayant la même valeur absolue) de chaque côté de la valeur $\phi^{\text{AS}} = 0$, comme expliqué au Chapitre 6 (Section 2.2) avec la base des fonctions propres de l'oscillateur harmonique où nous avons choisi l'opérateur $z = x$. La diagonalisation de la matrice d'un opérateur étant une fonction trigonométrique nous donne des valeurs propres entre -1 et $+1$ ayant la condition d'anti-symétrie désirée, mais la fonction trigonométrique inverse couvre seulement un domaine de géométrie comprenant la moitié de celui pour ϕ^{AS} . Afin de pouvoir effectuer les combinaisons linéaires symétriques et anti-symétriques des fonctions PO-DVR non-symétrisées mais localisées aux mêmes points, il nous faut l'intervalle complet de $-\pi < \phi^{\text{AS}} < \pi$, et n'en garder la moitié positive qu'après avoir fait la séparation en deux blocs de symétrie. Puisque pour un opérateur impair étant une fonction $y = \sin[c\phi^{\text{AS}}]$, la fonction inverse $\arcsin[y]$

gène des valeurs de ϕ^{AS} dans l'intervalle compris entre $-\pi/(2c)$ et $+\pi/(2c)$, nous choisissons de représenter l'opérateur $z = \sin[\phi^{\text{AS}}/2]$ dans la base optimisée réduite des fonctions propres de l'Hamiltonien à 1D pour ϕ^{AS} [39]. Notre idée d'utiliser l'opérateur $\sin[\phi^{\text{AS}}/2]$ est une innovation dans le but de générer des points de quadrature symétrisés autour $\phi^{\text{AS}} = 0$, entre les frontières $-\pi$ et $+\pi$ rad, à partir des fonctions de base VBR trigonométriques $\{\cos[m\phi^{\text{AS}}]; \sin[m\phi^{\text{AS}}]\}$ mélangées, alors nous sommes les premiers à l'utiliser avec succès.

En diagonalisant la matrice de taille n pour cet opérateur, nous obtenons la représentation vectorielle des fonctions propres $\{\chi_{\alpha}^r(\phi^{\text{AS}})\}$ localisées à des points positifs $\{\lambda_0^r, \dots, \lambda_{[n/2]-1}^r\}$ et négatifs $\{\lambda_{[n/2]}^r, \dots, \lambda_{n-1}^r\}$ de même valeur absolue (respectivement) qui sont situés entre $-\pi$ et $+\pi$. Une combinaison linéaire analogue à celle employée avec les fonctions de base pour la coordonnée anti-symétrique r^{AS} de la molécule de H_2O (voir Chapitre 6, Section 2.2) selon:

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha}^{\text{pair}}(\phi^{\text{AS}}) &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}} [\chi_{\alpha}^r(\phi^{\text{AS}}) + \chi_{[n-1]-\alpha}^r(\phi^{\text{AS}})] \\ \chi_{\alpha}^{\text{impair}}(\phi^{\text{AS}}) &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}} [\chi_{\alpha}^r(\phi^{\text{AS}}) - \chi_{[n-1]-\alpha}^r(\phi^{\text{AS}})].\end{aligned}\quad (7.6)$$

nous procure alors en ensemble des fonctions paires $\{\chi_{\alpha}^{\text{pair}}(\phi^{\text{AS}})\}$ (du bloc d'inversion symétrique) et un ensemble des fonctions impaires $\{\chi_{\alpha}^{\text{impair}}(\phi^{\text{AS}})\}$ (du bloc d'inversion anti-symétrique) de taille $n/2$ chacun. Les fonctions PO-DVR symétrisées ainsi obtenues sont localisées autour des mêmes points positifs $\{\lambda_{\alpha}^{\text{pair}}\} = \{\lambda_{\alpha}^{\text{impair}}\} = \{\lambda_{\alpha}^r\}$ pour $\alpha = 0, \dots, [n/2]-1$, mais elles ont une amplitude égale à zéro aux autres points, tout comme illustré à la Figure 10 (en remplaçant r^{AS} par ϕ^{AS}). Nous devons aussi transformer la matrice à 1D $h^{\text{PO-DVR}}$ de taille n , pour les trois opérateurs de dérivée par rapport à la coordonnée ϕ^{AS} , dans la représentation des fonctions PO-DVR symétrisées pour chaque bloc d'inversion de taille $n/2$ chacun.

Les fonctions de base PO-DVR multi-dimensionnelles sont un produit des fonctions PO-DVR à 1D pour les degrés de liberté r_1 , r_2 , r_3 , θ_1 et θ_2 avec la base des fonctions paires pour ϕ^{AS} constituant le bloc d'inversion symétrique $\{X_A^{A_1+B_2}(q)\}$ et avec la base des fonctions impaires pour ϕ^{AS} constituant le bloc d'inversion anti-symétrique $\{X_A^{B_1+A_2}(q)\}$ pour $A=0, \dots, N$ chacun, où $N = n_{r_1} \times n_{r_2} \times n_{r_3} \times n_{\theta_1} \times n_{\theta_2} \times (n_{\phi^{AS}}/2)$. Avec ce procédé de génération d'une base symétrisée, chaque composante de $\vec{\mu}$ a une représentation matricielle diagonale, même pour la transition entre un état de fonction d'onde paire (symétries A_1 et B_2) et un état de fonction d'onde impaire (symétries B_1 et A_2).

En termes des coordonnées Radau-Jacobi, les fonctions PO-DVR sont localisées autour de points multi-dimensionnels répartis de part et d'autre des valeurs à l'équilibre suivantes: $r_1^e = r_2^e = 1.0769 \text{ \AA}$, $r_3^e = 1.2862 \text{ \AA}$, $\theta_1^e = \theta_2^e = 119.7952^\circ$ et $\phi^{AS\ e} = 0^\circ$. À partir de la fonction V_N de RBH, nous déterminons les énergies de la transition fondamentale $\hbar\omega$ à 1D de $2\,836 \text{ cm}^{-1}$ pour les élongations "C-H" ($2\,133 \text{ cm}^{-1}$ pour "C-D"), $1\,700 \text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation "C-O", $1\,467 \text{ cm}^{-1}$ pour les déformations planaires "H-C-O" ($1\,220 \text{ cm}^{-1}$ pour "D-C-O") et $1\,182 \text{ cm}^{-1}$ pour la déformation hors-plan "H-C-O-H" (964 cm^{-1} pour "D-C-O-D"). Le nombre nécessaire de fonctions TDM, de polynômes de Legendre associés d'ordre $m = 1$ et de fonctions trigonométriques pour converger variationnellement (jusqu'à une précision de 0.05 cm^{-1}) $n = 14$ niveaux d'énergie à 1D dans l'optimisation de la base est respectivement de: $n'_{r_1} = n'_{r_2} = 28$ (33 pour "C-D"), $n'_{r_3} = 23$; $n'_{\theta_1} = n'_{\theta_2} = 47$ (56 pour "D-C-O"); $n'_{\phi^{AS}} = 53$ (67 pour "D-C-O-D").

7.2 Application à la RRG

Afin de calculer les énergies et intensités d'absorption de bande pour la formaldéhyde, nous avons besoin d'un vecteur de départ pour débiter l'algorithme de Lanczos constitué du vecteur contenant les éléments diagonaux pour une composante μ^l dans la PO-DVR symétrisée. Cet opérateur multiplicatif vectoriel

étant une fonction des coordonnées vibrationnelles, nous devons obtenir une surface à f dimensions par calcul *ab initio* en utilisant l'approximation de B-O, et ce dans l'espace Cartésien. Il n'existe aucune DMF couplant les $f = 6$ degrés de liberté vibrationnels pour cette molécule, alors nous avons collaboré avec un autre groupe de recherche à l'Université de Guelph qui a calculé une surface électronique de $\bar{\mu}$ couvrant le domaine des géométries nucléaires étudiées. Nous avons écrit un article sur ce travail [39], combinant un calcul électronique et un calcul de dynamique moléculaire exact, dans le but d'obtenir les intensités de bande pour les transitions à des états élevés en énergie.

7.2.1 Fonctions du moment dipolaire

Nos collaborateurs, H. G. Kjaergaard et B. R. Henry, ont calculé la surface du moment dipolaire pour la formaldéhyde avec la théorie *ab initio* d'orbitales moléculaires en se servant du programme GAUSSIAN 92 [98]. Ils ont utilisé une base électronique de type 6-311++G(d,p) et le niveau de théorie avec Interaction de Configuration Quadratique pour les excitations Simples et Doubles (QCISD), qui nous procure la géométrie à l'équilibre de $R_{\text{CH}}^e = 1.1068 \text{ \AA}$, $R_{\text{CO}}^e = 1.2081 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{HCO}}^e = 121.986^\circ$ et $(\gamma')_{\text{HCOH}}^e = 180^\circ$, avec une énergie minimisée à -114.256 hartree. Il est important inclure l'interaction de configuration dans le calcul du moment dipolaire afin d'améliorer l'intensité d'absorption des bandes fondamentales [99,100], tandis que les fonctions diffuses et de polarisation *ab initio* sont importantes pour celle des bandes harmoniques [99,101] que nous obtenons avec la RRGM. Afin de décrire tous les modes de vibrations d'une molécule à quatre atomes dans l'espace Cartésien, nous avons besoin de trois axes fixés sur la molécule. Nous voulons choisir l'orientation de ce système d'axes afin qu'il permette à chaque composante du moment dipolaire de transformer comme une représentation irréductible du groupe de symétrie C_{2v} .

Nous avons défini le système des axes bisecteurs satisfaisant cette condition, à

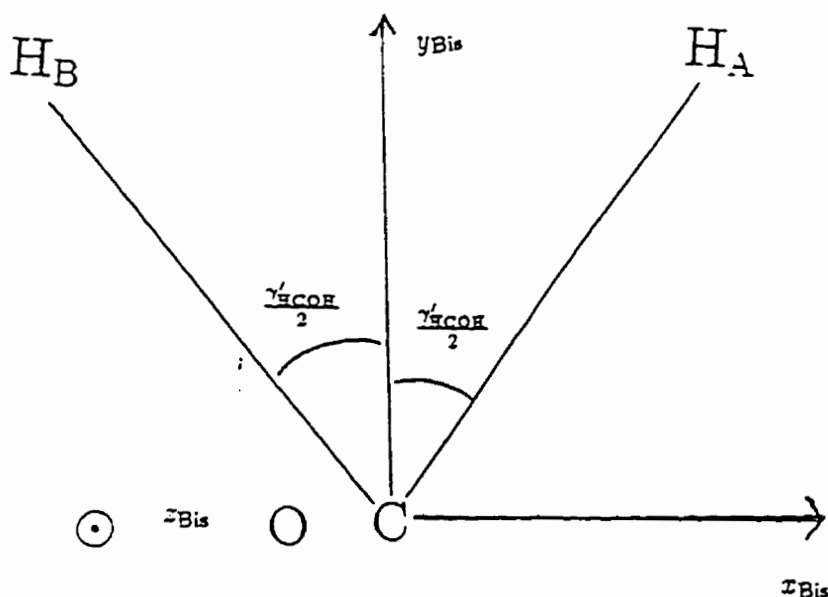


FIGURE 13. Orientation du système des axes bisecteurs fixés sur la molécule de CH_2O , où l'axe z_{Bis} contenant le lien C-O est perpendiculaire à la figure avec le plan $(yz)_{\text{Bis}}$ qui bisecte l'angle dièdre γ'_{HCOH} .

utiliser pour construire la matrice-Z des coordonnées des liens, de manière à ce que l'axe z_{Bis} soit dans la direction du lien C-O (positif vers l'oxygène) et le plan $(yz)_{\text{Bis}}$ bisecte l'angle dièdre γ'_{HCOH} à chaque géométrie nucléaire fixe. La molécule est alors dans le plan $(xz)_{\text{Bis}}$ à la valeur de $(\gamma^{\text{AS}})_{\text{HCOH}}^e = (\gamma')_{\text{HCOH}}^e - \pi = 0$ rad. Les composantes $y_{\text{H}_A}^{\text{Bis}}$ et $y_{\text{H}_B}^{\text{Bis}}$ de la position des deux hydrogènes ont le même signe (positif pour $\gamma_{\text{HCOH}}^{\text{AS}} > 0$) tandis que leurs composantes $x_{\text{H}_A}^{\text{Bis}}$ et $x_{\text{H}_B}^{\text{Bis}}$ sont de signes contraires (positif vers H_A). Ainsi, la composante μ^z transforme comme la représentation irréductible totalement symétrique A_1 , la composante μ^x transforme comme la permutation anti-symétrique B_2 et la composante μ^y transforme comme l'inversion anti-symétrique B_1 . Nous voyons à la Figure 13 l'orientation de ce système d'axes en fonction des coordonnées des liens.

La valeur du moment dipolaire $\vec{\mu}_{\text{Bis}} = (\mu^x, \mu^y, \mu^z)_{\text{Bis}}$ est calculée à des points multi-dimensionnels pour un déplacement des noyaux par rapport à la géométrie d'équilibre *ab initio*. Nos collaborateurs ont défini une grille pour chacune des coordonnées de longueurs de lien, d'angles entre les liens et de l'angle dièdre formé

par les liens selon les domaines de géométries suivants:

$$\begin{aligned}
 \Delta R_{\text{CH}} &= R_{\text{CH}} - R_{\text{CH}}^e = \{-0.3, 0.7\} \text{ \AA} , \text{ avec des pas de } 0.05 \text{ \AA} ; \\
 \Delta R_{\text{CO}} &= R_{\text{CO}} - R_{\text{CO}}^e = \{-0.2, 0.35\} \text{ \AA} , \text{ avec des pas de } 0.05 \text{ \AA} ; \\
 \Delta \theta_{\text{HCO}} &= \theta_{\text{HCO}} - \theta_{\text{HCO}}^e = \{-0.8, 0.8\} \text{ rad} , \text{ avec des pas de } 0.05 \text{ rad} ; \\
 \Delta \gamma_{\text{HCOH}}^{\text{AS}} &= \gamma_{\text{HCOH}}^{\text{AS}} = \{0, 1.5\} \text{ rad} , \text{ avec des pas de } 0.1 \text{ rad} , \quad (7.7)
 \end{aligned}$$

où seulement la moitié positive du domaine de $\gamma_{\text{HCOH}}^{\text{AS}}$ est couverte en raison de la propriété d'inversion de la molécule. Nous obtenons une valeur du moment dipolaire permanent théorique de 0.959 a.u. comparativement à la valeur expérimentale de 0.94 a.u. (à l'équilibre) [102]. Le nombre de points multi-dimensionnels pour lesquels ils ont calculé le moment dipolaire est réduit à ceux ayant une énergie potentielle inférieure à $15\,000 \text{ cm}^{-1}$. Seulement 78 déplacements pour une coordonnée et 257 pour deux coordonnées à la fois sont effectués en exploitant la propriété de permutation des deux hydrogènes qui leur permet d'avoir un maximum de neuf grilles à deux coordonnées.

Puisque les intensités de bande vibrationnelles dépendent de l'orientation des axes fixés sur la molécule, Ils ont aussi effectué une rotation du système des axes bissecteurs avec les angles d'Euler afin de satisfaire les contraintes d'Eckart minimisant le couplage ro-vibrationnel. Alors, à chaque point multi-dimensionnel de leurs grilles pour le déplacement d'une ou deux coordonnées auquel ils ont calculé une valeur *ab initio* du moment dipolaire, il leur faut faire la projection de cet opérateur vectoriel sur les axes d'Eckart x_{Eck} , y_{Eck} et z_{Eck} (optimisant la séparation entre rotations et vibrations) afin de déterminer les composantes de $\vec{\mu}_{\text{Eck}} = (\mu^x, \mu^y, \mu^z)_{\text{Eck}}$. Étant donné que la solution des angles ϕ' , θ' et χ' à employer pour chaque géométrie fixe des noyaux est reliée à la masse des atomes H_A , H_B , C et O de la formaldéhyde, ils doivent procéder à cette rotation en trois dimensions, pour les deux molécules CH_2O et CD_2O (avec la substitution

isotopique de m_H par m_D), décrite au Chapitre 5 (Section 2.2).

À partir des valeurs de $\mu_{B_{is}}^l$ ainsi que de μ_{Eck}^l pour chaque espèce isotopique (où $l = x, y, z$) obtenues par calcul électronique, nos collaborateurs ont déterminé la DMF respective avec le lissage d'une fonction polynômiale aux points de notre grille multi-dimensionnelle selon la méthode des moindres carrés linéaire [103]. Pour ces trois DMF d'une composante de $\vec{\mu}$, nous avons la même forme fonctionnelle suivante:

$$\begin{aligned} \mu^l(\mathbf{q}^{lien}) = & \sum_{i_{R_A}=0}^4 \sum_{i_{R_B}=0}^4 \sum_{i_{R_{CO}}=0}^4 \sum_{i_{\theta_A}=0}^6 \sum_{i_{\theta_B}=0}^6 \sum_{i_{\gamma}=0}^6 \mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^l (\Delta R_{CH_A})^{i_{R_A}} \\ & \times (\Delta R_{CH_B})^{i_{R_B}} (\Delta R_{CO})^{i_{R_{CO}}} (\Delta \theta_{H_A CO})^{i_{\theta_A}} (\Delta \theta_{H_B CO})^{i_{\theta_B}} (\gamma_{HCOH}^{AS})^{i_{\gamma}} \quad (7.8) \end{aligned}$$

où les coefficients $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^l$ sont les paramètres déterminés par le lissage avec $l = x, y, z$. La variance des coefficients est de 10^{-7} Debye/Å^($i_{R_A} + i_{R_B} + i_{R_{CO}}$), et ils ne couplent pas plus de deux degrés de liberté à la fois (à cause de notre choix de grille) avec un total des exposants de $i_{R_A} + i_{R_B} + i_{R_{CO}} + i_{\theta_A} + i_{\theta_B} + i_{\gamma} = 4$. La déviation standard des 9 lissages effectués, i.e. la différence moyenne entre chaque donnée (valeur *ab initio* de μ^l) et son modèle [$\mu^l(\mathbf{q}^{lien})$ évaluée au point multi-dimensionnel correspondant], est inférieure à 10^{-3} Debye, ce qui représente l'exactitude de notre surface du moment dipolaire.

Nous avons une symétrie dans les coefficients des DMF de l'équation (7.8) selon la représentation irréductible pour chaque composante de $\vec{\mu}$. Puisque les opérateurs $\mu^z (A_1)$ et $\mu^x (B_2)$ sont symétriques avec l'opération d'inversion de la molécule (composantes planaires du moment dipolaire), les DMF correspondantes sont paires en la coordonnée γ_{HCOH}^{AS} , tandis que $\mu^y(\mathbf{q}^{lien})$ est impaire en la coordonnée anti-symétrique étant donné que cette composante est dans la direction hors-plan (B_1). Les coefficients définissant ces trois DMF sont donnés aux Tableaux IV, V et VI respectivement, dans le système des axes bisecteurs et des axes d'Eckart

TABLEAU IV. Fonctions du moment dipolaire pour les composantes de l'axe z déterminées avec la méthode QCISD/6-311++G(d,p).

Exposants						Coefficients $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^z$ [Debye/Å ^($i_{R_A} + i_{R_B} + i_{R_{CO}}$)]		
i_{R_A}	i_{R_B}	$i_{R_{CO}}$	i_{θ_A}	i_{θ_B}	i_{γ}	Bisecteur	Eckart CH ₂ O	Eckart CD ₂ O
0	0	0	0	0	0	-2.437	-2.437	-2.437
0	0	1	0	0	0	-4.153	-4.153	-4.153
0	0	2	0	0	0	5.152	5.152	5.152
0	0	3	0	0	0	-2.805	-2.805	-2.805
0	0	4	0	0	0	-7.482	-7.482	-7.482
0	0	0	0	0	2	0.218	0.195	0.190
0	0	0	0	0	4	-0.0249	-0.0200	-0.0186
0	0	0	0	0	6	-0.00232	-0.00357	-0.00411
1	0	0	0	0	0	0.692	0.692	0.692
2	0	0	0	0	0	1.192	1.229	1.243
3	0	0	0	0	0	-0.108	-0.0604	-0.0472
4	0	0	0	0	0	-0.747	-0.786	-0.800
0	0	0	1	0	0	-0.0344	-0.0348	-0.0350
0	0	0	2	0	0	0.0557	0.0767	0.0975
0	0	0	3	0	0	-0.330	-0.309	-0.299
0	0	0	4	0	0	0.175	0.156	0.144
0	0	0	5	0	0	-0.493	-0.529	-0.543
0	0	0	6	0	0	0.287	0.279	0.274

Exposants						Coefficients $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^z$ [Debye/Å ^($i_{R_A}+i_{R_B}+i_{R_{CO}}$)]		
i_{R_A}	i_{R_B}	$i_{R_{CO}}$	i_{θ_A}	i_{θ_B}	i_{γ}	Bisecteur	Eckart CH ₂ O	Eckart CD ₂ O
1	0	1	0	0	0	-2.546	-2.548	-2.549
2	0	1	0	0	0	-1.005	-1.156	-1.203
1	0	2	0	0	0	1.466	1.483	1.485
2	0	2	0	0	0	-1.162	-0.957	-0.904
3	0	1	0	0	0	2.330	2.307	2.314
1	0	3	0	0	0	2.992	2.948	2.951
0	0	1	1	0	0	-0.361	-0.365	-0.366
0	0	2	1	0	0	0.768	0.783	0.785
0	0	1	2	0	0	-0.0850	-0.198	-0.243
0	0	2	2	0	0	0.924	1.114	1.165
0	0	3	1	0	0	-0.232	-0.134	-0.0782
0	0	1	3	0	0	0.960	0.860	0.813
1	0	0	0	0	2	0.0300	0.0271	0.0286
2	0	0	0	0	2	0.0267	0.0604	0.0705
0	0	1	0	0	2	0.274	0.203	0.166
0	0	2	0	0	2	0.231	0.365	0.414
0	0	0	1	0	2	-0.271	-0.250	-0.242
0	0	0	2	0	2	-0.0785	-0.0774	-0.0814

Exposants						Coefficients $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^z$ [Debye/Å ^($i_{R_A} + i_{R_B} + i_{R_{CO}}$)]		
i_{R_A}	i_{R_B}	$i_{R_{CO}}$	i_{θ_A}	i_{θ_B}	i_{γ}	Bisecteur	Eckart CH ₂ O	Eckart CD ₂ O
1	1	0	0	0	0	-1.190	-1.262	-1.288
2	1	0	0	0	0	-0.385	-0.427	-0.439
2	2	0	0	0	0	-0.0690	-0.144	-0.163
3	1	0	0	0	0	1.307	1.357	1.375
0	0	0	1	1	0	0.193	0.151	0.109
0	0	0	2	1	0	-0.355	-0.367	-0.375
0	0	0	2	2	0	-0.340	-0.313	-0.294
0	0	0	3	1	0	-0.0105	-0.00994	-0.0104
1	0	0	1	0	0	-0.0160	-0.142	-0.209
2	0	0	1	0	0	1.502	1.281	1.171
1	0	0	2	0	0	-0.229	-0.291	-0.308
2	0	0	2	0	0	0.576	0.566	0.574
3	0	0	1	0	0	-0.770	-0.767	-0.741
1	0	0	3	0	0	0.206	0.320	0.373
1	0	0	0	1	0	0.257	0.377	0.441
2	0	0	0	1	0	0.0464	0.236	0.311
1	0	0	0	2	0	0.202	0.349	0.409
2	0	0	0	2	0	1.077	1.107	1.099
3	0	0	0	1	0	-0.690	-0.823	-0.893
1	0	0	0	3	0	-0.599	-0.524	-0.489

TABLEAU V. Fonctions du moment dipolaire pour les composantes de l'axe x déterminées avec la méthode QCISD/6-311++G(d,p).

Exposants						Coefficients $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^x$ [Debye/Å ^($i_{R_A} + i_{R_B} + i_{R_{CO}}$)]		
i_{R_A}	i_{R_B}	$i_{R_{CO}}$	i_{θ_A}	i_{θ_B}	i_{γ}	Bisecteur	Eckart CH ₂ O	Eckart CD ₂ O
1	0	0	0	0	0	-0.988	-1.073	-1.103
2	0	0	0	0	0	-1.416	-1.381	-1.364
3	0	0	0	0	0	0.356	0.397	0.409
4	0	0	0	0	0	0.742	0.711	0.701
0	0	0	1	0	0	0.0695	0.330	0.459
0	0	0	2	0	0	0.0889	0.129	0.136
0	0	0	3	0	0	-0.182	-0.215	-0.223
0	0	0	4	0	0	-0.128	-0.0871	-0.0669
0	0	0	5	0	0	-0.0302	-0.0613	-0.0817
0	0	0	6	0	0	-0.212	-0.180	-0.158
1	0	1	0	0	0	3.775	3.684	3.643
2	0	1	0	0	0	2.241	2.144	2.119
1	0	2	0	0	0	-5.414	-5.166	-5.087
2	0	2	0	0	0	0.0511	0.0750	0.0580
3	0	1	0	0	0	-4.002	-4.018	-4.014
1	0	3	0	0	0	1.725	1.456	1.396
0	0	1	1	0	0	-1.164	-0.887	-0.716
0	0	2	1	0	0	1.741	1.011	0.663
0	0	1	2	0	0	-0.966	-0.914	-0.894
0	0	2	2	0	0	0.672	0.506	0.459
0	0	3	1	0	0	-2.948	-2.236	-1.932
0	0	1	3	0	0	0.442	0.422	0.417

Exposants						Coefficients $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}$ [Debye/Å ^($i_{R_A} + i_{R_B} + i_{R_{CO}}$)]		
i_{R_A}	i_{R_B}	$i_{R_{CO}}$	i_{θ_A}	i_{θ_B}	i_{γ}	Bisecteur	Eckart CH ₂ O	Eckart CD ₂ O
1	0	0	0	0	2	-0.284	-0.225	-0.232
2	0	0	0	0	2	0.136	0.0939	0.101
0	0	0	1	0	2	0.109	0.0472	0.0502
0	0	0	2	0	2	-0.159	-0.139	-0.120
2	1	0	0	0	0	-0.847	-0.932	-0.964
3	1	0	0	0	0	0.0355	0.0531	0.0622
0	0	0	2	1	0	-0.163	-0.185	-0.198
0	0	0	3	1	0	-0.118	-0.131	-0.136
1	0	0	1	0	0	-0.529	-0.393	-0.344
2	0	0	1	0	0	0.647	0.433	0.318
1	0	0	2	0	0	0.671	0.700	0.705
2	0	0	2	0	0	-0.738	-0.937	-1.009
3	0	0	1	0	0	0.294	0.310	0.327
1	0	0	3	0	0	-0.509	-0.514	-0.500
1	0	0	0	1	0	-1.361	-1.258	-1.188
2	0	0	0	1	0	-0.267	-0.121	-0.0573
1	0	0	0	2	0	-0.762	-0.728	-0.710
2	0	0	0	2	0	-0.608	-0.570	-0.554
3	0	0	0	1	0	1.265	1.172	1.120
1	0	0	0	3	0	0.190	0.201	0.219

TABLEAU VI. Fonctions du moment dipolaire pour les composantes de l'axe y déterminées avec la méthode QCISD/6-311++G(d, p).

Exposants						Coefficients $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^y$ [Debye/Å ^($i_{R_A} + i_{R_B} + i_{R_{CO}}$)]		
i_{R_A}	i_{R_B}	$i_{R_{CO}}$	i_{θ_A}	i_{θ_B}	i_{γ}	Bisecteur	Eckart CH ₂ O	Eckart CD ₂ O
0	0	0	0	0	1	0.378	0.168	0.0514
0	0	0	0	0	3	-0.0631	-0.0357	-0.0199
0	0	0	0	0	5	0.0172	0.0138	0.0118
0	0	1	0	0	1	1.179	0.978	0.851
0	0	2	0	0	1	-1.380	-0.794	-0.472
0	0	3	0	0	1	0.169	-0.528	-0.883
0	0	1	0	0	3	-0.0668	-0.0518	-0.0437
1	0	0	0	0	1	-0.00538	-0.0280	-0.0314
2	0	0	0	0	1	-0.609	-0.188	-0.114
3	0	0	0	0	1	0.267	0.225	0.183
1	0	0	0	0	3	-0.0480	-0.0291	-0.0260
0	0	0	1	0	1	-0.325	-0.241	-0.180
0	0	0	2	0	1	0.0296	0.127	0.170
0	0	0	3	0	1	0.0250	0.00388	-0.0218
0	0	0	1	0	3	0.121	0.0906	0.0735

(pour CH_2O et CD_2O). Nous n'avons pas inclus ceux qui peuvent être déduits d'après l'opération de permutation des deux hydrogènes pour plus de clarté.

Les coefficients manquants sont obtenus selon $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^x = -\mu_{i_{R_B} i_{R_A} i_{R_{CO}} i_{\theta_B} i_{\theta_A} i_{\gamma}}^x$ car cette composante est anti-symétrique à la permutation de H_A et H_B , tandis que les deux autres sont symétriques (tout comme V_N) avec les relations $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^y = \mu_{i_{R_B} i_{R_A} i_{R_{CO}} i_{\theta_B} i_{\theta_A} i_{\gamma}}^y$ et $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^z = \mu_{i_{R_B} i_{R_A} i_{R_{CO}} i_{\theta_B} i_{\theta_A} i_{\gamma}}^z$ car le plan $(yz)_{\text{Bi6}}$ bisecte l'angle dièdre γ'_{HCOH} formé par les liens, à tous les points multi-dimensionnels fixes du calcul électronique. Afin d'utiliser ces fonctions du moment dipolaire (écrites en termes des coordonnées q^{lien} de longueurs de lien, d'angles entre les liens et de l'angle dièdre formé par les liens) avec notre base PO-DVR symétrisée adaptée aux coordonnées Radau-Jacobi q dans l'expression de \hat{T}_V , il nous faut effectuer la même transformation de coordonnées que nous faisons pour la fonction de potentiel (voir Appendice E) à chacun des points PO-DVR $\{\Lambda_A^{\text{pair}}\}$.

7.2.2 Règles de sélection

À partir des six degrés de liberté vibrationnels de la formaldéhyde, nous pouvons définir un ensemble de coordonnées symétrisées dont chacune possède une représentation irréductible du groupe de symétrie. Ces modes de vibration sont: une élongation C-H, une élongation C-O (correspondant à ΔR_{CO}) et une déformation planaire H-C-O totalement symétriques (A_1); ainsi qu'une élongation C-H et une déformation planaire H-C-O anti-symétriques à l'opération de permutation (B_2); et finalement une déformation hors-plan H-C-O-H anti-symétrique à l'opération d'inversion (B_1), correspondant à $\Delta \gamma_{\text{HCOH}}^{\text{AS}}$. Lors d'une transition $v' \leftarrow v''$, le moment dipolaire est responsable pour l'excitation avec une différence du nombre de quanta dans chacun de ces six modes, entre les deux états vibrationnels à 6 dimensions. D'après le modèle harmonique, on doit s'attendre à observer une contribution majeure de certains coefficients (sans tenir

compte des composantes selon les axes fixés sur la molécule ainsi que de la symétrie que nous expliquerons dans les paragraphes qui suivent) aux bandes fondamentales, harmoniques et tons de combinaison.

Les coefficients $\mu_{i_{R_A} 00000}^l$ et $\mu_{0i_{R_B} 00000}^l$ dominent l'intégrale du moment de transition pour une excitation dans un mode d'élongation C-H (symétrique ou anti-symétrique à la permutation de H_A et H_B) selon: fondamentale $i_{R_A} + i_{R_B} = 1$, première harmonique $i_{R_A} + i_{R_B} = 2$, deuxième harmonique $i_{R_A} = +i_{R_B}3$, et ainsi de suite. On retrouve aussi cette idée avec les coefficients $\mu_{00i_{R_{CO}} 000}^l$, $\{\mu_{000i_{\theta_A} 00}^l; \mu_{000i_{\theta_B} 00}^l\}$ et μ_{00000i}^l , qui sont prédominants pour les bandes similaires impliquant respectivement une excitation dans les modes d'élongation C-O, de déformation planaire H-C-O (symétrique ou anti-symétrique à la permutation de H_A et H_B) et de déformation hors-plan H-C-O-H. À partir de ces quatre types de mouvement des noyaux, nous pouvons ensuite prédire une série de six catégories de tons de combinaison, où le nombre de quanta d'excitation pour chaque mode de vibration impliqué dans la transition est égal à l'indice respectif du coefficient des trois DMF $\mu^l(\mathbf{q})$. Par exemple les coefficients μ_{100002}^x et μ_{010002}^x sont les plus importants pour l'intensité d'absorption du ton de combinaison avec un quantum d'excitation dans le mode d'élongation C-H anti-symétrique et deux quanta d'excitation dans le mode de déformation hors-plan H-C-O-H.

Puisque la coordonnée R_{CO} est totalement symétrique (mouvement résultant des noyaux dans la direction de l'axe z_{Bis}), nous retrouvons exactement les mêmes coefficients des DMF dans le système des axes bisecteurs et des axes d'Eckart, pour un déplacement uniquement du lien C-O par rapport à sa valeur d'équilibre (voir Tableau IV). Le couplage ro-vibrationnel minimisé par les contraintes d'Eckart provient des distorsions anti-symétriques de la molécule par rapport à sa géométrie d'équilibre. Autrement dit, une rotation entre les axes bisecteurs et les axes d'Eckart est effectuée seulement aux points multi-dimensionnels impliquant un déplacement des noyaux selon les modes de vibrations B_2 et/ou B_1 . La

différence entre les intensités d'absorption de bande calculées avec $\vec{\mu}_{Bis}$ et $\vec{\mu}_{Eck}$ devrait donc être plus importante pour une transition aux états vibrationnels où la fonction d'onde a une grande amplitude à ces géométries anti-symétriques. Le système des axes d'Eckart permet alors de réduire l'effet Coriolis, qui devrait être observé surtout pour les bandes vibrationnelles impliquant une excitation avec un nombre de quanta impair dans les modes B_2 et/ou B_1 , i.e. un état anti-symétrique.

Les énergies et intensités d'absorption de bande sont calculées avec la RRGGM à partir de l'état initial fondamental, dont la fonction d'onde est de symétrie A_1 . Puisque dans la PO-DVR symétrisée nous n'exploitons que la propriété d'inversion de la molécule, pour créer des fonctions de base multi-dimensionnelles paires (bloc symétrique) et impaires (bloc anti-symétrique) en la coordonnée ϕ^{AS} , nous allons exploiter la propriété de permutation de H_A et H_B dans la construction du vecteur de départ v_0 , afin d'avoir une récursion permettant de séparer les quatre symétries du groupe C_{2v} . Cette approche est analogue à celle utilisée pour la molécule de H_2O avec les coordonnées Radau non-symétrisées, dans une base PO-DVR qui permet la convergence des états de mauvaise symétrie lors de la récursion avec une composante μ^l paire ou impaire avec la permutation des deux hydrogènes. Pour la formaldéhyde, nous pouvons prévoir la convergence des valeurs propres non-désirées et leurs résidus associés sans signification, due à la précision finie des ordinateurs, autant pour le bloc d'inversion symétrique (mélangeant les états A_1 et B_2) que pour le bloc d'inversion anti-symétrique (mélangeant les états B_1 et A_2).

Résumons d'abord le déroulement de la RRGGM appliquée à notre base symétrisée en vue de décrire la représentation des trois composante de $\vec{\mu}$, pour calculer les transitions à chaque symétrie séparément sans ambiguïté. L'intensité de bande vibrationnelle $S^{Vib}(v'; 0)$ est définie par le carré de l'intégrale de recouvrement entre la fonction d'onde de l'état final $\Psi_{v'}(\mathbf{q}) = \sum_{I=0}^{M-1} c_{Iv'} \Phi_I(\mathbf{q})$ représentée dans la base de récursion, et la première fonction de récursion $\Phi_0(\mathbf{q}) =$

$N_I \mu^I \Psi_0(\mathbf{q})$ représentée dans la PO-DVR pour le bloc d'inversion symétrique des $\{X_A^{A_1+B_2}(\mathbf{q})\}$, où μ^I est la composante de même symétrie que celle de l'état v' . Afin de calculer cette intégrale, nous utilisons l'algorithme de Lanczos effectuant la transformation rectangulaire entre ces deux bases de façon itérative, à partir des éléments de chaque vecteur de récursion \mathbf{v}_i , selon $\Phi_I(\mathbf{q}) = \sum_{B=0}^{N-1} v_{BI} X_B(\mathbf{q})$. Avec la RRGM, le résidu associé à la valeur propre $E_{v'}$ est obtenu directement par $R_{\mathbf{v}_0}(v') = \sum_{I=0}^{M-1} (c_{Iv'})^2 \delta_{I0}$.

La récursion avec la composante μ^z nous permet de converger la transition aux états vibrationnels v' de symétrie A_1 . Avec l'approximation d'un système sans couplage, la fonction d'onde de ces états aurait un nombre pair pour le total des quanta d'excitation dans les modes C-H et H-C-O anti-symétriques, ainsi qu'un nombre de quanta pair dans le mode H-C-O-H. Dans le bloc d'inversion symétrique des fonctions de base $\{X_B^{A_1+B_2}\}$, l'intensité de bande vibrationnelle est:

$$\left| \langle \Psi_{v'}^{A_1} | \mu^z | \Psi_0 \rangle \right|^2 = \left| \sum_{I=0}^{M-1} c_{Iv'} \sum_{B=0}^{N-1} v_{BI} \sum_{A=0}^{N-1} \langle X_B^{A_1+B_2} | \mu^z | X_A^{A_1+B_2} \rangle \langle X_A^{A_1+B_2} | \Psi_0 \rangle \right|^2 = \frac{(c_{0v'}^{A_1})^2}{N_z^2} \quad (7.9)$$

où nous avons $\langle X_B^{A_1+B_2} | \mu^z | X_A^{A_1+B_2} \rangle = \mu^z (\Lambda_B^{\text{pair}}) \delta_{BA}$, permettant aussi de converger des valeurs propres pour des états de mauvaise symétrie (B_2) avec des résidus associés sans signification. De même, la récursion avec la composante μ^x nous permet de converger la transition aux états vibrationnels finals dont la fonction d'onde est $\Psi_{v'}^{B_2}(\mathbf{q})$. Avec l'approximation d'un système sans couplage, cette dernière aurait un nombre impair pour le total des quanta d'excitation dans les modes C-H et H-C-O anti-symétriques mais un nombre de quanta pair dans le mode H-C-O-H. Toujours dans le bloc d'inversion symétrique, le vecteur de départ constitué des éléments $v_{B0} = N_x \mu^x (\Lambda_B^{\text{pair}}) \langle X_B^{A_1+B_2} | \Psi_0 \rangle$ permet aussi de converger des valeurs propres pour des états de mauvaise symétrie (A_1) avec des résidus associés sans signification.

Finalement, la récursion avec la composante μ^y nous permet de converger la transition aux états vibrationnels finals dont la fonction d'onde est $\Psi_{\nu'}^{B_1}(\mathbf{q})$. Avec l'approximation d'un système sans couplage, cette dernière aurait un nombre pair pour le total des quanta d'excitation dans les modes C-H et H-C-O anti-symétriques, mais un nombre de quanta impair dans le mode H-C-O-H. Les états de symétrie B_1 sont obtenus dans le bloc d'inversion anti-symétrique des fonctions de base $\{X_B^{B_1+A_2}\}$, où nous devons calculer des intégrales du type $\langle X_B^{B_1+A_2} | \mu^y | X_A^{A_1+B_2} \rangle$, permettant aussi de converger des valeurs propres pour des états de mauvaise symétrie (A_2) avec des résidus associés sans signification. Puisque la base PO-DVR symétrisée pour ϕ^{AS} , obtenue d'après notre nouveau procédé (voir Section 1.2), contient des fonctions localisées autour des mêmes points dans chaque bloc de symétrie, la représentation matricielle pour la composante μ^y mélangeant des fonctions paires et impaires en ϕ^{AS} est aussi diagonale selon [39]:

$$\langle X_B^{B_1+A_2} | \mu^y | X_A^{A_1+B_2} \rangle = \mu^y (\Lambda_B^{\text{pair}}) \delta_{BA} . \quad (7.10)$$

Ainsi, lors du calcul des énergies et intensités d'absorption de bande, nous devons éliminer les valeurs propres et résidus associés des états de mauvaise symétrie B_2 (convergés par la récursion avec la composante μ^x) et A_1 (convergés par la récursion avec la composante μ^x) pour le bloc d'inversion symétrique, ainsi que des états de mauvaise symétrie A_2 (convergés par la récursion avec la composante μ^y) pour le bloc d'inversion anti-symétrique. Ceci est réalisé à partir du test d'identification des valeurs propres fantômes proposé par CW, comme nous l'avons décrit pour la molécule de H_2O selon notre nouveau procédé (voir Chapitre 6, Section 1.2), afin de séparer parfaitement les états symétriques et anti-symétriques à l'opération de permutation de H_A et H_B . Avec la molécule de formaldéhyde, il est aussi nécessaire de le faire pour le bloc d'inversion anti-symétrique même si seulement les états B_1 (permutation

symétrique) sont permis. Les transitions vers des états excités de symétrie A_2 (avec une fonction d'onde impaire autant dans la propriété de permutation que d'inversion) à partir de l'état vibrationnel fondamental sont interdites par les règles de sélection en spectroscopie infra-rouge. Une exploitation complète de la symétrie du groupe C_{2v} dans la PO-DVR (avec un bloc de fonctions de base séparé pour chaque représentation irréductible) empêcherait la convergence des états de mauvaise symétrie, tandis que des fonctions de base sans adaptation à la symétrie permettrait la convergence de tout les états avec chaque récursion (par exemple, un vecteur de départ construit à partir de la composante μ^z nous donnerait les bons résidus des états A_1 , mais aussi ceux sans signification des états B_2 , B_1 et A_2).

S'il n'y a pas trop de couplage entre les modes de vibration, nous pouvons représenter la transition $v' \leftarrow 0$ en attribuant un nombre de quanta d'excitation pour ces derniers à la fonction d'onde $\Psi_{v'}(\mathbf{q})$ de l'état final. En termes des coordonnées Radau-Jacobi symétrisées, qui sont définies par rapport à l'opération de permutation des deux hydrogènes selon:

$$\begin{aligned}
 r^S &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}}(r_1 + r_2) \\
 r^{AS} &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}}(r_1 - r_2) \\
 \theta^S &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}}(\theta_2 + \theta_1) \\
 \theta^{AS} &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}}(\theta_2 - \theta_1) ,
 \end{aligned} \tag{7.11}$$

nous donnons l'assignation $v' = v'_{r^S}, v'_{R^S}, v'_{\theta^S}, v'_{\phi^{AS}}, v'_{r^{AS}}, v'_{\theta^{AS}}$ aux états excités (où $R^S = r_3$). La symétrie de ces coordonnées est la même que celle des modes décrits plus haut avec la correspondance: r^S, R^S, θ^S (A_1); ϕ^{AS} (B_1); r^{AS}, θ^{AS} (B_2). La notation standard utilisée pour la formaldéhyde, lorsqu'il n'y a pas trop d'anharmonicité dans les transitions pour chaque degré de liberté séparément, est

établie d'après la convention suivante:

$$\begin{aligned}
 v'_{r,s} \nu_1 &= (v'_{r,s}, 0, 0, 0, 0, 0) \leftarrow (0, 0, 0, 0, 0, 0) \\
 v'_{RS} \nu_2 &= (0, v'_{RS}, 0, 0, 0, 0) \leftarrow (0, 0, 0, 0, 0, 0) \\
 v'_{\theta S} \nu_3 &= (0, 0, v'_{\theta S}, 0, 0, 0) \leftarrow (0, 0, 0, 0, 0, 0) \\
 v'_{\phi AS} \nu_4 &= (0, 0, 0, v'_{\phi AS}, 0, 0) \leftarrow (0, 0, 0, 0, 0, 0) \\
 v'_{r,AS} \nu_5 &= (0, 0, 0, 0, v'_{r,AS}, 0) \leftarrow (0, 0, 0, 0, 0, 0) \\
 v'_{\theta AS} \nu_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, v'_{\theta AS}) \leftarrow (0, 0, 0, 0, 0, 0) , \quad (7.12)
 \end{aligned}$$

avec toutes les possibilités pour des bandes vibrationnelles représentant un ton de combinaison entre deux ou plusieurs modes.

7.2.3 Test du programme à six dimensions

Nous savons déjà que notre programme fonctionne bien pour un calcul vibrationnel exact à trois dimensions d'après notre étude de la molécule de H_2O au Chapitre 6. Avant de calculer le spectre de la formaldéhyde, nous désirons s'assurer si les résultats obtenus seront valides pour une molécule à quatre atomes. Il est facile de vérifier l'exactitude des énergies de transition car d'autres auteurs en ont déjà calculé auparavant (mais pas autant que nous) avec un $\hat{T}_V(J=0)$ exact et les mêmes PES [23, 91]. Cependant, puisque nous effectuons le premier calcul des intensités d'absorption de bande avec un \hat{T}_V exact, il est préférable de savoir si nous utilisons de la bonne façon les nouvelles DMF en coordonnées des liens. Notre programme est général en ce qui concerne l'allocation de mémoire, le calcul des intégrales à 1D, les algorithmes de la PCGM, de Lanczos et QL modifié, l'analyse des copies, le test de convergence ainsi que le procédé de redémarrage ("restart") qui ne dépendent pas du nombre de dimensions. De plus, la construction des vecteurs pour les opérateurs multiplicatifs multi-

dimensionnels, et les produits matrice-vecteur avec transformations séquentielles sont bien effectués pour les termes croisés d'après les énergies obtenues de la molécule CH_2O . Finalement, nous employons une symétrie dans la PO-DVR et dans les récursions similaire à celle pour la molécule de H_2O , tandis que la transformation entre les coordonnées Radau-Jacobi et des liens pour chaque composante de $\vec{\mu}$ est identique à celle pour V_N . Nous avons aussi calculé le vecteur propre des états finals \mathbf{S}_v , pour chaque bande fondamentale, et avons comparé le carré des intégrale du moment de transition obtenue par chaque recouvrement avec le vecteur de départ \mathbf{v}_0 , qui est égal à l'intensité de bande vibrationnelle obtenue directement avec la RRGGM. La seule source d'erreur possible demeure donc dans la l'utilisation des coefficients $\mu_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}^l$ afin de construire le vecteur de départ pour le calcul des résidus.

Nous avons tout d'abord procédé à un test qualitatif, en modifiant la valeur des coefficients en ne prenant que les termes linéaires uniques dans $\mu_{Eck}^z(\mathbf{q}^{\text{lien}})$, afin de vérifier le comportement des intensités d'absorption calculées. Nous avons observé comme prévu que l'intensité de la bande fondamentale ν_2 diminue énormément en abaissant la valeur de μ_{001000}^z , tandis que celle de la bande fondamentale ν_1 augmente énormément en élevant la valeur de $\{\mu_{100000}^z; \mu_{010000}^z\}$ et $\{\mu_{000100}^z; \mu_{000010}^z\}$. Par ailleurs, puisque les coordonnées Radau-Jacobi dans \hat{H}_v sont une combinaison de celles des liens dans $\vec{\mu}$, on remarque une modification des intensités d'absorption des bandes rapprochées en énergie. Ainsi, les deux déformations H-C-O planaires (ν_3 et ν_6) sont fortement couplées au mode d'élongation C-O dans le premier cas, tandis que les deux déformations anti-symétriques ($\nu_4 \equiv \text{H-C-O-H}$ et $\nu_5 \equiv \text{H-C-O}$) ayant une basse énergie de transition fondamentale sont fortement couplées au mode de déformation H-C-O symétrique ν_3 dans le deuxième cas. Nous avons ensuite effectué un test quantitatif en vue de comparer les résultats obtenus numériquement avec notre programme et ceux provenant d'une solution analytique sur papier. Pour ce faire, nous avons dû apporter quelques changements au calcul sur l'ordinateur afin de considérer

seulement des opérateurs multiplicatifs et des termes de l'Hamiltonien qui ne causent aucun couplage dans le moment dipolaire et la fonction d'onde.

Notre but est donc de créer un système modèle à six dimensions composé d'oscillateurs harmoniques séparés. Afin d'avoir un opérateur de seconde dérivée à 1D du type $\partial^2/\partial\theta^2$ pour les déformation planaires, nous écrivons \hat{T}_V^{harm} , l'opérateur d'énergie cinétique harmonique, en coordonnées Radau-Jacobi comme:

$$\begin{aligned}
-\frac{2\hat{T}_V^{\text{harm}}}{\hbar^2} &= \frac{1}{\mu_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} \right) + \frac{1}{\mu_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) + \left[\frac{1}{\mu_2(r_2^e)^2} + \frac{1}{\mu_3(r_3^e)^2} \right] \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta_1^2} \right) \\
&+ \left[\frac{1}{\mu_1(r_1^e)^2} + \frac{1}{\mu_3(r_3^e)^2} \right] \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta_2^2} \right) + \frac{1}{\mu_3} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_3^2} \right) \\
&+ \left[\frac{\csc^2 \theta_2^e}{\mu_1(r_1^e)^2} + \frac{\csc^2 \theta_2^e}{\mu_3(r_3^e)^2} + \frac{\csc^2 \theta_1^e}{\mu_2(r_2^e)^2} + \frac{\csc^2 \theta_1^e}{\mu_3(r_3^e)^2} - \frac{2}{\mu_3(r_3^e)^2} \right] \left(\frac{\partial^2}{\partial (\phi^{\text{AS}})^2} \right)
\end{aligned} \tag{7.13}$$

pour l'élément de volume $dr_1 dr_2 dr_3 d\theta_1 d\theta_2 d\phi^{\text{AS}}$ avec les mêmes masses réduites qu'à l'équation (7.2). Les opérateurs de seconde dérivée à 1D sont multipliés par une fonction des coordonnées évaluée aux valeurs Radau-Jacobi à l'équilibre r_1^e , r_2^e , r_3^e , θ_1^e et θ_2 (entre crochets []), équivalant à la constante I_e^{-1} respective de l'équation (3.14), tandis que les autres termes de l'équation (7.1) sont simplement multipliés par zéro. Maintenant, nous devons par contre utiliser la base primitive à 1D des fonctions propres de l'oscillateur harmonique pour représenter les angles θ_1 et θ_2 afin d'effectuer les intégrales à 1D avec le Jacobien approprié. Nous conservons toujours la base TDM pour les trois élongations et notre PO-DVR symétrisée pour ϕ^{AS} . Afin d'avoir maintenant un opérateur multiplicatif quadratique pour les élongations dans le potentiel harmonique, V_N^{harm} , les fonctions SPF sont remplacées par un déplacement par rapport à la géométrie d'équilibre selon:

$$\begin{aligned}
V_N^{\text{harm}} = & \frac{f_{R_A}}{2} (R_{\text{CH}_A} - R_{\text{CH}}^e)^2 + \frac{f_{R_B}}{2} (R_{\text{CH}_B} - R_{\text{CH}}^e)^2 + \frac{f_{R_{\text{CO}}}}{2} (R_{\text{CO}} - R_{\text{CO}}^e)^2 \\
& + \frac{f_{\theta_A}}{2} (\theta_{\text{H}_A\text{CO}} - \theta_{\text{HCO}}^e)^2 + \frac{f_{\theta_B}}{2} (\theta_{\text{H}_B\text{CO}} - \theta_{\text{HCO}}^e)^2 + \frac{f_\gamma}{2} (\gamma_{\text{HCOH}}^{\text{AS}})^2,
\end{aligned}
\tag{7.14}$$

tandis que les 140 termes additionnels de l'équation (7.3) ne sont pas considérés dans la somme à six indices, en choisissant simplement les valeurs de $\{i_{R_A}, i_{R_B}, i_{R_{\text{CO}}}, i_{\theta_A}, i_{\theta_B}, i_\gamma\}$ comme égale à 2 avec une coordonnée et comme égale à 0 avec les cinq autres. Chaque constante de force quadratique est obtenue du potentiel à 1D extrait de V_N à partir de la fréquence de transition fondamentale respective, par exemple $f_{\theta_A} = \omega_{\theta_A}^2 / I_e$ où la constante d'équilibre est celle correspondant à l'angle θ_2 dans l'équation (7.13). Afin d'éliminer le couplage, nous n'effectuons pas la transformation entre les coordonnées Radau-Jacobi et des liens pour évaluer aux points PO-DVR (diagonal) les éléments matriciels pour V_N^{harm} et μ_l^{harm} avec $l = x, y, z$ (i.e. les composantes harmoniques du moment dipolaire), ce qui est équivalent à considérer \hat{T}_V^{harm} comme écrit en coordonnées des liens pour faire ce test.

Nous devons utiliser les DMF (dans le système des axes d'Eckart) de l'équation (7.8) avec les mêmes géométries à l'équilibre que celles du potentiel harmonique, (i.e. nous choisissons de prendre les valeurs *ab initio* pour V_N^{harm} et conserver intact l'opérateur $\vec{\mu}^{\text{harm}}$ à tester) afin de permettre une intensité de bande analytique, et nous prenons encore une fois seulement les termes linéaires multipliés par les coefficients suivants: μ_{100000} , μ_{010000} , μ_{001000} , μ_{000100} et μ_{000010} pour la composante $\mu_z^{\text{harm}}(\mathbf{q}^{\text{lien}})$; μ_{100000} , μ_{010000} , μ_{000100} et μ_{000010} pour la composante $\mu_x^{\text{harm}}(\mathbf{q}^{\text{lien}})$; μ_{000001} pour la composante $\mu_y^{\text{harm}}(\mathbf{q}^{\text{lien}})$.

Comme prévu notre programme ne permet que de converger six états finals, soit pour la bande fondamentale de chaque mode local. Puisque l'Hamiltonien harmonique est exprimé en coordonnées des liens non-symétrisées (pour la

permutation de H_A et H_B) et que nous jetons tout le couplage, il y a donc une double dégénérescence dans l'énergie de transition pour les deux modes locaux d'élongation C-H ainsi que pour les deux modes locaux de déformation planaire H-C-O. Comme expliqué dans le cas des états finals dégénérés au Chapitre 4 (Section 2.3), nous obtenons avec la RRGM directement l'amplitude de transition totale pour chacune des quatre bandes vibrationnelles fondamentales (dont deux ont une symétrie E naturelle avec ce système modèle). Par ailleurs, nous devons additionner la contribution obtenue par une récursion séparée pour les composantes μ_z^{harm} et μ_x^{harm} , afin de calculer le carré de l'intégrale du moment de transition (voir Chapitre 4, Section 2.1) de la bande fondamentale pour les modes locaux non-couplés C-H ainsi que pour les modes locaux non-couplés H-C-O.

Par la suite, il nous fallait déterminer les mêmes intensités de bande vibrationnelle avec la calculatrice à partir d'équations analytiques pour chaque transition fondamentale. Nous allons faire la démonstration seulement pour les deux déformations planaires H-C-O dégénérées, en prenant comme exemple le mode local θ_{H_ACO} , mais une démarche similaire se prête aussi aux cinq autres degré de liberté séparés dans l'Hamiltonien harmonique. Définissons tout d'abord une coordonnée sans dimension, $q = (\theta_{H_ACO} - \theta_{HCO}^e) / \kappa$, où la constante d'angle inverse κ est extraite de \hat{T}_V^{harm} (sachant que la déformation "H_ACO" correspond à l'angle θ_2) à l'équations (7.13) selon:

$$\kappa = \left\{ \frac{f_{\theta A}}{\hbar^2} \left[\frac{1}{\mu_1 (r_1^e)^2} + \frac{1}{\mu_3 (r_3^e)^2} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{4}}, \quad (7.15)$$

qui nous procure l'Hamiltonien à 1D, $\hat{H}^{1D}(q) = [\hbar\omega_{\theta_A}/2] (-\partial^2/\partial q^2 + q^2)$, pour le mode local θ_{H_ACO} . Les solutions analytiques de $\hat{H}^{1D}(q)$ sont les énergies $E_i^{1D} = [i + (1/2)] \hbar\omega$ et les fonctions propres à 1D pour l'oscillateur harmonique $\psi_i(q)$ avec $i = 0, \dots, \infty$ (ce modèle ne permet pas de dissociation). Avec ces fonctions propres et un moment dipolaire harmonique, la seule transition permise

à partir de l'état vibrationnel fondamental est vers l'état final $i = 1$, et l'intégrale non-nulle correspondante est $\langle \psi_1 | q | \psi_0 \rangle = 1/4$ exactement, pour un opérateur hermitique.

La fonction d'onde des états finals doublement dégénérés de la bande fondamentale des modes locaux H-C-O est formée soit du produit séparé $\psi_{i=1}(\theta_{\text{H}_A\text{CO}})\psi_{i=0}(\theta_{\text{H}_B\text{CO}})$ ou du produit séparé $\psi_{i=0}(\theta_{\text{H}_A\text{CO}})\psi_{i=1}(\theta_{\text{H}_B\text{CO}})$ avec la même énergie associée $E_0^{1D} + E_1^{1D}$ pour ces deux excitations. D'après la relation d'orthogonalité $\langle \psi_0 | \psi_1 \rangle = 0$ sur chaque coordonnée, nous obtenons l'amplitude de transition totale des modes locaux H-C-O pour la composante μ_l^{harm} (où $l = z$ ou x) selon:

$$\begin{aligned}
 (M_{01}^l)^2 &= |\langle \psi_{i_{\text{H}_A\text{CO}}=1} | \mu_{000100}^l (\theta_{\text{H}_A\text{CO}} - \theta_{\text{HCO}}^e) | \psi_{i_{\text{H}_A\text{CO}}=0} \rangle|^2 \\
 &+ |\langle \psi_{i_{\text{H}_B\text{CO}}=1} | \mu_{000010}^l (\theta_{\text{H}_B\text{CO}} - \theta_{\text{HCO}}^e) | \psi_{i_{\text{H}_B\text{CO}}=0} \rangle|^2 \\
 &= \frac{(\kappa_{\text{H}_A\text{CO}} \mu_{000100}^l)^2}{2} + \frac{(\kappa_{\text{H}_B\text{CO}} \mu_{000010}^l)^2}{2} \\
 &= [\kappa_{\text{HCO}} \mu_{\text{HCO}}^l]^2, \tag{7.16}
 \end{aligned}$$

où $\mu_{\text{HCO}}^l = \mu_{000100}^l = \mu_{000010}^l$ en coordonnées des liens non-symétrisées (pour la permutation des deux hydrogènes) de la même façon que nous avons $\omega_{\theta_A} = \omega_{\theta_B}$ dans les fréquences harmoniques. Finalement l'intensité d'absorption totale sur le spectre, pour la transition $1 \leftarrow 0$ doublement dégénérée des modes locaux H-C-O, est calculée à partir de l'intensité de bande vibrationnelle suivante:

$$\|\vec{M}_{01}^{\text{harm}}\|^2 = (M_{01}^z)^2 + (M_{01}^x)^2 = \kappa_{\text{HCO}}^2 [(\mu_{\text{HCO}}^z)^2 + (\mu_{\text{HCO}}^x)^2]. \tag{7.17}$$

Nous avons fait ce développement analytique pour les six degrés de liberté (i.e. quatre bandes fondamentales) et les résultats sur l'ordinateur et la calculatrice

concordent numériquement, confirmant que notre programme fonctionne bien pour la formaldéhyde.

7.3 Résultats et discussion

Pour la molécule de formaldéhyde, nous avons étudié les deux espèces isotopique CH_2O et CD_2O en utilisant le même opérateur d'énergie cinétique [équation (7.1)], la même fonction du potentiel [équation (7.3)] ainsi que les mêmes DMF dans le système des axes bissecteurs [équation (7.8) et Tableaux IV à VI] afin de calculer les énergies de bande et les intensités d'absorption de bande (à $T = 0$ K) en infra-rouge à partir de l'état vibrationnel fondamental. Seulement les masses atomiques à l'équation (7.2) et pour la transformation de coordonnées à l'Appendice E sont différentes en remplaçant $m_{H_A} = m_{H_B}$ (molécule à symétrie C_{2v}) par soit m_H ou m_D . Puisque la définition des fonctions de base primitives dépend des masses pour les élongations dans la VBR et pour la construction de l'Hamiltonien à 1D pour l'optimisation du potentiel, les points PO-DVR varient d'une molécule à l'autre avec une même taille de base à 1D. Nous avons procédé au premier calcul des intensités d'absorption de bande pour la formaldéhyde avec une fonction du moment dipolaire à six dimensions, et de plus notre travail contient le plus grand nombre de prédictions d'intensités jamais réalisé avec un $\hat{T}_V(J = 0)$ exact. Au Tableau VII, nous donnons le nombre de fonctions à 1D dans la PO-DVR pour chaque degré de liberté ainsi que la taille de la base symétrisée (identique pour chaque bloc d'inversion) des produits à $f = 6$ dimensions. Dès maintenant, nous ne mentionnerons que le numéro de chacune de ces bases multi-dimensionnelle (I à V) qui sont toutes construites selon le même procédé pour les deux molécules.

TABLEAU VII. Nombre de fonctions PO-DVR pour chaque base des produits.

Base	n_{r_1}	n_{r_2}	n_{r_3}	n_{θ_1}	n_{θ_2}	$n_{\phi AS}$	N
I	6	6	7	7	7	8	49 392
II	7	7	8	8	8	8	100 352
III	8	8	9	9	9	10	233 280
IV	9	9	10	10	10	10	405 000
V	10	10	11	11	11	12	798 600

7.3.1 Intensités d'absorption de bande pour CH₂O

Nous avons calculé pour cette molécule, en utilisant les fonctions du potentiel de RBH et CPH, le spectre vibrationnel jusqu'à des énergies de $E_{v'} - E_0 < 6\ 350\text{ cm}^{-1}$, correspondant au ton de combinaison avec deux quanta d'excitation dans le mode C-O et un quantum d'excitation dans un mode C-H. Notre premier objectif est de vérifier l'influence du système d'axes fixés sur la molécule, dans le calcul des intensités d'absorption de bande. Nous comparons donc les résultats obtenus par la RRGM (avec un nombre d'itérations suffisant afin de converger les énergies de transition correspondant aux états excités d'intérêt) à partir des DMF pour les axes bisecteur et d'Eckart aux valeurs expérimentales. Seulement la Base I est nécessaire afin de converger variationnellement les états pour lesquels une intensité de bande a été déduite à partir des lignes rotationnelles observées. Au Tableau VIII, nous retrouvons les nombres d'onde et leurs intensités d'absorption calculées avec les deux systèmes d'axes étudiés, ainsi que les données expérimentales disponibles dans la littérature. Les énergies de transition observées au laboratoire, datant de 1984, sont prises des références 94, 96 ou 104 (sauf celle pour la bande $2\nu_6$ qui est de la référence 87) et les intensités expérimentales recueillies sont citées soit à la référence 88 ou bien à la référence 87 (si elles sont

TABLEAU VIII. Intensités d'absorption de bande calculées et expérimentales pour la molécule CH₂O.

Bande	Symétrie	Nombre d'onde [cm ⁻¹]		Intensité d'absorption [km/mol]			
		Calc. ^a	Expt ^b	Bisecteur ^a	Eckart ^a	DHA ^c	Expt ^d
ν_4	B_1	1166.1	1167.3	18	3.8	3.8	5.2 , 6.5
ν_6	B_2	1250.5	1249.1	0.64	11	11	9.9
ν_3	A_1	1505.7	1500.2	7.0	7.0	8.3	11
ν_2	A_1	1747.4	1746.0	100	101	95	74
$2\nu_4$	A_1	2323.3	2327.4	0.18	0.10		—
$2\nu_6$	A_1	2497.7	2500.*	1.05	0.91		0.27*
$\nu_3 + \nu_4$	B_1	2667.8	2655.5	0.012	0.030		0.036*
$\nu_3 + \nu_6$	B_2	2726.9	2719.2	20	25		8.3*, 14
ν_1	A_1	2780.4	2782.5	66	67	63	48 , 76
ν_5	B_2	2845.2	2843.3	83.5	102	119	59 , 88
$\nu_2 + \nu_4$	B_1	2905.8	2905.0	0.80	0.64		2.3*
$\nu_2 + \nu_6$	B_2	3001.7	3000.1	6.0	8.1		0.52*, 7
$2\nu_3$	A_1	3009.8	2999.5	1.4	1.4		2.2
$2\nu_2$	A_1	3476.0	3471.7	4.6	4.6		3.8

^a Calcul variationnel exact en utilisant le potentiel de RBH avec la Base I.

^b Valeurs prises des références 94, 96 ou 104, mais de la référence 87 si marquée par un *.

^c Calcul *ab initio* à partir de la méthode QCISD/6-311++G(d,p).

^d Valeurs prises de la référence 88, mais de la référence 87 si marquée par un *.

marquées par un *). À la dernière colonne, nous notons un écart assez prononcé entre les mesures au laboratoire provenant de sources différentes, qui peut être causé autant par les conditions expérimentales que les techniques d'intégration employées pour définir l'intensité des lignes rotationnelles. En raison de la grande incertitude dans ces données, nous les considérons plutôt comme un guide afin de nous donner une idée sur la qualité des intensités de bande calculées.

L'intensité des bandes fondamentales obtenues par calcul *ab initio* selon l'Approximation Double Harmonique (DHA), décrite à l'Appendice F, nous procure une bonne idée sur la valeur des intensités calculées à partir des DMF. Évidemment, les résultats de la DHA sont une bonne approximation seulement pour les bandes fondamentales, et nous devons effectuer un calcul variationnel en utilisant les DMF afin d'obtenir des intensités de bande exactes (selon la PES et la surface de $\bar{\mu}$) pour les transitions aux états d'énergie élevée. L'accord raisonnable entre les intensités obtenues analytiquement avec la DHA et les valeurs expérimentales pour les bandes fondamentales, nous suggère que le niveau de théorie utilisé pour calculer la surface du moment dipolaire est assez bon. Ces résultats se rapprochent aussi des intensités de bande calculées exactement par la RRGM avec les DMF dans le système des axes d'Eckart. Les différences entre l'intensité des bandes fondamentales obtenues avec un calcul variationnel et la DHA est due à l'anharmonicité que nous avons dans la fonction du potentiel (nous utilisons le V_N de RBH) et dans les fonctions $\mu_{\text{Eck}}^l(\mathbf{q})$, où $l = x, y, z$, qui est ignorée pour avoir la solution analytique avec la DHA.

Nos intensités d'absorption avec la RRGM et les axes d'Eckart se comparent d'ailleurs assez bien à celles des autres bandes pour lesquelles il existe une donnée expérimentale en infra-rouge, surtout en tenant compte de l'erreur considérable de ces dernières. Puisque nous avons un opérateur d'énergie cinétique exact, la différence peut venir seulement des DMF ou bien de la PES, car c'est de cette dernière qu'une erreur se retrouve dans la fonction d'onde. La qualité de la

fonction d'onde des états excités se vérifie aussi par les énergies de transition. L'écart entre les nombres d'onde calculés et expérimentaux est inférieur à 5 cm^{-1} sauf pour les bandes avec au moins un quantum d'excitation dans le mode de déformation planaire H-C-O symétrique (où il y a un ν_3). Donc la PES semble décrire moins bien les déplacements symétriques de $\theta_{\text{H}_A\text{CO}}$ et $\theta_{\text{H}_B\text{CO}}$ par rapport à la géométrie d'équilibre qu'elle le fait pour les autres degrés de liberté.

L'intensité de bande vibrationnelle a une meilleure signification en l'absence de couplage avec les rotations, et c'est pourquoi nous avons utilisé les intensités d'absorption calculées avec les axes d'Eckart pour la comparaison aux valeurs expérimentales. On observe l'influence du système d'axes fixés sur la molécule (bisecteurs ou Eckart) pour les transitions aux états anti-symétriques (B_2 et B_1), car les états excités de symétrie A_1 impliquent une distorsion symétrique de la molécule par rapport à sa géométrie d'équilibre. Les axes d'Eckart améliorent surtout l'intensité des bandes fondamentales pour lesquelles le mouvement des noyaux est près de la région d'équilibre du potentiel (où la séparation entre rotations et vibrations est favorisée avec un système d'axes fixés sur la molécule satisfaisant les contraintes d'Eckart). L'intensité d'absorption de la bande ν_5 (élongation C-H anti-symétrique) étant très grande, cette dernière n'est pas modifiée autant par la rotation avec les angles d'Euler que le sont celles des bandes fondamentales pour les deux déformations anti-symétriques (ν_4 et ν_6). En effet, pour ces deux transitions de faible énergie, l'existence d'un très grand couplage Coriolis a été étudiée [83, 88], et on note aussi un recouvrement important entre les lignes rotationnelles de ces deux bandes à la Figure 14.

Ce spectre expérimental, dans la région d'énergie des fondamentales, n'a pas une très grande résolution pour les bandes autres que ν_3 (déformation planaire H-C-O symétrique) dont nous voyons la structure des branches P, Q, R et ν_2 qui est encore plus isolée. Les auteurs n'ont pas donné l'assignation pour toutes les transitions ayant une certaine amplitude autour des bandes fondamentales anti-

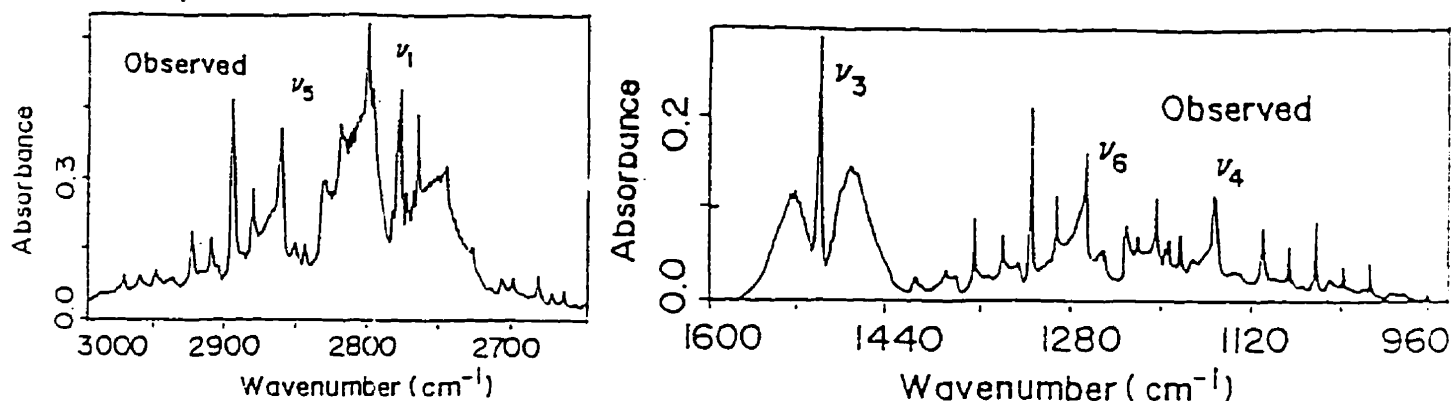


FIGURE 14. Spectre expérimental de la référence 85 pour la molécule CH₂O.

symétriques. Nous pouvons supposer que ce sont des bandes chaudes (transitions à partir d'un état excité) d'une énergie rapprochée, mais il est toutefois difficile de l'affirmer. Les bandes fondamentales pour les élongations C-H (ν_1 et ν_5) ne sont pas vraiment isolées, alors ce rapprochement cause un faible couplage entre les deux modes et l'intensité d'absorption de ν_5 , obtenue avec les axes bissecteurs, est sous-estimée par seulement 25 % (par rapport à celle avec les axes d'Eckart), tout comme dans le cas de l'élongation O-H anti-symétrique lors d'un calcul en deux dimensions pour la molécule de H₂O [66].

On voit très bien au Tableau VIII que par rapport aux valeurs expérimentales, l'intensité des bandes ν_4 (déformation hors-plan de l'angle $\phi^{\text{AS}} \equiv B_1$) et ν_6 (déformation planaire H-C-O anti-symétrique $\equiv B_2$) dans le système des axes bissecteurs, est respectivement environ trois fois trop élevée et 15 fois trop basse.

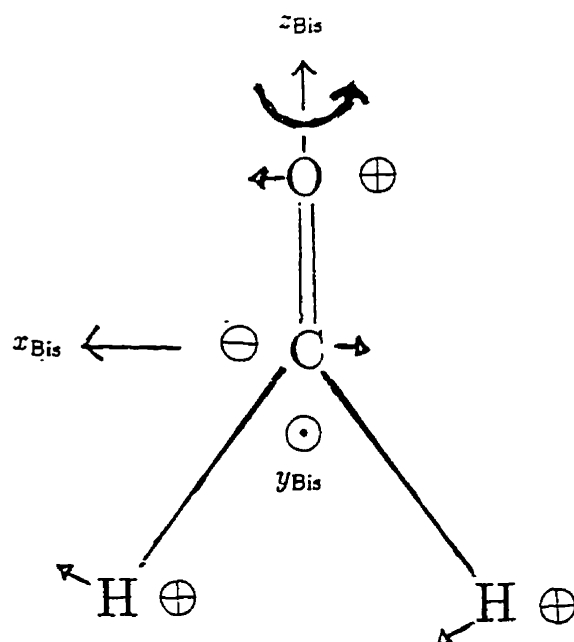


FIGURE 15. Illustration du couplage Coriolis entre le mode de déformation planaire H-C-O anti-symétrique (décrit par les flèches) et le mode de déformation hors-plan H-C-O-H (décrit par les cercles) lors d'une rotation autour de l'axe z_{Bis} .

Le produit des représentations irréductibles respectives nous donne $B_2 \otimes B_1 \equiv A_2$, correspondant à celle de la composante \hat{J}_z du moment angulaire. Ainsi, dans le système des axes bisecteurs, on observe un transfert d'amplitude entre les bandes fondamentales de ces deux modes de vibration (orientés selon les axes x_{Bis} et y_{Bis} respectivement), qui sont alors couplés par une rotation de la molécule autour de l'axe z_{Bis} (mouvement avec permutation et inversion anti-symétriques $\equiv A_2$). Nous voyons à la Figure 15 comment les coordonnées de déplacement $\Delta\theta_{\text{HCO}}^{\text{AS}}$ et $\Delta\gamma_{\text{HCOH}}^{\text{AS}}$ sont transformées l'une dans l'autre sous l'effet Coriolis par l'action de l'opérateur \hat{J}_z , comme expliqué au Chapitre 5 (Section 2.1). Il est donc préférable d'utiliser le système des axes d'Eckart afin de donner un sens aux intensités d'absorption de bande calculées pour la formaldéhyde. Cependant, le couplage demeure fort pour les régions loin de l'équilibre et la distorsion centrifuge est toujours présente malgré les contraintes d'Eckart.

7.3.2 Convergence des états pour CH₂O

Afin de calculer les intensités d'absorption de bande et leurs nombres d'onde jusqu'aux énergies d'excitation $E_{\max} = E_0 + 6\,350\text{ cm}^{-1}$, en utilisant la fonction du potentiel de RBH, nous devons avoir recours à la Base III dont les fonctions sont localisées autour des points PO-DVR suivants: $0.890\text{ \AA} \leq r_1, r_2 \leq 1.617\text{ \AA}$; $1.162\text{ \AA} \leq r_3 \leq 1.503\text{ \AA}$; $93.10^\circ \leq \theta_1, \theta_2 \leq 146.62^\circ$; $4.99^\circ \leq \phi^{\text{AS}} \leq 49.79^\circ$ (identiques pour les deux blocs d'inversion). Dans cette base, l'élément diagonal le plus élevé du potentiel est de $75\,475.0\text{ cm}^{-1}$, alors nous fixons un plafond à $V_{\max} = 30\,000\text{ cm}^{-1}$, ce qui affecte les énergies des états d'intérêt par moins que 0.1 cm^{-1} . Nous avons besoin de 105 itérations de Lanczos pour converger E_0 et de $M' = 93$ itérations en utilisant la PCGM pour converger la représentation de $\Psi_0(\mathbf{q})$ dans la PO-DVR avec une erreur inférieure à 10^{-10} cm^{-1} . Toutes les énergies de transition inférieures à E_{\max} calculées avec la Base III, sont convergées variationnellement avec une différence à l'intérieur de 0.1 cm^{-1} par rapport à celles calculées avec la Base V, sauf pour les états finals $v' = 89$ (B_2) et $v' = 90$ (A_1) dont la différence est de 0.6 cm^{-1} et 0.2 cm^{-1} respectivement. Comme mentionné au Chapitre 4 (Section 2.4), le nombre d'itérations nécessaire pour obtenir les mêmes états du spectre de \mathbf{H}_V est peu influencé par la taille de N . Avec la RRGGM, les bonnes valeurs propres de \mathbf{T}_M varient par moins de 0.1 cm^{-1} et leurs résidus associés sont convergés avec au moins trois chiffres significatifs, lorsque l'erreur estimée ΔE_v^c , sur la convergence itérative des états v' d'intérêt est inférieure à 20 cm^{-1} .

À partir d'une récursion avec la composante μ_{Eck}^z , nous pouvons converger les 43 états de symétrie A_1 (énergies de transition et leurs intensités d'absorption de bande associées) ainsi que 19 valeurs propres pour les états B_2 de mauvaise symétrie (et leurs résidus associés sans signification) en $M = 1\,000$ itérations. Avec la composante μ_{Eck}^x , nous obtenons la convergence des 31 états B_2 ainsi que 18 états A_1 (de mauvaise symétrie) en $M = 750$ itérations. Finalement, dans

le bloc d'inversion anti-symétrique, les 24 états de symétrie B_1 sont convergés en $M = 400$ itérations avec la composante μ_{Eck}^y , qui procure aussi 6 énergies de transition à des états A_2 (non-permis). Pour chaque récursion, nous avons effectué des pas de $m^{\text{pas}} = 50$ itérations, et la convergence itérative de chaque valeur propre pour les états de mauvaise symétrie a été déterminée en fonction de l'erreur estimée sur leur première copie, contrairement à l'approche habituelle où l'on ne regarde que leur réplcation (car elles sont classées comme une bonne valeur propre seulement lorsque leur multiplicité atteint le nombre de 2 selon l'application du test de la matrice \mathbf{T}_M^{F} comme le suggèrent CW). Toutes les valeurs propres simples et multiples des états de mauvaise symétrie ainsi que leurs résidus associés sans signification convergés avec la RRGGM (à cause de la précision finie des ordinateurs et des instabilités numériques reliées à l'algorithme de Lanczos), sont éliminés afin de ne conserver que les intensités d'absorption obtenues à partir de la composante de $\vec{\mu}$ de symétrie appropriée (ayant donc un sens physique).

L'application d'un plafond sur le potentiel est plus utile pour converger les états de symétrie A_1 car ceux-ci ont des niveaux d'énergie plus rapprochés. Au Tableau IX nous montrons la convergence itérative des états A_1 ainsi que des états B_2 (de mauvaise symétrie) à partir d'une récursion avec la composante μ_{Eck}^z . Pour cette molécule dans la région d'énergie étudiée, le plafond ne contribue pas vraiment à réduire le nombre d'itérations nécessaire, sauf un peu pour les valeurs propres de haute énergie où la densité d'états est plus élevée. Le plafond peut causer une petite augmentation du nombre d'itérations nécessaire afin d'obtenir la même convergence de certains états sans l'application du plafond sur le potentiel. Ceci n'est pas surprenant, car en modifiant \mathbf{H}_v , on ne peut prédire avec exactitude comment le comportement de la récursion sera affecté pour extraire chaque valeur propre. Par exemple, on observe que la convergence des états $v' = 63, 90$ et 97 , ayant un très faible résidu par rapport à leurs voisins en énergie, est défavorisée

TABLEAU IX. Convergence itérative des valeurs propres (en nombres d'onde pour une transition à partir de l'état vibrationnel fondamental) et leurs résidus associés, pour les états A_1 et les états B_2 de mauvaise symétrie de la molécule CH_2O , par une récursion avec la composante μ_{Eck}^z en utilisant le potentiel de RBH avec la Base III. Si aucun nombre n'est écrit dans la colonne "Plafond", alors le nombre d'itérations est le même avec et sans plafond à $V_{\text{max}} = 30\,000 \text{ cm}^{-1}$.

État final v'	Symétrie	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm^{-1}] Calc.	Itérations [$M/50$]		$ \langle \Psi_{v'} \mu^z \Psi_0 \rangle ^2$ [Debye ²] Calc. avec Eckart
			Sans plafond	Plafond	
0	A_1	0.0	1		5.65×10^0
3	A_1	1505.7	1		1.85×10^{-3}
4	A_1	1747.4	1		2.30×10^{-2}
5	A_1	2323.3	2		1.77×10^{-5}
6	A_1	2497.7	2		1.45×10^{-4}
9	A_1	2780.6	2		9.56×10^{-3}
12	A_1	3009.9	2		1.92×10^{-4}
14	A_1	3245.9	3		1.82×10^{-6}
15	A_1	3476.0	2		5.30×10^{-4}
20	A_1	3820.7	4		3.03×10^{-7}
21	A_1	3946.4	5		7.48×10^{-8}
24	A_1	4054.9	5		3.00×10^{-6}
25	A_1	4088.0	5		4.72×10^{-6}
28	A_1	4250.6	6		8.91×10^{-6}
29	A_1	4258.6	6		6.52×10^{-7}
33	A_1	4511.3	7		9.82×10^{-7}
34	A_1	4528.7	6		1.64×10^{-4}
37	A_1	4609.3	7		5.93×10^{-8}
38	A_1	4742.3	7		1.07×10^{-6}
40	A_1	4854.4	8	7	7.77×10^{-8}
41	A_1	4966.8	9		1.02×10^{-7}
42	A_1	4983.4	10		1.24×10^{-9}

État final v'	Symétrie	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm ⁻¹] Calc.	Itérations [M/50]		$ \langle \Psi_{v'} \mu^z \Psi_0 \rangle ^2$ [Debye ²] Calc. avec Eckart
			Sans plafond	Plafond	
45	A_1	5085.8	8		3.17×10^{-7}
49	A_1	5186.4	8	7	1.37×10^{-5}
52	A_1	5262.3	10		9.79×10^{-8}
54	A_1	5316.1	11		4.00×10^{-10}
56	A_1	5400.9	10		7.14×10^{-6}
60	A_1	5463.2	10		5.22×10^{-6}
63	A_1	5544.4	12	13	5.32×10^{-7}
64	A_1	5556.2	11		1.66×10^{-5}
65	A_1	5655.4	12	11	3.78×10^{-5}
69	A_1	5698.1	13		5.79×10^{-7}
70	A_1	5737.6	13		1.04×10^{-6}
71	A_1	5767.7	13		2.46×10^{-7}
74	A_1	5814.9	12	11	5.42×10^{-6}
79	A_1	5998.8	15	14	6.41×10^{-7}
80	A_1	5989.0	15	14	2.41×10^{-7}
81	A_1	6012.1	15	14	4.50×10^{-8}
86	A_1	6097.8	15	14	9.88×10^{-11}
90	A_1	6235.3	18	20	$3. \times 10^{-12}$
92	A_1	6256.8	13	12	1.05×10^{-6}
93	A_1	6282.3	17		7.4×10^{-10}
97	A_1	6325.5	19	20	7.1×10^{-12}
2	B_2	1250.5	4	3	2.55×10^{-17}
8	B_2	2726.9	7	5	9.97×10^{-21}
10	B_2	2845.3	8	5	2.25×10^{-20}
13	B_2	3001.8	8	6	8.59×10^{-20}
17	B_2	3590.1	10	7	1.92×10^{-20}
19	B_2	3741.8	11	8	7.90×10^{-21}

avec le plafond. D'ailleurs, puisque les niveaux d'énergie des états anti-symétriques (B_2 et B_1) sont plus séparés, le plafond est parfois nuisible avec ces récursions pour la convergence dans une région à faible densité d'états. Nous observons que pour les états dans une région d'énergie donnée (avec un écart semblable entre les niveaux), ceux dont le vecteur propre a un plus grand recouvrement avec le vecteur de départ de la RRGM convergent plus rapidement [30]. Autrement dit, le nombre d'itérations nécessaire est moins élevé pour un état dont le résidu est plus élevé par rapport à celui des états ayant une énergie plus basse. Ceci est le cas entre autres pour les états excités A_1 avec $v' = 15, 34$ et surtout 92. La transition à ces états à partir de l'état vibrationnel fondamental ($v'' = 0$) correspond respectivement aux bandes $2\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2$ et $\nu_1 + 2\nu_2$ qui sont effectivement très intenses en raison de la présence d'une excitation dans le mode d'élongation C-O. De façon générale, la convergence des énergies des états dans le bas du spectre de H_V (étant aussi éloignées les unes des autres) nécessite moins d'itérations, ce qui est une manifestation de l'algorithme de Lanczos. Nous avons inclus dans le Tableau IX seulement les valeurs propres et résidus associés (très petits) des états de mauvaise symétrie (B_2) dont la multiplicité est supérieure à 1, mais en plus de ces 6 états (de plus basse énergie) il y en a 13 autres qui sont aussi convergés itérativement.

Les résidus des états finals $v' = 90$ et 97 sont plus faibles par rapport à ceux des 41 autres états A_1 obtenus dans la récursion avec la composante μ_{Eck}^z . Les valeurs propres associées à ces résidus sont d'ailleurs "mal classées" comme des valeurs propres fantômes par le test de CW car leurs vecteurs propres ne sont pas assez bien représentés dans le vecteur de départ avec la RRGM. Par la symétrie, nous avons cependant déduit que la transition $90 \leftarrow 0$ correspond en fait à la bande $\nu_2 + 4\nu_4$ qui est observée expérimentalement. Puisque les énergies de transition n'ont jamais été calculées auparavant pour la formaldéhyde au-dessus de $5\,700\text{ cm}^{-1}$ (correspondant à deux quanta d'excitation dans un mode C-H) [23,91] avec la surface de RBH, il a fallu s'assurer que ces valeurs propres font vraiment partie

du spectre de H_V .

En regardant parmi les résidus associés aux valeurs propres "classées" comme valeurs propres fantômes et des états de mauvaise symétrie (simples et multiples), les résidus des états 90 et 97 sont quelques ordres de grandeur plus élevés, alors nous pouvons supposer qu'ils sont en réalité associés à des bonnes valeurs propres de T_M , mais dont le vecteur propre a un trop faible recouvrement avec v_0 , causant son apparition avec la même multiplicité parmi les valeurs propres de T^F_M . Les valeurs propres pour les états de mauvaise symétrie ont en général des résidus associés plus élevés que ceux des valeurs propres fantômes, qui atteignent jusqu'à 10^{-40} Debye (pour les molécules étudiées). Il a aussi été mentionné par Scott et Wyatt que ces derniers sont "très" petits lorsque déterminés directement par l'algorithme QL modifié, et leur reconnaissance est "évidente" [29]. Nous désirons cependant avoir recours à un critère moins qualitatif afin de décider si une valeur propre associée à petit résidu doit être éliminée (parce qu'elle est convergée par la précision finie des ordinateurs) ou récupérée (parce que son vecteur propre associé n'est "vraiment pas bien représenté" dans la première fonction de récursion).

Nous décidons alors d'effectuer une récursion de Lanczos standard, avec un vecteur de départ v_0 de symétrie A_1 qui peut mieux représenter la fonction d'onde de ces deux états [18, 39]. Tout comme nous l'avons fait pour la molécule de H_2O selon notre méthode proposée au Chapitre 6 (Section 1.2), nous choisissons la même première fonction de récursion qui nous sert pour déterminer $\Psi_0(\mathbf{q})$, dans le but de vérifier si nous pouvons récupérer les états $v' = 90$ et 97 . Nous prenons donc $\Phi_0(\mathbf{q}) = N^{A_1} \Psi_0^{\text{harm}}(\mathbf{q})$ qui est représentée dans la Base III selon:

$$\Psi_0^{\text{harm}}(\Lambda_A) = \exp \left[-\frac{1}{2} \{ (x_{r_1})^2 + (x_{r_2})^2 + (x_{r_3})^2 + (x_{\theta_1})^2 + (x_{\theta_2})^2 + (x_{\phi_{AS}})^2 \} \right] \quad (7.18)$$

où les variables des polynômes d'Hermite x sont calculées à partir de l'ensemble

$\{\lambda_\alpha^r\}$ des points PO-DVR à 1D pour chaque degré de liberté comme à l'équation (4.19). Avec ce vecteur de départ, le recouvrement $\mathbf{v}_0^T \mathbf{S}_{\mathbf{v}'}$ est plus élevé pour chacune des deux valeurs propres associées $E_{\mathbf{v}'}$ qui sont alors classées comme bonnes valeurs propres par le test de la matrice \mathbf{T}^r_M , et nous avons confirmé qu'elles font partie du spectre de $\mathbf{H}_{\mathbf{v}'}$. Ainsi, les états finals 90 et 97 sont par surcroît vraiment de symétrie A_1 , mais ne peuvent être convergés par le RRGM, seulement en raison que l'intensité de transition à partir de l'état vibrationnel fondamental est trop faible à cause des restrictions provenant du moment dipolaire.

Cette difficulté n'est pas rencontrée ni pour les états de symétrie B_2 ni pour ceux de symétrie B_1 , même si les intensités calculées pour une transition à ces derniers sont parfois plus faibles. Par ailleurs nous avons noté une autre anomalie survenant dans chacune des deux récursions de symétrie A_1 (RRGM et Lanczos standard) effectuées en utilisant le potentiel de RBH. Avec la récursion $N_z \mu_{\text{Eck}}^z \Psi_0(\mathbf{q})$, si nous imposons un plafond sur le potentiel à $30\,000 \text{ cm}^{-1}$, la valeur propre pour l'état final $v' = 86$ (transition correspondant à la bande $\nu_3 + 4\nu_4$ de faible intensité) qui est classée comme bonne valeur propre est soudainement mal classée comme valeur propre fantôme à partir de $M = 1\,200$ itérations. De même, avec la récursion $N^{A_1} \Psi_0^{\text{harm}}(\mathbf{q})$, la valeur propre multiple pour l'état $(0,0,2,0,0,0)$ de basse énergie d'excitation à $3\,009 \text{ cm}^{-1}$, contient soudainement le même nombre de copies dans la liste des $\{E_{\mathbf{v}'}\}$ et des $\{E_{\mathbf{v}'}^r\}$ à partir de $M = 900$ itérations. Dans chaque cas, c'est avec la valeur propre associée au plus petit résidu de la récursion qu'on observe ce phénomène. Étant donné que les inconvénients reliés au faible recouvrement avec le vecteur de départ sont amplifiés par une densité d'états locale élevée, on les retrouve seulement dans les récursion de symétrie A_1 [39].

7.3.3 Calcul du spectre vibrationnel pour CH₂O

Toutes les énergies de transition que nous avons calculées en utilisant le potentiel de RBH avec la Base III, sont données au Tableau X dans un ordre décroissant de leurs intensités d'absorption de bande. Il s'agit de la première application RRGGM pour une molécule à quatre atomes avec un opérateur d'énergie cinétique exact et une base de produits couplant tous les degrés de liberté. Les niveaux d'énergie que nous obtenons sont les mêmes que ceux déjà calculés jusqu'à 5 700 cm⁻¹ au-dessus de l'énergie pour l'état vibrationnel fondamental [23], mais nos résultats vont jusqu'à 6 350 cm⁻¹ en énergies d'excitation, incluant toutes les intensités d'absorption de bande permises en infra-rouge. Nos énergies pour les états B_1 sont un peu mieux convergées variationnellement (d'environ 0.2 cm⁻¹) par rapport au travail précédent. Puisque nous pouvons exploiter la symétrie avec efficacité dans les récursions à l'aide d'une détection des valeurs propres pour les états de mauvaise symétrie (par l'analyse de leurs multiplicités ainsi que leurs résidus associés), nous pouvons distinguer sans ambiguïté la parité des fonctions d'onde par rapport à l'opération de permutation dans chaque bloc d'inversion [39].

Avec la RRGGM, pour le bloc d'inversion anti-symétrique nous utilisons une récursion adaptée pour converger les états de symétrie B_1 (permutation symétrique), avec un vecteur de départ construit à partir de la composante μ_{Eck}^y (dont la représentation matricielle est diagonale en raison de notre nouveau procédé pour générer des points PO-DVR identiques pour chaque bloc de symétrie). En plus de faciliter le calcul des intensités de bande, l'avantage d'une telle récursion, combinée à notre nouvelle compréhension pour reconnaître les états de mauvaise symétrie, nous a permis de corriger une fausse attribution de symétrie donnée à deux états dont les niveaux d'énergie sont très rapprochés. Nous avons confirmé que l'état final $v' = 26$, dont l'énergie d'excitation est de 4 167.7 cm⁻¹, est de symétrie B_1 , tandis que l'énergie d'excitation de 4 167.5 cm⁻¹ correspond à celle d'une valeur propre multiple pour un état de mauvaise

TABLEAU X. Toutes les intensités d'absorption de bande et leurs nombres d'onde pour la molécule CH₂O en infra-rouge, calculés jusqu'à 6 350 cm⁻¹ à partir de l'état vibrationnel fondamental ($E_0 = 5\,778.9$ cm⁻¹) en utilisant le potentiel de RBH avec la Base III.

État final v'	Assignation ^a	Symétrie	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm ⁻¹]		$A(v')$ [km/mol]
			Expt ^b	Calc.-Expt ^c	Calc. avec Eckart
10	000010	B_2	2843.0	2.3	1.02×10^2
4	010000	A_1	1746.1	1.3	1.01×10^2
9	100000	A_1	2782.2	-1.6	6.66×10^1
8	001001	B_2	2718.6	8.3	2.55×10^1
2	000001	B_2	1249.6	0.9	1.07×10^1
13	010001	B_2	3000.6	1.2	8.12×10^0
3	001000	A_1	1500.2	5.5	6.97×10^0
15	020000	A_1	3471.6	4.4	4.62×10^0
1	000100	B_1	1167.4	-1.3	3.76×10^0
35	010010	B_2	4571.5	3.9	3.30×10^0
34	110000	A_1	4529.4	-0.7	1.86×10^0
12	002000	A_1	2998.1	11.8	1.44×10^0
6	000002	A_1	2496.1	1.6	9.09×10^{-1}
39	020001	B_2	4733.8	3.4	7.49×10^{-1}
11	010100	B_1	2906.0	-0.2	6.35×10^{-1}
30	001010	B_2	4335.1	7.3	6.01×10^{-1}
65	000020	A_1	5651.0	4.4	5.36×10^{-1}
32	011001	B_2	4466.8	8.4	4.19×10^{-1}
23	100001	B_2	—	[4024.7]	3.66×10^{-1}
64	001011	A_1	5551.3	4.9	2.31×10^{-1}
49	030000	A_1	5177.6	8.8	1.78×10^{-1}
27		B_2	—	[4206.6]	1.66×10^{-1}
59	100010	B_2	5433.4	4.9	1.57×10^{-1}

État final v'	Assignation ^a	Symétrie	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm ⁻¹]		$A(v')$ [km/mol]
			Expt ^b	Calc.-Expt ^c	Calc. avec Eckart
5	000200	A_1	2327.5	-4.2	1.03×10^{-1}
56		A_1	5389.4	11.5	9.67×10^{-2}
28		A_1	4248.7	1.9	9.49×10^{-2}
74	010011	A_1	5809.5	5.4	7.90×10^{-2}
60	200000	A_1	5462.7	0.5	7.15×10^{-2}
22	100100	B_1	3940.2	-2.4	6.03×10^{-2}
25	000011	A_1	4083.1	4.9	4.83×10^{-2}
24		A_1	4058.3	-3.4	3.05×10^{-2}
7	001100	B_1	2667.1	0.7	2.96×10^{-2}
94	100201	B_2	6276.4	6.9	2.77×10^{-2}
88		B_2	6194.8	11.9	2.08×10^{-2}
36		B_1	4624.3	2.3	1.77×10^{-2}
92	120000	A_1	6254.7	2.1	1.65×10^{-2}
18		B_1	3673.5	10.8	1.52×10^{-2}
19		B_2	—	[3741.8]	1.51×10^{-2}
70	102000	A_1	5729.2	8.4	1.49×10^{-2}
14	011000	A_1	3239.0	6.9	1.48×10^{-2}
62	101001	B_2	5530.5	5.3	1.30×10^{-2}
38		A_1	4730.8	11.5	1.27×10^{-2}
33		A_1	—	[4511.3]	1.11×10^{-2}
17		B_2	3586.6	3.5	9.89×10^{-3}
79		A_1	—	[5998.8]	9.64×10^{-3}
69		A_1	5687.9	10.2	8.27×10^{-3}
83		B_2	6051.7	10.7	7.84×10^{-3}
63	011200	A_1	5546.5	-2.1	7.39×10^{-3}
29	101000	A_1	4253.8	4.8	6.96×10^{-3}
78		B_2	—	[5950.8]	4.45×10^{-3}

État final ν'	Assignation ^a	Symétrie	$\bar{\nu}_{0\nu'}$ [cm ⁻¹]		$A(\nu')$ [km/mol]
			Expt ^b	Calc.-Expt ^c	Caic. avec Eckart
48	001003	B_2	5151.0	13.4	4.31×10^{-3}
45	100200	A_1	5092.4	-6.6	4.04×10^{-3}
80		A_1	5986.2	2.8	3.61×10^{-3}
71	020200	A_1	5768.8	-1.1	3.56×10^{-3}
20	001200	A_1	3825.3	-4.6	2.90×10^{-3}
53		B_2	5312.2	6.3	2.72×10^{-3}
47	000210	B_2	5140.1	3.7	1.65×10^{-3}
52		A_1	—	[5262.3]	1.29×10^{-3}
41		A_1	4955.2	11.6	1.27×10^{-3}
40		A_1	4842.0	12.4	9.45×10^{-4}
21		A_1	3937.4	9.0	7.40×10^{-4}
37	000400	A_1	4629.0	-19.7	6.85×10^{-4}
81		A_1	5996.0	16.1	6.78×10^{-4}
68		B_1	5680.0	-1.7	6.29×10^{-4}
26		B_1	—	[4167.7]	5.90×10^{-4}
44		B_2	5043.7	6.3	5.57×10^{-4}
16		B_1	3480.7	-9.5	4.46×10^{-4}
67		B_2	—	[5685.9]	3.89×10^{-4}
75		B_2	—	[5835.2]	3.71×10^{-4}
61		B_2	—	[5494.8]	3.67×10^{-4}
96		B_2	—	[6345.4]	3.41×10^{-4}
95		B_1	6321.7	7.3	3.35×10^{-4}
31		B_1	4397.5	2.6	3.32×10^{-4}
57		B_1	—	[5412.6]	3.28×10^{-4}
43		B_1	4977.1	-12.9	2.18×10^{-4}
72		B_2	—	[5769.0]	2.03×10^{-4}
55		B_2	5325.6	4.4	1.78×10^{-4}

État final v'	Assignation ^a	Symétrie	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm ⁻¹]		$A(v')$ [km/mol]
			Expt ^b	Calc.-Expt ^c	Calc. avec Eckart
50		B_1	5205.2	-10.2	1.35×10^{-4}
46		B_1	5104.0	20.7	9.96×10^{-5}
58		B_1	5417.6	8.1	8.61×10^{-5}
66		B_1	—	[5664.7]	5.62×10^{-5}
84		B_2	—	[6115.0]	4.95×10^{-5}
77		B_2	5891.8	-5.6	4.63×10^{-5}
87		B_1	—	[6196.9]	4.49×10^{-5}
91		B_1	6235.2	-11.2	2.77×10^{-5}
51		B_1	5244.1	11.1	1.97×10^{-5}
42		A_1	—	[4983.4]	1.55×10^{-5}
73		B_1	5771.0	-33.6	1.46×10^{-5}
93	001202	A_1	6263.1	19.2	1.17×10^{-5}
89		B_2	—	[6223.5]	5.88×10^{-6}
54		A_1	5321.3	-5.2	5.33×10^{-6}
85		B_1	6106.2	6.8	2.78×10^{-6}
86	001400	A_1	6123.6	-25.8	1.51×10^{-6}
76		B_1	—	[5892.1]	2.70×10^{-7}
97	010400	A_1	6346.2	-20.7	1.13×10^{-7}
90		A_1	—	[6235.3]	4.20×10^{-8}
82		B_1	—	[6013.2]	1.13×10^{-8}
0	000000	A_1	-0.3	-0.3	0.00×10^0

^a L'attribution du nombre de quanta dans chaque mode de vibration (si disponible) est prise de la référence 88 pour les états finals 0 à 69, et de la référence 104 pour les états finals 70 à 97.

^b Valeurs prises de la référence 97. ^c Lorsqu'aucun nombre d'onde est observé expérimentalement, le résultat calculé est donné entre crochets.

symétrie A_2 (transition interdite apparaissant à $M = 900$ itérations avec la Base V). Dans l'autre travail, les auteurs avaient inversé l'étiquetage de symétrie pour ces deux états, car leurs niveaux d'énergie ont été convergés itérativement à partir d'une seule récursion non-symétrisée pour ce bloc d'inversion. Nous avons donc rectifié une mauvaise attribution de la symétrie de deux états dont l'énergie est obtenue par un calcul exact avec la PES de RBH.

Nous comparons nos résultats aux énergies de transition expérimentales toutes récentes et d'une grande exactitude de la référence 97. Cependant, nous prenons l'attribution du nombre de quanta dans chaque mode de vibration donnée à la référence 88 pour les bandes inférieures à $5\,700\text{ cm}^{-1}$ (états finals $v' = 0$ à 69) et à la référence 104 pour les bandes entre $5\,700\text{ cm}^{-1}$ et $6\,350\text{ cm}^{-1}$ (états finals $v' = 70$ à 97). Ces énergies de bande sont mesurées avec la technique d'Émission Stimulée après Excitation (SEP), impliquant des transitions vibroniques dans l'ultra-violet (UV) à partir d'un état électronique excité de la formaldéhyde (qui procurent des intensités d'émission différentes de celles que nous calculons), donnant l'information désirée sur la différence entre les niveaux d'énergie des états vibrationnels pour la surface de V_N . Nous observons que la PES déterminée par RBH n'est pas du tout adéquate afin de reproduire les énergies de transition pour les états avec un total de quanta d'excitation de quatre ou cinq, dont l'erreur est supérieure à 12 cm^{-1} par rapport aux valeurs expérimentales.

Il existe deux autres fonctions du potentiel pour la formaldéhyde [91, 105], qui ont été déterminées par le raffinement d'une PES *ab initio* de meilleure qualité [96] à partir des données expérimentales du Tableau X. Nous préférons tester le potentiel de CPH [91] plutôt que celui de l'autre référence, où les auteurs ont eu recours à la théorie des perturbations et ont exprimé V_N en termes d'un ensemble de coordonnées polaires sphériques très particulier [105]. La surface de CPH devrait nous permettre de calculer des énergies de bande élevées qui sont en meilleur accord (par rapport à celles obtenues en utilisant le potentiel de RBH)

avec les mesures au laboratoire Ainsi, l'erreur provenant des fonctions d'onde vibrationnelles serait moins grande afin de faire une prédiction plus crédible des intensités d'absorption de bande calculées avec la RRGGM, et la comparaison avec de futures intensités expérimentales pourra servir de bon test afin de vérifier la qualité de nos DMF.

Afin de converger les énergies de transition pour le même E_{\max} ainsi que leurs intensités d'absorption de bande à partir de l'état vibrationnel fondamental en utilisant le potentiel de CPH, nous devons cette fois avoir recours à la Base IV, dont les fonctions sont localisées autour de points PO-DVR couvrant un domaine de géométries semblable (un peu plus grand) à celui de la Base III. Puisque le nombre de fonctions PO-DVR symétrisées est environ deux fois plus grand dans cette base afin de représenter les fonctions d'onde pour les mêmes états, nous imposons encore un plafond à $30\,000\text{ cm}^{-1}$ qui devrait cette fois être beaucoup plus utile afin de réduire le domaine spectral de \mathbf{H}_V , et surtout rendre plus uniforme les écarts entre les valeurs propres de l'extrême haut de ce dernier. Afin de converger vers la solution de $\Psi_0(\mathbf{q})$ pour une erreur de $5 \times 10^{-10}\text{ cm}^{-1}$ sur l'équation aux valeurs propres, nous devons effectuer jusqu'à $M' = 135$ itérations en utilisant la PCGM avec ce potentiel. Toutes nos énergies de transition sont convergées variationnellement par rapport à celles calculées avec la Base V avec une différence à l'intérieur de 0.1 cm^{-1} , sauf pour l'état final $v' = 60$ (de symétrie A_1) avec une erreur de 0.2 cm^{-1} . Le carré des intégrales du moment de transition est convergé variationnellement (par rapport à la Base V) avec au moins trois chiffres significatifs pour toutes les bandes vibrationnelles. Nos valeurs d'intensités d'absorption de bande calculées, avec une moins grande erreur provenant des fonctions d'onde pour cette fonction de V_N , sont données au Tableau XI en ordre croissant d'énergie d'excitation.

Nous avons comparé nos énergies de bande à celles de la référence 91 où CPH ont aussi effectué un calcul avec un opérateur d'énergie cinétique exact. Cependant,

TABLEAU XI. Toutes les intensités d'absorption de bande et leurs nombres d'onde pour la molécule CH₂O en infra-rouge, calculés jusqu'à 6 350 cm⁻¹ à partir de l'état vibrationnel fondamental ($E_0 = 5\,765.7$ cm⁻¹) en utilisant le potentiel de CPH avec la Base IV.

État final ^a ν'	Assignation	Symétrie	$\bar{\nu}_{0\nu'}$ [cm ⁻¹]		$A(\nu')$ [km/mol]
			Expt ^b	Calc.-Expt ^c	Calc. avec Eckart
0	000000	A ₁	- 0.3	-0.3	0.00×10 ⁰
1	000100	B ₁	1167.4	-1.7	3.93×10 ⁰
2	000001	B ₂	1249.6	0.3	9.67×10 ⁰
3	001000	A ₁	1500.2	-0.4	5.56×10 ⁰
4	010000	A ₁	1746.1	1.3	1.04×10 ²
5	000200	A ₁	2327.5	-1.7	1.37×10 ⁻¹
6	000002	A ₁	2496.1	-1.3	6.49×10 ⁻¹
7	001100	B ₁	2667.1	-2.0	2.76×10 ⁻²
8	001001	B ₂	2718.6	0.7	2.53×10 ¹
9	100000	A ₁	2782.2	-4.3	6.26×10 ¹
10	000010	B ₂	2843.0	-1.3	1.02×10 ²
11	010100	B ₁	2906.0	-0.3	6.25×10 ⁻¹
12	002000	A ₁	2998.1	0.0	1.28×10 ⁰
13	010001	B ₂	3000.6	0.8	7.37×10 ⁰
14	011000	A ₁	3239.0	0.6	1.02×10 ⁻²
15	020000	A ₁	3471.6	1.0	4.42×10 ⁰
16		B ₁	3480.7	-0.5	1.80×10 ⁻⁴
17		B ₂	3586.6	-2.0	5.11×10 ⁻²
18		B ₁	3673.5	-0.6	1.23×10 ⁻²
19		B ₂	—	[3735.3]	1.56×10 ⁻²
20	001200	A ₁	3825.3	-1.3	5.07×10 ⁻³
21		A ₁	3937.4	-1.2	2.11×10 ⁻⁴
22	100100	B ₁	3940.2	-0.3	5.45×10 ⁻²

État final ^a <i>v'</i>	Assignation	Symétrie	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm ⁻¹]		$A(v')$ [km/mol]
			Expt ^b	Calc.-Expt ^c	Calc. avec Eckart
23	100001	B_2	—	[4021.9]	4.27×10^{-1}
24		A_1	4058.3	-0.4	5.79×10^{-4}
25	000011	A_1	4083.1	0.0	4.72×10^{-2}
26		B_1	—	[4162.4]	2.73×10^{-4}
27		B_2	—	[4193.0]	1.19×10^{-1}
28		A_1	4248.7	-0.1	5.30×10^{-2}
29	101000	A_1	4253.8	-0.8	1.78×10^{-3}
30	001010	B_2	4335.1	-0.9	4.72×10^{-1}
31		B_1	4397.5	-0.2	8.14×10^{-6}
32	011001	B_2	4466.8	0.4	5.94×10^{-1}
33		A_1	—	[4494.0]	1.40×10^{-4}
34	110000	A_1	4529.4	-1.1	1.38×10^0
35	010010	B_2	4571.5	-1.8	3.65×10^0
36		B_1	4624.3	-0.6	1.66×10^{-2}
37	000400	A_1	4629.0	-0.3	4.71×10^{-7}
38		A_1	4730.8	-0.9	6.16×10^{-3}
39	020001	B_2	4733.8	-0.3	7.54×10^{-1}
40		A_1	4842.0	-2.4	9.92×10^{-5}
41		A_1	4955.2	1.8	5.15×10^{-3}
42		A_1	—	[4972.4]	2.94×10^{-5}
43		B_1	4977.1	-0.1	1.64×10^{-4}
44		B_2	5043.7	-0.6	7.43×10^{-5}
45	100200	A_1	5092.4	1.5	4.86×10^{-4}
46		B_1	5104.0	5.1	4.14×10^{-5}
47	000210	B_2	5140.1	0.7	6.00×10^{-3}
48	001003	B_2	5151.0	1.3	1.99×10^{-4}
49	030000	A_1	5177.6	-1.5	1.39×10^{-1}

État final ^a <i>v'</i>	Assignation	Symétrie	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm ⁻¹]		<i>A(v')</i> [km/mol]
			Expt ^b	Calc.-Expt ^c	Calc. avec Eckart
50		<i>B</i> ₁	5205.2	-0.2	1.08 × 10 ⁻⁵
51		<i>B</i> ₁	5244.1	0.2	1.70 × 10 ⁻⁵
52		<i>A</i> ₁	—	[5257.6]	2.89 × 10 ⁻⁶
53		<i>B</i> ₂	5312.2	1.1	2.11 × 10 ⁻³
54		<i>A</i> ₁	5321.3	-2.0	8.35 × 10 ⁻⁴
55		<i>B</i> ₂	5325.6	-0.8	2.40 × 10 ⁻³
56		<i>A</i> ₁	5389.4	-3.3	9.35 × 10 ⁻²
57		<i>B</i> ₁	—	[5415.3]	1.87 × 10 ⁻⁴
58		<i>B</i> ₁	5417.6	-0.3	1.55 × 10 ⁻⁴
59	100010	<i>B</i> ₂	5433.4	-0.2	1.05 × 10 ⁻¹
60	200000	<i>A</i> ₁	5462.7	0.9	6.40 × 10 ⁻²
61		<i>B</i> ₂	—	[5489.6]	9.41 × 10 ⁻⁴
62	101001	<i>B</i> ₂	5530.5	2.2	2.84 × 10 ⁻³
63	011200	<i>A</i> ₁	5546.5	-4.4	1.98 × 10 ⁻¹
64	001011	<i>A</i> ₁	5551.3	0.2	1.03 × 10 ⁻¹
65	000020	<i>A</i> ₁	5651.0	-1.7	6.99 × 10 ⁻¹
66		<i>B</i> ₁	—	[5656.8]	3.48 × 10 ⁻⁵
67		<i>B</i> ₂	—	[5667.3]	9.68 × 10 ⁻⁶
68		<i>B</i> ₁	5680.0	0.5	1.16 × 10 ⁻³
69		<i>A</i> ₁	5687.9	-0.6	7.73 × 10 ⁻³
70	102000	<i>A</i> ₁	5729.2	0.0	1.81 × 10 ⁻²
71	020200	<i>A</i> ₁	5768.8	0.1	1.07 × 10 ⁻³
72		<i>B</i> ₂	—	[5769.2]	1.62 × 10 ⁻³
73		<i>B</i> ₁	5771.0	0.1	2.31 × 10 ⁻⁵
74	010011	<i>A</i> ₁	5809.5	0.5	9.33 × 10 ⁻²
75		<i>B</i> ₂	—	[5822.1]	2.38 × 10 ⁻³
76		<i>B</i> ₁	—	[5886.3]	1.58 × 10 ⁻⁶

État final ^a v'	Assignation	Symétrie	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm ⁻¹]		$A(v')$ [km/mol]
			Expt ^b	Calc.-Expt ^c	Calc. avec Eckart
77		B_2	5891.8	2.2	1.98×10^{-5}
78		B_2	—	[5936.5]	8.33×10^{-3}
79		A_1	—	[5983.9]	5.72×10^{-3}
80		A_1	5986.2	0.0	3.75×10^{-3}
81		A_1	5996.0	1.9	8.15×10^{-3}
82		B_1	—	[6000.1]	2.22×10^{-7}
83		B_2	6051.7	0.0	1.92×10^{-2}
84		B_2	—	[6090.6]	1.67×10^{-5}
85		B_1	6106.2	1.0	1.85×10^{-5}
86	001400	A_1	6123.6	0.3	2.02×10^{-5}
87		B_1	—	[6171.2]	3.55×10^{-5}
88		B_2	6194.8	-0.1	3.13×10^{-2}
89		B_2	—	[6207.4]	8.59×10^{-6}
90		A_1	—	[6217.2]	9.08×10^{-5}
91		B_1	6235.2	5.3	9.17×10^{-5}
92	120000	A_1	6254.7	0.9	7.06×10^{-3}
93	001202	A_1	6263.1	1.1	2.34×10^{-4}
94	100201	B_2	6276.4	-3.8	2.67×10^{-2}
95		B_1	6321.7	-1.6	2.86×10^{-4}
96		B_2	—	[6343.6]	2.83×10^{-4}
97	010400	A_1	6346.2	-0.2	1.23×10^{-5}

^a Le nombre quantique v' correspond à celui du même état final mentionné au Tableau X.

^b Valeurs prises de la référence 97.

^c Lorsqu'aucun nombre d'onde est observé expérimentalement, le résultat calculé est donné entre crochets.

ces auteurs utilisent les coordonnées des liens représentées dans une base délocalisée à contractions multiples afin d'effectuer une diagonalisation explicite de la matrice de l'Hamiltonien. Ils exploitent la symétrie complète du groupe C_{2v} , et ils ont une base contractée de 10 fonctions pour les coordonnées $R_{\text{CH}}^{\text{S}} = (R_{\text{CH}_A} + R_{\text{CH}_B})/2^{1/2}$ et R_{CO} , 10 fonctions au total pour la coordonnée anti-symétrique $R_{\text{CH}}^{\text{AS}} = (R_{\text{CH}_A} - R_{\text{CH}_B})/2^{1/2}$, 29 fonctions à deux dimensions symétrisées dans la VBR pour les coordonnées $\{\theta_{\text{H}_A\text{CO}}, \theta_{\text{H}_B\text{CO}}\}$, ainsi que 9 fonctions au total pour la coordonnée anti-symétrique $\gamma_{\text{HCOH}}^{\text{AS}}$. Nos niveaux d'énergie sont toujours plus bas que les leurs avec un écart atteignant jusqu'à -0.7 cm^{-1} pour l'état $v' = 65$ et -1.4 cm^{-1} pour l'état $v' = 60$, parmi ceux qu'ils ont donnés (pas plus élevés que $5\,650 \text{ cm}^{-1}$ au dessus de E_0).

Nous avons vérifié que cette différence n'est pas due à un effet du plafond appliqué sur V_{N} . Ces deux états excités correspondent respectivement aux assignations $(2,0,0,0,0,0)$ et $(0,0,0,0,2,0)$ qui sont la première harmonique dans chacun des modes d'élongation C-H. Avec l'approximation de quadrature dans la base des fonctions multi-dimensionnelles localisées (voir Chapitre 3, Section 1.3), nos énergies de bande sont convergées variationnellement en se rapprochant soit par le haut ou par le bas des vrais niveaux E_v^{var} de la molécule, i.e. sans nécessairement obéir au principe de la limite supérieure. Nous savons aussi que la PO-DVR est parfois limitée par rapport à une base avec contractions multiples, pour bien couvrir l'espace où la fonction d'onde des niveaux d'énergie élevés a une grande amplitude [25], mais les états étudiés sont probablement bien représentés car ils comportent moins de trois quanta d'excitation dans chaque élongation. Pour ces deux raisons nous n'avons pas nécessairement une explication claire et définitive sur la différence entre nos résultats et ceux de CPH, et nous ne pouvons donc établir avec certitude quelles énergies d'excitation calculées sont vraiment les meilleures.

Avec ce potentiel, nous devons aussi récupérer une valeur propre de la matrice

H_V qui a un petit résidu associé pour l'état final $v' = 37$ de symétrie A_1 . La transition $37 \leftarrow 0$ correspond à la bande $4\nu_4$, dont l'intensité est la plus faible parmi celles convergées à partir de la récursion avec la composante μ_{Eck}^z . L'erreur moyenne des énergies de bande calculées par rapport aux valeurs expérimentales pour les 76 qui sont observées, parmi les 98 permises en infra-rouge jusqu'à $6\ 350\text{ cm}^{-1}$ obtenues avec la RRGM, est de 1.1 cm^{-1} (avec une déviation standard de 0.2 cm^{-1}) en utilisant la surface de CPH, comparativement à une erreur moyenne de 7.2 cm^{-1} (avec une déviation standard de 1.1 cm^{-1}) en utilisant celle de RBH. Cette amélioration a pu être apportée avec une même forme fonctionnelle de V_N seulement en ajustant la valeur des coefficients $f_{i_{R_A} i_{R_B} i_{R_{CO}} i_{\theta_A} i_{\theta_B} i_{\gamma}}$, ainsi il ne semble pas nécessaire d'ajouter des termes à ce potentiel avec plus de couplage et/ou d'anharmonicité pour la région du spectre étudiée.

Puisque les énergies de transition calculées à partir de la PES raffinée (pour reproduire les données expérimentales) de CPH ont une plus grande exactitude, nous pouvons espérer que les intensités d'absorption de bande provenant d'un calcul vibrationnel exact sont aussi plus exactes en utilisant le V_N de CPH. Les fonctions d'onde sont sûrement meilleures mais elles possèdent toujours un ordre de perturbation plus grand que les énergies ([59], Chap. 7). Donc, même si les fonctions d'onde procurent une moins grande erreur dans le calcul des valeurs moyennes d'énergie, ceci ne nous permet pas d'affirmer qu'elles ont le même comportement sur les intégrales du moment de transition. Nous pouvons prévoir que l'intensité d'absorption calculée pour les bandes impliquant une excitation dans plus de deux modes de vibration, ou avec un nombre total de quanta supérieur à quatre dans les tons de combinaison, ne représente pas nécessairement une bonne prédiction car les coefficients de nos DMF ne permettent pas un couplage de plus de deux coordonnées des liens à la fois. Afin d'avoir une meilleure vue globale de la densité d'états pour la molécule CH_2O , nous avons tracé, tout comme pour la molécule d'eau, le spectre infra-rouge théorique pour le domaine d'énergie étudié. À la Figure 16, nous avons étiqueté les bandes correspondant

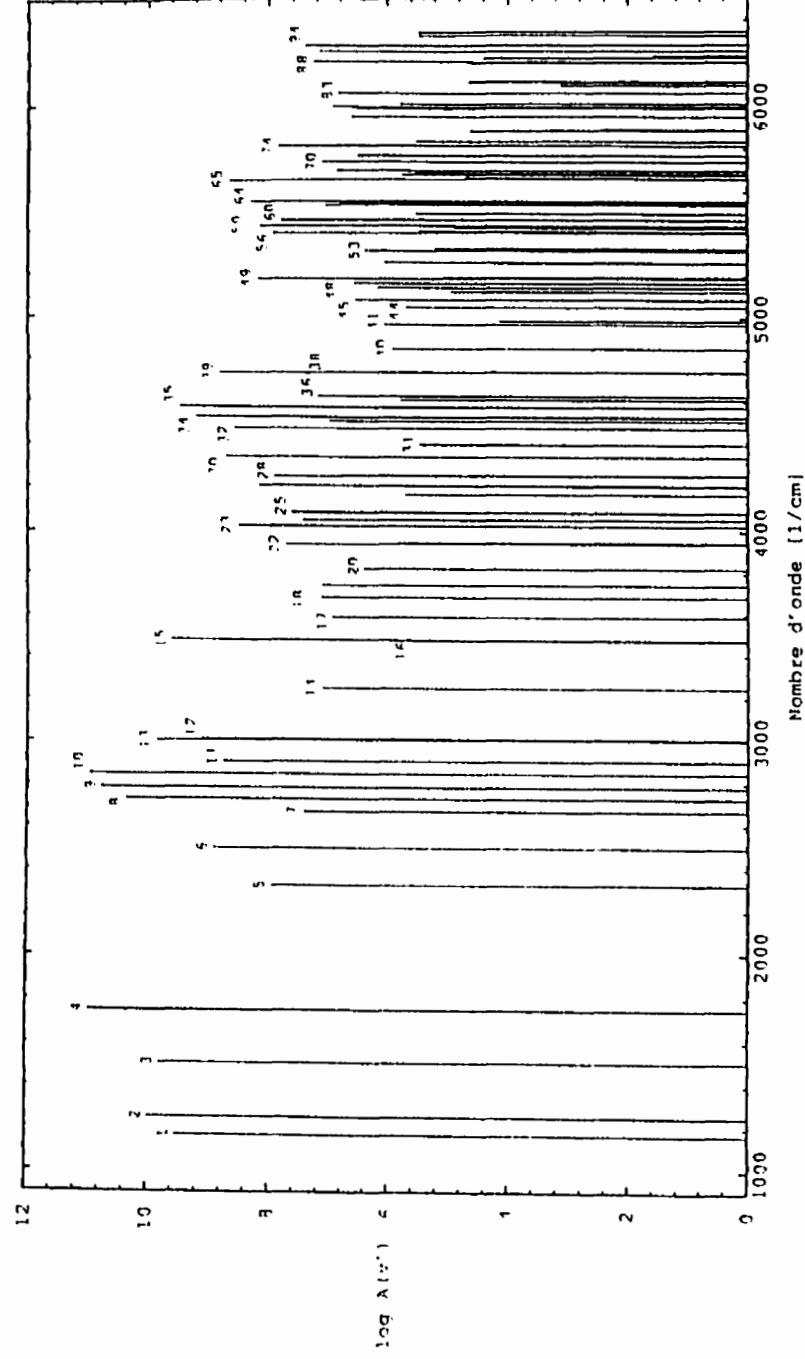


FIGURE 16. Spectre vibrationnel (à $J = 0$) infra-rouge de la molécule CH₂O, calculé pour les transitions à partir de l'état fondamental $v'' = 0$. Le nombre indiquant chaque bande assignée correspond à l'état final v' au Tableau X.

aux transitions les plus intenses dont l'assignation est donnée au Tableau XI.

Nous avons aussi utilisé la surface de qualité supérieure de CPH pour calculer les énergies des états A_2 auxquels une transition à partir de l'état $v'' = 0$ n'est pas permise par la symétrie de $\bar{\mu}$. Évidemment, nous avons dû effectuer une récursion de Lanczos standard dans le bloc d'inversion anti-symétrique, à partir d'un vecteur de départ v_0 ayant la symétrie appropriée. Notre choix est une fonction harmonique impaire à l'opération de permutation avec un quantum d'excitation dans le mode de déformation planaire "H-C-O" anti-symétrique, et impaire à l'opération d'inversion avec un quantum d'excitation dans le mode de déformation hors-plan "H-C-O-H" selon:

$$(v_0)_A = N^{A_2} \left(\frac{x_{\theta_1} - x_{\theta_2}}{2^{\frac{1}{2}}} \right) \phi^{AS} \Psi_0^{\text{harm}}(\Lambda_A), \quad (7.19)$$

où la fonction $\Psi_0^{\text{harm}}(\Lambda_A)$ est celle définie à l'équation (7.18), pour tous nos points PO-DVR transformés en variable des polynômes d'Hermite x à 1D. Nos résultats sont donnés au Tableau XII avec la différence par rapport aux valeurs expérimentales. L'énergie de transition pour la bande $3\nu_4 + \nu_5$ semble être plus de 50 cm^{-1} supérieure à celle donnée à la référence 97. Étant donné la qualité de la fonction du potentiel utilisée et la précision des mesures au laboratoire, nous pensons qu'il s'agit ici probablement d'une erreur de dactylographie dans la revue scientifique de la part des auteurs. Toutes les énergies d'excitation obtenues avec la surface de CPH au-dessus de $5\,700 \text{ cm}^{-1}$ sont les premières calculées en utilisant un opérateur d'énergie cinétique exact (à $J = 0$ fixe).

Les calculs ont été réalisés sur un ordinateur Silicon Graphics-4D/380 en utilisant un seul processeur de 100 MHz. Afin d'effectuer 100 itérations dans l'algorithme de Lanczos pour notre opérateur d'énergie cinétique, le temps de calcul requis est d'environ 10 min CPU avec la Base I et d'environ 4 hrs CPU avec la Base V.

TABLEAU XII. Tous les nombres d'onde calculés jusqu'à $6\,350\text{ cm}^{-1}$ à partir de l'état vibrationnel fondamental en utilisant le potentiel de CPH avec la Base IV, des transitions aux états de symétrie A_2 interdites en infra-rouge pour la molécule CH_2O .

Assignation ^a Bande	Nombre d'onde [cm^{-1}]	
	Expt ^b	Calc.- Expt ^c
$\nu_4 + \nu_6$	2422.4	-1.5
	3886.5	0.1
$\nu_4 + \nu_5$	3995.8	-0.9
	4163.9	0.3
	4741.9	0.3
	—	[4922.6]
	—	[5187.7]
	5353.2	4.7
	5489.0	-0.2
$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$	5625.5	0.7
	5717.7	-2.2
$\nu_3 + 3\nu_4 + \nu_6$	5887.5	0.1
	6189.1	3.7
$3\nu_4 + \nu_5$	6281.9	51.1

^a L'attribution du nombre de quanta dans chaque mode de vibration (si disponible) est prise de la référence 88 pour les nombres d'onde inférieurs à $5\,700\text{ cm}^{-1}$, et de la référence 104 pour ceux entre $5\,700\text{ cm}^{-1}$ et $6\,350\text{ cm}^{-1}$.

^b Valeurs prises de la référence 97.

^c Lorsqu'aucun nombre d'onde est observé expérimentalement, le résultat calculé est donné entre crochets.

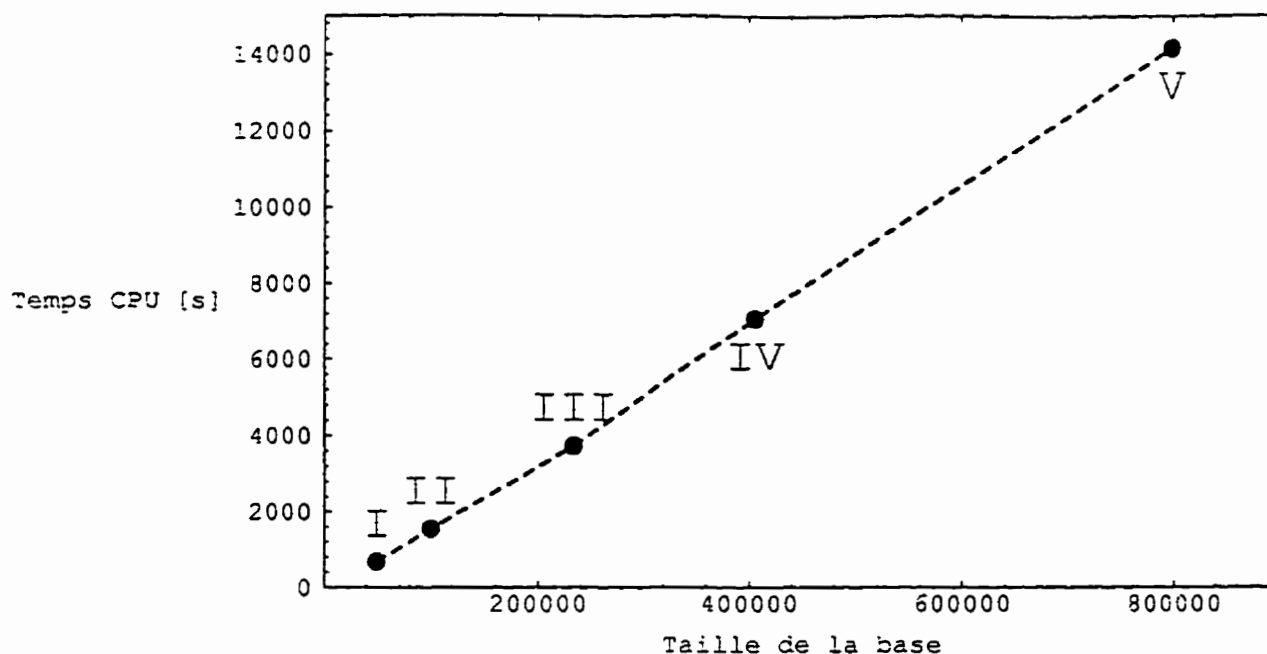


FIGURE 17. Temps nécessaire en secondes CPU pour effectuer 100 itérations de Lanczos, en fonction de N (taille de la base des produits directs) pour la Base I à la Base V.

Nous montrons à la Figure 17 le coût du calcul avec une augmentation de la taille de la base PO-DVR, donnant une bonne indication du nombre presque linéaire d'opérations arithmétiques (pour un nombre d'itérations $M = 100$ fixe) reliées à chaque produit matrice-vecteur.

Nous pourrions obtenir beaucoup plus de niveaux d'énergie et leurs intensités de bande avec la RRGGM, car la seule limite est la longueur des vecteurs à stocker de taille N (mémoire) et le nombre d'itérations à accomplir (temps). Des tests ont aussi été faits avec par exemple une base de $N = 12 \times 12 \times 12 \times 12 \times 12 \times (14/2) = 1\,741\,824$ fonctions PO-DVR dans chaque bloc de symétrie (6 hrs 30 min CPU / $M = 100$ itérations) pour converger itérativement les énergies d'excitation des états A_1 jusqu'à $8\,500\text{ cm}^{-1}$.

TABLEAU XIII. Intensités d'absorption de bande calculées et expérimentales pour la molécule CD₂O.

Bande	Symétrie	Nombre d'onde [cm ⁻¹]		Intensité d'absorption [km/mol]			
		Calc. ^a	Expt ^b	Bisecteur ^a	Eckart ^a	DHA ^c	Expt ^d
ν_4	B_1	937.6	938.0	12	0.26	0.24	1.7
ν_6	B_2	989.4	989.3	0.11	10	11	9
ν_3	A_1	1105.6	1105.7	0.76	0.76	0.83	1.9
ν_2	A_1	1701.5	1701.6	70	70	71	53
ν_1	A_1	2061.0	2055.8	70	71	76	67
ν_5	B_2	2163.6	2159.7	50	75	82	61
$2\nu_3$	A_1	2211.3	2209.0	1.8	1.8		—

^a Calcul variationnel exact en utilisant le potentiel de RBH avec la Base II.

^b Valeurs prises de la référence 96.

^c Calcul *ab initio* à partir de la méthode QCISD/6-311++G(*d, p*).

^d Valeurs prises de la référence 85.

7.3.4 Analyse de la molécule CD₂O

Cette espèce isotopique contient deux atomes plus lourd, alors les énergies de transition sont diminuées à cause des masses réduites dans \hat{T}_V et la densité d'états est plus élevée. Puisque les niveaux d'énergie sont plus rapprochés, il est nécessaire d'avoir recours à une base de taille plus grande afin de représenter les fonctions d'onde aussi bien que dans le cas de la molécule CH₂O. Nous ne calculons pas les énergies et intensités pour des transitions aux états finals avec un nombre total de quanta d'excitation supérieur à trois, alors seulement la fonction de potentiel de RBH est utilisée. Pour converger variationnellement les énergies et intensités d'absorption de bande qui sont mesurées expérimentalement, nous utilisons la Base II. Les résultats sont donnés au Tableau XIII, où les valeurs expérimentales

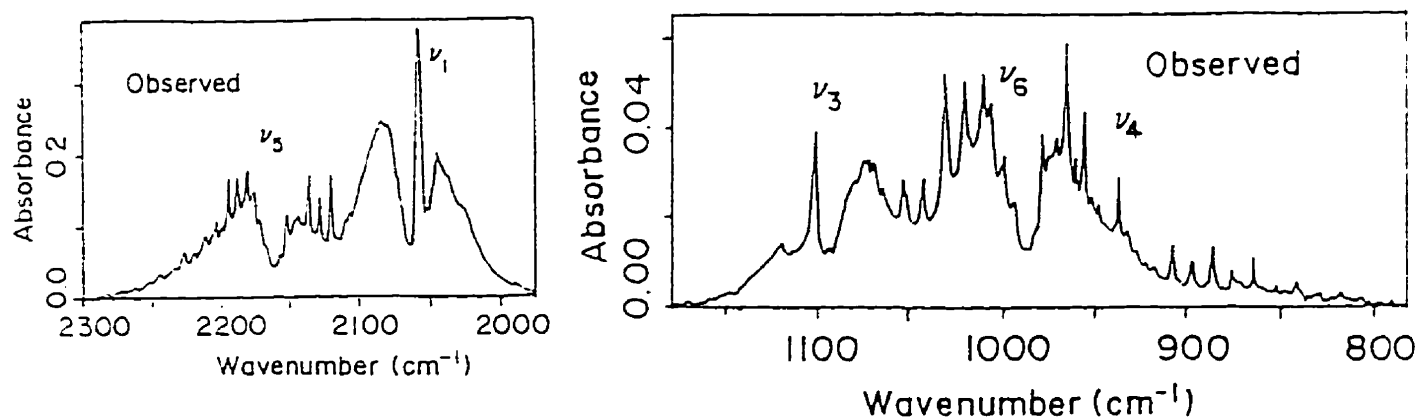


FIGURE 18. Spectre expérimental de la référence 85 pour la molécule CD₂O.

sont prises des références 96 et 85 pour les énergies de transition et intensités d'absorption respectivement.

Nous voyons que pour cette molécule, il y a aussi un écart plus prononcé entre les intensités des bandes fondamentales ν_4 et ν_6 calculées avec les axes bissecteurs et les axes d'Eckart, ces derniers permettant encore une fois de mieux reproduire les observables physiques. Le recouvrement entre ces deux bandes est montré à la Figure 18, laissant croire que l'effet Coriolis est tout aussi grand que dans le cas de la molécule CH₂O (voir Section 3.1), pour coupler les deux déformations anti-symétriques par l'opérateur \hat{J}_z . Cependant, les résultats obtenus autant avec la DHA que le calcul variationnel sont éloignés des valeurs déduites au laboratoire pour les bandes de faible intensité. Étant donné que nos DMF procurent de bonnes intensités d'absorption de bande pour la molécule CH₂O, nous croyons qu'il est probablement plus difficile d'avoir des valeurs expérimentales très fiables pour la molécule CD₂O.

Afin de converger les états pour des énergies jusqu'à $E_{\max} = E_0 + 3\,400\text{ cm}^{-1}$, correspondant à la bande de première harmonique du mode C-O, nous devons utiliser la Base IV dont les fonctions sont localisées autour des points PO-DVR suivants: $0.873\text{ \AA} \leq r_1, r_2 \leq 1.502\text{ \AA}$; $1.225\text{ \AA} \leq r_3 \leq 1.585\text{ \AA}$; $90.56^\circ \leq \theta_1, \theta_2 \leq 137.34^\circ$; $3.99^\circ \leq \phi^{\text{AS}} \leq 39.99^\circ$ (identiques pour les deux blocs de symétrie). Dans cette base, la valeur maximum des éléments diagonaux du potentiel est de $84\,226.8\text{ cm}^{-1}$, et nous choisissons d'imposer un plafond à $V_{\max} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$. L'énergie de l'état vibrationnel fondamental est convergée avec 120 itérations de Lanczos tandis que sa fonction d'onde associée nécessite un nombre de seulement $M' = 66$ itérations avec la PCGM et une erreur encore de l'ordre 10^{-10} cm^{-1} . Les résultats sont donnés pour les 30 états finals de plus basse énergie d'excitation avec leurs intensités d'absorption de bande au Tableau XIV. Avec la RRGGM, nous avons besoin de $M = 300, 150$ et 100 itérations afin de converger itérativement, avec une récursion séparée pour chaque symétrie, les états A_1, B_2 et B_1 respectivement.

Nous constatons que le plafond aide vraiment à réduire le nombre d'itérations dans les trois récursions, même pour les états de basse énergie d'excitation dans le cas de cette molécule. L'avantage peut s'expliquer à partir de deux des critères de convergence des valeurs propres de la matrice \mathbf{H}_V avec l'algorithme de Lanczos. Sans l'application d'un plafond sur le potentiel, la base énorme des produits directs employée couvre un très grand espace, qui est nécessaire pour converger les états dans la région d'énergie étudiée, mais qui augmente de façon exagérée le domaine spectral de la matrice à tridiagonaliser. Toutes les valeurs propres très élevées et sans signification physique à cause du principe variationnel sont de plus en plus espacées les unes des autres, et sont donc convergées très rapidement par l'algorithme de Lanczos en étant situées par surcroît dans l'extrême haut du spectre. Les itérations succédantes vont servir à répliquer davantage ces valeurs propres inutiles, au lieu de permettre à celles situées au milieu du spectre dans une région de densité locale plus élevée de converger. Le plafond a pour rôle principal d'uniformiser l'écart entre les valeurs propres trop élevées en éliminant

TABLEAU XIV. Toutes les intensités d'absorption de bande et leurs nombres d'onde pour la molécule CD_2O en infra-rouge, calculés jusqu'à $3\,400\text{ cm}^{-1}$ à partir de l'état vibrationnel fondamental ($E_0 = 4\,550.0\text{ cm}^{-1}$) en utilisant le potentiel de RBH avec la Base IV. Si aucun nombre n'est écrit dans la colonne "Plafond", alors le nombre d'itérations est le même avec et sans plafond à $V_{\text{max}} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$.

État v'	Assignation	Sym.	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm^{-1}] Calc.	Itérations [$M/50$]		$A(v')$ [km/mol] Calc. avec Eckart
				Sans plafond	Plafond	
1	000100	B_1	937.6	1		2.60×10^{-1}
2	000001	B_2	989.5	1		1.04×10^1
3	001000	A_1	1105.6	1		7.57×10^{-1}
4	010000	A_1	1701.6	2	1	7.05×10^1
5	000200	A_1	1865.5	2		2.52×10^0
6	000002	A_1	1974.7	2		4.53×10^0
7	001100	B_1	2041.7	1		3.65×10^{-2}
8	100000	A_1	2061.1	2		7.08×10^1
9	001001	B_2	2078.3	2	1	1.41×10^1
10	000010	B_2	2163.8	2	1	7.43×10^1
11	002000	A_1	2211.9	2		1.83×10^0
12	010100	B_1	2633.4	2		2.57×10^{-1}
13	010001	B_2	2685.7	2		1.13×10^{-1}
14	000300	B_1	2783.8	2		3.02×10^{-2}
15	011000	A_1	2804.2	3		4.74×10^{-3}
16	000201	B_2	2861.5	3		1.17×10^{-2}
17	000102	B_1	2922.2	3	2	1.32×10^{-2}
18	000003	B_2	2955.7	4	3	2.54×10^{-2}
19	001200	A_1	2967.4	4	3	8.93×10^{-3}
20	100100	B_1	2999.7	3	2	5.76×10^{-2}

État v'	Assignation	Sym.	$\bar{\nu}_{0v'}$ [cm^{-1}] Calc.	Itérations [$M/50$]		$A(v')$ [km/mol]
				Sans plafond	Plafond	Calc. avec Eckart
21	001002	A_1	3048.3	6	4	1.38×10^{-3}
22	100001	B_2	3051.7	4	3	1.54×10^{-1}
23	002100	B_1	3146.2	3	2	9.54×10^{-4}
24	000011	A_1	3146.4	6	5	9.38×10^{-2}
25	101000	A_1	3155.5	7	5	1.26×10^{-2}
26	002001	B_2	3169.4	4	3	8.56×10^{-2}
27	001010	B_2	3264.5	4	3	2.51×10^{-1}
28	003000	A_1	3317.7	7	6	1.18×10^{-4}
29	020000	A_1	3386.1	4	3	2.35×10^0

la majeure partie de celles qui nous nuisent. Cet effet est donc beaucoup plus grand si une molécule a des états qui sont très rapprochés [25,39]. Il aurait même été possible de diminuer le plafond à une valeur plus basse que $20\,000\text{ cm}^{-1}$, toujours en affectant les énergies d'intérêt par moins que 1 cm^{-1} .

Encore une fois, les états pour lesquels l'intensité d'absorption de bande est plus grande par rapport aux autres dans une région d'énergie donnée convergent plus rapidement que ceux obtenus à partir de la même récursion. C'est le cas pour l'état final $v' = 29$ de symétrie A_1 correspondant à la bande $2\nu_2$ (élongation C-O), pour laquelle l'intensité pourrait bien être surestimée par notre surface du moment dipolaire. L'assignation des états finals par une attribution du nombre de quanta d'excitation dans chaque mode de vibration, a été faite seulement à partir des énergies de transition, car nous ne calculons pas les vecteurs propres de H_V . Pour les états vibrationnels d'énergie supérieure à $3\,400\text{ cm}^{-1}$, il est difficile de faire une assignation évidente même en se fiant à la symétrie car la distribution des niveaux d'énergie devient très anharmonique.

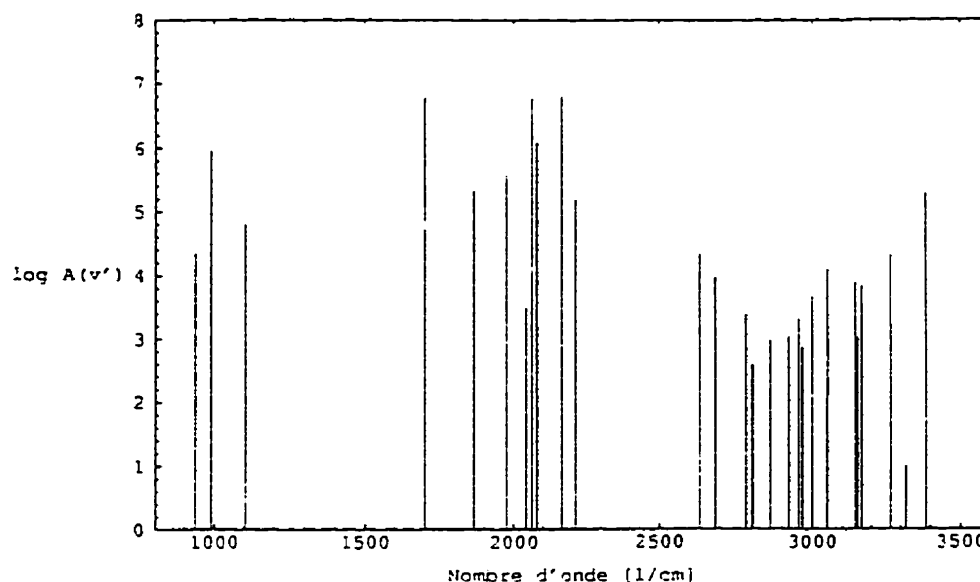


FIGURE 19. Spectre vibrationnel (à $J = 0$) infra-rouge de la molécule CD_2O . calculé pour les transitions à partir de l'état fondamental $v'' = 0$.

Presque toutes les énergies d'excitation sont convergées variationnellement avec une différence à l'intérieur de 1 cm^{-1} par rapport à celles calculées avec la Base V, sauf quatre exceptions. Ce sont celles des états finals $v' = 18$ et 21 (avec une erreur de 0.5 cm^{-1}) correspondant respectivement aux bandes $3\nu_6$ et $\nu_3 + \nu_6$, ainsi que celles des états finals $v' = 26$ et 28 (avec une erreur de 0.3 cm^{-1}) correspondant respectivement aux bandes $2\nu_3 + \nu_6$ et $3\nu_3$. Ces quatre transitions impliquent des états excités seulement dans les modes de déformation planaire H-C-O symétrique et anti-symétrique. Donc, probablement qu'il nous faudrait encore plus de fonctions PO-DVR à 1D pour les coordonnées θ_1 et θ_2 si nous voulions améliorer davantage la précision de leurs énergies et intensités d'absorption de bande. Nous montrons à la Figure 19 le spectre vibrationnel calculé dans la petite région d'énergie étudiée pour la molécule CD_2O . Nous sommes les seuls à avoir fait la prédiction des énergies de transition et intensités d'absorption de bande pour cette espèce isotopique en dynamique moléculaire

exacte. Il n'existe pas encore de données expérimentales disponibles (autre que celles au Tableau XIII) avec lesquelles comparer nos résultats afin de pouvoir discuter de leur exactitude. D'après notre spectre théorique, la grande densité d'états observée, même pour la région des premières harmoniques, laisse supposer qu'il serait plus facile d'obtenir des données d'énergie de bande au laboratoire avec la technique SEP pour cette molécule (plutôt qu'en spectroscopie infra-rouge).

CHAPITRE 8

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons appliqué la RRGGM aux deux espèces isotopiques principales de la formaldéhyde (les molécules CH_2O et CD_2O), en traitant tous les $f = 6$ degrés de libertés vibrationnels avec un opérateur d'énergie cinétique exact, $\hat{T}_v(J = 0)$, ce qui n'avait jamais été fait pour une molécule à quatre atomes. Notre \hat{T}_v est écrit en termes des coordonnées curvilignes Radau-Jacobi, permettant de minimiser le nombre de termes croisés. Afin de procéder à un calcul variationnel exact en dynamique moléculaire, nous tirons avantage de la DVR optimisée pour le potentiel qui procure une représentation matricielle diagonale des opérateurs multiplicatifs, en choisissant des fonctions de base à 1D localisées autour de géométries pour lesquelles la fonction d'onde a une grande amplitude. Nous prenons une base de produits directs dans la PO-DVR avec n fonctions par degré de liberté, pour une taille maximale de $N = 798\ 600$ fonctions dans chaque bloc de symétrie.

La RRGGM exploite l'algorithme de Lanczos, qui calcule les valeurs propres de la matrice pour l'Hamiltonien de façon itérative, en choisissant un vecteur de départ ayant un sens physique pour la spectroscopie infra-rouge que nous étudions. Notre travail constitue une première utilisation de la PO-DVR avec la RRGGM dans le calcul des intensités d'absorption de bande, afin de réduire la taille de la base tout en permettant d'exploiter la factorisabilité de \mathbf{H}_v . Nous effectuons le produit matrice-vecteur (où les éléments matriciels de \mathbf{H}_v ne sont jamais calculés) selon une transformation séquentielle pour un degré de liberté à la fois, avec un coût

qui augmente seulement comme n^{f+1} opérations arithmétiques à chaque itération du processus de tridiagonalisation. Nous avons recours à un système d'allocation de mémoire dynamique afin de stocker les vecteurs de longueur N requis pour employer les algorithmes de récursion.

Notre programme est conçu avec une option de redémarrage combinée à un test de convergence itérative, sur les valeurs propres et leurs résidus associés dans la région d'énergie d'intérêt, effectué entre les pas d'une récursion. Nous sommes les premiers à avoir incorporé le calcul direct de l'erreur estimée de Lanczos dans l'utilisation de la RRGM, à partir du dernier élément des vecteurs propres de la matrice tridiagonale (après M itérations) avec un algorithme QL modifié. Auparavant, cette même quantité était obtenue seulement pour les bonnes valeurs propres simples isolées en utilisant la méthode des itérations inverses [19]. Nous n'avons pas besoin de représenter la fonction d'onde de l'état vibrationnel final dans la PO-DVR afin de calculer l'intégrale du moment de transition.

L'intensité d'absorption de bande est obtenue directement à partir du premier élément d'un vecteur propre de \mathbf{T}_M pour tous les états finals de même symétrie, par une seule récursion avec la composante du moment dipolaire appropriée. Nous sommes les premiers à avoir combiné le test d'identification rigoureux des valeurs propres fantômes proposé par CW au calcul direct des résidus avec l'algorithme QL modifié. Les états pour lesquels le vecteur propre a un grand recouvrement avec le vecteur de départ de la RRGM (une intensité de bande vibrationnelle élevée) convergent plus rapidement que les autres, s'il y a un écart semblable entre les niveaux d'énergie avoisinants. Nous avons constaté la perte d'une valeur propre pour un état final auquel la probabilité de transition est très faible en utilisant la RRGM, qui est due à l'invalidité du test de CW lorsque la fonction d'onde pour cet état n'est pas bien représentée par la première fonction de récursion en raison des restrictions provenant du moment dipolaire. Nous avons proposé un procédé afin de récupérer en tel état final en effectuant une seconde récursion de

Lanczos (standard), avec un autre vecteur de départ v_0 de même symétrie qui est une fonction propre pour l'oscillateur harmonique séparé à f dimensions. Cette inconvénient avec la RRGGM est accentué par une haute densité d'états pour une récursion donnée, donc ceci affecte surtout la convergence itérative des valeurs propres ayant un très faible résidu associé pour les états finals de symétrie A_1 . Nous avons mis en évidence le fait qu'imposer un plafond sur le potentiel dans la PO-DVR aide à la convergence itérative des états dans une région d'énergie de haute densité locale. Cette approche pourrait aussi être appliquée à des termes de l'opérateur d'énergie cinétique dont la représentation matricielle est diagonale dans la FBR, afin de rendre encore plus uniforme les écarts entre les valeurs propres de H_V .

Nous avons analysé en détail et compris le phénomène de la convergence d'une valeur propre pour les états de mauvaise symétrie, qui est due à la précision finie des ordinateurs, et dont personne n'avait mentionné comme pouvant être problématique. Cette compréhension est nécessaire afin de ne calculer que les intensités d'absorption de bande qui ont une signification physique, lorsqu'on a recours à un vecteur de départ symétrisé avec la RRGGM. Cet aspect méthodologique est pourtant un développement importante qui n'avait jamais été expliqué auparavant dans les travaux concernant une telle l'utilisation de l'algorithme itératif de Lanczos. Nous avons établi un critère simple pour détecter l'apparition de ces états de mauvaise symétrie, à partir d'une analyse des valeurs propres de la matrice tridiagonale réduite. Pour chaque valeur propre multiple $E_{v'}$ de T_M , nous devons vérifier le nombre de copies numériques que celle-ci possède dans la liste des $\{E_{v'}^r\}$. Si la multiplicité de cette valeur propre est égale à $m_{v'}$ dans les deux listes, alors nous l'éliminons ainsi que son résidu associé R_{v_0} sans signification. La transition à l'état v' est calculée correctement à partir d'une récursion avec la composante de $\vec{\mu}$ ayant la bonne symétrie. Cette technique permet ainsi d'étiquetter sans ambiguïté la symétrie de chaque fonction d'onde des états convergés itérativement, lorsque nous ne pouvons exploiter cette propriété

(par exemple la permutation des deux hydrogènes de la formaldéhyde) dans les fonctions de base variationnelles. Pour la molécule de $H_A H_B O$, nous avons pris avantage de la propriété de permutation de H_A et H_B , caractérisée par la coordonnée anti-symétrique r^{AS} , afin de rendre H_V diagonale en blocs selon un procédé de génération des fonctions de base localisées autour de points PO-DVR identiques pour chaque bloc de symétrie [21], procurant ainsi une représentation matricielle totalement diagonale de l'opérateur μ^x , impair en r^{AS} , qui permet de converger les états finals de symétrie B_2 avec la RRGM. Nous avons comparé deux fonctions du moment dipolaire et celle de JJ semble mieux reproduire les intensités d'absorption de bande expérimentales que celle de HGK, pour les énergies de transition inférieures à $22\,000\text{ cm}^{-1}$.

Avec l'idée précédente, nous avons développé un nouveau procédé pour générer des fonctions PO-DVR symétrisées à partir de la base des fonctions VBR trigonométriques $\{\cos[m\phi^{AS}]; \sin[m\phi^{AS}]\}$, par une diagonalisation de la représentation matricielle de l'opérateur impair $\sin[\phi^{AS}/2]$, dans la base optimisée réduite des fonctions propres d'un l'Hamiltonien à 1D pour la coordonnée d'angle dièdre couvrant le domaine $\{-\pi, +\pi\}$. La propriété d'inversion de la molécule est caractérisée par des fonctions paires ou impaires en ϕ^{AS} , obtenues par une combinaison linéaire symétrique ou anti-symétrique de fonctions localisées autour de points PO-DVR identiques pour les deux blocs de symétrie. Avec un ordre approprié des fonctions de base symétrisées, les éléments matriciels pour tout opérateur multiplicatif multi-dimensionnel (diagonal) mélangeant les fonctions paires et impaires sont simplement évalués à nos points PO-DVR, facilitant ainsi le calcul des intensités de bande vibrationnelle avec la composante μ^y responsable des transitions $B_1 \leftarrow$ état fondamental de la formaldéhyde. Si nous utilisons le procédé standard qui exploite la parité naturelle des fonctions trigonométriques pour obtenir des fonctions de base adaptées à la symétrie de ϕ^{AS} [23, 50], il serait alors nécessaire d'évaluer les éléments matriciels d'un opérateur impair en la coordonnée anti-symétrique à l'aide d'une quadrature

dans la base multi-dimensionnelle. Notre idée constitue donc un apport théorique important à l'efficacité des méthodes de grille qui sont déjà considérées comme les plus compétitives en calculs numériques.

Afin de donner un sens aux intensités d'absorption calculées à $J = 0$, il faut effectuer une bonne séparation entre les mouvements de rotation et de vibration. Nous avons donc défini l'orientation du système des axes fixés sur la molécule, transformant comme les représentations irréductibles du groupe de symétrie C_{2v} , qui ont servi lors du calcul des trois composantes de la surface du moment dipolaire pour la formaldéhyde. L'intensité de bande vibrationnelle a alors une meilleure signification pour les transitions permises par la composante $\mu_{B_{1s}}^z$, qui est égale au tenseur sphérique μ^0 de la molécule, et permettant ainsi une factorisation exacte de l'amplitude de ligne rotationnelle comme dans le cas d'une toupie symétrique rigide. Nous avons procédé au premier calcul des intensités d'absorption de bande pour la formaldéhyde en utilisant une DMF à $f = 6$ dimensions, déterminée avec le niveau de théorie *ab initio* QCISD/6-311++G(d,p) dans le système des axes d'Eckart (établi pour deux espèces isotopiques) par nos collaborateurs. Le couplage Coriolis est grand dans le système des axes bisecteurs pour les bandes fondamentales des états B_2 et B_1 , surtout entre la déformation planaire H-C-O anti-symétrique et la déformation hors-plan H-C-O-H. L'intensité de bande n'est pas elle-même mesurée au laboratoire, mais déduite à partir de l'intensité d'absorption des lignes rotationnelles à l'intérieur d'une transition vibrationnelle. Nous observons un accord raisonnable entre les intensités calculées avec les axes d'Eckart et les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

Nous sommes les premiers à avoir calculé beaucoup d'intensités pour la formaldéhyde, ce qui représente actuellement le travail le plus détaillé et complet ("benchmark") dans l'analyse en spectroscopie infra-rouge de cette molécule. Nous avons calculé le spectre pour des énergies de transition très hautes pour

la molécule CH_2O en utilisant deux potentiels nucléaires, confirmant hors de tout doute la meilleure qualité de la PES raffinée de CPH par rapport à celle de RBH, lorsqu'on atteint des états vibrationnels avec un total de quanta d'excitation supérieur à trois (pour les quatre modes ayant une plus basse énergie de bande fondamentale). Nous avons aussi testé la surface de CPH afin de calculer les intensités d'absorption les plus exactes à partir de nos DMF pour tous les niveaux d'énergie jusqu'à des excitations de $6\,350\text{ cm}^{-1}$ (correspondant à deux quanta dans la mode C-O et un quantum dans un mode C-H). Des niveaux d'énergie convergés (avec une attribution de la symétrie de chaque état) en utilisant un $\hat{T}_V(J=0)$ exact n'avaient jamais été calculés pour des excitations au-dessus de $5\,700\text{ cm}^{-1}$ avant notre travail. Nous suggérons de comparer ces résultats à ceux qui seraient obtenus avec la PES de la référence 105, raffinée à partir des énergies de bandes expérimentales atteignant $7\,600\text{ cm}^{-1}$.

Nos prédictions des intensités d'absorption de bande et leurs énergies d'excitation couvrent jusqu'à $3\,400\text{ cm}^{-1}$ du spectre pour l'espèce isotopique CD_2O , que nous sommes les seuls à avoir étudiée en dynamique moléculaire exacte. Si nous voulions étudier la molécule CHDO , il ne serait pas possible d'exploiter la symétrie dans les fonctions de base PO-DVR ni dans les récursions, mais nous pourrions utiliser les mêmes opérateurs \hat{H}_V et $\vec{\mu}$ avec une substitution isotopique dans les masses atomiques. Par exemple, dans le système des axes fixés sur la molécule, les trois composantes du moment dipolaire contribueraient chacune à la transition vers des états vibrationnels finals ayant la même représentation irréductible. Alors pour l'espèce isotopique CHDO , l'intensité de bande vibrationnelle serait la somme des carrés de l'intégrale du moment de transition (associée à une énergie de transition donnée) provenant de la récursion avec μ^z , μ^x et μ^y séparément, sans avoir une convergence des états de mauvaise symétrie car ils n'existent pas. Presque tous les états excités des deux molécules à quatre atomes étudiées (de symétrie C_{2v}) ont été convergés variationnellement avec une précision de $\pm 0.1\text{ cm}^{-1}$ sur les énergies et de $\pm 0.1\%$ sur les intensités, pour des transitions à partir

de l'état vibrationnel fondamental.

Il est aussi possible d'étudier les bandes chaudes d'une molécule pour les transitions à partir d'un autre état vibrationnel. Les intensités d'absorption de bande sont aussi calculées directement avec la RRGM en ayant une représentation de la fonction d'onde de l'état initial excité dans la base des produits. Il nous faut donc déterminer les éléments du vecteur approprié, dont la symétrie est connue, soit par la méthode des itérations inverses (via une seconde récursion avec l'algorithme de Lanczos) ou par la PCGM. Il est toujours important d'avoir un bon point de départ pour une méthode itérative, soit afin d'avoir un recouvrement suffisamment grand avec le vecteur propre de l'état à converger (Lanczos), ou soit afin de réussir à minimiser l'erreur sur l'équation matricielle aux valeurs propres et converger vers une solution (PCGM). Si l'état initial choisi est haut en énergie, il n'est sûrement pas toujours facile de deviner l'allure de sa fonction d'onde selon l'approximation harmonique, qui n'est plus un bon modèle à utiliser comme point de départ. Nous pouvons toujours prendre un vecteur de départ dont les composantes ont un poids égal avec l'algorithme de Lanczos, nous permettant de converger l'énergie de cet état dans un nombre d'itérations très élevé (voir Chapitre 4, Section 2.2). Mais si nous désirons une plus grande efficacité, et aussi utiliser la PCGM pour déterminer la représentation de la fonction d'onde associée à cette énergie directement dans la base des produits, nous suggérons d'avoir recours à la méthode du "Lanczos guidé" de la référence 38. L'approche proposée permet d'avoir une bonne approximation de la fonction d'onde d'un état de haute énergie (même près de la dissociation) comme point de départ pour procéder à ces deux algorithmes de récursion.

Notre méthode peut être utilisée pour calculer le spectre d'une autre molécule semi-rigide à quatre atomes, et nous pourrions ajouter soit les rotations ou soit un cinquième atome (trois degrés de liberté vibrationnels) au système étudié, avec l'exploitation de symétrie dans la base PO-DVR selon notre nouveau procédé

et/ou dans les récursions selon notre nouvelle compréhension. La RRGGM est un outil théorique efficace dans la prédiction des transitions les plus intenses, pour un problème multi-dimensionnel en dynamique des noyaux avec la mécanique quantique exacte. De plus, la combinaison de l'algorithme de Lanczos (avec ou sans RRGGM) avec la DVR (avec ou sans contraction/optimisation) est très avantageuse dans l'inversion de données spectroscopiques, car cette technique permet une grande rapidité dans les calculs numériques (augmentant au temps de $M \times N$ selon la Figure 17) ainsi qu'une gestion de mémoire vive très compétitive (minimum de $4N$ nombres réels) et une possibilité de redémarrage sur peu d'espace disque utilisé. Les résultats obtenus avec notre méthode itérative peuvent aussi servir par exemple dans l'étude des interactions entre deux molécules polyatomiques, où nos solutions variationnelles pour chaque partie séparée forment la base d'ordre zéro afin de coupler tous les degrés de libertés en utilisant la théorie des perturbations.

RÉFÉRENCES

- [1] I. M. Mills, dans *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, édité par K. N. Rao et C. W. Mathews (Academic, New York, 1972).
- [2] M. R. Aliev et J. K. G. Watson, dans *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, édité par K. N. Rao (Academic, New York, 1985), Vol. 3.
- [3] E. B. Wilson jr, J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, (Dover, New York, 1980).
- [4] M. Aoyagi, S. K. Gray et M. J. Davis, *J. Opt. Soc. Am.*, B 7, 1859 (1990); M. Aoyagi et S. K. Gray, *J. Chem. Phys.* 94, 195 (1991).
- [5] Z. Bačić et J. C. Light, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40, 469 (1989).
- [6] S. Carter et N. C. Handy, *Comp. Phys. Rep.* 5, 115 (1986).
- [7] J. Tennyson, S. Miller et J. R. Henderson, in *Methods in Computational Chemistry*, édité par S. Wilson (Plenum, New York, 1992), Vol. 4.
- [8] E. L. Sibert III, *Inter. Rev. Phys. Chem.* 9, 1 (1990).
- [9] M. A. Ratner et R. B. Gerber, *J. Phys. Chem.* 90, 20 (1986).
- [10] S. C. Park, J. M. Bowman et D. A. Jelski, *J. Chem. Phys.* 104, 2457 (1996).
- [11] Z. Bačić et J. C. Light, *J. Chem. Phys.* 86, 3065 (1987).
- [12] S. Carter et W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 93, 8902 (1990).
- [13] M. J. Bramley et N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 98, 1378 (1993).
- [14] J. Tennyson et J. R. Henderson, *J. Chem. Phys.* 91, 3815 (1989).

- [15] J. R. Henderson, C. R. Le Sueur, S. G. Pawett et J. Tennyson. *Comput. Phys. Comm.* **74**, 193 (1993).
- [16] C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 250 (1950).
- [17] C. C. Paige, *The Computation of Eigenvalues and Eigenvectors of Very Large Sparse Matrices*, thèse de Ph.D., University of London, 1971.
- [18] J. Cullum et R. A. Willoughby, *J. Comput. Phys.* **44**, 329 (1981).
- [19] J. K. Cullum et R. A. Willoughby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, (Birkhäuser, Boston, 1985), Vol. I et II.
- [20] A. McNichols et T. Carrington jr, *Mol. Phys.* **71**, 1155 (1990).
- [21] A. McNichols et T. Carrington jr. *Chem. Phys. Lett.* **202**, 464 (1993).
- [22] G. Charron et T. Carrington jr. *Mol. Phys.* **79**, 13 (1993).
- [23] M. J. Bramley et T. Carrington jr, *J. Chem. Phys.* **99**, 8519 (1993).
- [24] M. J. Bramley, J. W. Tromp, T. Carrington jr et G. C. Corey, *J. Chem. Phys.* **100**, 6175 (1994).
- [25] M. J. Bramley et T. Carrington jr, *J. Chem. Phys.* **101**, 8494 (1994).
- [26] M. J. Bramley, G. C. Corey et I. P. Hamilton, *J. Chem. Phys.* **103**, 9705 (1995).
- [27] P.-N. Roy et T. Carrington jr, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 98 (1996).
- [28] A. Nauts et R. E. Wyatt, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2238 (1983); A. Nauts et R. E. Wyatt, *Phys. Rev. A.* **30**, 872 (1984).
- [29] R. E. Wyatt et D. S. Scott, dans *Large Scale Eigenvalue Problems* édité par J. Cullum et R. A. Willoughby (Elsevier Science, Amsterdam, 1986), p. 67.

- [30] R. E. Wyatt, dans *Lasers, Molecules and Methods*, édité par J. O. Hirschfelder, R. E. Wyatt et R. D. Coalson, Adv. Chem. Phys. LXXIII, 231 (1989).
- [31] H. Köppel, W. Domcke et L. S. Cederbaum, Adv. Chem. Phys. 57, 59 (1984).
- [32] E. Haller et H. Köppel, dans *Large Scale Eigenvalue Problems*, édité par J. Cullum et R. A. Willoughby, (Elsevier Science, Amsterdam, 1986), p. 163.
- [33] J.-P. Brunet, R. A. Friesner, R. E. Wyatt et C. Leforestier. Chem. Phys. Lett. 153, 425 (1988); J. A. Bentley, J.-P. Brunet, R. E. Wyatt, R. A. Friesner et C. Leforestier, Chem. Phys. Lett. 161, 393 (1989).
- [34] C. Iung et C. Leforestier, J. Chem. Phys. 90, 3198 (1989).
- [35] F. Le Quéré et C. Leforestier, J. Chem. Phys. 92, 247 (1990); F. Le Quéré et C. Leforestier, J. Chem. Phys. 94, 1118 (1991).
- [36] R. A. Friesner, J. A. Bentley, M. Menou et C. Leforestier. J. Chem. Phys. 99, 324 (1993).
- [37] J. Antikainen, R. Friesner et C. Leforestier, J. Chem. Phys. 102, 1270 (1995).
- [38] P.-N. Roy et T. Carrington jr, J. Chem. Phys. 103, 5600 (1995).
- [39] N. M. Poulin, M. J. Bramley, T. Carrington, jr, H. G. Kjaergaard et B. R. Henry, J. Chem. Phys. 104, 7807 (1996).
- [40] G. H. Golub et J. H. Welsch, Math. Comput. 23, 221 (1969).
- [41] A. S. Dickinson et P. R. Certain, J. Chem. Phys. 49, 4209 (1968).
- [42] D. O. Harris, G. G. Engerholm et W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. 43, 1515 (1965).
- [43] J. C. Light, I. P. Hamilton et J. V. Lill, J. Chem. Phys. 82 1400 (1985).

- [44] D. Gotlieb et S. Orszag, *Numerical Analysis of Spectral Methods: Theory and Applications* (SIAM, Philadelphia, 1977).
- [45] J. P. Boyd *Chebyshev and Fourier Spectral Methods* (Springer, New York, 1989).
- [46] R. A. Friesner, R. E. Wyatt, C. Hempel et B. Criner, *J. Comput. Phys.* **64**, 220 (1986).
- [47] G.C. Corey, J. W. Tromp et D. Lemoine, dans *Numerical Grid Methods and Their Applications to Schrödinger's Equation*, édité par C. Cerjan (Kluwer Academic, Boston, 1993).
- [48] U. Manthe et H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **93**, 345 (1990).
- [49] R. Wiest, J. Demuynck, M. Bénard, M.-M. Rohmer et R. Ernstenwein, *Comput. Phys. Comm.* **62**, 107 (1991).
- [50] R. M. Whitnell et J. C. Light. *J. Chem. Phys.* **89**, 3674 (1988).
- [51] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, (Academic, New York, 1979).
- [52] C. R. Le Sueur, S. Miller, J. Tennyson et B. T. Sutcliffe, *Mol. Phys.* **76**, 1147 (1992).
- [53] M. J. Bramley, S. Carter. N. C. Handy et I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 301 (1993).
- [54] J. E. Echave et D. C. Clary, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 225 (1992).
- [55] H. Wei et T. Carrington jr, *J. Chem. Phys.* **97**, 3029 (1992).
- [56] C. Eckart, *Phys. Rev.*, **47**, 552 (1935).
- [57] A. Szabo et N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1982).

- [58] T. Azumi et K. Matsuzaki, *Photochemistry and Photobiology*, **25**, 315 (1977).
- [59] D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry* (University Science Books, Mill Valley, 1983).
- [60] W. S. Struve, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, (John Wiley & Sons, New York, 1989).
- [61] R. N. Zare, *Angular Momentum* (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- [62] R. Radau, *Ann. Sci. École Normale Supérieur* **5**, 311 (1868).
- [63] F. T. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1157 (1980).
- [64] B. R. Johnson et W. P. Reinhardt. *J. Chem. Phys.* **85**, 4538 (1986).
- [65] C. J. G. Jacobi, *C. R. Acad. Sci.* **15**, 236 (1842).
- [66] H. G. Kjaergaard, B. R. Henry. H. Wei, S. Lefebvre. T. Carrington jr. O. S. Mortensen et M. L. Sage, *J. Chem. Phys.* **100**, 6228 (1994).
- [67] H. Wei et T. Carrington jr. *J. Chem. Phys.* **105**, 141 (1996).
- [68] J. Manz et H. H. R. Schor, *Chem. Phys. Lett.* **107**, 542 (1984); J. Manz et H. H. R. Schor, *J. Phys. Chem.* **90**, 2030 (1986).
- [69] M. Abramowitz et I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1965), Chap. 22.
- [70] C. Muendel et W. Domcke, *J. Phys.*, B **17**, 3593 (1984).
- [71] P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 438 (1989).
- [72] S. Lefebvre, *Développement d'une méthode pour calculer l'effet des vibrations sur les polarisabilités: Application à Na₃*, mémoire de M.Sc., Université de Montréal, 1996.

- [73] G. Strang, *Introduction to Applied Mathematics* (Wellesley-Cambridge, Wellesley, 1986), pp. 419-424.
- [74] D. Papoušek et M. R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra* (Elsevier, Amsterdam, 1982).
- [75] I. M. Mills, *Symbols and Units for Absorption Coefficients and Band Intensities*, non publié (1991).
- [76] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1964).
- [77] E. P. Wigner *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra* (Academic, New York, 1959).
- [78] P. Jensen, dans *Methods in Computational Molecular Physics*, édité par S. Wilson et G. H. F. Diercksen (Plenium, New York, 1992).
- [79] P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 429 (1988).
- [80] R. Herman et R. F. Wallis. *J. Chem. Phys.* **23**, 637 (1955).
- [81] J. K. G. Watson. *J. Mol. Spectrosc.* **125**, 428 (1987).
- [82] L. S. Rothman, R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, D. C. Benner, V. M. Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S. T. Massie, L. R. Brown et R. A. Toth, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Tr.* **48**, 469, (1992).
- [83] M. Dang-Nhu, J.-C. Deroche et M. Allegrini. *J. Chem. Phys.* **89**,
- [84] L. A. Pugh et K. N. Rao, dans *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, édité par K. N. Rao, (Academic, New York, 1976), Vol II, Chap. 4.
- [85] T. Nakanaga, S. Kondo et S. Saeki, *J. Chem. Phys.* **76**, 3860 (1982). 3407 (1988).

- [86] U. G. Jørgensen et P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 219 (1993).
- [87] L. S. Rothman, A. Goldman, J. R. Gillis, R. H. Tipping, L. R. Brown, J. S. Margolis, A. G. Maki, et L. D. Young, *Appl. Opt.* **20**, 1323 (1981); L. S. Rothman, R. R. Gamache, A. Goldman, L. R. Brown, R. A. Toth, H. M. Pickett, R. L. Poynter, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland et M. A. H. Smith, *Appl. Opt.* **26**, 4058 (1987).
- [88] W. H. Green jr, A. Willetts, D. Jayatilaka et N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 127 (1990).
- [89] S. E. Choi et J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **97**, 7031 (1992).
- [90] N. C. Handy, *Mol. Phys.* **61**, 207 (1987).
- [91] S. Carter, N. Pinnavaia et N. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 400 (1995).
- [92] D. M. Leitner, J. E. Hunter, G. A. Natanson, R. S. Berry, P. Villarreal et G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **94**, 5917 (1991).
- [93] G. Simons, R. G. Parr et J. M. Finlan, *J. Chem. Phys.* **59**, 3229 (1973).
- [94] H. Romanowski, J. M. Bowman et L. B. Harding, *J. Chem. Phys.* **82**, 4155 (1985).
- [95] K. Yamada, T. Nakagawa, K. Kuchitsu et Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 70 (1971).
- [96] J. M. L. Martin, T. J. Lee et P. R. Taylor, *J. Mol. Spectrosc.* **160**, 105 (1993).
- [97] R. J. Bouwens, J. A. Hammerschmidt, M. M. Grzeskowiak, T. A. Stegink, P. M. Yorba et W. F. Polik, *J. Chem. Phys.* **104**, 460 (1996).
- [98] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R.

- L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defress, J. Baker, J. J. P. Stewart, et J. A. Pople, *Gaussian 92*, Révision E.1 (Gaussian Inc., Pittsburg, 1992).
- [99] H. G. Kjaergaard et B. R. Henry, *Mol. Phys.* **83**, 1099 (1994).
- [100] H. G. Kjaergaard, J. D. Goddard et B. R. Henry, *J. Chem. Phys.* **95**, 5556 (1991).
- [101] H. G. Kjaergaard, D. M. Turnbull et B. R. Henry, *J. Chem. Phys.* **99**, 9438 (1993).
- [102] R. C. Weast, M. J. Astle et W. H. Beyer. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, Boca Raton, 1992), 73^{ème} édition.
- [103] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolski et W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in FORTRAN* (Cambridge University, Cambridge, 1992), 2^{ème} édition.
- [104] D. E. Reisner, R. W. Field, J. L. Kinsey et H.-L. Dai, *J. Chem. Phys.* **80**, 5968 (1984).
- [105] D. C. Burleigh, A. B. McCoy et E. L. Sibert III *J. Chem. Phys.* **104**, 480 (1996).
- [106] I. M. Mills. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* (Blackwell Scientific, Oxford, 1988).
- [107] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Hermann, Paris, 1973), Tome I, Chap V.
- [108] S. E. Choi et J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **92**, 2129 (1990).

BIBLIOGRAPHIE

E. B. Koffman et F. L. Friedman, *Problem Solving and Structured Programming in FORTRAN 77* (Addison-Wesley, Reading, 1990), 4^{ème} édition.

S. Wolfram, *Mathematica: A System for Doing Mathematics by Computer* (Addison-Wesley, Redwood City, 1991), 2^{ème} édition.

Le manuel d'emploi des commandes du système d'exploitation UNIX (surtout pour l'éditeur "vi" et le fonctionnement d'un "Makefile").

H. Kopka et P. W. Daly, *A Guide to LATEX: Document Preparation for Beginners and Advanced Users* (Addison-Wesley, Reading, 1993).

APPENDICE A

Constantes fondamentales

Tous les calculs numériques que nous effectuons sur l'ordinateur sont avec des nombres réels en double précision (i.e. chaque chiffre est stocké dans 8 octets de mémoire). Les calculs variationnels sont réalisés dans le système des unités atomiques (a.u.) afin de diminuer les possibilités d'instabilités numériques. Cependant les données d'entrée et de sortie du programme sont généralement dans le système d'unités internationales (SI) ou dans d'autres unités habituelles en dynamique des noyaux et spectroscopie infra-rouge (IR). Il est donc nécessaire d'utiliser certains facteurs de conversion déduits à partir de constantes fondamentales reconnues. Nous choisissons d'avoir recours à celles approuvées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) et regroupées dans l'ouvrage de I. Mills et *al.* [106]. Les facteurs employés pour ce travail sont donc les suivants:

<u>calcul</u>	<u>entrée/sortie</u>
[a.u.]	(spectroscopie IR)
m_e	$= 5.48579903 \times 10^{-4}$ [u]
hartree	$= 4.3597482$ [aJ]
bohr	$= 0.529177249$ [Å]
rad	$= (180/\pi)$ [°]
hartree	$= 2.1947463 \times 10^5$ [cm ⁻¹]
e bohr	$= 2.541747761$ [Debye]

où $[u] = (1/N_A) \times 10^{-3}$ [kg], et nous obtenons numériquement la valeur de π à partir de $\arccos[-1]$. Afin de procéder à toutes les équations pour le calcul des énergies et intensités d'absorption de bande, nous utilisons les constantes fondamentales de la physique moderne qui font l'unanimité dans la communauté scientifique [106], ayant les valeurs suivantes:

<u>symbole</u>	<u>constante [SI]</u>
m_H	$= 1.007825035 \text{ u}$
m_D	$= 2.014101779 \text{ u}$
m_C	$= 12 \text{ u (exactement)}$
m_O	$= 15.99491463 \text{ u}$
N_A	$= 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
c_0	$= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s (exactement)}$
\hbar	$= 1.05457266 \times 10^{-34} \text{ J s}$

APPENDICE B

Intégrales dans la VBR

Nous décrivons comment calculer les éléments de matrice à 1D pour les opérateurs de dérivée par rapport aux coordonnées, ainsi que pour la variable z utilisée afin d'obtenir les points et fonctions DVR et PO-DVR. Les équations sont données pour chaque ensemble des fonctions de base nécessaire pour les molécules étudiées dans ce travail.

B.1 Fonctions TDM

Les intégrales pour l'opérateur hermitique de seconde dérivée par rapport à la coordonnée d'élongation, $\partial^2/\partial r^2$, se font analytiquement selon les formules [55, 70]:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \phi_{i'} | \frac{\partial^2}{\partial r^2} | \phi_{j'} \rangle}{N_{i'} N_{j'}} = & - \frac{\alpha^2}{4} [2 i' (i' + 2\gamma + 1) + 2\gamma + 1] \delta_{ij'} \\ & + \frac{\alpha^2}{4} [i' (i' - 1) (i' + 2\gamma) (i' + 2\gamma - 1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{i'-2, j'} \quad (\text{B.1}) \end{aligned}$$

pour $i' = m, \dots, n'-1$, où $m = 0$ avec le premier terme et $m = 2$ avec le deuxième. La définition des paramètres α , D et γ est donnée au Chapitre 3 (Section 1.2).

Les intégrales pour la variable $z = \exp[-\alpha (r - r_e)]/\beta^2$ (opérateur hermitique) des polynômes de Laguerre se font analytiquement selon les formules [55, 70]:

$$\frac{\langle \phi_{i'} | z | \phi_{j'} \rangle}{N_{i'} N_{j'}} = (2i' + 2\gamma + 1) \delta_{i'j'} + - [i' (i' + 2\gamma)]^{\frac{1}{2}} \delta_{i'-1, j'} , \quad (\text{B.2})$$

pour $i' = m, \dots, n'-1$, où $m = 0$ avec le premier terme et $m = 1$ avec le deuxième.

B.2 Fonctions propres de l'oscillateur harmonique

Les intégrales pour l'opérateur hermitique de seconde dérivée par rapport à la coordonnée d'élongation, $\partial^2 / \partial (r^{\text{AS}})^2$, se font analytiquement selon les formules [107]:

$$\frac{\langle \phi_{i'} | \frac{\partial^2}{\partial (r^{\text{AS}})^2} | \phi_{j'} \rangle}{N_{i'} N_{j'}} = - \frac{\omega \mu}{\hbar} \left\{ (i' + \frac{1}{2}) \delta_{i'j'} - \frac{1}{2} [(i' - 1) i']^{\frac{1}{2}} \delta_{i'-2, j'} \right\} , \quad (\text{B.3})$$

pour $i' = m, \dots, n'-1$, où $m = 0$ avec le premier terme et $m = 2$ avec le deuxième.

Les intégrales pour la variable des polynômes d'Hermite, $z = x$ (opérateur hermitique), se font analytiquement selon la formule [107]:

$$\frac{\langle \phi_{i'} | x | \phi_{j'} \rangle}{N_{i'} N_{j'}} = \frac{[i']^{\frac{1}{2}}}{4} \delta_{i'-1, j'} , \quad \text{pour } i' = 1, \dots, n' - 1 . \quad (\text{B.4})$$

Les intégrales pour la variable $z = x^2$ (opérateur hermitique) se font analytiquement selon les formules [107]:

$$\frac{\langle \phi_{i'} | x^2 | \phi_{j'} \rangle}{N_{i'} N_{j'}} = (i' + \frac{1}{2}) \delta_{i'j'} + \frac{1}{2} [(i' - 1) i']^{\frac{1}{2}} \delta_{i'-2, j'} , \quad (\text{B.5})$$

pour $i' = m, \dots, n'-1$, où $m = 0$ avec le premier terme et $m = 2$ avec le deuxième.

B.3 Polynômes de Legendre et Polynômes de Legendre associés

Les intégrales pour l'opérateur hermitique de seconde dérivée par rapport à la coordonnée de déformation planaire, $\cot \theta \partial/\partial\theta + \partial^2/\partial\theta^2$, se font analytiquement avec les polynômes de Legendre $P_{i'}(\cos \theta)$ selon la relation aux valeurs propres suivante:

$$\langle P_{i'} | \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} | P_{j'} \rangle = -i'(i'+1) \delta_{ij'} \quad \text{pour } i' = 0, \dots, n'-1. \quad (\text{B.6})$$

Un polynôme de Legendre est en fait un polynôme de Legendre associé $P_{i'}^m(\cos \theta)$ d'ordre $m = 0$. Les intégrales pour la variable $z = \cos \theta$ (opérateur hermitique) des polynômes de Legendre associés d'ordre m se font analytiquement selon la formule [108]

$$\langle P_{i'}^m | \cos \theta | P_{j'}^m \rangle = \left[\frac{(i'-m)(i'+m)}{(2i'-1)(2i'+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{i'-1, j'} \quad (\text{B.7})$$

pour $i' = 1, \dots, n'-1$.

Les intégrales pour l'opérateur hermitique de seconde dérivée par rapport à la coordonnée de déformation planaire, $\cot \theta \partial/\partial\theta + \partial^2/\partial\theta^2$, se font numériquement à partir d'une quadrature Gauss-Legendre afin de compenser pour l'opérateur manquant $-m^2/\sin^2 \theta$ permettant une solution analytique avec la base des polynômes de Legendre associés d'ordre m .

Les intégrales pour l'opérateur anti-hermitique de dérivée par rapport à la coordonnée de déformation planaire d'un terme croisé, $2\partial/\partial\theta + \cot \theta$, se font numériquement à partir d'une quadrature Gauss-Tchebysheff pour la base des polynômes de Legendre associés d'ordre m , avec la fonction de poids $1/(1 - \cos^2 \theta)^{1/2}$ [69] provenant d'une opération de dérivée simple ou d'une division par

l'opérateur $\sin \theta$.

B.4 Fonctions trigonométriques

Les intégrales pour l'opérateur hermitique de seconde dérivée par rapport à la coordonnée de déformation hors-plan, $\partial^2/\partial(\phi^{\text{AS}})^2$, se font analytiquement avec les ondes planes selon les relations aux valeurs propres suivante:

$$\begin{aligned} \langle \cos[i'\phi^{\text{AS}}] | \frac{\partial^2}{\partial(\phi^{\text{AS}})^2} | \cos[j'\phi^{\text{AS}}] \rangle &= -(i')^2 \delta_{i',j'} \quad \text{pour } i' = 0, \dots, [n'/2] - 1 \\ \langle \sin[i'\phi^{\text{AS}}] | \frac{\partial^2}{\partial(\phi^{\text{AS}})^2} | \sin[j'\phi^{\text{AS}}] \rangle &= -(i')^2 \delta_{i',j'} \quad \text{pour } i' = 1, \dots, n'/2 \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

avec les fonctions trigonométriques paires et impaires mélangées.

Les intégrales pour l'opérateur hermitique de seconde dérivée par rapport à la coordonnée de déformation hors-plan, $(\cos \phi^{\text{AS}})/2 + \sin \phi^{\text{AS}} \partial/\partial \phi^{\text{AS}} - \cos \phi^{\text{AS}} \partial^2/\partial(\phi^{\text{AS}})^2$ et pour la variable $z = \sin[\phi^{\text{AS}}/2]$ (opérateur hermitique) ainsi que les intégrales pour l'opérateur anti-hermitique de dérivée par rapport à la coordonnée de déformation hors-plan d'un terme croisé, $(\cos \phi^{\text{AS}})/2 + \sin \phi^{\text{AS}} \partial/\partial \phi^{\text{AS}}$, se font analytiquement à l'aide des relations d'Euler suivantes:

$$\begin{aligned} \cos[m\phi^{\text{AS}}] &= \frac{1}{2} \{ \exp[im\phi^{\text{AS}}] + \exp[-im\phi^{\text{AS}}] \} \quad \text{où } m = i' \\ \sin[m\phi^{\text{AS}}] &= \frac{1}{2i} \{ \exp[im\phi^{\text{AS}}] - \exp[-im\phi^{\text{AS}}] \} \quad \text{où } m = i' + 1, \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

avec les fonctions paires et impaires mélangées pour $i' = 0, \dots, [n'/2]-1$. Les opérations de dérivée se font de façon triviale avec des fonctions exponentielles, où on se sert de la relation $i^{-1} = \exp[-i \pi/2]$ des axes réels et imaginaires du plan

d'Argand afin d'inclure la partie imaginaire provenant d'une fonction $\sin[c\phi^{AS}]$ à l'intérieur de la forme exponentielle. L'intégration pour l'élément de volume $d\phi^{AS}$ nous donne une formule algébrique générale pour les trois types d'opérateurs et les n fonctions de base. Cette expression est convertie en sa forme trigonométrique de départ à partir de la relation d'Euler inverse suivante:

$$\exp[\pm i c\phi^{AS}] = \cos[c\phi^{AS}] \pm i \sin[c\phi^{AS}], \quad (\text{B.10})$$

permettant de conserver seulement la partie réelle de l'intégrale, qui est finalement évaluée entre les bornes $-\pi$ et $+\pi$.

APPENDICE C

Description du programme utilisant le RRGM

Dans cet appendice nous donnons les caractéristiques générales de notre programme ainsi qu'une description de son fonctionnement. Lors des calculs, nous appliquons exactement la théorie qui est expliquée en détail aux Chapitres 3, 4, 6 et 7.

C.1 Spécifications

Ce programme est conçu afin d'être utilisé pour des molécules semi-rigides à trois ou quatre atomes, et avec les surfaces du potentiel et du moment dipolaire de notre choix. Il y a donc un algorithme approprié soit à trois ou à six degrés de liberté lors de la construction des vecteurs dans la base des produits directs et lors des opérations de produit matrice-vecteur. Les transformations de coordonnées sont effectuées directement dans les routines pour l'évaluation de V_N et des composantes de $\vec{\mu}$ à chaque point multi-dimensionnel de notre grille. De plus, il y a une option appropriée à la façon dont nous exploitons la symétrie dans les fonctions de base variationnelles.

Tous les tableaux sont contenus dans un long vecteur avec une seule dimension à ajuster. Ceci permet de gérer de façon très efficace la quantité de mémoire demandée à l'ordinateur, qui ne dépasse pas de beaucoup celle réellement utilisée pour les calculs. La case mémoire adressée pour le stocker le premier élément de chaque tableau dans le long vecteur est déterminée par un pointeur. Tous

les espaces de travail sont créés juste avant leur utilisation selon la dimension requise, et ils sont par la suite libérés lorsque nous n'en avons plus besoin, dans un procédé d'allocation de mémoire dynamique. Ce système est conçu afin de rendre compétitif le langage de programmation FORTRAN 77 très employé en chimie théorique.

Nous avons recours aux fonctions de la librairie NAG afin de calculer la quantité ϵ "machine epsilon" utilisée à l'équation (4.12) et pour nous donner l'heure CPU au début et à la fin des exécutions de longue durée. Nous utilisons une routine de la librairie CONVEX sur Silicon Graphics permettant d'écrire sur l'instant toutes les données dans les fichiers de sortie et de redémarrage. Chaque tableau est écrit (lu) complètement en une seule commande sur le (du) disque dans un fichier non-formaté en langage binaire afin d'accélérer le transfert, de conserver toute la précision numérique, ainsi que de prendre un espace minimum (comme la compression).

C.2 Fichiers d'entrée

Le fichier d'entrée principal pour ce programme contient les données suivantes sur (i) la molécule, (ii) chacun des degrés de liberté, (iii) chaque terme de l'opérateur d'énergie cinétique et (iv) les récursions selon:

(i) le nombre de dimensions (f), les types d'atomes (masses), le nombre de composantes pour $\vec{\mu}$, le nombre de termes dans \hat{T}_V et le type de coordonnées choisies (i.e. Radau avec/sans symétrie ou Jacobi pour molécule à trois atomes; Radau-Jacobi symétrisées ou Radau pour molécule à quatre atomes);

(ii) valeur à l'équilibre, type de mode (élongation, déformation planaire ou déformation hors-plan), paramètres (D pour élongation et $\partial^2 V_N / \partial q^2$), type de fonctions VBR (oscillateur harmonique, TDM, Legendre, trigonométriques),

nombre de points DVR (n'), nombre de points PO-DVR (n) et symétrie;

(iii) type d'opérateur à 1D pour chaque degré de liberté, masse réduite et constante de multiplication;

(iv) nombre de processeurs pour la parallélisation, domaine d'énergie du spectre (E_{\max}), plafond sur le potentiel (V_{\max}), nombre d'itérations (m^{pas} et M) pour chaque composante de $\vec{\mu}$, erreur estimée ($\Delta E_{\nu'}^e$) tolérée sur la convergence de Lanczos.

Nous avons aussi des fichiers d'entrée auxiliaires contenant la valeur des coefficients et la puissance des f coordonnées pour chaque terme de V_N ainsi que des deux ou trois DMF $\mu^l(\mathbf{q})$. Il est toutefois préférable d'inclure cette information directement dans les sous-routines si la forme fonctionnelle change avec la surface ou avec le système des axes fixés sur la molécule.

C.3 Fichiers de redémarrage

Nous avons un premier fichier de redémarrage contenant la dimension de la base des produits directs N , l'énergie pour l'état vibrationnel fondamental E_0 et le vecteur propre associé \mathbf{S}_0 . Un deuxième fichier de redémarrage beaucoup plus complexe contient l'information intermédiaire sur (i) la tridiagonalisation à chaque pas des itérations dans une récursion et (ii) le spectre vibrationnel accumulé après la convergence dans chaque récursion selon:

(i) les deux derniers vecteurs de Lanczos (\mathbf{v}_{M-1} et \mathbf{v}_M) [qui sont effacés et remplacés par des nouveaux au début d'un autre pas], les éléments $\{\alpha_0, \dots, \alpha_{M-1}\}$ et $\{\beta_0, \dots, \beta_M\}$ [dont la taille augmente avec le nombre d'itérations];

(ii) le nombre d'états finals ν' convergés jusqu'à E_{\max} pour les composantes de $\vec{\mu}$ précédentes [ainsi que leur symétrie ($\Gamma_{\nu'}$), nombre d'onde $\bar{\nu}_{0\nu'}$ et carré de

l'intégrale du moment de transition $|\langle \Psi_{v'} | \vec{\mu} | \Psi_0 \rangle|^2$ dont la taille augmente à la fin de chaque récursion, la constante de normation (N_l^2) pour la composante l de la récursion en cours, ainsi que les M_{bon} valeurs propres $E_{v'}$, résidus associés $R_{v_0}(v')$ et la symétrie (représentation irréductible) de μ^l après M itérations [qui sont effacés et remplacés par des nouveaux au début d'un autre pas].

C.4 Fichiers de sortie

Nous avons un fichier de sortie principal et deux autres qui contiennent les données dans un format approprié soit pour présenter les résultats comme aux Tableaux X et XI avec le logiciel LATEX, ou pour tracer un spectre d'absorption théorique comme aux Figures 11, 16 et 19 avec le logiciel Mathematica. Le fichier principal renferme des informations sur (i) le calcul variationnel, (ii) le procédé de tridiagonalisation à chaque pas dans les itérations et (iii) la compilation des données finales pour toutes les récursions selon:

(i) distribution des points DVR $\{\lambda_{\alpha'}\}$ pour chaque coordonnée q , les énergies de l'Hamiltonien à 1D $\{E_0^{1D}, \dots, E_n^{1D}\}$ pour chaque degré de liberté, l'espace optimisé réduit couvert par les n fonctions PO-DVR $\{\chi_{\alpha'}^r(q)\}$ autour de la géométrie d'équilibre pour chaque coordonnée, le procédé de factorisation des termes de \hat{T}_V pour la réduction à un nombre $N_{\hat{T}_V}$, les valeurs d'énergie minimum et maximum de $V_N(\mathbf{q})$ dans la base des produits directs, ainsi que la quantité de mémoire utilisée tout au long du calcul;

(ii) analyse des copies des valeurs propres multiples (et obtention du résidu associé), test d'identification des valeurs propres fantômes, détection des valeurs propres pour les états de mauvaise symétrie, résultats intermédiaires pour toutes M_{dis} les valeurs propres \mathbf{T}_M avec leur multiplicité, résidu associé et erreur estimée sur la convergence itérative de Lanczos $\{E_{v'}; m_{v'}; R_{v_0}(v'); \Delta E_{v'}^e\}$, ainsi que le temps CPU pour les plus longues étapes;

(iii) tous les états excités ν' d'énergie inférieure à E_{\max} et pour une transition permise en spectroscopie infra-rouge par ordre croissant de nombre d'onde avec leur symétrie et leur intensité d'absorption de bande $\{\bar{\nu}_{0\nu'}, \Gamma_{\nu'}, A(\nu')\}$, ainsi que par ordre décroissant d'intensité relative avec leur énergie d'excitation et nombre quantique vibrationnel ν' correspondant.

C.5 Structure du code

Voici toutes les étapes pour le calcul d'un spectre vibrationnel dans l'ordre d'appel des routines principales (parmi 104 fonctions/sous-routines au total) par le programme RRG/PO-DVR (écrit avec 11 448 lignes de code):

- Lecture des données d'entrée.
- Boucle sur les degrés de liberté
 - Calcul des intégrales (analytiques ou par quadrature) pour tous les opérateurs de dérivée à 1D pour cette coordonnée dans la VBR et transformation dans la DVR.
 - Construction de l'Hamiltonien à 1D et transformation dans la PO-DVR.
 - Transformation dans la base des fonctions symétrisées pour une coordonnée anti-symétrique selon le procédé aux références 21 et 39.
 - Calcul de l'ensemble $\{x_0, \dots, x_n\}$ de la variable des Polynômes d'Hermite.
- Construction des vecteurs de longueur N pour les N_{tot} fonctions des coordonnées multi-dimensionnelles I_t^{-1} dans \hat{T}_V et du vecteur pour V_N par une évaluation aux points de la grille $\{\Lambda_A\}$.
- Construction de la fonction propre pour l'état fondamental des f oscillateurs harmoniques séparés.

- Calcul de E_0 avec l'algorithme de Lanczos.
- Calcul de S_0 avec la PCGM et écriture sur le disque.
- Lecture des données pour un redémarrage.
- Boucle sur les récursions (composantes de $\vec{\mu}$) et choix du bloc de symétrie.
 - Évaluation des éléments de $\text{diag}[\mu^l(\Lambda_A^{\text{pair}})]$, lecture de S_0 et calcul du vecteur de départ symétrisé v_0 pour la RRGM.
 - Boucle sur les pas d'itérations.
 - o Construction de T_M avec l'algorithme de Lanczos et écriture de l'information reliée à la tridiagonalisation sur le disque.
 - o Calcul direct de $E_{v'}$, $R_{v_0}(v')$ et $\Delta E_{v'}^c$ avec notre algorithme QL modifié.
 - o Calcul des valeurs propres de la matrice réduite T^r_M , déterminations des multiplicités $\{m_{v'}; m_{v'}^c\}$ et test d'identification de CW selon notre nouvelle technique pour éliminer les états de mauvaise symétrie.
 - o Impression des résultats intermédiaires, test de convergence itérative (afin d'arrêter ou de poursuivre la récursion) et écriture de l'information reliée au calcul du spectre sur le disque.
 - [Facultatif] Calcul du vecteur propre $S_{v'}$ pour les niveaux d'énergie convergés (pas nécessaire avec la RRGM).
- Compilation et impression des résultats finals.

APPENDICE D

Quadrature avec une représentation symétrisée

Nous décrivons ici la procédure à suivre afin de calculer les éléments matriciels de l'opérateur μ^x (évalué au point $\lambda_{\beta_{r,s}}^r$ et au point $\lambda_{\beta_{\theta s}}^r$ pour les deux coordonnées symétriques) dans la base des fonctions PO-DVR symétrisées étant localisées autour de points $\{\lambda_{\beta_{r,AS}}^{\text{pair}}\}$ et $\{\lambda_{\beta_{r,AS}}^{\text{impair}}\}$ différents dans chaque bloc de symétrie à 1D pour la coordonnée anti-symétrique. Il s'agit de faire une quadrature à partir des polynômes $H_{i'}(x)$ constituant les fonctions de base primitives pour r^{AS} . Puisque les fonctions VBR paires (de degré 0, ..., $n'-2$) et impaires (de degré 1, ..., $n'-1$) ont des indices qui varient par 2, il est plus pratique de les réécrire en termes de polynômes dont les indices varient par 1, et ainsi avoir une base couvrant seulement la moitié de l'espace dans chaque bloc de symétrie. Ceci peut se faire en substituant la variable des polynômes d'Hermite par $x = z^{1/2}$, et ainsi obtenir la forme plus compacte suivante:

$$H_{2i'+m}(x) = L_{i'+[m/2]}^0(z) = z^{m/2} L_{i'}^{m/2}(z) \quad (\text{D.1})$$

pour $i' = 0, \dots, [n'/2]-1$, où $m = 0$ pour les fonctions paires et $m = 1$ pour les fonctions impaires. Nous pouvons ainsi utiliser les polynômes $L_{i'}^{m/2}(z)$, spécifiques à une quadrature de Gauss-Laguerre d'ordre $m/2$, afin d'évaluer dans la FBR une intégrale du type $\langle \phi_{2i'+m} | \hat{O} | \phi_{2j'+m} \rangle$ exactement avec un nombre nécessaire de $n_x/2$ points de quadrature, où $n_x = n' + p$ pour un opérateur multiplicatif $\hat{O}(x)$ étant une fonction de puissance x^p (l'opérateur μ^x est une fonction impaire en $r^{\text{AS}} = [\hbar/(\omega\mu)]^{1/2}x$ de puissance maximum $p = 5$). Ceci est un avantage par

rapport à la quadrature de Gauss-Hermite qui nécessite un nombre de n_x points pour évaluer la même intégrale exactement. En sachant que l'intégrand (produit de deux polynômes avec un degré résultant $2[i' + j' + m]$ pair) est symétrique de part et d'autre de $z = 0$ avec la fonction de poids $\exp[-x^2] = \exp[-z]$ ainsi que le Jacobien $dx=dz/(2z^{1/2})$, cette intégrale prend la forme suivante [69]:

$$\begin{aligned}
\frac{\langle \phi_{2i'+m} | \hat{O} | \phi_{2j'+m} \rangle}{N_{2i'+m} N_{2j'+m}} &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-z] z^m L_{i'}^{m/2}(z) \hat{O} L_{j'}^{m/2}(z) dz/z^{\frac{1}{2}} \\
&= \int_0^{+\infty} \exp[-z] z^{m-1/2} L_{i'}^{[2m-1]/4}(z) \hat{O} L_{j'}^{[2m-1]/4}(z) dz \\
&= \sum_{i_x=0}^{[n_x]/2-1} w_{i_x}^{G-L} L_{i'}^{[2m-1]/4}(\lambda_{i_x}^{G-L}) \hat{O}(\lambda_{i_x}^{G-L}) L_{j'}^{[2m-1]/4}(\lambda_{i_x}^{G-L})
\end{aligned} \tag{D.2}$$

où les points $\lambda_{i_x}^{G-L}$ et les poids $w_{i_x}^{G-L}$ de quadrature Gauss-Laguerre ne dépendent pas de la parité m des fonctions primitives. Définissons les matrices de transformation \mathbf{P}^S et \mathbf{P}^{AS} , permettant de convertir la base des polynômes de Laguerre associés d'ordre $m - 1/2$ évalués aux points de quadrature (l'intégrand est divisé par la racine carrée de $z^{m-1/2}$ [40]) dans la FBR à celle des blocs de permutation symétrique et anti-symétrique respectivement. Les vecteurs $\mathbf{P}_{i'}^S$ et $\mathbf{P}_{i'}^{AS}$ (pour $i' = 0, \dots, [n/2]-1$) sont constitués des éléments:

$$\begin{aligned}
p_{i_x i'}^S &= \frac{L_{i'}^{-1/4}(\lambda_{i_x}^{G-L})}{z^{-1/4}} = L_{i'}^{-1/2}(\lambda_{i_x}^{G-L}) \\
p_{i_x i'}^{AS} &= \frac{L_{i'}^{1/4}(\lambda_{i_x}^{G-L})}{z^{1/4}} = L_{i'}^0(\lambda_{i_x}^{G-L})
\end{aligned} \tag{D.3}$$

(pour $i_x = 0, \dots, [n_x/2]-1$), où m prend la valeur de 0 et 1 dans les blocs symétrique et anti-symétrique respectivement. Afin d'évaluer l'intégrale $[\mu^x(r^{AS})]_{\beta\alpha}$ dans la PO-DVR symétrisée mélangeant les fonctions paires et impaires, nous devons maintenant procéder à une série de transformations entre les huit bases à 1D

pour cette coordonnée anti-symétrique, de façon séquentielle selon l'ordre suivant: fonctions PO-DVR $\{\chi_\alpha^{\text{pair}}\} \rightarrow$ fonctions propres $\{\psi_i^{\text{pair}}\}$ de l'Hamiltonien à 1D pour $r^{\text{AS}} \rightarrow$ fonctions DVR $\{\chi_{\alpha'}^{\text{pair}}\} \rightarrow$ fonctions primitives $\{\phi_i^{\text{pair}}\} \rightarrow$ points de quadrature $\{\lambda_{i_x}^{\text{G-L}}\}$ (sans parité) \rightarrow fonctions primitives $\{\phi_{j'}^{\text{impair}}\} \rightarrow$ fonctions DVR $\{\chi_{\beta'}^{\text{impair}}\} \rightarrow$ fonctions propres $\{\psi_j^{\text{impair}}\}$ de l'Hamiltonien à 1D pour $r^{\text{AS}} \rightarrow$ fonctions PO-DVR $\{\chi_\beta^{\text{impair}}\}$. Nous pouvons effectuer cette opération pour les N intégrales de $\hat{O}(r^{\text{AS}}) = \mu^x(r^{\text{AS}})$ à l'aide des matrices $[\mathbf{U}^r]^{\text{S}}$, $[\mathbf{L}^r]^{\text{S}}$, \mathbf{U}^{S} , \mathbf{P}^{S} , \mathbf{P}^{AS} , \mathbf{U}^{AS} , $[\mathbf{L}^r]^{\text{AS}}$ et $[\mathbf{U}^r]^{\text{AS}}$ respectivement selon:

$$\begin{aligned}
[\mu^x(r^{\text{AS}})]_{\beta\alpha} &= \langle \chi_{\beta_{r^{\text{AS}}}}^{\text{impair}} | \mu^x(\lambda_{\beta_{r^{\text{S}}}}^r, \lambda_{\beta_{\theta^{\text{S}}}}^r) | \chi_{\alpha_{r^{\text{AS}}}}^{\text{pair}} \rangle \\
&= \langle \chi_\beta^{\text{impair}} | \left\{ \sum_{j=0}^{[n/2]-1} (u_{\beta_j}^r)^{\text{T}} \sum_{\beta'=0}^{[n'/2]-1} (l_{j\beta'}^r)^{\text{T}} \sum_{j'=0}^{[n'/2]-1} (u_{\beta'j'})^{\text{T}} \right\}^{\text{AS}} \\
&\quad \times \sum_{i_x=0}^{[n_x/2]-1} (p_{j'i_x}^{\text{AS}})^{\text{T}} \mu^x(\lambda_{\beta_{r^{\text{S}}}}^r, \lambda_{\beta_{\theta^{\text{S}}}}^r, \lambda_{i_{r^{\text{AS}}}}^{\text{G-L}}) \sum_{i'=0}^{[n'/2]-1} p_{i_x i'}^{\text{S}} \\
&\quad \times \left\{ \sum_{\alpha'=0}^{[n'/2]-1} u_{i'\alpha'} \sum_{i=0}^{[n/2]-1} l_{\alpha'i}^r \sum_{\alpha=0}^{[n/2]-1} u_{i\alpha}^r \right\}^{\text{S}} | \chi_\alpha^{\text{pair}} \rangle, \quad (\text{D.4})
\end{aligned}$$

pour $\beta_{r^{\text{S}}} = 0, \dots, n_{r^{\text{S}}}-1$, $\beta_{\theta^{\text{S}}} = 0, \dots, n_{\theta^{\text{S}}}-1$ et $\beta_{r^{\text{AS}}} = 0, \dots, [n_{r^{\text{AS}}}/2]-1$. Finalement le coût total du calcul de l'intégrale $\langle X_{\text{B}}^{\text{B}2} | \mu^x | X_{\text{A}}^{\text{A}1} \rangle$ est de $([4n' + 3n + n_x]/2) \times N \approx (4n_{r^{\text{AS}}} + 2) \times N$ opérations arithmétiques, ce qui équivaut environ à une itération de Lanczos.

APPENDICE E

Transformation de coordonnées

Nous expliquons ici la transformation nécessaire pour évaluer V_N et les DMF (écrites en termes des coordonnées de longueurs de lien, d'angles entre les liens et de l'angle dièdre formé par les liens) pour la formaldéhyde, aux points PO-DVR de notre base adaptée aux coordonnées Radau-Jacobi dans l'expression de \hat{T}_V . Nous suivons aussi une approche analogue pour la molécule de H_2O en prenant comme modèle les mêmes équations utilisées pour le groupe CH_2 représenté par les coordonnées Radau. Les étapes à suivre sont détaillées dans l'ordre des prochaines sections.

E.1 Position des atomes d'une molécule fictive

Calculer les coordonnées Cartésiennes des atomes " H_A ", " H_B " et " O " de la molécule fictive " $CH_A H_B O$ " obtenue en prenant la valeur des coordonnées Radau-Jacobi $r_1, r_2, r_3, \theta_1, \theta_2$ et ϕ^{AS} comme étant ses coordonnées de longueurs de lien, d'angles entre les liens et de l'angle dièdre formé par les liens (l'origine du système d'axes Cartésien est situé sur l'atome C). Cette opération est équivalente à déterminer les composantes Cartésiennes de l'extrémité des deux vecteurs Radau $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ et $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ ainsi que du vecteur Jacobi $\mathbf{r}_3 = (x_3, y_3, z_3)$ en supposant qu'ils ont tous les trois une origine commune en partant du carbone à la position (0,0,0).

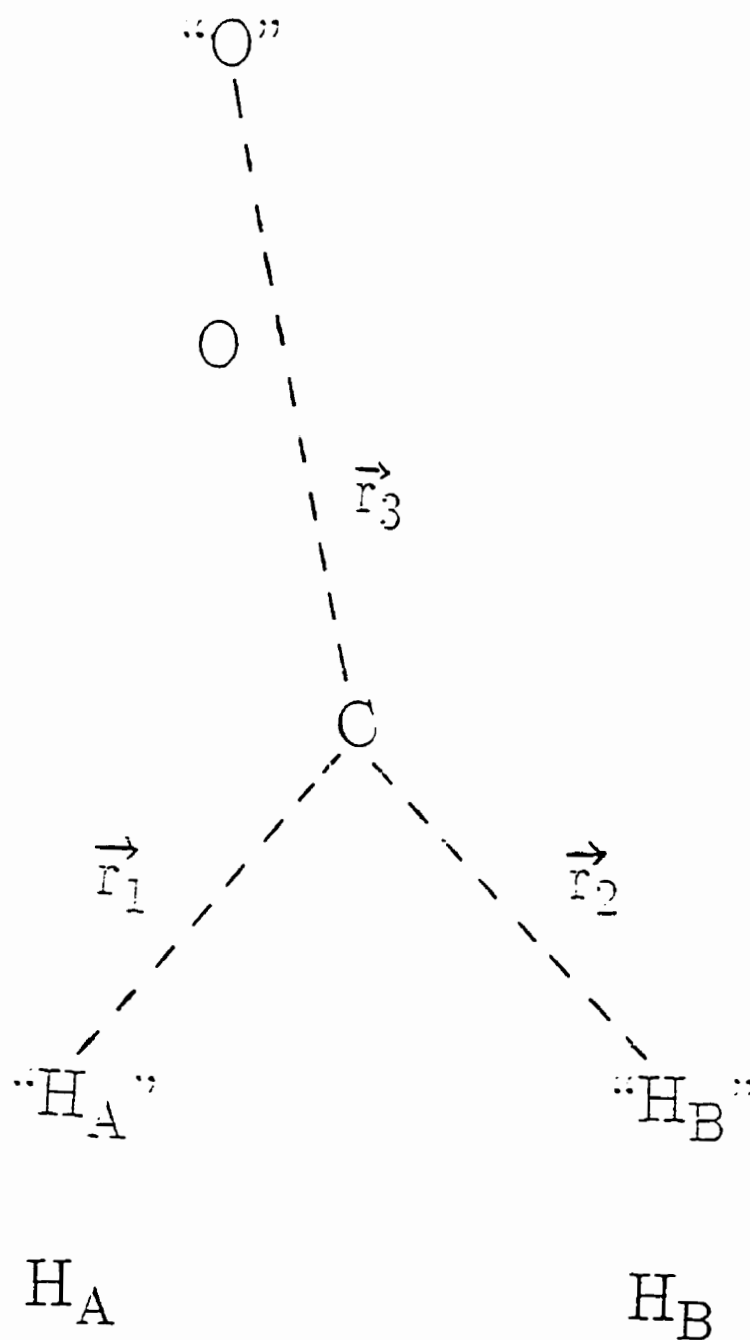


FIGURE 20. Position des atomes fictifs "H_A", "H_B" et "O" définie par les vecteurs Radau et Jacobi dont l'origine est déplacée à l'atome C de la formaldéhyde.

À la Figure 20, nous voyons la géométrie de la molécule fictive “CH_AH_BO” par rapport celle de la vraie molécule CH₂O, pour un ensemble de coordonnées Radau-Jacobi donné. La direction des trois axes Cartésiens est arbitraire, mais une façon d’orienter ce système d’axes par rapport à la molécule fictive est avoir l’atome “O” placé sur l’axe z et l’atome “H_A” placé dans le plan xz , ce qui nous donne en termes des coordonnées q pour un point PO-DVR ($\lambda_{r_1}^r, \lambda_{r_2}^r, \lambda_{r_3}^r, \lambda_{\theta_1}^r, \lambda_{\theta_2}^r, \lambda_{\phi_{AS}}^r$) donné:

$$\begin{aligned} \text{position de l'atome "H}_A\text{"} &\equiv \mathbf{r}_1 = (r_1 \sin \theta_2; 0; r_1 \cos \theta_2) \\ \text{position de l'atome "H}_B\text{"} &\equiv \mathbf{r}_2 = (r_2 \sin \theta_1 \cos \phi'; r_2 \sin \theta_1 \sin \phi'; r_2 \cos \theta_1) \\ \text{position de l'atome "O"} &\equiv \mathbf{r}_3 = (0; 0; r_3), \quad \text{où } \phi' = \phi^{AS} + \pi. \quad (\text{E.1}) \end{aligned}$$

E.2 Position du point canonique pour le groupe CH₂

Calculer les coordonnées Cartésiennes du point canonique pour le groupe CH₂ de la vraie molécule. Cette étape est réalisée à partir de la masse de l’atome central, de la masse réduite pour les deux élongations Radau et de la position relative des atomes fictifs “H_A” et “H_B” par rapport à celle du carbone. La position du point canonique, PC, est donnée selon la relation géométrique suivante [63, 64]:

$$\mathbf{PC} = M_0 \sum_{\alpha=1}^2 m_{\alpha}^R \mathbf{r}_{\alpha}, \quad (\text{E.2})$$

où le facteur de masse M_0 pour le groupe CH₂ et ceux pour les deux élongation Radau sont déterminés selon:

$$M_0 = \left[\frac{\mu_1 + m_C + \mu_2}{m_C} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \quad \text{et} \quad m_{\alpha}^R = \frac{\mu_{\alpha}}{\mu_1 + \mu_2} \quad \text{où } \alpha = 1, 2. \quad (\text{E.3})$$

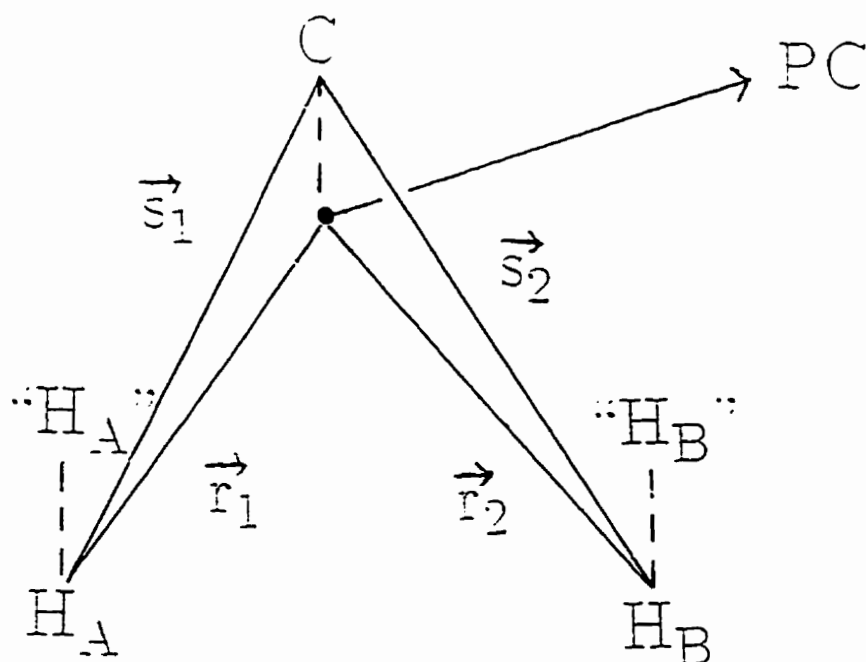


FIGURE 21. Translation des deux atomes d'hydrogène fictifs en fonction des coordonnées Cartésiennes du point canonique pour le groupe CH_2 , PC , nous procurant la position des vrais atomes H_A et H_B de la formaldéhyde.

E.3 Position des vrais atomes H_A et H_B

Déterminer les coordonnées Cartésiennes des atomes H_A et H_B de la vraie molécule, à partir de la position du point canonique pour le groupe CH_2 et des deux vecteurs Radau. Cette étape est équivalente à calculer les composantes Cartésiennes des vecteurs des liens s_1 et s_2 , reliant l'atome C aux atomes H_A et H_B respectivement, correspondant aux distances interatomiques C-H de la vraie molécule. Maintenant, la position relative des deux hydrogènes par rapport au carbone [en fixant l'origine de ces deux vecteurs aux coordonnées $(0,0,0)$] est simplement obtenue avec une translation des atomes fictifs " H_A " et " H_B ", d'une distance égale à celle séparant le point canonique de l'atome C, selon:

$$s_\alpha = r_\alpha + \text{PC} \quad \text{pour } \alpha = 1, 2. \quad (\text{E.4})$$

Nous voyons à la Figure 21 le déplacement de l'origine de chaque vecteur Radau afin de ramener celle-ci au point canonique, et déterminer ainsi les coordonnées Cartésiennes des deux atomes d'hydrogène du groupe CH₂.

E.4 Position du centre de masse pour le groupe CH₂

Calculer les coordonnées Cartésiennes du centre de masse pour le groupe CH₂ de la vraie molécule. Cette étape est réalisée à partir de la masse totale M_T du groupe CH₂ ainsi que de la masse et la position relative des atomes H_A et H_B par rapport à l'atome C. La position du centre de masse, CM, est donnée selon la relation géométrique suivante:

$$\mathbf{CM} = \frac{1}{M_T} (m_{H_A} \mathbf{s}_1 + m_{H_B} \mathbf{s}_2), \quad \text{où} \quad M_T = m_{H_A} + m_C + m_{H_B}. \quad (\text{E.5})$$

E.5 Position du vrai atome O

Déterminer les coordonnées Cartésiennes de l'atome O de la vraie molécule, à partir de la position du centre de masse pour le groupe CH₂ et du vecteur Jacobi. Cette étape est équivalente à calculer les composantes Cartésiennes du vecteur des liens \mathbf{s}_3 reliant l'atome C à l'atome O, correspondant à la distance interatomique C-O de la vraie molécule. La position relative de l'oxygène par rapport au carbone [en fixant l'origine de ce vecteur aux coordonnées (0,0,0)] est simplement obtenue avec une translation de l'atome fictif "O" d'une distance égale à celle séparant le centre de masse (pour le groupe CH₂) de l'atome C, selon:

$$\mathbf{s}_3 = \mathbf{r}_3 + \mathbf{CM}. \quad (\text{E.6})$$

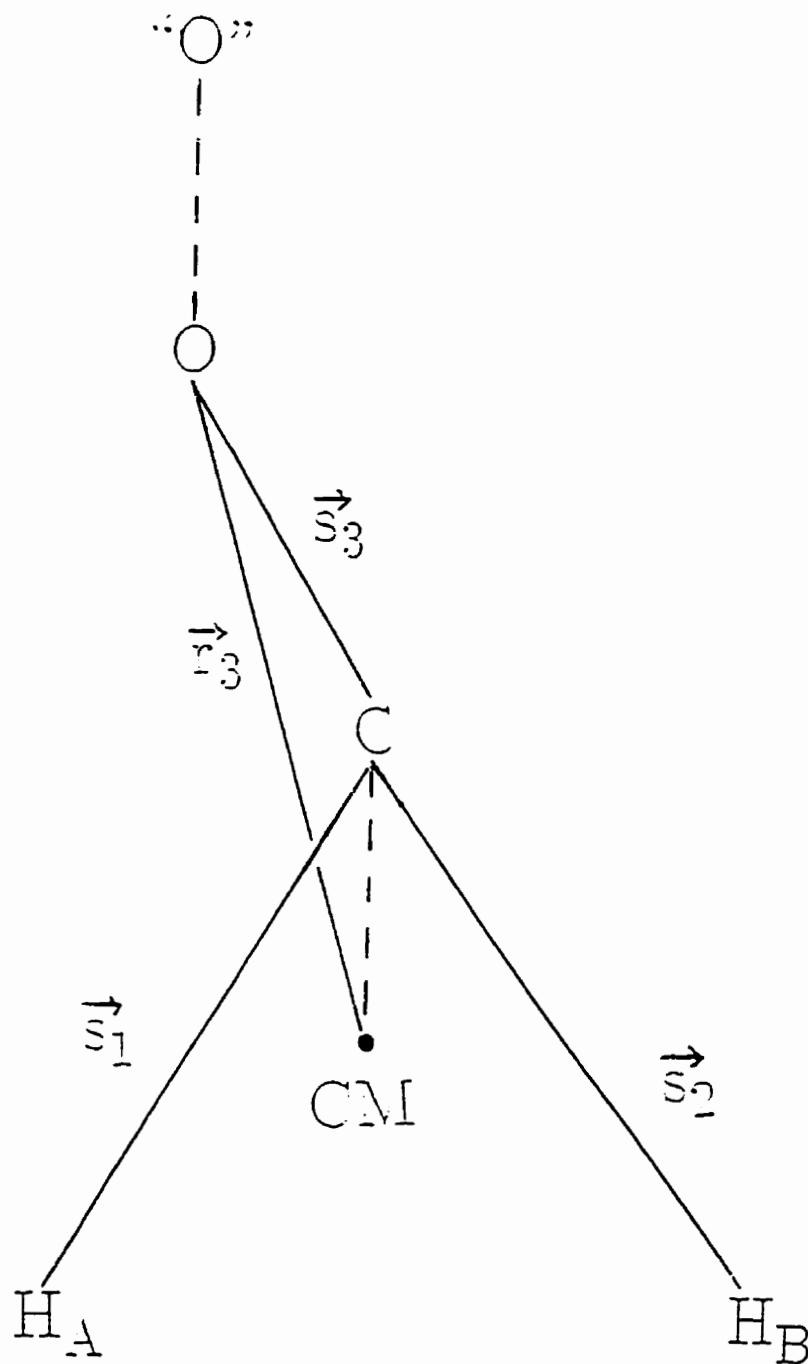


FIGURE 22. Translation de l'atome d'oxygène fictif en fonction des coordonnées Cartésiennes du centre de masse pour le groupe CH_2 , CM, nous procurant la position du vrai atome O de la formaldéhyde.

Nous voyons à la Figure 22 le déplacement de l'origine du vecteur Jacobi afin de ramener celle-ci au centre de masse (pour le groupe CH_2), et déterminer ainsi les coordonnées Cartésiennes de l'atome d'oxygène en interaction avec le groupe CH_2 .

E.6 Coordonnées des liens

Calculer la valeur des coordonnées q^{lien} de longueurs de lien, d'angles entre les liens et de l'angle dièdre formé par les liens de la vraie molécule à partir des coordonnées Cartésiennes des atomes C, H_A , H_B et O. Alors, nous pouvons utiliser des relations trigonométriques simples ([3], Appendice VI) avec les vecteurs des liens partant du carbone, pour finalement obtenir:

$$\begin{aligned}
 R_{\text{CH}_A} &= \|\mathbf{s}_1\| & R_{\text{CH}_B} &= \|\mathbf{s}_2\| & R_{\text{CO}} &= \|\mathbf{s}_3\| \\
 \theta_{\text{H}_A\text{CO}} &= \frac{\arccos[\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_3]}{R_{\text{CH}_A} R_{\text{CO}}} & \theta_{\text{H}_B\text{CO}} &= \frac{\arccos[\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{s}_3]}{R_{\text{CH}_B} R_{\text{CO}}} \\
 \gamma'_{\text{HCOH}} &= \arccos \left[\frac{\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 / (R_{\text{CH}_A} R_{\text{CH}_B}) - \cos \theta_{\text{H}_A\text{CO}} \cos \theta_{\text{H}_B\text{CO}}}{\sin \theta_{\text{H}_A\text{CO}} \sin \theta_{\text{H}_B\text{CO}}} \right]. \quad (\text{E.7})
 \end{aligned}$$

APPENDICE F

Intensité harmonique de bande fondamentale

Avec le programme GAUSSIAN 92, nous avons la possibilité de calculer l'intensité d'absorption de bande avec l'Approximation Double Harmonique (DHA) de la transition fondamentale pour chaque mode de vibration. Les intensités *ab initio* de bande vibrationnelle sont obtenues de façon analytique, en utilisant le niveau de théorie QCISD avec la base électronique 6-311++G(d,p), afin de calculer les dérivées du potentiel et du moment dipolaire à la géométrie d'équilibre par rapport aux coordonnées vibrationnelles \mathbf{Q} .

Les coordonnées normales Q_1, Q_2, Q_3 (A_1); Q_4 (B_1); Q_5, Q_6 (B_2) sont utilisées afin de représenter les degrés de libertés vibrationnels pour la formaldéhyde. Pour une expression harmonique de l'Hamiltonien, \hat{H}_V^{harm} (avec un potentiel modélisé seulement par des constantes de force quadratiques), ces coordonnées permettent d'éliminer le couplage entre les $f = 6$ modes de vibrations selon [3, 60]:

$$\hat{H}_V^{\text{harm}} = \sum_{i=1}^6 \frac{\hbar \omega_i}{2} (\hat{P}_{Q_i}^2 + Q_i^2), \quad (\text{F.1})$$

où \hat{P}_{Q_i} est l'opérateur de quantité de mouvement conjuguée à la coordonnée Q_i , tandis que la fréquence harmonique de ce mode, ω_i , est déterminée par le calcul *ab initio*. De même, pour un développement harmonique de chaque composante du moment dipolaire (contenant seulement des termes linéaires), les fonctions $\mu_l^{\text{harm}}(\mathbf{Q})$ avec $l = x, y, z$, ont l'expression suivante:

$$\begin{aligned}
\mu_z^{\text{harm}} &= \mu_1 Q_1 + \mu_2 Q_2 + \mu_3 Q_3 \\
\mu_x^{\text{harm}} &= \mu_5 Q_5 + \mu_6 Q_6 \\
\mu_y^{\text{harm}} &= \mu_4 Q_4,
\end{aligned}
\tag{F.2}$$

où les valeurs μ_i sont aussi déterminées par le calcul *ab initio*. Puisque \hat{H}_V^{harm} est séparé, nous avons la solution analytique pour les fonctions d'onde harmoniques, $\Psi^{\text{harm}}(\mathbf{Q})$, selon:

$$\Psi_{v_1 v_2 v_3 v_4 v_5 v_6}^{\text{harm}}(\mathbf{Q}) = \prod_{i=1}^6 \psi_{v_i}(Q_i), \tag{F.3}$$

où $\psi_{v_i}(Q_i)$ est la fonction propre associée à la valeur propre, $E_{v_i}^{\text{1D}}$, pour un mode normal avec v_i quanta d'excitation. L'énergie d'excitation correspondant à une transition entre l'état fondamental à 1D et le premier état excité à 1D du mode Q_i , i.e. pour la bande vibrationnelle fondamentale ν_i , est simplement donnée par $E_{v_i=1}^{\text{1D}} - E_{v_i=0}^{\text{1D}} = \hbar\omega_i$. Nous pouvons calculer l'intensité de bande vibrationnelle fondamentale associée à partir d'une intégrale seulement sur la coordonnée Q_i (car toutes les fonction propres pour chacune des 5 autres coordonnées sont normées), selon le relation analytique suivante:

$$S^{\text{vib}}(v'; v'') = |\langle \psi_{v_i=1} | \mu_i Q_i | \psi_{v_i=0} \rangle|^2 = \frac{\mu_i^2}{2}, \tag{F.4}$$

où l'état initial multi-dimensionnel est $v'' = 0$ (état vibrationnel fondamental dans l'approximation harmonique) et l'état final multi-dimensionnel est $v' = \{[v_1 = 0], \dots, [v_i = 1], \dots, [v_6 = 0]\}$ (état vibrationnel avec un quanta d'excitation dans le mode Q_i et zéro dans tous les autres). Finalement, nous obtenons l'intensité d'absorption pour la bande ν_i en unités [km/mol] simplement par:

$$A(\nu') = \left[\frac{4 \pi^2 N_A 10^{-7} c_0}{3 \hbar} \right] \left(\frac{E_{\nu_i=1} - E_{\nu_i=0}}{h c_0} \right) S^{\text{vib}}(\nu'; 0) = \left[\frac{N_A \pi 10^{-7}}{3 \hbar^2} \right] \omega_i \mu_i^2. \quad (\text{F.5})$$

REMERCIEMENTS

Je suis reconnaissant envers mon directeur de recherche, le professeur Tucker Carrington, qui m'a appuyé dans les différents projets entrepris tout au long de mes études graduées, et avec qui j'ai pu recevoir une bonne formation scientifique. Je tiens aussi à remercier Pierre-Nicholas Roy (P-N) qui m'a conseillé sur l'utilisation du logiciel de traitement de texte LATEX et à faire les figures avec le logiciel graphique Mathematica. J'ai eu plusieurs discussions très enrichissantes sur les méthodes de calcul numérique avec mes collègues Matthew J. Bramley (MJB), André McNichols, Alain St-Amant, Mangala S. Krishnan, John W. Tromp, Hua Wei, Sébastien Lefebvre et P-N. Les fonctions du moment dipolaire pour la formaldéhyde ont été déterminées dans le cadre d'une collaboration avec Henrik G. Kjaergaard, du Département de chimie et de biochimie à l'Université de Guelph, qui a réalisé les calculs électroniques à partir du programme GAUSSIAN 92. Je mentionne également l'utilisation des routines pour l'allocation de mémoire dynamique écrites par MJB, de qui j'ai beaucoup appris, permettant une gestion efficace des tableaux en langage de programmation FORTRAN 77. Mes travaux ont été financés par le Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche (FCAR), le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) du Canada, le Centre d'Excellence en Dynamique Moléculaire et Interfaciale (CEDMI) et par les services informatiques de l'Université de Montréal. Finalement, je désire souligner le support moral de Tatiana Rendon, ma meilleure amie et employée en recherche expérimentale au département de chimie, durant les trois dernières années de mon doctorat.