

Introduction

Le but de ce stage est d'étudier le phénomène de "splitting" dans la molécule d'ammoniac, phénomène d'ordre spectroscopique consistant en un dédoublement de niveaux d'énergie du au phénomène d'inversion dans l'ammoniac.

Ce dédoublement est une conséquence de l'effet tunnel qui peut se représenter par le recouvrement des fonctions d'onde localisées dans chacun des deux puits un peu à la manière d'un diagramme orbitalaire, la fonction symétrique voyant son énergie baisser tandis que la fonction antisymétrique monte en énergie.

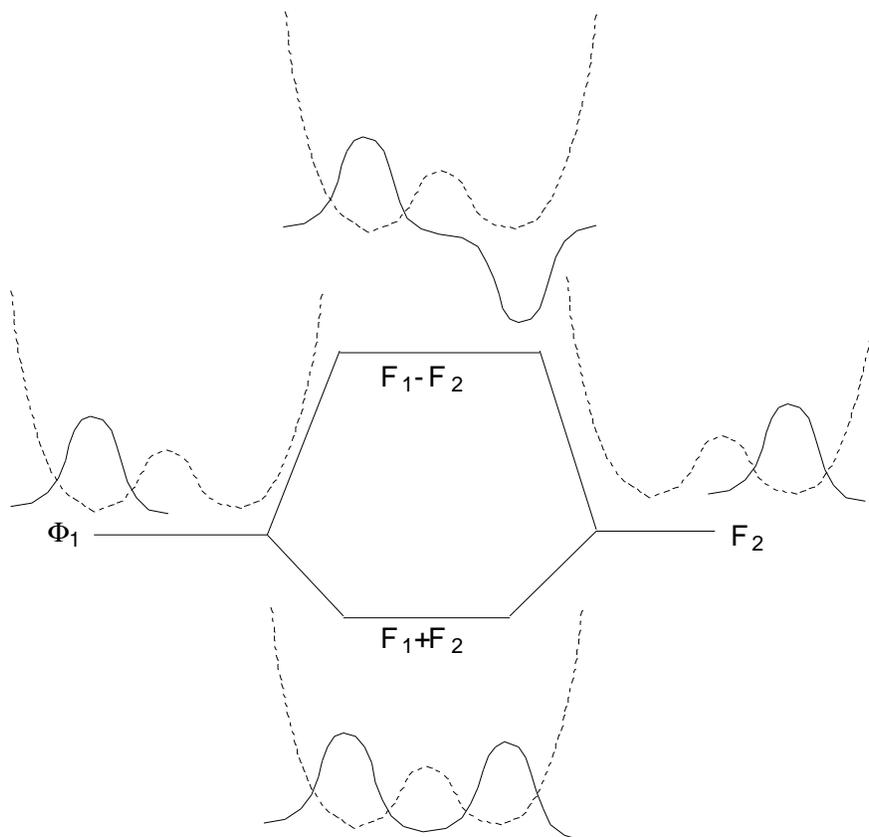


Figure 1 : Premières fonctions d'onde dans un double puits symétrique :

Nous avons étudié ce phénomène d'un point de vue dynamique. Pour cela, nous avons utilisé l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation couramment utilisée en chimie théorique est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. Ainsi, on peut traiter séparément le potentiel électronique et la partie dynamique⁽¹⁾.

Pour tous les calculs, nous avons réduit la dimension du problème à une coordonnée. Nous avons en effet choisi de traiter le phénomène d'inversion de l'ammoniac en considérant les atomes d'hydrogène à une distance constante de l'azote et en ne considérant qu'une variable active : l'angle θ repérant les trois atomes d'hydrogène par rapport à un axe passant par l'atome d'azote et par le centre de gravité des trois hydrogène.

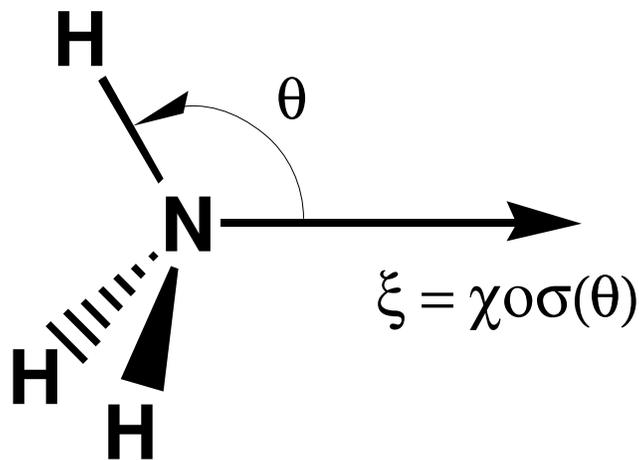


Figure 2 : Description du système étudié

Nous avons donc travaillé sur le potentiel électronique en utilisant tout d'abord un double puits symétrique pour modéliser celui de l'ammoniac puis un potentiel calculé ab initio.

Le potentiel calculé, il nous a fallu étudier la partie cinétique de l'hamiltonien décrivant le mouvement des hydrogènes autour de l'azote. Nous avons tout d'abord utilisé un opérateur énergie cinétique approché avant de calculer analytiquement son expression.

Ces deux parties terminées, il ne restait plus qu'à rassembler les données dans un programme permettant de calculer les énergies et la forme des fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger (c'est-à-dire ses fonctions propres). Nous avons alors pu étudier l'influence des substituants sur ce dédoublement de niveaux d'énergie.

I. Etude du potentiel électronique de l'ammoniac

Le potentiel électronique de l'ammoniac est un double puits symétrique par rapport à la coordonnée $x = \cos(\theta)$ choisie.

I-1 Calcul du potentiel point par point

Le calcul du potentiel électronique d'une molécule peut se réaliser ab initio à l'aide de programmes⁽²⁾. Ces programmes calculent de façon itérative l'énergie électronique du système à partir des coordonnées et peuvent optimiser la géométrie du système pour minimiser l'énergie.

L'énergie potentiel pour une configuration géométrique donnée est la solution de l'équation :

où

On peut aussi écrire l'hamiltonien plus simplement :

Le terme difficile à prendre en compte est le terme en \hat{V} qui n'est pas mono-électronique.

Dans la méthode Hartree-Fock, on "moyenne" ce terme pour chaque électron et on a :

où \hat{F} est l'opérateur de Fock et \hat{V} une perturbation.

On cherche alors les fonctions propres de l'hamiltonien mono-électronique \hat{H}_0 comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

Il existe d'autres méthodes plus performantes (MP2, CCSD(T)) que nous avons d'ailleurs utilisées pour calculer notre potentiel mais toutes sont basées sur la méthode Hartree-Fock, la différence venant essentiellement de la façon dont est traité le terme \hat{V} .

Pour améliorer la précision des calculs, on peut aussi choisir d'améliorer la base, c'est-à-dire de trouver la base la mieux adaptée au problème et la plus grande possible pour se rapprocher de la convergence. Ainsi, les bases cc-pVnZ (n=D,T,Q,5,6...) sont construites de telle manière que les résultats calculés convergent exponentiellement vers une limite qui est l'énergie voulue⁽³⁾.

Nous avons utilisé cette propriété pour calculer la barrière énergétique avec la méthode CCSD(T). Pour cela, nous avons calculé pour l'état de transition et pour l'état d'équilibre la valeur de la barrière avec les bases cc-pVDZ, cc-pVTZ et cc-pVQZ et nous avons déterminé l'équation de la courbe obtenue sous la forme . La limite de cette courbe nous a donné la valeur de la barrière énergétique.

Figure 3 : Evolution de la barrière énergétique avec les bases cc-pVnZ

L'équation trouvée est :

La valeur ΔE_{limite} de la barrière de potentiel est donc d'environ 1958 cm^{-1} , quand le nombre d'orbitales atomiques tend vers l'infini. Cette valeur est en accord avec celle de Daniel J. Rush et Kenneth B. Wiberg ⁽⁴⁾.

Les calculs menés pour calculer notre potentiel l'ont été en utilisant la méthode CCSD(T) avec la base cc-pVQZ, l'optimisation géométrique étant réalisée avec la base cc-pVTZ. La barrière énergétique obtenue est de $2022,79 \text{ cm}^{-1}$. Nous n'avons pas jugé nécessaire d'optimiser la géométrie avec la base cc-pVQZ car cette optimisation change la barrière de $2,85 \text{ cm}^{-1}$.

L'expression analytique du potentiel (noté V_{brut}) en fonction de θ ou de $x = \cos(\theta)$ est obtenue par collocation à partir d'une série de 10 points pour θ variant de 90° à 130° .

Pour tenir compte de la valeur ΔE_{limite} , nous avons corrigé la barrière énergétique obtenue $\Delta E_{\text{calculée}}$ avec les points calculés en multipliant cette courbe par . On obtient le potentiel noté $V_{\text{sans ZPE}}$.

I-2 Calcul du potentiel par collocation

Le principe de ce calcul est de modéliser le potentiel par une combinaison linéaire de polynômes formant une base orthonormale.

Ce calcul se base sur le théorème mathématique d'interpolation de Lagrange qui stipule qu'il existe un et un seul polynôme de degré inférieur ou égal à $(n-1)$ passant par n points donnés.

Ainsi on peut représenter notre potentiel par une décomposition polynomiale de degré $(n-1)$ sur la base des polynômes de Legendre jusqu'au polynôme P_{n-1} :

Le but du calcul par collocation est de déterminer tous les $c(i)$. Pour cela, il suffit de résoudre un système de n équations à n inconnues :

On obtient ainsi une expression du potentiel qui nous permet de le calculer en tout point.

Cependant cette méthode n'est pas parfaite. En effet, cette décomposition n'est correcte que sur un intervalle réduit autour des points calculés. Au-delà, les polynômes oscillent et peuvent créer des puits de potentiel non désirés qui faussent les calculs.

Pour remédier à ce problème, nous avons prolongé le potentiel par continuité en donnant des points supplémentaires non calculés. Cette démarche peut sembler peu rigoureuse mais elle est sans conséquence sur les résultats obtenus car ceux qui nous intéressent sont ceux correspondant au fond des puits de potentiel qui n'est pas modifié par ce prolongement.

On aurait pu se passer de ce prolongement en ne tenant pas compte des puits situés sur les "bords" de notre intervalle d'étude qui donnent naissance à des niveaux d'énergies très basses et donc en ne considérant pas ces niveaux. D'ailleurs il reste un puits très profond vers $x = \pm 0,8$ qui

ne dérange absolument pas les résultats trouvés, sans doute car l'énergie du premier niveau de vibration qui lui est associé est supérieure à celle du double puits qui nous intéresse (*voir figure 4 en annexe*).

I-3 Calcul des fréquences harmoniques et amélioration de la barrière du potentiel

A partir des calculs ab initio du potentiel on peut déterminer des fréquences harmoniques, c'est-à-dire les quanta de vibration des différents modes normaux en modélisant au niveau des extrema d'énergie le puits de potentiel par un potentiel harmonique autour de ces positions.

Les x_i sont les variations, autour des extrema, des n coordonnées cartésiennes repérant les atomes. Les \dots sont les éléments de la matrice hessienne et représentent la courbure du potentiel électronique.

Les fréquences harmoniques sont calculées à partir de l'hamiltonien où n oscillateurs harmoniques sont couplés par le potentiel.

Pour trouver les solutions de \dots , on fait d'abord le changement de variables :

On a alors

Puis on diagonalise la nouvelle matrice \dots obtenue. Les vecteurs propres obtenus sont les coordonnées normales de vibration, combinaisons linéaires des X_i . Le changement de variable dans la partie cinétique de l'hamiltonien ne modifie pas sa structure. On obtient alors :

où Z_i sont les coordonnées normales de vibration et K_i les constantes de force s'y rapportant. Finalement, on obtient les fréquences harmoniques par la formule . Celles-ci dépendent des masses des atomes donc sont différentes selon les isotopes.

Figure 5 : Tableau des fréquences de vibration pour NH_3

Mode de vibration	Fréquence à l'équilibre (expérimentale ⁽³⁾) en cm^{-1}	Fréquence à l'état de transition en cm^{-1}
1 : inversion	1160,9 (932,5)	imaginaire
2 : pliage	1687,8 (1621,1)	1565,45
3 : pliage	1687,8 (1621,1)	1565,45
4 : élongation symétrique	3485,91 (3336,2)	3676,44
5 : élongation antisymétrique	3628,74 (3443,6)	3915,57
6 : élongation antisymétrique	3628,74 (3443,6)	3915,57

Le calcul des fréquences harmoniques a été réalisé par la méthode MP2 avec la base cc-pVDZ.

Ce calcul nous a permis d'optimiser la modélisation de la barrière de potentiel en tenant compte des 6 modes de vibration de la molécule. En effet, on peut considérer que lors du mouvement d'inversion (mode actif), la molécule NH_3 reste piégée dans les autres modes inactifs (pliages et élongations). Ainsi, en une dimension, on doit tenir compte des variations selon θ des cinq modes inactifs. Par exemple, pour obtenir le premier potentiel effectif, on doit rajouter l'énergie de point zéro associée aux cinq modes inactifs (noté : électronique + (0,0,0,0,0) sur le schéma). En rajoutant à ce potentiel un quanta de vibration de pliage (2) on obtient le deuxième potentiel effectif (noté : électronique + (1,0,0,0,0)).

Pour éviter le calcul des fréquences inactives pour toutes les valeurs de θ , nous avons tenu compte uniquement de la différence des énergies de point zéro à l'état de transition et à l'état d'équilibre

(notée $\Delta(\text{ZPE})$). On peut alors corriger la barrière en introduisant un facteur multiplicatif pour



obtenir la barrière réelle ΔE_{finale} de telle façon que :

.

Le potentiel obtenu est noté V_{final} (voir figure 6 en annexe).

Figure 7 : Energie de point zéro

Les fréquences sont fonction de la masse des atomes de la molécule. Elles sont donc différentes selon les isotopes utilisés. Par conséquent, les énergies de point zéro sont différentes et la barrière énergétique n'est pas la même pour tous les isotopes.

molécule	$\Delta(\text{ZPE})$ en cm^{-1}
$^{14}\text{NH}_3$	259,74
$^{15}\text{NH}_3$	260
$^{14}\text{ND}_3$	210,36
$^{15}\text{ND}_3$	207,1

Figure 8 : Valeur du ΔZPE selon les isotopes

Le $\Delta(\text{ZPE})$ diminue quand la masse des isotopes augmente et plus particulièrement quand on échange l'hydrogène par le deutérium. Ainsi, la barrière énergétique est plus importante pour les molécules dont les isotopes sont les plus légers.

II. Partie cinétique de l'hamiltonien

II-1 Expression approchée

Dans un premier temps, nous avons choisi d'utiliser un hamiltonien approché par analogie avec un système en rotation autour d'un point comme l'hydrogène dans la molécule HCN.

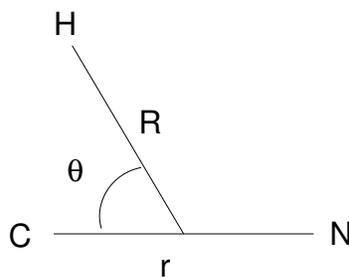


Figure 9 : Description du système HCN

Dans ce système, la partie cinétique de l'hamiltonien s'écrit :

si la variable utilisée est l'angle θ .

L'élément de volume est : $d\tau = \sin(\theta) d\theta$.

si la variable utilisée est $x = \cos(\theta)$.

L'élément de volume est alors $d\tau = dx$.

Le moment d'inertie I étant donné dans les deux cas par :

et et

Par analogie, en considérant une particule "symbolisant" les trois hydrogènes tournant autour de l'atome d'azote, on utilise le même hamiltonien et le moment d'inertie est maintenant donné par :

et

Cet opérateur cinétique approché permet de simplifier les calculs et représente une bonne approximation au vu des résultats obtenus.

II-2 Expression analytique de l'opérateur énergie cinétique

Pour vérifier l'approximation faite sur l'opérateur énergie cinétique, il est possible de calculer son expression analytique en fonction des n variables du problème.

L'opérateur énergie cinétique s'écrit, si l'on prend une seule variable q ($n=1$):

Dans un problème assez simple comme le notre à une seule variable, il est assez facile de trouver l'expression analytique des fonctions $f_2(q)$, $f_1(q)$ et $v(q)$ en fonction des données du problème.

Le calcul se fait à partir d'expressions calculées en mécanique classique, puis d'inversions de matrices.

En effet :

où - D est une matrice ligne composée des dérivées par rapport aux variables du problème.

-

S = matrice de déformation ($n*n$)

C = matrice de Coriolis ($n*3$)

I = matrice d'inertie ($3*3$)

En calculant les différentes matrices classiques, en les inversant puis en calculant des produits matriciels, on arrive à l'expression quantique de l'opérateur énergie cinétique.

Pour notre problème nous avons obtenu :

avec

Le terme $v(x)$ est appelé terme extra-potentiel. Si son expression est très compliqué, il est peu important et sa présence ou non dans les calculs que nous avons effectués n'a que très peu modifié les résultats.

A partir de cette expression, on peut facilement retrouver l'expression approchée que nous avons proposée dans la première partie.

Pour cela, il suffit de négliger le terme extra-potentiel et de négliger $3x^2$ devant B .

L'approximation effectuée est donc justifiée puisque nous savons d'une part que le terme extra-potentiel est négligeable et d'autre part que B est de l'ordre de 14 et que x est compris entre -1 et 1 (et même moins pour le problème qui nous préoccupe à savoir le splitting des premières fonctions d'onde qui sont localisées au fond des puits).

III. Calcul des énergies et fonctions propres

III-1 Expression d'un élément de la matrice hamiltonienne

Un élément de la matrice hamiltonienne est donné par la formule :

Cet élément de matrice peut se décomposer en deux parties, une partie cinétique et une partie potentielle. On a alors :

Avec la base choisie (voir annexe) et l'expression approchée de l'opérateur énergie cinétique, le terme d'énergie cinétique se calcule aisément car un polynôme de Legendre est directement fonction propre de :

La matrice cinétique est donc directement diagonale et il est facile de rentrer directement les valeurs de cette matrice

Cependant, nous avons choisi de calculer tous les éléments de matrice numériquement par intégration de fonctions pour pouvoir utiliser une expression analytique de .

On a donc :

III.2 Méthodes d'intégration

Il existe différentes méthodes d'intégration numérique. Cependant, toutes sont basées sur le même principe à savoir que l'intégrale d'une fonction est une somme de points de cette fonction pondérés par des coefficients.

Nous avons d'abord cherché à travailler avec des méthodes d'intégration simples comme la méthode des trapèzes pour lesquelles les x_n sont espacés régulièrement. Cependant, ces méthodes nécessitent pour obtenir un résultat satisfaisant un pas de calcul très faible et donc engendrent un temps de calcul très important.

C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser la méthode d'intégration par quadrature de Gauss-Legendre. Dans cette méthode, on n'utilise qu'un nombre réduit de points d'intégration, selon la

précision voulue (dans notre cas, nous avons utilisé le double de points que le nombre de fonctions de base), qui sont les zéros du polynôme de Legendre de degré n_{\max} , ce qui permet de gagner du temps de calcul et de la mémoire utilisée.

Les x_n et les λ_n sont donnés par des programmes standards. Il est donc facile d'utiliser ce type d'intégration.

III-3 Energies et fonctions propres

Une fois la matrice hamiltonienne calculée, il ne reste plus qu'à trouver les énergies et fonctions propres de l'hamiltonien. Pour cela, on utilise un programme de diagonalisation de matrice standard.

Ainsi, on obtient les énergies propres et les fonctions d'onde liées à ces énergies comme combinaisons linéaires des polynômes de Legendre.

IV. Résultats

IV-1 Splitting des premières fonctions d'onde

Les calculs ont été effectués avec une base de 50 polynômes de façon à ce que les six premiers niveaux d'énergie soient convergés à 10^{-3} cm^{-1} . Cependant, on ne s'intéresse ici qu'aux quatre

premiers niveaux qui sont les seuls à présenter le phénomène de splitting car ils se situent en dessous de la barrière de potentiel (*voir figure 10 en annexe*).

Les résultats obtenus montrent bien que la fonction d'onde symétrique a une énergie plus basse que la fonction d'onde antisymétrique, ce qui est conforme au résultat attendu (*voir figure 11 en annexe*)

Figure 12 : Energies des premiers niveaux

Niveau d'énergie	Energie en cm^{-1}	$dE=E(n)-E(0)$ en cm^{-1}
0	548,20	0
1	548,83	0,63
2	1556,37	1008,17
3	1587,91	1039,71
4	2276,81	1728,61
5	2561,41	2013,21

On observe donc un splitting de $0,63 \text{ cm}^{-1}$ environ pour les deux premières fonctions d'onde.

Expérimentalement, la valeur trouvée est de $0,79 \text{ cm}^{-1}$.

Le résultat est donc tout à fait convenable compte tenu des approximations réalisées pour la modélisation du potentiel notamment.

L'étude de Daniel J. Rush et Kenneth B. Wiberg sur laquelle nous nous sommes basés pour ce travail obtient des résultats assez proches puisque le dédoublement observé est de $0,99 \text{ cm}^{-1}$ pour les deux premiers niveaux.

Deux raisons expliquent cette différence de résultat.

La première provient de l'approximation que nous avons faite lorsque nous avons calculé notre hamiltonien. En effet, lors de ce calcul, nous avons considéré que la longueur des liaisons N-H était constante, alors que l'autre étude a utilisé un hamiltonien tenant compte de la variation de R

en fonction de θ . Cette approximation nous a semblé justifié par la faible variation de cette distance lors de l'inversion (de l'ordre de 10^{-2} angström).

L'autre différence qui nous semble jouer un rôle plus important est la prise en compte de l'énergie de point zéro. En effet, si notre étude en tient compte pour modifier la barrière, ce n'est pas le cas de l'étude précédente. Les différences de résultat peuvent ainsi être rapidement importantes puisque c'est la hauteur de la barrière qui joue le plus grand rôle dans la valeur du splitting.

IV-2 Effet des améliorations sur le dédoublement des deux premiers niveaux

IV-2-a) Evolution du splitting selon le potentiel utilisé

Figure 13 : Tableau de valeurs pour $^{14}\text{NH}_3$

Potentiel	Energie du niveau 0 en cm^{-1}	Energie du niveau 1 en cm^{-1}	Splitting du premier niveau en cm^{-1}	Barrière de potentiel en cm^{-1}
V_{brut}	522,66	523,56	0,89	2022,79
$V_{\text{sans ZPE}}$	513,24	514,24	1,00	1957,81
V_{final}	548,2	548,83	0,63	2217,55

Ce tableau montre l'influence très nette de la barrière de potentiel sur le dédoublement des niveaux d'énergie. L'apport de la première remise à l'échelle (voir I-3) entraîne une baisse de la barrière et ainsi une hausse du splitting. Cependant, cet effet est moins important que l'apport des énergies de point zéro qui rehaussent la barrière et rabaisent le splitting de manière conséquente. Le résultat trouvé avant l'utilisation des énergies de point zéro est le même que celui trouvé dans l'étude précédemment citée⁽³⁾. Compte tenu de l'abaissement de $0,37 \text{ cm}^{-1}$ du splitting, la prise en compte des énergies de point zéro est indispensable.

IV-2-b) Influence de la partie cinétique

Figure 14 : Tableau de valeurs pour $^{14}\text{NH}_3$

Partie cinétique	Energie du niveau 0	Energie du niveau 1	splitting
approchée (II-1)	556,75	557,42	0,67
calculée analytiquement (II-2)	548,20	548,83	0,63

Figure 15 : Tableau de valeurs pour $^{14}\text{ND}_3$

Partie cinétique	Energie du niveau 0	Energie du niveau 1	splitting
approchée (II-1)	426,61	426,65	0,040
calculée analytiquement (II-2)	413,82	413,85	0,034

On peut se rendre compte que la valeur du splitting est assez peu différente que l'on prenne l'hamiltonien approché ou l'hamiltonien calculé analytiquement. Ceci justifie que l'approximation effectuée n'était pas trop mauvaise et qu'elle peut être utilisée pour des études ne demandant pas une valeur trop précise.

Par ailleurs, on peut remarquer que l'influence du changement d'hamiltonien est beaucoup moins important pour le splitting que le changement de potentiel. On peut donc supposer que l'introduction de la variation de la distance N-H dans l'expression de l'hamiltonien comme elle a été prise en compte dans l'étude précitée ne changera que très peu les résultats déjà obtenus.

IV-3 Etude de l'influence des substituants sur le splitting

Nous avons étudié l'influence de la substitution des atomes de la molécule d'ammoniac par leurs isotopes sur la valeur du splitting des premières fonctions d'onde.

Le potentiel reste le même étant donné que les isotopes ne diffèrent que par leur nombre de neutrons et que celui-ci n'intervient pas dans le calcul du potentiel électrostatique. Les différences

observées ont donc pour origine la partie cinétique de l'hamiltonien et plus précisément le moment d'inertie I.

Figure 16 et 17 : Tableau des valeurs du splitting suivant les isotopes en cm^{-1}

calcul	^{14}N	^{15}N
H	0,63	0,59
D	0,03	0,03

expérience	^{14}N	^{15}N
H	0,79	0,76
D	0,05	0,05

La valeur du splitting diminue quand la masse réduite de la molécule augmente, c'est-à-dire quand le moment d'inertie augmente. L'augmentation est plus forte quand on remplace l'hydrogène par le deutérium. Ceci est dû au fait que la masse réduite augmente plus vite quand on change d'isotope pour H que pour N.

L'explication de cette variation du splitting est à rechercher dans les niveaux d'énergie.

En effet, quand le moment d'inertie augmente, l'énergie des niveaux diminue car l'opérateur énergie cinétique est proportionnel à $\frac{1}{I}$ (si l'on utilise l'expression approchée). La barrière de potentiel à franchir pour la molécule est alors plus grande et la largeur de la barrière est plus importante, ce qui entraîne un recouvrement des fonctions d'onde localisées dans chacun des puits moins important et donc un splitting plus petit.

Cet effet n'est que très peu compensé par le fait que la barrière de potentiel est plus faible quand on échange l'hydrogène par le deutérium (elle est quasiment constante lors d'un changement

d'isotope de l'azote). En effet, la différence de ZPE entre l'état de transition et l'équilibre diminue quand on passe de H à D, ce qui entraîne une baisse de la barrière énergétique.

Si les valeurs trouvées pour le dédoublement ne sont pas tout à fait les mêmes que les valeurs expérimentales, on peut remarquer que l'évolution de ces valeurs en fonction des différents isotopes est assez bien reproduite.

Conclusion

Dans cette étude, nous avons tenté de calculer le dédoublement des deux premiers niveaux de vibration d'inversion de la molécule d'ammoniac en cherchant à toujours améliorer nos résultats au fur et à mesure que nous avançons dans notre travail.

Pour cela, nous avons cherché la méthode d'intégration permettant des résultats les plus précis possibles ainsi que l'expression analytique de l'hamiltonien. Mais les améliorations les plus importantes ont été réalisées sur le potentiel et plus précisément sur la barrière de ce potentiel qui sépare les deux puits.

En effet, nous avons d'abord travaillé avec une barrière de $2022,79 \text{ cm}^{-1}$ issue du calcul ab initio. Puis nous avons optimisé cette valeur à $1957,81 \text{ cm}^{-1}$ grâce aux bases cc-pVnZ. Enfin, nous avons tenu compte des ZPE pour obtenir un potentiel effectif dont la barrière était de $22217,55 \text{ cm}^{-1}$.

Par ailleurs, l'approximation faite dans un premier temps sur l'hamiltonien a donné des résultats très satisfaisants permettant une interprétation qualitative des effets isotopiques.

Les résultats obtenus sont donc très satisfaisants puisque nous arrivons à reproduire très correctement le dédoublement des deux premiers niveaux d'énergie de vibration dans l'ammoniac.

Nos résultats prouvent ainsi que la prise en compte des énergies de point zéro pour le calcul du potentiel est indispensable. En effet, les résultats sur le splitting sont modifiés de 37% environ.

D'après le tableau des fréquences (voir I-3), on s'aperçoit que celles-ci sont supérieures aux valeurs expérimentales pour l'état d'équilibre. Il en serait de même pour les valeurs à l'état de transition si elles étaient mesurables. On en déduit que le $\Delta(\text{ZPE})$ que l'on calcule est supérieur au $\Delta(\text{ZPE})$ réel. Ainsi, la barrière de potentielle serait un peu moins grande donc le dédoublement augmenterait un peu, ce qui pourrait nous rapprocher de la valeur expérimentale du splitting.

Annexe : Choix de la base polynomiale

Lors de cette étude, nous allons avoir besoin continuellement de définir des fonctions, que ce soit les fonctions d'onde ou le potentiel électronique.

L'expression analytique du potentiel nous est inconnue. Cependant, on peut le calculer en chaque point. On peut alors décomposer ce potentiel sur une base de polynômes.

Par ailleurs, pour trouver les énergies et fonctions propres de l'hamiltonien, il nous faut utiliser une base adaptée à notre problème et qui si possible est orthonormale. Notre choix s'est porté sur une base de polynômes qui sont assez faciles à calculer numériquement.

La base que nous avons choisie est la base des polynômes de Legendre dont le domaine de variations est tout à fait adapté à notre problème puisqu'ils sont orthogonaux sur $[-1;1]$. D'autre part, ces polynômes possèdent l'avantage d'être les fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique approché que nous avons utilisé.

On peut engendrer une base aussi grande que l'on veut grâce aux formules de récurrence connues sur cette base de polynômes :

La condition d'orthogonalité s'écrit :

On peut voir ici que ces polynômes ne sont pas normés c'est pourquoi dans le programme, pour avoir des fonctions d'onde normalisées, on introduit un facteur de normalisation dans les relations de récurrence.

Références :

(1) : P.W. Atkins et R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics (third edition), Oxford, 1997,
p 240

(2) : MOLPRO 98.1, H.-J. Werner et P.J. Knowles
GAUSSIAN 98, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998

(3) : T.H. Dunning Jr, J.Phys.Chem.(1989) vol 90 p 1007

(4) : G. Herzberg, Electronic spectra of polyatomic molecules, Van Nostrand Reinhold, 1966,
p 609