

Rapport de stage: Etude des transitions Raman dans  
l'ion moléculaire  $H_2^+$

PHAM KY-LUC

*Maitre de stage: Jean-Phillipe KARR*  
*Laboratoire Kastler Brossel*

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Introduction</b>	<b>iii</b>
<b>1 Transition Raman</b>	<b>v</b>
1.1 Problème coulombien 3 corps et résolution de l'équation de Schrödinger . . .	v
1.2 Pulsation de Rabi à 2 photons . . . . .	vi
1.3 Photodissociation . . . . .	viii
<b>2 Le problème à 3 corps et l'approximation de Born-Oppenheimer</b>	<b>xi</b>
2.1 Calcul de $\Psi_{nuc}$ et $\frac{d^2\Psi_{nuc}(R)}{dR^2}$ . . . . .	xi
2.2 Courbe de potentiel électronique . . . . .	xii
<b>Conclusion</b>	<b>xv</b>
<b>Annexe</b>	<b>xvii</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>xix</b>



# Introduction

J'ai effectué mon stage au Laboratoire Kastler Brossel à Jussieu dans l'équipe " Ions Piégés". L'équipe travaille actuellement sur la spectroscopie de l'ion  $H_2^+$  qui permettra de déterminer le rapport des masses proton/électron de manière extrêmement précise. Plus largement, ces travaux visent à estimer de manière plus précise les valeurs de différentes constantes fondamentales telles que le rayon du proton. Il faut pour cela comparer des mesures de fréquences de transitions ro-vibrationnelles dans  $H_2^+$  (ou son isotope  $HD^+$ ) à des prédictions théoriques précises prenant en compte les corrections d'électrodynamique quantique (QED) aux niveaux d'énergie. L'équipe travaille à la fois aux aspects expérimental et théorique de ce projet.

Du point de vue expérimental, elle met en place une expérience visant à sonder une transition vibrationnelle à deux photons sans effet Doppler (voir Figure 0.0.a). Cependant, une autre possibilité a été récemment proposée, consistant à sonder une transition rotationnelle Raman stimulée (voir Figure 0.0.a). La première partie de mon stage a été consacrée à l'étude théorique de ces transitions Raman.

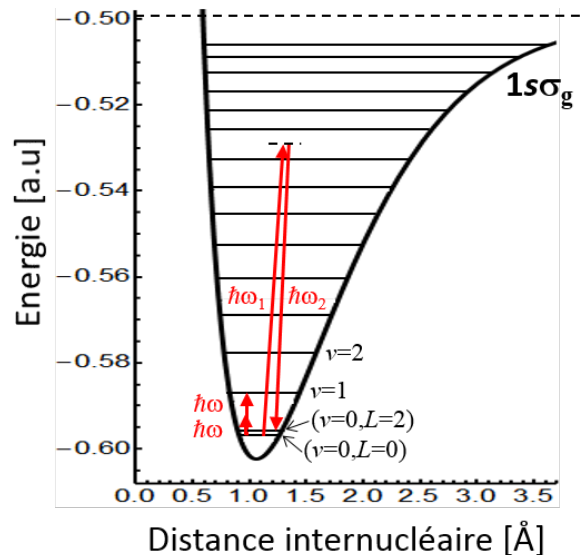


FIGURE 0.0.a: Etat électronique fondamental et quelques états ro-vibrationnels de  $H_2^+$ . Une transition vibrationnelle à deux photons entre les états  $(v=0, L=0)$  et  $(v=1, L=0)$  et une transition rotationnelle Raman stimulée entre  $(v=0, L=0)$  et  $(v=0, L=2)$  sont représentées.

Dans un premier temps, j'ai étudié la résolution numérique du problème quantique Coulombien à trois corps. En utilisant ensuite des programmes mis au point par l'équipe, j'ai pu déterminer les fonctions d'ondes et valeurs propres des états ro-vibrationnels initial et final de la transition Raman étudiée. Par la suite, j'ai pu calculer les taux de transitions Raman que j'ai comparés au taux de photodissociation. Les résultats obtenus permettront de choisir les paramètres optimaux (longueurs d'onde et intensités des lasers) pour la mise en place de l'expérience.

Dans la 2ème partie de mon stage, j'ai étudié le lien entre la résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour la molécule  $H_2^+$ , et l'approche reposant sur l'approximation de Born-Oppenheimer. Plus précisément, j'ai écrit un programme permettant d'obtenir à partir d'une fonction d'onde "exacte" une courbe d'énergie électronique qui prend en compte,

par construction, des effets au-delà de Born-Oppenheimer. Cette courbe électronique "non-adiabatique" devrait permettre des calculs plus précis que la courbe Born-Oppenheimer standard.

## Transition Raman

### 1.1 Problème coulombien 3 corps et résolution de l'équation de Schrödinger

L'ion  $H_2^+$  est une molécule composée de trois corps : 2 protons et un électron. Pour obtenir les niveaux d'énergies et fonctions d'onde de ce système, on utilise souvent l'approximation de Born-Oppenheimer consistant à séparer les mouvements électronique et nucléaire. Au vu de la précision théorique requise pour la détermination des constantes fondamentales (quelques  $10^{-12}$ ), l'équipe a développé des méthodes numériques pour résoudre le problème à trois corps exact. Ce sont ces méthodes que j'ai utilisées pour l'étude des transitions Raman. L'Hamiltonien du problème à trois corps dans le référentiel du centre de masse, peut s'écrire, en unités atomiques :

$$H = -\frac{1}{2m_{13}}\nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2m_{23}}\nabla_{r_2}^2 - \frac{1}{m_3}\nabla_{r_1}\nabla_{r_2} + \frac{Z_1Z_3}{r_1} + \frac{Z_2Z_3}{r_2} + \frac{Z_1Z_2}{r_{12}} \quad (1.1)$$

où  $m_{i3} = \frac{m_i m_3}{(m_i + m_3)}$ , avec  $i = 1, 2$  est une masse réduite. Les autres quantités sont définies dans la figure ci-dessous.

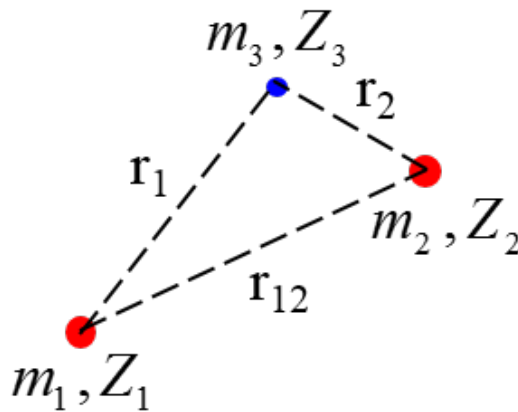


FIGURE 1.1.a: Schéma du problème à 3 corps

Dans le cas de  $H_2^+$  les états liés sont décrits par les nombres quantiques rotationnel  $L$  (associé au moment cinétique total) et vibrationnel  $v$ , et par leurs propriétés de symétrie : la parité spatiale, et la parité sous l'effet de l'échange des deux protons (état singulet de spin nucléaire total 0, état triplet de spin nucléaire 1). Pour les états supportés par la courbe électronique fondamentale ( $1s\sigma_g$ ) de  $H_2^+$  qui nous intéressent ici, la parité spatiale  $\pi$  est liée au nombre quantique rotationnel par  $\pi = (-1)^L$ . De plus le postulat de symétrisation de Pauli impose que la parité d'échange soit  $P_{12} = (-1)^L$ .

Pour résoudre l'équation de Schrödinger de ce système, on utilise un principe variationnel. On développe la fonction d'onde sur une base de fonctions sous la forme :

$$\Psi_{LM}^{\pi}(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_1) = \sum_{l_1+l_2=L} \mathcal{Y}_{LM}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{r}}_{12}, \hat{\mathbf{r}}_1) G_{l_1 l_2}^{L\pi}(R, r_1, r_2), \quad (1.2)$$

$$G_{l_1 l_2}^{L\pi}(r_{12}, r_1, r_2) = \sum_{n=1}^{N_{l_1, l_2}} \left\{ C_n \operatorname{Re} [e^{-\alpha_n r_{12} - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2}] + D_n \operatorname{Im} [e^{-\alpha_n r_{12} - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2}] \right\}.$$

où  $C_n, D_n$  sont des coefficients et  $\mathcal{Y}_{LM}^{l_1 l_2}$  les harmoniques sphériques bipolaires. Les paramètres variationnels sont les exposants complexes  $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n$ . En pratique, ces exposants sont générés de façon pseudo-aléatoire dans des intervalles optimisés[4]. Ce sont les bornes de ces intervalles qui jouent le rôle de paramètres variationnels.

Lorsqu'un injecte ce développement dans l'équation de Schrödinger des états stationnaires  $H\Psi = E\Psi$ , on obtient une équation du type

$$A\Psi = EB\Psi \quad (1.3)$$

où  $A$  est la matrice du Hamiltonien et  $B$  la matrice de recouvrement. Ce problème aux valeurs propres généralisées est ensuite résolu numériquement. En pratique les paramètres variationnels sont optimisés séparément pour chaque état ro-vibrationnel, et chaque run fournit un seul état propre.

On cherche à étudier la transition entre les états ro-vibrationnels ( $v=0, L=0$ ) et ( $v=0, L=2$ ), j'ai donc utilisé un programme résolvant l'équation de Schrödinger pour ces deux états en étudiant la variation de  $E$  en fonction de la taille de base  $N$  j'ai pu estimer la précision obtenue sur l'énergie à environ  $10^{-16}$  pour  $N = 2000$ . La précision sur la fonction d'onde est alors de l'ordre de  $10^{-8}$  (racine de l'incertitude sur  $E$ ). Cette précision est largement suffisante pour l'étude des transitions à deux photons.

Etat	Energie en ua	Nombre de fonctions de base N
( $v=0, L=0$ )	-0.5971390630791416	2000
( $v=0, L=2$ )	-0.5963452054890707	2000

## 1.2 Pulsation de Rabi à 2 photons

Pour une transition dipolaire électrique à un photon, les règles de sélection sont : (1)  $\Delta L \leq 1$ , (2) transition entre états de parités opposées (l'opérateur dipole étant impair), (3) transition entre états de même spin nucléaire (l'opérateur dipole n'agissant pas sur le spin). Si les états initial et final sont des états ro-vibrationnels supportés par l'état électronique fondamental  $1s\sigma_g$ , d'après ce qu'on a vu au 1.1) la condition (2) impose de changer la parité de  $L$  alors que (3) impose de la conserver. Ces deux conditions sont donc incompatibles. On en conclut que les transitions ro-vibrationnelles à un photon sont interdites dans  $H_2^+$ .

Dans le cas des transitions à deux photons, les règles de sélection deviennent : (1)  $\Delta L \leq 2$ , (2) transition entre états de mêmes parités (3) transition entre états de même spin nucléaire. Les trois conditions sont remplies si  $\Delta L$  vaut -2, 0 ou 2. Dans la suite, j'ai étudié la transition Raman entre les états ro-vibrationnels ( $v = 0, L = 0$ ) et ( $v = 0, L = 2$ ).

L'expérience envisagée consiste à sonder la transition Raman en régime cohérent (oscillations de Rabi). On peut montrer que la pulsation de Rabi associée à la transition à deux photons entre un état  $\Psi_{v,L,M}$  et un état  $\Psi_{v',L',M}$  est donnée [1] par :

$$\Omega = \frac{|Q_{(v,L,M),(v',L',M)}(E)|I}{\epsilon_0 \hbar c} \quad (1.4)$$

$$\text{Avec } Q_{(v,L,M),(v',L',M)}(z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} \langle \Psi_{v',L',M} | d_0 G(z) d_0 | \Psi_{v,L,M} \rangle$$

Où  $G(z) = \frac{1}{z - H}$  opérateur résolvante,  $a_0$  le rayon de Bohr,  $I$  l'intensité du laser,  $H$  l'Hamiltonien et  $d_0$  la composante  $z$  de l'opérateur dipôle (on a supposé que les faisceaux laser sont polarisés linéairement selon  $z$ ).

J'ai donc calculé la pulsation de Rabi à deux photons en fonction de la longueur d'onde afin de déterminer les meilleures conditions pour observer ces transitions. En effet, on aura une efficacité plus ou moins élevée selon la longueur d'onde. Pour cela, j'ai utilisé un programme permettant de calculer les éléments de matrice réduits à deux photons  $Q_{(v,L),(v',L')}$  en utilisant les vecteurs propres des états  $L=0$  et  $L=2$  calculés précédemment.

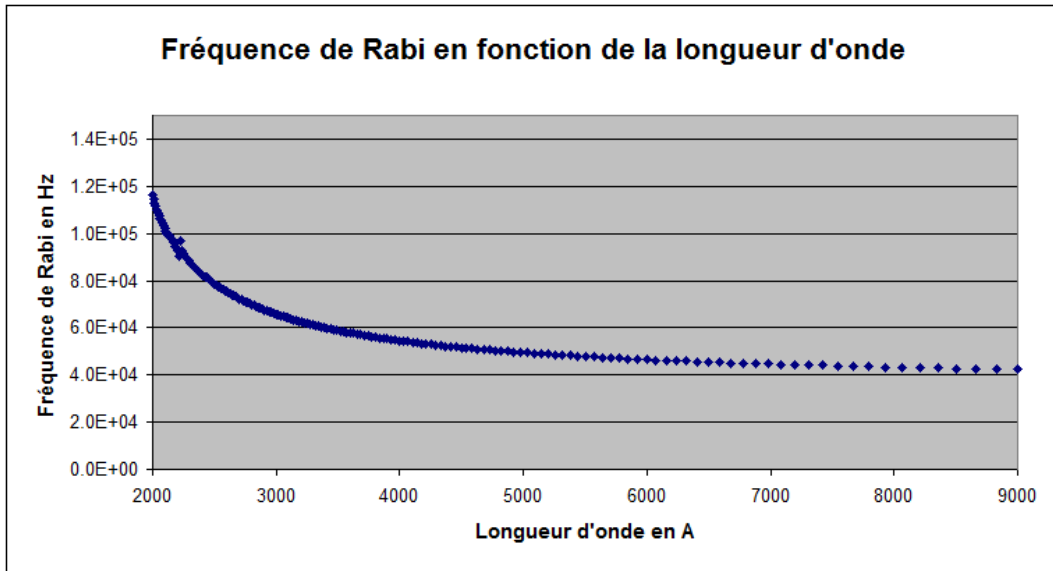


FIGURE 1.2.b: Pulsation de Rabi en fonction de la longueur d'onde du laser. Pour des lasers Raman de puissance  $P = 1$  W focalisés sur une tâche focale de waist  $w_0 = 20 \mu\text{m}$ . Ces ordres de grandeur peuvent être atteints en utilisant des "peignes femtoseconde".[5]

On voit que la pulsation de Rabi augmente lorsque la longueur d'onde diminue, c'est-à-dire lorsque l'énergie du photon augmente. Cela s'explique de la façon suivante : de façon générale, la probabilité d'une transition à deux photons augmente lorsqu'un état intermédiaire est quasi-résonant avec la transition à un photon. Or, les transitions ro-vibrationnelles à un photon au sein de la courbe électronique fondamentale étant interdite, les seuls états intermédiaires pouvant jouer ce rôle correspondent à des états électroniques excités. Augmenter l'énergie du photon revient à rapprocher ces états excités de résonance, c'est pourquoi la force de la transition à deux photons augmente. On pourrait donc souhaiter sonder cette transitions Raman avec des lasers dont les longueurs d'onde se situeraient le plus loin possible dans l'ultraviolet lointain pour maximiser l'efficacité du processus (malgré la difficulté accrue de réaliser des lasers puissants dans cette gamme de longueur d'onde). Cependant,



lorsque l'énergie du photon devient supérieure à l'énergie de dissociation (c'est-à-dire en dessous de 470nm environ), la photo-dissociation de la molécule devient possible et commence à rentrer en compétition avec le processus Raman.

### 1.3 Photodissociation

Nous allons donc étudier à présent le taux de photodissociation des états en fonction de la longueur d'onde. On peut interpréter la photodissociation comme une collision entre un photon et l'ion  $H_2^+$ . Ainsi on définit une section efficace de photodissociation à l'aide de la règle d'or de Fermi [2] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\epsilon_0 c} \omega \rho(E) |\langle \Psi_d(E) | d_0 | \Psi_v \rangle|^2 \quad (1.5)$$

où

- $|\Psi_v\rangle$  est l'état lié d'énergie  $E_v$
- $|\Psi_d(E)\rangle$  est un état dissociatif
- $\rho(E)$  est la densité d'états dissociatif d'énergie E

L'énergie E d'un état dissociatif est donnée par  $E = E_v + \hbar\omega$  où  $\omega$  est la pulsation du laser.

On montre que la section efficace de photo-dissociation peut s'exprimer en fonction de l'élément de matrice à deux photons introduit précédemment :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 a_0^3}{c} \omega \left[ -\frac{1}{\pi} \text{Im}(Q_{vv}(E)) \right] \quad (1.6)$$

Une différence importante par rapport au cas des transitions à deux photons (équation (1.4)) est que l'énergie E se situe dans le spectre continu du Hamiltonien. Or, le spectre continu de  $H$  est une coupure pour l'opérateur résolvante  $G(z)$ . Pour résoudre ce problème, on utilise la méthode de la "rotation complexe" qui consiste à remplacer les opérateurs position  $x$  par  $x e^{i\theta}$  et impulsion  $p$  par  $p e^{-i\theta}$ . Ce remplacement a pour effet de faire "tourner" les continua de  $H$  dans le plan complexe. La résolvante  $G$  n'a alors plus de coupure le long de l'axe réel et  $Q_{vv}$  est de nouveau bien défini. Cette méthode fait appel à des notions mathématiques avancées, et nous n'en discuterons pas davantage les détails.

Nous voulons étudier la photodissociation des états ( $v=0, L=0$ ) et ( $v=0, L=2$ ). On suppose qu'on utilise 2 lasers de même intensité pour induire les transitions à 2 photons, ces 2 lasers photodissocient aussi bien l'état  $L=0$  que l'état  $L=2$ .

Pour remonter ensuite au taux de photodissociation, on a besoin de connaître l'intensité du laser. L'équipe de recherche voulant effectuer cette expérience travaille typiquement avec une fréquence de Rabi de l'ordre de  $\Omega = 2\pi \times 100 \text{kHz}$ . En connaissant cette fréquence on peut trouver une intensité correspondante grâce à la relation  $I = \frac{\Omega \epsilon_0 \hbar c}{|Q_{vv'}|}$ . Enfin, connaissant cette fréquence on remonte au taux de photodissociation  $\Gamma_P$  :

$$\Gamma_P = \sigma(\omega) \frac{I}{\hbar\omega} \quad (1.7)$$

Le taux de photodissociation suit la même tendance que le taux de transition, celui ci diminue quand la longueur d'onde augmente. Cela peut se comprendre en étudiant le recouvrement des fonctions d'onde entre l'état lié initial et l'état dissociatif final (principe de Franck-Condon).

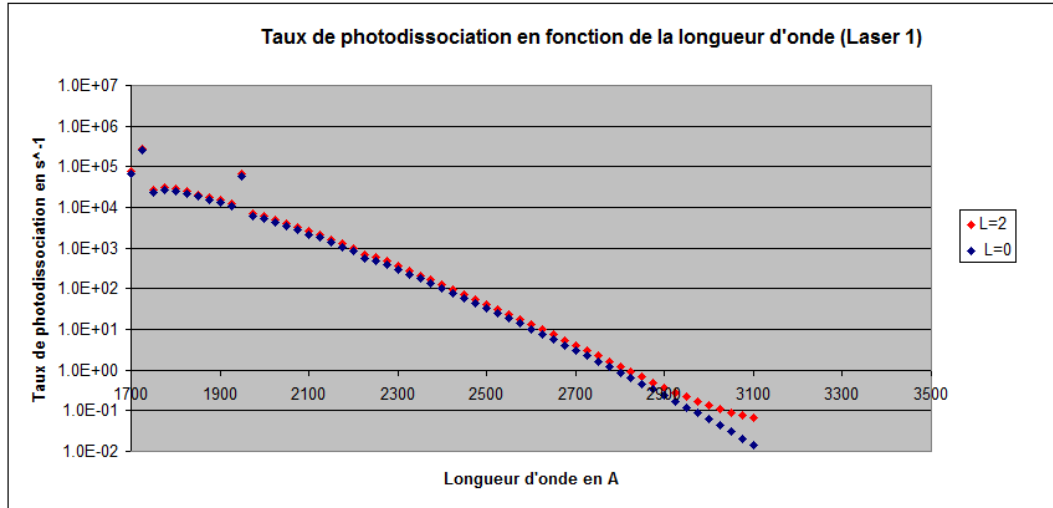


FIGURE 1.3.c: Taux de photodissociation en fonction de la longueur d'onde

On peut conclure de cette étude que le phénomène de photodissociation ne représente pas une limitation importante pour l'expérience pour des longueurs d'ondes supérieures à 300 nm. Une longueur d'onde aux alentours de 300 nm représenterait donc a priori un choix optimal, à condition bien sûr de disposer d'un laser puissant et stable à cette longueur d'onde.

Un autre élément est à noter à propos de cette courbe. Les taux de photodissociation des niveaux  $L = 0$  et  $L = 2$  commencent à présenter des différences significatives pour des longueurs d'onde supérieures à 290 nm, alors qu'on s'attendrait à ce qu'elles soient très similaires. Cette différence peut être attribuée à une dégradation de la précision numérique. En effet les paramètres variationnels utilisés pour représenter numériquement l'opérateur résolvante deviennent de moins en moins bien adaptés à mesure que l'énergie du photon se rapproche du seuil de dissociation. On pourrait en principe améliorer la précision des résultats aux grandes longueurs d'onde en optimisant ces paramètres, mais c'est une tâche longue et fastidieuse car contrairement au calcul des niveaux d'énergie où la minimisation de l'énergie fournit un critère d'optimisation facile à mettre en œuvre, on ne dispose ici que d'un critère de stabilisation de la quantité  $Q_{vv}$ .

En somme, l'étude des transitions Raman et de la photodissociation nous a permis de comprendre les mécanismes des transitions multiphotoniques et de voir les processus qui pourraient gêner l'observation de ces transitions. De plus, on a pu déterminer la gamme de longueur d'onde optimale pour observer des transitions Raman sans être perturbé de façon significative par la photodissociation.



## Le problème à 3 corps et l'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à séparer le mouvement électronique du mouvement des noyaux, en exploitant le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons. Cela permet de simplifier grandement les calculs. Cependant, cette méthode donne des résultats moins précis que l'approche "exacte" présentée dans la section 1.1.). Dans ce chapitre, nous allons comparer la courbe de potentiel électronique de l'ion  $H_2^+$  calculée dans l'approximation de Born-Oppenheimer et celle calculée à l'aide des solutions du problème à 3 corps. Cette étude nous permettra de quantifier l'erreur introduite par l'approximation de Born-Oppenheimer. Au-delà, la courbe électronique obtenue à partir des fonctions d'ondes exactes pourrait être un outil précieux pour effectuer des calculs à la fois plus simples que les calculs exacts à 3 corps, et plus précis que ceux réalisés en utilisant la courbe électronique Born-Oppenheimer habituelle.

Pour calculer la courbe de potentiel dans le cadre du problème à 3 corps, il faut utiliser l'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire.

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] \Psi_{nuc}(R) = E \Psi_{nuc}(R) \quad (2.1)$$

où  $V(R)$  est le potentiel électronique à calculer et  $\Psi_{nuc}$  une fonction d'onde nucléaire déduite de la fonction d'onde exacte, qui sera définie plus loin. En inversant la relation, on trouve l'expression du potentiel[6] :

$$V(R) = \frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \Psi_{nuc}(R)}{dR^2} \frac{1}{\Psi_{nuc}(R)} + E \quad (2.2)$$

### 2.1 Calcul de $\Psi_{nuc}$ et $\frac{d^2 \Psi_{nuc}(R)}{dR^2}$

La densité de probabilité nucléaire peut s'obtenir en intégrant le module carré de la fonction d'onde exacte issue du problème à 3 corps sur les positions de l'électron. Grâce au programme présenté au 1er chapitre qui nous a permis de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres des états, on a cette fonction d'onde exacte. On définit une fonction  $f(R)$  telle que

$$f(R) = \int \Psi(r_1, r_2, R) \Psi^*(r_1, r_2, R) d\tau \quad (2.3)$$

où  $\Psi(r_1, r_2, R)$  désigne la fonction d'onde totale exacte (on choisit  $L=0$  de sorte que  $\psi$  ne dépend que des variables radiales) et  $d\tau$  un élément de volume définissant les positions de l'électron. Ainsi la fonction d'onde nucléaire peut être définie, à un terme de phase près, par :  $\Psi_{nuc}(R) = \sqrt{f(R)}$ .

Un programme calculant  $\Psi_{nuc}(R)$  était déjà disponible, mais le calcul de la courbe électronique  $V(R)$  (équation(2.2)) nécessite également le calcul de  $\frac{d^2\Psi_{nuc}(R)}{dR^2}$ . J'ai donc écrit un programme permettant de calculer cette dérivée seconde en utilisant des relations de récurrence pour calculer les intégrales qui apparaissent dans son expression (cf Annexe).

## 2.2 Courbe de potentiel électronique

Ayant calculé la fonction d'onde nucléaire et sa dérivée seconde, on peut à présent tracer les courbes de potentiel à partir des fonctions d'onde de différents états vibrationnels ( $v, L=0$ ).

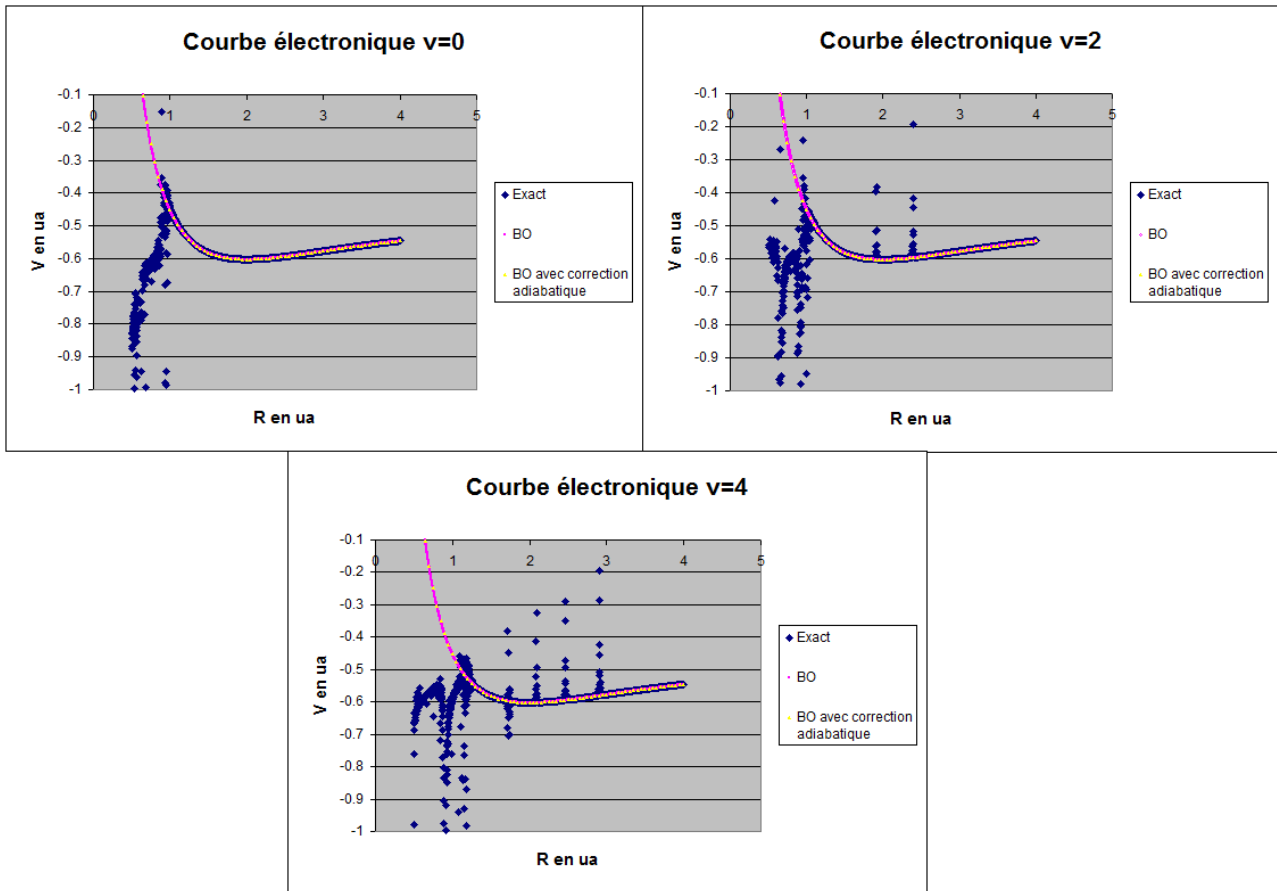


FIGURE 2.2.a: Courbe électronique obtenue à partir des états vibrationnels  $v=0$ ,  $v=2$ ,  $v=4$

Les courbes électroniques calculées avec la méthode exactes et avec l'approximation de Born-Oppenheimer sont très similaires. On note que pour des états vibrationnels  $v > 0$ , les courbes calculées avec la méthode exacte présentent des points non définis correspondant aux "noeuds" de la fonction d'onde vibrationnelle (dont le nombre est égal au nombre quantique vibrationnel  $v$ ). De plus, les résultats obtenus pour les valeurs de  $R$  où la fonction d'onde nucléaire tend vers zéro ( $R < 1$  u.a. environ) ne sont pas significatifs.

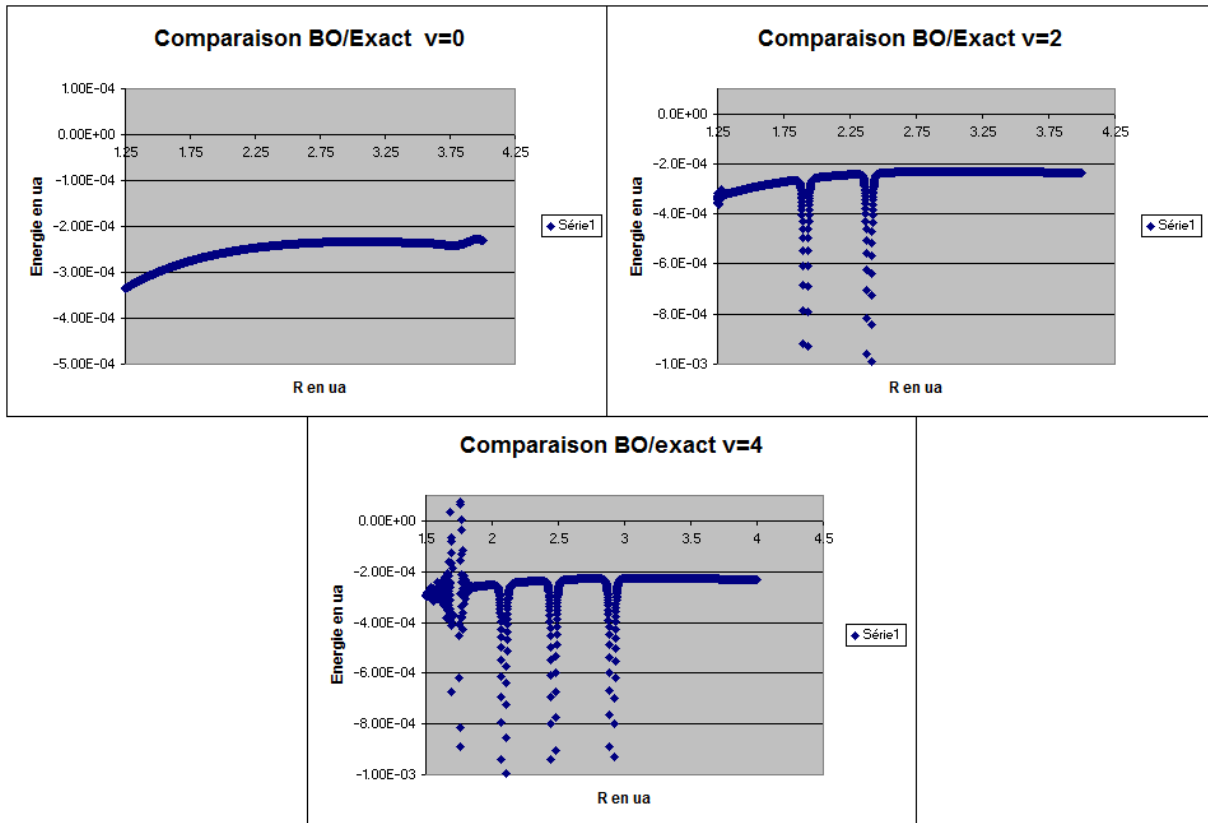


FIGURE 2.2.b: Comparaison des courbes électroniques calculées avec l'approximation de Born-Oppenheimer et la méthode exacte

En comparant les courbes obtenues à partir des fonctions d'onde "exactes" et la courbe de Born-Oppenheimer, on remarque que la différence est de l'ordre de quelques  $10^{-4}$  u.a., ce qui correspond l'ordre de grandeur attendu, l'approximation de Born-Oppenheimer introduisant une erreur relative de l'ordre du rapport des masses électron-proton soit environ  $5.10^{-4}$ .

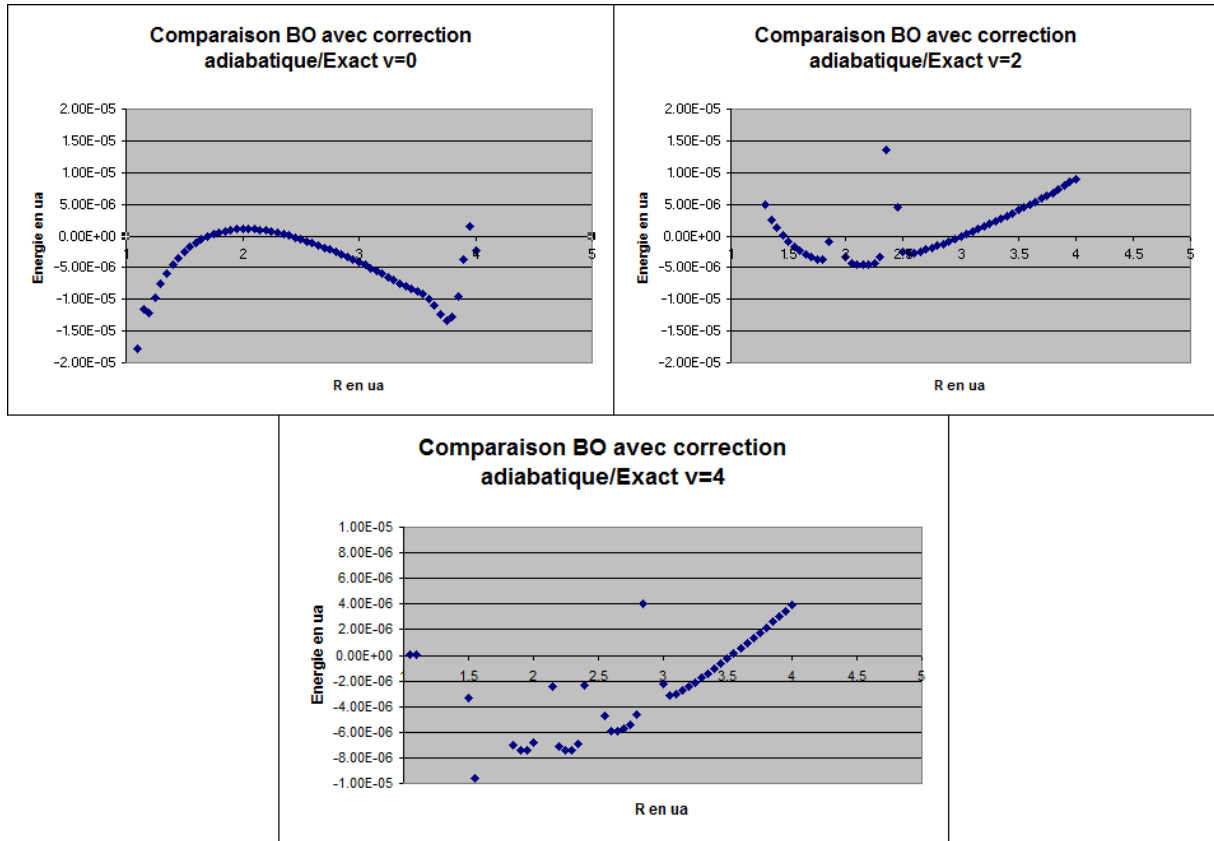


FIGURE 2.2.c: Comparaison des courbes électroniques calculées avec l'approximation de Born-Oppenheimer avec la correction adiabatique et la méthode exacte

La correction adiabatique prend en compte le fait que les noyaux ont une masse finie contrairement à la simple approximation de Born-Oppenheimer qui considère que les noyaux ont une masse infinie. En comparant cette fois-ci avec la courbe de Born-Oppenheimer ayant subi une correction adiabatique, on remarque que la différence est de l'ordre de  $10^{-6}$  u.a., on s'attendait en effet à ce que la précision augmente étant donné que l'erreur sur l'énergie devrait maintenant être du second ordre en  $m_e/m_p$ .

Ces résultats indiquent que les courbes électroniques obtenues à partir des fonctions d'onde "exactes" sont correctes. Les étapes suivantes de ce travail seraient

- combiner les courbes obtenues à partir de différents états vibrationnels, de façon à obtenir une courbe électronique valable pour une large plage de distances internucléaires, et sans discontinuité ;
- caractériser la qualité de la courbe ainsi obtenue en l'utilisant pour calculer des quantités physiques (moments de transitions, probabilité de présence de l'électron sur l'un des noyaux...) et en comparant les résultats à ceux d'un calcul réalisé dans l'approche "3 corps exacte".

# Conclusion

Au cours de ce stage j'ai pu étudier les transitions Raman et ainsi déterminer des paramètres optimaux afin d'observer des transitions entre états rotationnels de l'ion  $H_2^+$ . En utilisant des méthodes numériques et des programmes, j'ai pu comprendre et manipuler des éléments nécessaires à l'étude des transitions Raman. Dans la 2ème partie du stage, j'ai écrit un programme qui m'a permis de calculer les courbes électroniques au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer et ainsi comprendre l'effet de cette approximation sur la précision des calculs.





## Calcul de la fonction d'onde nucléaire et de sa dérivée seconde

La fonction d'onde d'un état de moment cinétique  $L=0$  peut s'écrire (1) :

$$\Psi_{LM}^{\pi}(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_1) = \sum_{l_1+l_2=L} G_{l_1 l_2}^{L\pi}(R, r_1, r_2)$$

$$G_{l_1 l_2}^{L\pi}(r_{12}, r_1, r_2) = \sum_{n=1}^{N_{l_1, l_2}} \left\{ C_n \operatorname{Re} [e^{-\alpha_n r_{12} - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2}] + D_n \operatorname{Im} [e^{-\alpha_n r_{12} - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2}] \right\}$$

Pour simplifier les expressions on va supposer :  $\Psi(r_1, r_2, R) = \sum_{n=1}^{N_{l_1, l_2}} C_n e^{-\alpha_n R - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2}$

Le résultat complet avec le développement (1) s'en déduit facilement.

On avait défini  $f(R) = \int \Psi(r_1, r_2, R) \Psi^*(r_1, r_2, R) d\tau$

On obtient alors  $f(R) = \frac{1}{2\pi} \sum_{ij} C_i^* C_j R^m e^{-\gamma R} D_{lm}(\alpha, \beta, R)$  avec  $m = 1, \alpha = \alpha_i^* + \alpha_j, \beta =$

$$\beta_i^* + \beta_j, \gamma = \gamma_i^* + \gamma_j$$

où  $D_{lm}(\alpha, \beta, R) = \int e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} r_1^{l-1} r_2^{m-1} d^3r$  avec  $d^3r = \frac{r_1 r_2}{R} dr_1 dr_2 d\phi$

Les intégrales  $D_{lm}$  peuvent être calculées par récurrence [7] :

$$D_{00}(\alpha, \beta, R) = \frac{4\pi}{\alpha + \beta} \frac{e^{-\beta R} - e^{-\alpha R}}{\alpha R - \beta R}$$

$$D_{lm}(\alpha, \beta, R) = \left( -\frac{\partial}{\partial \alpha} \right)^l \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^m D_{00}(\alpha, \beta, R)$$

$$D_{lm} = \frac{1}{\alpha + \beta} [l D_{l-1, m} + m D_{l, m-1} + A_{lm}]$$

$$\text{avec } A_{lm} = \frac{4\pi}{R} \left( -\frac{\partial}{\partial \alpha} \right)^l \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^m \frac{e^{-\beta R} - e^{-\alpha R}}{\alpha - \beta}$$

$$A_{lm} = \frac{1}{\alpha - \beta} [l A_{l-1, m} - m A_{l, m-1} + B_{lm}]$$

$$\text{avec } B_{lm} = \frac{4\pi}{R} \left( -\frac{\partial}{\partial \alpha} \right)^l \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^m (e^{-\beta R} - e^{-\alpha R})$$

Pour le calcul de  $\frac{\partial^2 \Psi_{nuc}}{\partial R^2}$ , on a besoin de  $\frac{d^2 f}{dR^2}$  et  $\frac{df}{dR}$  :

$$\frac{d^2 f}{dR^2} = \frac{1}{2\pi} \sum_{ij} C_i^* C_j e^{-\gamma R} R^m \left( D_{lm} \left[ \frac{m(m-1)}{R^2} - \frac{2m\gamma}{R} + \gamma \right] + 2 \frac{\partial D_{lm}}{\partial R} \left[ \frac{m}{R} - \gamma \right] + \frac{\partial^2 D_{lm}}{\partial R^2} \right)$$

$$\frac{df}{dR} = \frac{1}{2\pi} \sum_{ij} C_i^* C_j e^{-\gamma R} R^m \left( D_{lm} \left[ \frac{m}{R} - \gamma \right] + \frac{\partial D_{lm}}{\partial R} \right)$$

$$\text{car on a } \frac{\partial^2 \Psi_{nuc}}{\partial R^2} = \frac{2f(R)[2f'(R) + Rf''(R)] - Rf'(R)^2}{8\sqrt{\pi}f(R)^{\frac{3}{2}}}$$

Ces expressions font intervenir les dérivées par rapport à  $R$  de  $D_{lm}$  et les relations de récurrence restent valables pour les dérivées par rapport à  $R$ . En dérivant les relations de récurrence, on obtient donc  $\frac{\partial^2 \Psi_{nuc}}{\partial R^2}$ .

# Bibliographie

- [1] J.-Ph. Karr, *J. Mol. Spectrosc.* **300**, 37 (2014).
- [2] S. Kilic, *Le problème Coulombien à trois corps : Etats liés, résonances et interaction avec la lumière. Vers la spectroscopie vibrationnelle dans  $H_2^+$* , Thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6) (2005).
- [3] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*(1988).
- [4] V. I. Korobov, *Phys. Rev. A* **61**, 064503 (2000).
- [5] D. Leibfried, *New J. Phys.* **14**, 023029 (2012).
- [6] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 074105 (2013).
- [7] Ts. Tsogbayar et V.I. Korobov, *J. Chem. Phys.* **125**, 024308 (2006).