

---

# Introduction de nouveaux opérateurs rotationnels dans CONVIV

---

*Projet de fin d'année*

*Master 1*

*Ingénierie Mathématiques*

Par

*Thomas Pierrot et Laura Perrera*

*Superviseur : Patrick Cassam-Chenai*

Université Côte d'Azur

Juin 2022

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Contexte</b>	<b>2</b>
2.1	Fonction d'onde, équation de Schrödinger et espace de Hilbert . . . . .	2
2.2	Recherche d'une solution stationnaire . . . . .	3
2.3	Élimination des translations d'ensemble . . . . .	4
2.4	Passage dans un repère tournant lié à la molécule . . . . .	6
2.5	Passage des coordonnées normales cartésiennes aux coordonnées internes curvilignes . . . . .	8
2.6	Décomposition de l'hamiltonien ro-vibrationnel . . . . .	8
2.7	Contraction de fonction d'onde . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Calcul des éléments de matrice d'opérateurs rotationnels</b>	<b>11</b>
3.1	Introduction . . . . .	11
3.1.1	Opérateurs à implémenter . . . . .	11
3.1.2	Choix de la base des harmoniques sphériques . . . . .	11
3.1.3	Missions . . . . .	13
3.2	Méthode . . . . .	14
3.3	Généralisation de la méthode . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Implémentation dans CONVIV</b>	<b>24</b>
4.1	Construction du programme . . . . .	24
4.2	Stratégie d'implémentation de la double somme . . . . .	25
4.3	Vérification des résultats obtenus . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>28</b>
<b>6</b>	<b>Remerciements</b>	<b>29</b>
<b>7</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>30</b>
	<b>Références</b>	<b>30</b>

# 1 Introduction

Dans le cadre de notre première année de Master Ingénierie Mathématiques nous devons effectuer un projet de recherche sur une thématique proposée par un enseignant ou un chercheur. Ayant tous deux une appétence pour la modélisation mathématique appliquée à la physique, le sujet du chercheur Patrick CASSAM-CHENAI intitulé "Introduction de nouveaux opérateurs rotationnels dans CONVIV", nous a bien intéressé. Nous avons ainsi été intégrés à l'équipe Interfaces des Mathématiques et Systèmes Complexes et avons travaillé au Laboratoire J.A. Dieudonné.

Pour situer le contexte général dans lequel se place ce projet, il faut savoir que dans le milieu interstellaire, les astronomes et radioastronomes observent des raies du spectre électromagnétique qui caractérisent des transitions entre niveaux d'énergie d'espèces moléculaires qui y sont présentes. Certaines de ces raies, plutôt dans le domaine infra-rouge, correspondent à des mouvements de vibration des noyaux atomiques, et d'autres, dans le domaine des micro-ondes, à des mouvements de rotation moléculaires. Ces raies révèlent l'identité chimique des espèces présentes dans ces milieux et permettent de remonter à la composition globale du milieu observé.

Au laboratoire J.A. Dieudonné, une méthode a été développée et implémentée dans le code CONVIV pour approcher les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien ro-vibrationnel d'une molécule donnée. Ces solutions permettent, par la suite, de calculer ces spectres spécifiques grâce aux lois de la physique quantique que nous connaissons.

L'hamiltonien peut être décomposé à l'aide d'opérateur rotationnels élémentaires et le but de notre projet sera justement de calculer les éléments composant la matrice de ces opérateurs, grâce à Mathematica, et de les introduire par la suite dans le code CONVIV en Fortran90.

## 2 Contexte

### 2.1 Fonction d'onde, équation de Schrödinger et espace de Hilbert

Notre point de départ pour comprendre le contexte dans lequel s'ancre notre projet concerne la fonction d'onde  $\Psi$  [1]. Elle correspond à la représentation de l'état quantique d'un système dans une base de dimension infinie ( $\mathbb{L}^2$  par exemple). Elle est fonction d'un vecteur position  $\vec{x}$  et du temps  $t$ . Le carré de son module  $|\Psi(\vec{x}, t)|^2$  correspond à la probabilité de trouver une particule vers les coordonnées  $\vec{x}$  au moment  $t$ . La fonction d'onde peut également avoir des variables de spin  $\sigma$ , prenant des valeurs discrètes, mais nous ne les utiliserons pas ici car elles ne sont pas utiles pour le projet.

On munit alors l'espace  $\mathbb{L}^2$  dans lequel vit la fonction d'onde d'un produit hermitien  $\langle \cdot | \cdot \rangle$  de telle sorte que  $\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi(\vec{x}, t) \Psi^*(\vec{x}, t) dx$  soit égal à 1. L'ensemble de ces fonctions constitue alors un espace de Hilbert  $\mathbb{H}$  de dimension infinie. Dans la pratique, et dans la suite de notre projet, pour effectuer des calculs, nous devrons cependant nous ramener à un espace de Hilbert de dimension finie  $N$  qui sera donc une approximation du résultat physique réel.

La fonction d'onde décrivant l'état quantique du système de manière statistique, il est possible d'obtenir la valeur moyenne d'une grandeur physique dans l'état  $\Psi$  associée à ce système par l'intermédiaire d'un opérateur hermitien  $\hat{O}$  donné [2]. Ce dernier est appelé "observable" dans le domaine de la physique quantique et agit sur les fonctions appartenant à  $\mathbb{H}$ . On peut alors relier la mesure statistique moyenne d'une grandeur du système à l'opérateur par :  $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\vec{x}, t) \hat{O} \Psi(\vec{x}, t) dx$

Toute fonction d'onde de ce domaine est également solution de l'équation de Schrödinger [3], sur laquelle nous allons nous pencher lors de la suite du projet :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = - \sum_{i=0}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \Psi(\vec{x}, t) + V(\vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t) \quad (1)$$

Où :

- $\Psi : \mathbb{L}^2(\Omega) \rightarrow \mathbb{C}$  est la fonction d'onde correspondant à la représentation de l'état quantique du système dont les degrés de liberté vivent dans  $\Omega$  en fonction des positions  $\vec{x}$  et du temps  $t$ ;
- $\hbar$  est la constante de Planck réduite définie telle que  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  où  $h$  est la constante de Planck;
- $m_i$  est la masse de la particule  $i$ ;
- $V(\vec{x}, t)$  est l'énergie potentielle du système;
- $N$  est le nombre de particules du système.

Cette équation peut être réécrite en faisant apparaître l'opérateur Hamiltonien ro-vibrationnel associé à la fonction d'onde.

On pose  $\hat{\mathbf{H}} = \mathcal{T} + \mathcal{V}$  avec :

$$— \quad \mathcal{T} = - \sum_{i=0}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i ;$$

—  $\mathcal{V} = V(\vec{x})$ , le potentiel du système précédemment cité.

On peut donc réécrire eq.(1) sous la forme suivante :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = \hat{\mathbf{H}} \Psi(\vec{x}, t)$$

Et en reprenant les éléments et les notations introduits précédemment, nous pouvons également la réécrire comme ce qui suit :

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(\vec{x}, t)\rangle}{\partial t} = \hat{\mathbf{H}} |\Psi(\vec{x}, t)\rangle$$

où l'on utilise la notation de Dirac [4] avec un "ket"  $|\Psi\rangle$  pour noter l'élément de droite du produit hermitien.

## 2.2 Recherche d'une solution stationnaire

En spectroscopie moléculaire, on considère en général des hamiltoniens indépendants du temps. On s'intéresse aux énergies de transition correspondant aux états quantiques stationnaires du système considéré. On exprime la fonction d'onde comme produit de deux fonctions, une ne dépendant que du temps, et l'autre dépendant des variables de position :  $\Psi(\vec{x}, t) = \Phi(\vec{x})\chi(t)$ .

En injectant cette expression dans l'équation de Schrödinger(1) on obtient :  $i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{x})\chi(t)}{\partial t} = \chi(t)\hat{\mathbf{H}}\Phi(\vec{x})$ .

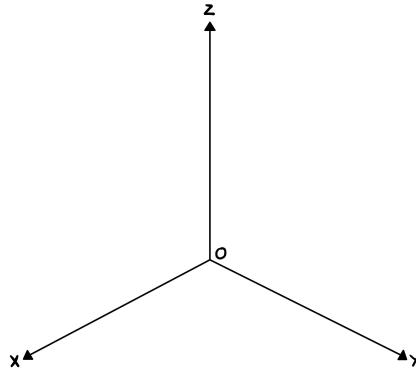
Et finalement, en posant  $\chi(t) = \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$  avec E une constante à déterminer on obtient :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{x})\chi(t)}{\partial t} &= \chi(t)\hat{\mathbf{H}}\Phi(\vec{x}) \Leftrightarrow i\hbar \frac{-iE}{\hbar} \Phi(\vec{x})\chi(t) &= \chi(t)\hat{\mathbf{H}}\Phi(\vec{x}) \\ &\Leftrightarrow E\Phi(\vec{x})\chi(t) &= \chi(t)\hat{\mathbf{H}}\Phi(\vec{x}) \\ &\Leftrightarrow 0 &= \chi(t)(\hat{\mathbf{H}} - E)\Phi(\vec{x}) \end{aligned}$$

La fonction  $\chi(t)$  étant de module 1 pour tout  $t$ , on peut simplifier l'équation pour en déduire que la fonction  $\Phi(\vec{x})$  est solution propre de l'équation aux valeurs propres  $(\hat{\mathbf{H}} - E)\Phi(\vec{x}) = 0$ .

### 2.3 Élimination des translations d'ensemble

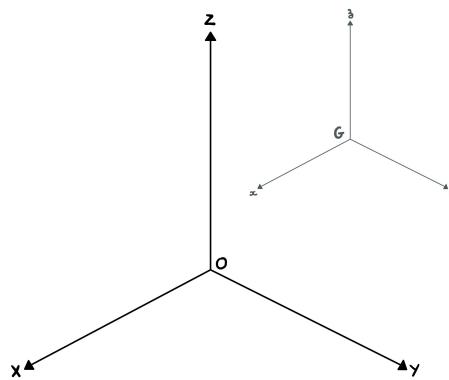
On se place dans le repère  $(O, \vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$  :



Soit  $N$  le nombre de noyaux dans un système moléculaire. On a alors :  $\vec{x} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$  où  $\vec{R}_i = (R_{iX}, R_{iY}, R_{iZ})$  est le vecteur des coordonnées du  $i^{ime}$  noyau du système.

Par commodité on choisit de prendre :  $\vec{x}_1 = (\vec{R}'_1, \vec{R}'_2, \dots, \vec{R}'_N)$  où  $\vec{R}'_i = \sqrt{m_i} \vec{R}_i$ , avec  $m_i$  la masse du noyau  $i$ .

On introduit maintenant le repère  $(G, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  où  $G$  est le centre de masse de la molécule et  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$  sont respectivement colinéaires à  $\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}$  :



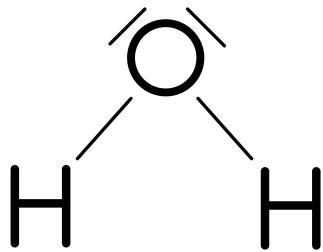
Par une application linéaire de  $\mathbb{R}^{3N}$  dans  $\mathbb{R}^{3N}$  que l'on ne précisera pas ici, on transforme le  $\vec{x}_1$  en  $\vec{x}_2$  :

$$\vec{x}_2 = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, \mathcal{R}_x, \mathcal{R}_y, \mathcal{R}_z, \mathcal{T}_x, \mathcal{T}_y, \mathcal{T}_z)$$

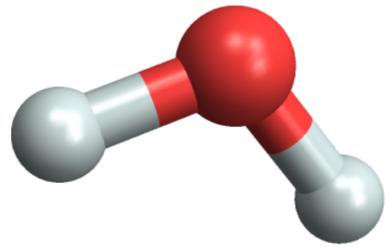
où :

- $\mathcal{T}_x, \mathcal{T}_y$  et  $\mathcal{T}_z$  sont les translations d'ensemble ;
- $\mathcal{R}_x, \mathcal{R}_y$  et  $\mathcal{R}_z$  sont les rotations d'ensemble ;
- $Q_i$  avec  $i \in [1, \dots, 3N - 6]$  sont les déformations internes cartésiennes.

Prenons pour exemple la molécule d'eau :



Représentation de Lewis

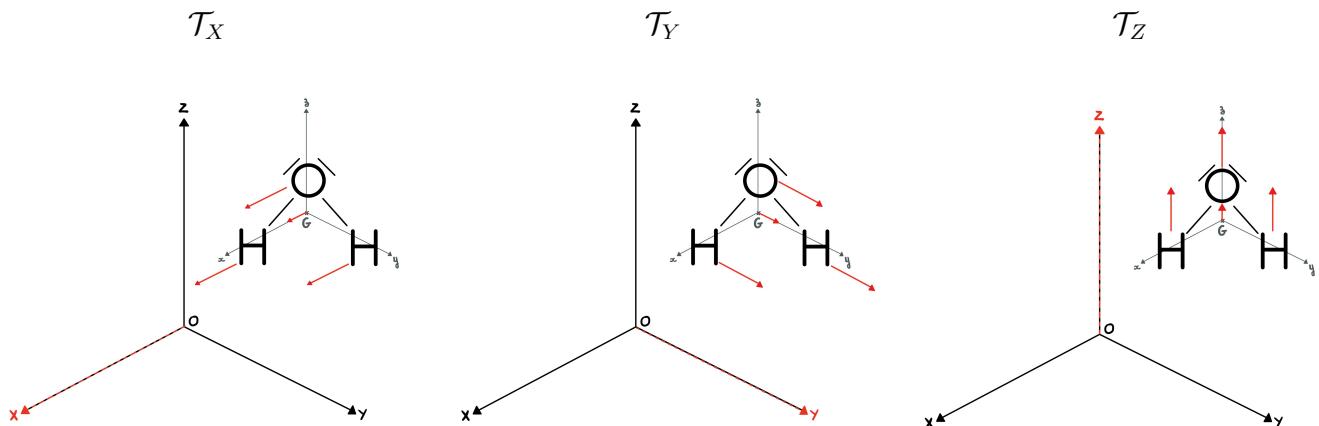


Représentation 3D

Dans ce cas particulier il y a trois noyaux, ainsi  $N = 3$ , et  $\vec{x}_2$  dépend de  $3N = 3 \times 3 = 9$  composantes tel que :  $\vec{x}_2 = (Q_1, Q_2, Q_3, \mathcal{R}_x, \mathcal{R}_y, \mathcal{R}_z, \mathcal{T}_x, \mathcal{T}_y, \mathcal{T}_z)$ .

Cependant la fonction d'onde d'un tel système n'appartient pas à l'espace  $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$  car les mouvements de translation d'ensemble de la molécule isolée ne sont pas quantifiés et sont représentés par une fonction qui n'est pas de carré sommable.

Les degrés de liberté translationnels de la molécule d'eau, par exemple, peuvent être représentés comme suit :



Pour une molécule quelconque les translations d'ensemble sont définies ainsi :

$$\vec{\mathcal{T}} = \sqrt{m} \vec{R}_G$$

où :

- $\vec{R}_G = (R_{GX}, R_{GY}, R_{GZ})$  le vecteur des coordonnées du centre de masse dans  $(O, \vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ ;
- $m$  la masse totale de la molécule.

Cependant on peut factoriser la partie translationnelle comme suit :

$$\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, \mathcal{R}_x, \mathcal{R}_y, \mathcal{R}_z, \mathcal{T}_x, \mathcal{T}_y, \mathcal{T}_z) = \Psi'(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, \mathcal{R}_x, \mathcal{R}_y, \mathcal{R}_z) \times e^{\frac{i}{\sqrt{m}}(\vec{k} \cdot \vec{R}_G)}$$

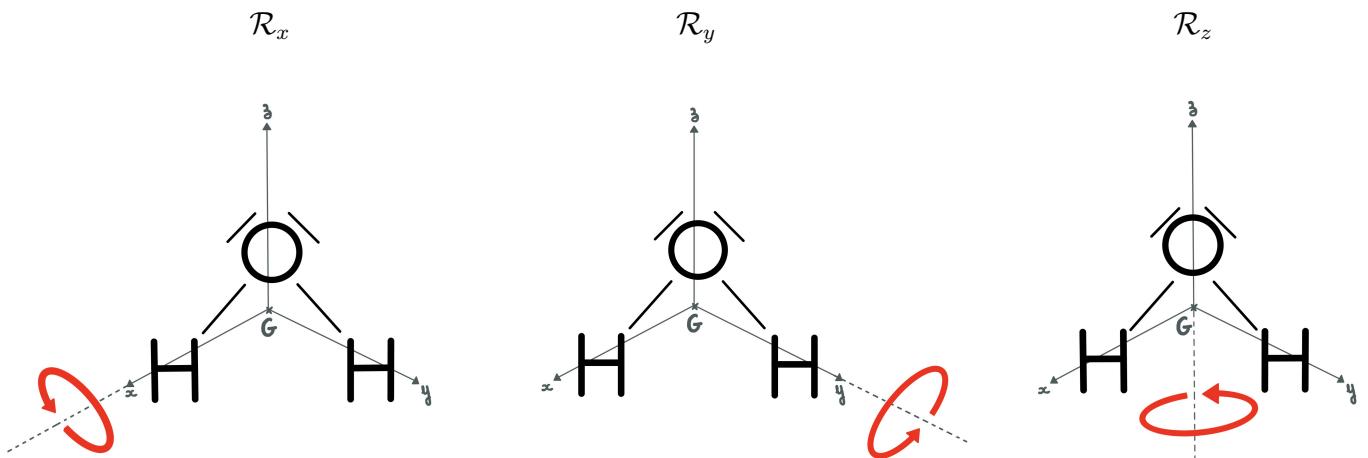
Le terme de droite dans l'exponentielle, lié au centre de masse, est une fonction d'onde plane. On peut alors se concentrer sur l'autre partie qui concerne la fonction d'onde décrivant l'état quantique des rotations et déformations internes. Chaque noyau ayant trois coordonnées  $(x, y, z)$  dans un repère cartésien, on se retrouve alors avec une fonction  $\Psi'$  qui est de carré sommable et vivant dans l'espace  $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3N-3})$ .

On note alors :

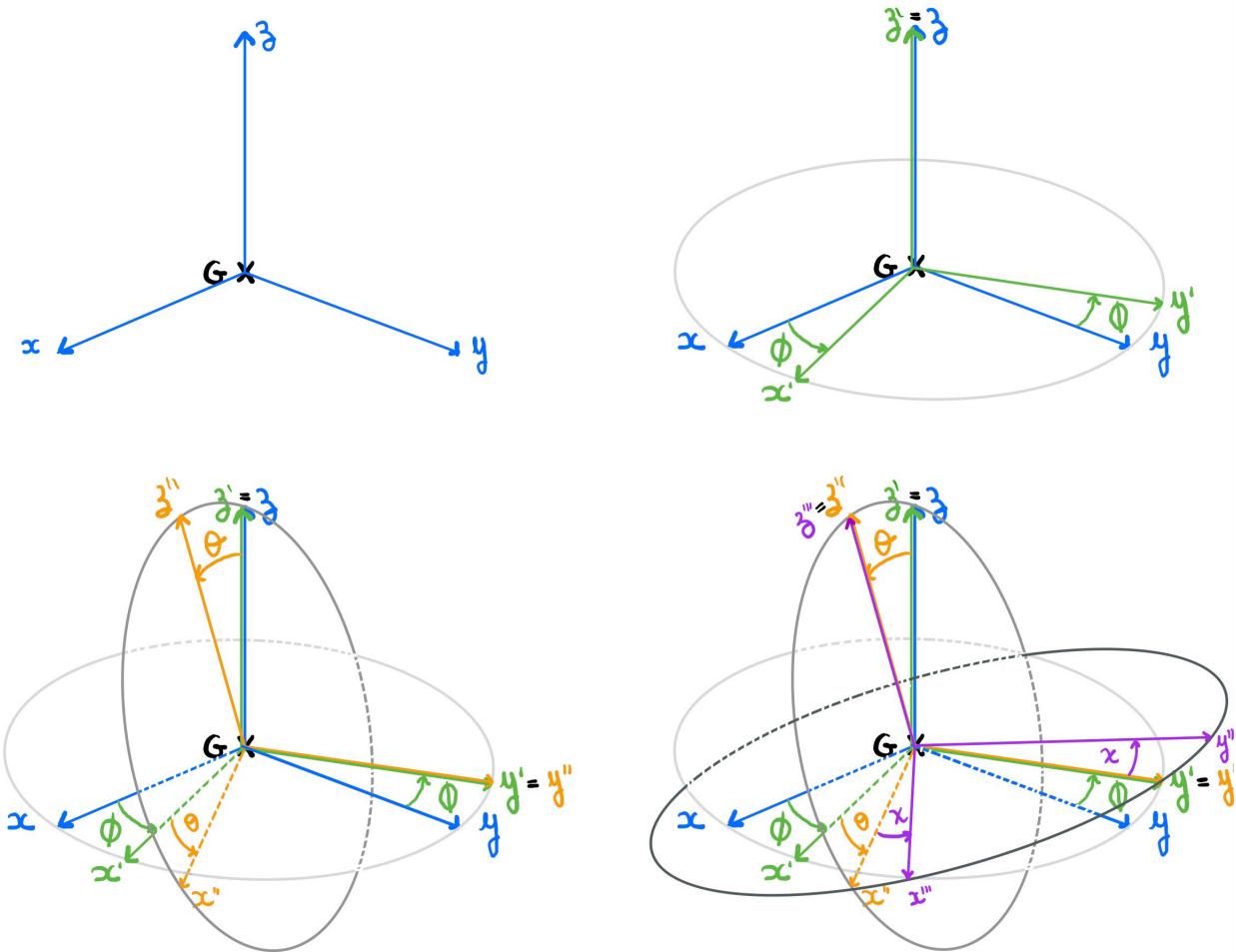
$$\vec{x}'_2 = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, \mathcal{R}_x, \mathcal{R}_y, \mathcal{R}_z)$$

## 2.4 Passage dans un repère tournant lié à la molécule

Pour la suite, il est plus commode de passer à un repère tournant lié à la molécule défini par les angles d'Euler. Par exemple pour notre molécule d'eau les rotations d'ensemble cartésiennes sont les suivantes :



On introduit alors les angles d'Euler définis comme suit [5] :



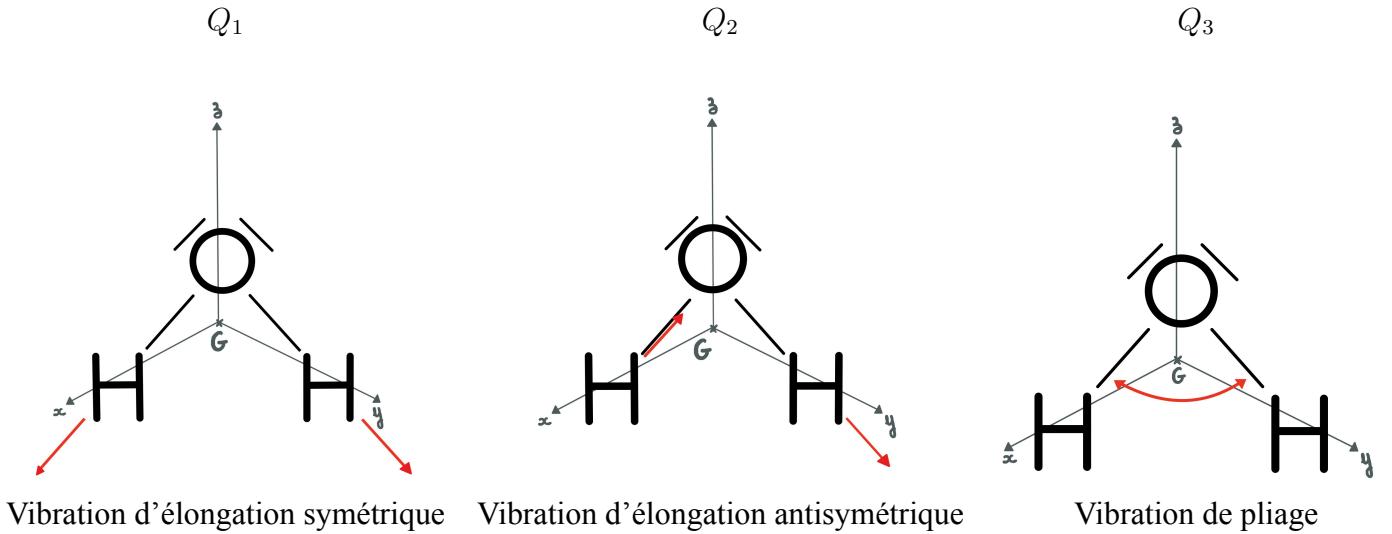
On passe ainsi d'un jeu de coordonnées de rotation cartésiennes  $\vec{x}'_2$  à un jeu de coordonnées comprenant les trois angles d'Euler  $\vec{x}'_3$  :

$$\vec{x}'_3 = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, \theta, \phi, \chi)$$

## 2.5 Passage des coordonnées normales cartésiennes aux coordonnées internes curvilignes

Les coordonnées normales  $Q_i$  ne sont pas optimales pour décrire les mouvements internes et on leur préfère souvent les coordonnées curvilignes appelées coordonnées internes.

Dans le cas de notre molécule d'eau les déformations internes sont au nombre de trois :



Si on s'intéresse à la vibration de pliage pour cet exemple, on se rend bien compte qu'il est plus réaliste de décrire le mouvement par des angles plutôt que par des droites :

Soit  $(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \dots, \mathcal{Q}_{3N-6})$  ces nouvelles coordonnées internes curvilignes composantes de vibrations curvilignes, on obtient :

$$\vec{x}'_4 = (\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \dots, \mathcal{Q}_{3N-6}, \theta, \phi, \chi)$$

C'est parce que l'on introduit ces coordonnées internes curvilignes que de nouveaux opérateurs rotationnels apparaissent dans la décomposition de l'hamiltonien (cf infra). Notre projet va justement consister à calculer les éléments de matrice de ces nouveaux opérateurs dans une base de fonctions propres de l'hamiltonien du rotateur rigide pour une toupie symétrique.

## 2.6 Décomposition de l'hamiltonien ro-vibrationnel

On peut décomposer l'hamiltonien décrivant les mouvements ro-vibrationnels des noyaux en une partie fonction des vibrations (les degrés de liberté internes)  $\mathbf{H}^V$  et une partie fonction des rotations couplées aux vibrations  $\mathbf{H}^{RC}$  (où C correspond au couplage de Coriolis, nom donné au couplage précédemment cité). On a ainsi :

$$\mathbf{H}^{RV}(\vec{x}'_4) = \mathbf{H}^V(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \dots, \mathcal{Q}_{3N-6}) + \mathbf{H}^{RC}(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \dots, \mathcal{Q}_{3N-6}, \theta, \phi, \chi)$$

En utilisant par la suite l'approximation du rotateur rigide qui consiste à "geler" les degrés de liberté internes dans  $\mathbf{H}^{RC}(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \dots, \mathcal{Q}_{3N-6}, \theta, \phi, \chi)$  (ils sont donc considérés comme constants), on en arrive à une expression de la fonction d'onde sous forme de produit :

$$\Phi^{RV}(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \dots, \mathcal{Q}_{3N-6}, \theta, \phi, \chi) = \Phi^V(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \dots, \mathcal{Q}_{3N-6}) \times \Phi^R(\theta, \phi, \chi)$$

## 2.7 Contraction de fonction d'onde

On décide de partitionner l'ensemble des degrés de liberté  $(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \dots, \mathcal{Q}_{3N-6}, \theta, \phi, \chi)$  de la façon suivante :

$$\begin{aligned} P &= (I_1, I_2, \dots, I_{3N-5}) \\ &= (\{\mathcal{Q}_1\}, \{\mathcal{Q}_2\}, \dots, \{\mathcal{Q}_{3N-6}\}, \{\theta, \phi, \chi\}) \end{aligned}$$

Soit  $\hat{h}$  un terme de l'hamiltonien n'agissant que sur les degrés de liberté mis en indice, on suppose que l'hamiltonien peut être mis sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}^{RV} &= \hat{h}_0 + \sum_{i=1}^{3N-5} \hat{h}_i(I_i) + \sum_{1 \leq i \leq j \leq 3N-5} \hat{h}_{i,j}(I_i)\hat{h}_{i,j}(I_j) + \dots + \hat{h}_{1,2,\dots,3N-5}(I_1)\hat{h}_{1,2,\dots,3N-5}(I_2)\dots\hat{h}_{1,2,\dots,3N-5}(I_{3N-5}) \\ &= \hat{h}_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{h}_i(\mathcal{Q}_i) + \hat{h}_{3N-5}(R) + \sum_{1 \leq i \leq j \leq 3N-6} \hat{h}_{i,j}(\mathcal{Q}_i)\hat{h}_{i,j}(\mathcal{Q}_j) + \sum_{i=1}^{3N-5} \hat{h}_{i,3N-5}(\mathcal{Q}_i)\hat{h}_{i,3N-5}(R) \\ &\quad + \dots + \hat{h}_{1,2,\dots,3N-5}(\mathcal{Q}_1)\hat{h}_{1,2,\dots,3N-5}(\mathcal{Q}_2)\dots\hat{h}_{1,2,\dots,3N-5}(R) \end{aligned}$$

où :

- $\hat{h}_0 = h_0 \times I_d$ , avec  $h_0 \in \mathbb{R}$  et  $\hat{Id} = \hat{Id}_1 \otimes \hat{Id}_2 \otimes \dots \otimes \hat{Id}_{3N-5}$  sur  $\mathbb{H}$ ;
- $\hat{h}_{i_1, i_2, \dots}(I_k)$  un opérateur n'agissant que sur les degrés de liberté de  $I_k$ .

On rappelle que l'hamiltonien vit dans un espace de Hilbert de dimension finie tel que définit précédemment. Cet espace peut se décomposer comme un produit tensoriel de sous-espaces de Hilbert pour chacun des degrés de liberté :  $\mathbb{H} = \mathbb{H}_1 \otimes \mathbb{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathbb{H}_{3N-5}$ , chaque  $\mathbb{H}_i$  ayant une dimension  $n_i$ . Pour chaque  $\mathbb{H}_i$  on choisit une base de fonction  $(\phi_j^{(i)})_{j=1,\dots,n_i} = (\phi_1^{(i)}, \phi_2^{(i)}, \dots, \phi_{n_i}^{(i)})$ . Chaque fonction  $\phi_j^{(i)}$  n'est fonction que des coordonnées correspondant aux degrés de libertés dans  $I_i$ . Ces bases de  $\mathbb{H}_i$  induisent une base pour l'espace total  $\mathbb{H}$  :  $(\Phi_{\vec{e}=(e_1, e_2, \dots, e_{3N-5})} := \phi_{e_1}^{(1)} \times \phi_{e_2}^{(2)} \times \dots \times \phi_{e_{3N-5}}^{(3N-5)})_{\vec{e}}$ , appelée base produit de dimension  $3N-5$ . Nous allons calculer les éléments de matrice de l'hamiltonien Ro-vibrationnel dans cette base produit :

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{H}}_{\vec{e}\vec{e}'}^{RV} &= \langle \Phi_{\vec{e}} | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_{\vec{e}'} \rangle \\
&= \left\langle \prod_{k=1}^{3N-5} \phi_{e_k}^{(k)} | \hat{h}_0 | \prod_{k'=1}^{3N-5} \phi_{e'_{k'}}^{(k')} \right\rangle + \sum_{i=1}^{3N-6} \left\langle \prod_{k=1}^{3N-5} \phi_{e_k}^{(k)} | \hat{h}_i(\mathcal{Q}_i) | \prod_{k'=1}^{3N-5} \phi_{e'_{k'}}^{(k')} \right\rangle \\
&\quad + \left\langle \prod_{k=1}^{3N-5} \phi_{e_k}^{(k)} | \hat{h}_{3N-5}(R) | \prod_{k'=1}^{3N-5} \phi_{e'_{k'}}^{(k')} \right\rangle + \sum_{1 \leq i \leq j \leq 3N-6} \left\langle \prod_{k=1}^{3N-5} \phi_{e_k}^{(k)} | \hat{h}_{i,j}(\mathcal{Q}_i) \hat{h}_{i,j}(\mathcal{Q}_j) | \prod_{k'=1}^{3N-5} \phi_{e'_{k'}}^{(k')} \right\rangle \\
&\quad + \sum_{i=1}^{3N-5} \left\langle \prod_{k=1}^{3N-5} \phi_{e_k}^{(k)} | \hat{h}_{i,3N-5}(\mathcal{Q}_i) \hat{h}_{i,3N-5}(R) | \prod_{k'=1}^{3N-5} \phi_{e'_{k'}}^{(k')} \right\rangle \\
&\quad + \dots + \left\langle \prod_{k=1}^{3N-5} \phi_{e_k}^{(k)} | \hat{h}_{1,2,\dots,3N-5}(\mathcal{Q}_1) \hat{h}_{1,2,\dots,3N-5}(\mathcal{Q}_2) \dots \hat{h}_{1,2,\dots,3N-5}(R) | \prod_{k'=1}^{3N-5} \phi_{e'_{k'}}^{(k')} \right\rangle \\
&= h_0 \times \prod_{k=1}^{3N-5} \delta_{e_k e'_k} + \sum_{i=1}^{3N-6} \times \prod_{k=1}^{3N-5} \left\langle \phi_{e_i}^{(i)} | \hat{f}_i | \phi_{e'_i}^{(i)} \right\rangle + \left\langle \phi_{e_{3N-5}}^{(3N-5)} | \hat{h}_{3N-5}(R) | \phi_{e'_{3N-5}}^{(3N-5)} \right\rangle \\
&\quad \times \prod_{k=1}^{3N-6} \delta_{e_k e'_{k'}} + \sum_{1 \leq i \leq j \leq 3N-6} \prod_{k=1}^{3N-5} \left\langle \phi_{e_k}^{(k)} | \hat{f}_{i,j}^{(k)} | \phi_{e'_{k'}}^{(k)} \right\rangle + \sum_{i=1}^{3N-5} \prod_{k=1}^{3N-5} \left\langle \phi_{e_k}^{(k)} | \hat{f}_{i,3N-5}^{(k)} | \phi_{e'_{k'}}^{(k)} \right\rangle \\
&\quad + \dots + \prod_{k=1}^{3N-5} \left\langle \phi_{e_k}^{(k)} | \hat{f}_{1,2,\dots,3N-5}^{(k)} | \phi_{e'_{k'}}^{(k)} \right\rangle \\
\text{où } \hat{f}_{i_1, i_2, \dots}^{(k)} &= \begin{cases} \delta_{e_k e'_{k'}} \text{ si } k \notin \{i_1, i_2, \dots\} \\ \hat{h}_{i_1, i_2, \dots}(\mathcal{I}_k) \text{ si } k \in \{i_1, i_2, \dots\} \end{cases}
\end{aligned}$$

Pour notre projet nous allons nous intéresser plus spécifiquement aux éléments de matrice pour  $k = 3N - 5$ , c'est à dire les  $\hat{h}_{i_1, i_2, \dots}(I_{3N-5})$  tels que  $3N - 5 \in i_1, i_2, \dots$  où  $I_{3N-5} = \{\theta, \phi, \chi\}$ .

### 3 Calcul des éléments de matrice d'opérateurs rotationnels

#### 3.1 Introduction

##### 3.1.1 Opérateurs à implémenter

Plus précisément les  $\hat{h}_{i_1, i_2, \dots}(I_{3N-5})$  sont de la forme :

$$g_i(\theta, \phi, \chi) \times \begin{cases} \hat{J}_\alpha \\ \frac{\hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta + \hat{J}_\beta \hat{J}_\alpha}{2} \end{cases}$$

où :

- les  $g_i$  sont les opérateurs dont on va calculer les éléments de matrice ;
- les  $\hat{J}_\alpha$  avec  $\alpha \in \{x, y, z\}$  sont les composantes des opérateurs du moment angulaire.

Les formules des éléments de matrice pour les composantes des opérateurs du moment angulaire ont déjà été trouvées et implémentées dans le code CONVIV. Notre mission est de trouver les formules des éléments de matrice de 16 opérateurs  $g_i$  qui sont :

$$\begin{array}{cccc} \cos(\chi), & \sin(\chi), & \cos(2\chi), & \sin(2\chi), \\ \frac{\cos(\chi)}{\sin(\theta)}, & \frac{\sin(\chi)}{\sin(\theta)}, & \frac{\cos(2\chi)}{\sin(\theta)}, & \frac{\sin(2\chi)}{\sin(\theta)}, \\ \cos(\chi) \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)}, & \sin(\chi) \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)}, & \cos(2\chi) \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)}, & \sin(2\chi) \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)}, \\ \frac{\cos(2\chi)}{\sin^2(\theta)}, & \frac{\sin(2\chi)}{\sin^2(\theta)}, & \frac{\cos(2\chi) \cos(\theta)}{\sin^2(\theta)}, & \frac{\sin(2\chi) \cos(\theta)}{\sin^2(\theta)} \end{array}$$

On remarque que tout ces opérateurs sont hermitiens, ainsi on pourra limiter nos calculs à la partie triangulaire supérieure de leur matrice.

##### 3.1.2 Choix de la base des harmoniques sphériques

Comme expliqué précédemment nos opérateurs vivent dans des espaces de Hilbert de dimension finie engendrés par des bases  $\phi^{(i)}$  où le  $i$  dépend du ou des degrés de liberté considérés. Ici nous allons choisir pour la base  $\phi^{(3N-5)}$  la base des fonctions propres de l'hamiltonien du rotateur rigide d'une toupie symétrique.

Cet hamiltonien correspond à un modèle mécanique décrivant les mouvements d'une toupie rigide. Dans le cas d'une molécule, il s'agit d'une approximation consistant à négliger les mouvements de vibrations moléculaires. Comme ces mouvements sont à priori de faibles amplitudes pour les molécules usuelles, il est judicieux de prendre pour fonction de base des degrés de liberté de rotations moléculaires les fonctions

propres d'un tel hamiltonien.

Cependant, on ne connaît d'expression analytique des fonctions de base que dans le cas d'une toupie symétrique, c'est à dire d'un système dont deux des trois moments d'inertie sont égaux. Dans ce cas, l'hamiltonien du rotateur rigide, qui correspond à l'énergie cinétique de rotation de la molécule, prend la forme :

$$H_{rigide-sym} = A(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2) + B\hat{J}_z^2$$

où les  $\hat{J}_\alpha$  sont les composantes de l'opérateur moment cinétique. Les fonctions propres de cet hamiltonien sont notées  $\Omega_{j,k,m}(\theta, \chi, \psi)$  et valent :  $\Omega_{j,k,m}(\theta, \chi, \psi) = Y_{j,m}(\theta, \chi) \times e^{ik\psi}$ , avec  $Y_{j,m}(\theta, \chi)$  dénotant les harmoniques sphériques.

L'énergie de rotation dans le repère lié à la molécule reste invariante quelque soit l'angle d'Euler  $\psi$ , les valeurs propres de l'hamiltonien moléculaire seront indépendantes de  $k$ , et ses éléments de matrice ne dépendront que des harmoniques sphériques :  $Y_{j,m}(\theta, \chi) = \Omega_{j,0,m}(\theta, \chi, 0)$ . En effet :

$$\begin{aligned} <\Omega_{j,m,k}(\theta, \chi, \phi)|g_i(\theta, \chi)|\Omega_{j',m',k'}(\theta, \chi, \phi)> &= \int \int \int \Omega_{j,m,k}^*(\theta, \chi, \phi) \times g_i(\theta, \chi) \times \Omega_{j',m',k'}(\theta, \chi, \phi) d\theta d\chi d\phi \\ &= \int \int \int Y_{j,m}^*(\theta, \chi) \times e^{-ik\phi} \times g_i(\theta, \chi) \times Y_{j',m'}(\theta, \chi) \times \\ &\quad e^{ik'\phi} d\theta d\chi d\phi \\ &= \int \int Y_{j,m}^*(\theta, \chi) \times g_i(\theta, \chi) \times Y_{j',m'}(\theta, \chi) d\theta d\chi \times \int e^{i(k'-k)\phi} d\phi \\ &= <Y_{j,m}(\theta, \chi)|g_i(\theta, \chi)|Y_{j',m'}(\theta, \chi)> \times \delta_{kk'} \end{aligned}$$

Cela revient donc à s'intéresser uniquement aux harmoniques sphériques qui sont de la forme suivante :

$$Y_{j,m}(\theta, \chi) = N_{j,m} \times P_{j,m}(\cos(\theta)) \times e^{im\chi} \quad (2)$$

où :

- $N_{j,m}$  est le coefficient de normalisation, tel que dans Mathematica :  $N_{j,m} = \sqrt{\frac{(2j+1)}{4\pi} \times \frac{(j-m)!}{(j+m)!}}$
- $P_{j,m}(\cos(\theta))$  est un polynôme associé de Legendre [6] défini sur l'intervalle  $[-1, 1]$  avec  $j > 0$ ,  $-j \leq m \leq j$  et  $j, m$  des entiers, tel que :

$$P_{j,m}(\cos(\theta)) = \frac{(-1)^m}{2^j \times j!} \times (1 - \cos^2(\theta))^{\frac{m}{2}} \times \frac{\partial^{j+m}(\cos^2(\theta) - 1)^j}{\partial(\cos(\theta))^{j+m}} \quad (3)$$

ou encore :

$$P_{j,m}(\cos(\theta)) = (-1)^m \times 2^j \times \sin^m(\theta) \times \sum_{k=m}^j \frac{k!}{(k-m)!} \times \cos^{k-m} \theta \times \binom{j}{k} \times \binom{\frac{j+k-1}{2}}{j} \quad (4)$$

Remarque : l'harmonique sphérique  $Y_{j,m}$  est fonction propre de l'opérateur  $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$  avec comme valeur propre  $j \times (j + 1)$  et de l'opérateur  $\hat{J}_z^2$  avec comme valeur propre  $m$ . On en déduit aisément que quelque soient A et B elle est aussi fonction propre de l'hamiltonien  $\hat{H}_{rigide-sym}$ , en effet :

$$\begin{aligned}\hat{H}Y_{j,m} &= A(\hat{J}^2 Y_{j,m} - \hat{J}_z^2 Y_{j,m}) + B\hat{J}_z^2 Y_{j,m} \\ &= (A(j(j+1) - m^2) + Bm) Y_{j,m}\end{aligned}$$

### 3.1.3 Missions

Nos éléments de matrices sont donc de la forme :

$$\langle Y_{j,m}(\theta, \chi) | g_i(\theta, \chi) | Y_{j',m'}(\theta, \chi) \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{j,m}^*(\theta, \chi) \times g_i(\theta, \chi) \times Y_{j',m'}(\theta, \chi) d\theta d\chi \quad (5)$$

Mathematica est un outil de calcul symbolique, qui entre autres peut calculer des intégrales et contient les harmoniques sphériques. Ainsi il peut calculer l'élément de matrice de nos opérateurs  $g_i$  en fonction de  $j, m, j'$  et  $m'$  donnés, par exemple pour l'opérateur  $\cos(\chi)$  et pour  $j = 1, m = -1, j' = 2$  et  $m' = 0$  on obtient :

```
In[1]:= Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[1, -1, θ, x]] * SphericalHarmonicY[2, 0, θ, x] * Cos[x] * Sin[θ], {θ, 0, Pi}, {x, 0, 2 * Pi}]
```

$$\text{Out}[1]= -\frac{1}{64} \sqrt{\frac{15}{2}} \pi$$

Cependant pour des  $j, m, j'$  et  $m'$  quelconques, il ne sait pas calculer l'intégrale et nous donner une formule générale en fonction des  $j, m, j'$  et  $m'$ . Par exemple pour l'opérateur  $\cos(\chi)$  on obtient :

```
In[2]:= Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[j, m, θ, x]] * SphericalHarmonicY[j', m', θ, x] * Cos[x] * Sin[θ], {θ, 0, Pi}, {x, 0, 2 * Pi}]
```

$$\text{Out}[2]= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \text{Conjugate}[\text{SphericalHarmonicY}[j, m, \theta, \chi]] \text{Cos}[\chi] \text{Sin}[\theta] \text{SphericalHarmonicY}[j', m', \theta, \chi] d\chi d\theta$$

Implémenter cette formule telle qu'elle dans le code CONVIV en utilisant une méthode d'intégration approchée serait sous-optimal et même très maladroit. Nous avons donc eu pour tâche de trouver une formule analytique, de la tester et de la valider à l'aide de Mathematica et finalement de l'implémenter en Fortran90 pour CONVIV.

## 3.2 Méthode

Nos recherches commencent donc par les éléments de matrice de l'opérateur  $\cos(\chi)$ . Mathematica nous permet de visualiser les premiers éléments de matrice pour des  $j, m, j'$  et  $m'$  arbitraires. Nous avons ainsi pu générer une matrice  $16 \times 16$  constituée de ces premiers éléments dont vous trouverez le code en (ANNEXE 1). Comme nous l'avons vu précédemment les polynômes associés de Legendre  $P_{j,m}$  qui définissent nos harmoniques sphériques  $Y_{j,m}$  sont définis pour  $j \geq 0, -j \leq m \leq j$  et  $j$  et  $m$  entiers. Soit  $j_{max}$  la valeur maximale de  $j$  pour laquelle on calcule nos éléments de matrice. Si on prend  $j_{max} = 3$  on a alors  $j = 0$  avec  $m = 0$ ,  $j = 1$  avec  $m \in \{-1, 0, -1\}$ ,  $j = 2$  avec  $m \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$  et  $j = 3$  avec  $m \in \{-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3\}$ . On a alors 16 couples  $(j, m)$  et 16 couples  $(j', m')$  possibles . Ce qui donne la matrice carrée de dimension  $16 \times 16$  ci-dessous indicée dans l'ordre croissant des  $j$  puis des  $m$  comme ceci :

$j, m$	0,0	1,-1	1,0	1,1	2,-2	2,-1	2,0	2,1	2,2	3,-3	3,-2	3,-1	3,0	3,1	3,2	3,3
0,0	0	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	$-\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	$-\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	0
1,-1	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	0	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128}\pi$	0	$-\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,0	0	0	0	0	0	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	$-\frac{3}{128}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	$-\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	$-\frac{9}{128}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0
2,-2	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	$-\frac{3}{512}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	0	0	0
2,-1	0	0	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	$-\frac{1}{128}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	0	0	0
2,0	0	$-\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	$\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	$-\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	0	0	0
2,1	0	0	$-\frac{3}{32}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{128}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	$-\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	0	0
2,2	0	0	0	$-\frac{9\sqrt{5}}{128}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{3}{512}\sqrt{\frac{35}{2}}\pi$	0	$-\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	0
3,-3	0	0	0	0	$\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,-2	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,-1	$-\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	0	0	$-\frac{3}{512}\sqrt{\frac{35}{2}}\pi$	0	$\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{128}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	$\frac{1}{512}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0
3,1	$-\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	0	0	0	0	$-\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	$\frac{3}{512}\sqrt{\frac{35}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0
3,2	0	0	0	0	0	0	$-\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,3	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0

Grâce à la visualisation de cette matrice nous pouvons déjà faire certaines hypothèses sur la formule générale recherchée. En effet, on remarque que les éléments non nuls ont des indices particuliers :

$j, m$	0,0	1,-1	1,0	1,1	2,-2	2,-1	2,0	2,1	2,2	3,-3	3,-2	3,-1	3,0	3,1	3,2	3,3
0,0	0	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	$-\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	$-\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	0
1,-1	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	0	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128}\pi$	0	$-\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,0	0	0	0	0	0	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	$-\frac{3}{128}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	$-\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	0	0	0	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	$-\frac{9}{128}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
2,-2	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	$-\frac{3}{512}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	0	0	0
2,-1	0	0	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	$-\frac{1}{128}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	0	0	0
2,0	0	$-\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	$\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	$-\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	0	0	0
2,1	0	0	$-\frac{3}{32}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{128}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	$-\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	0	0
2,2	0	0	$-\frac{9\sqrt{5}}{128}\pi$	0	0	0	0	0	0	$\frac{3}{512}\sqrt{\frac{35}{2}}\pi$	0	$-\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	0	0	0
3,-3	0	0	0	0	$\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,-2	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,-1	$-\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	0	0	$-\frac{3}{512}\sqrt{\frac{35}{2}}\pi$	0	$\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{128}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	$\frac{1}{512}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
3,1	$-\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	0	0	0	$-\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	$\frac{3}{512}\sqrt{\frac{35}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
3,2	0	0	0	0	0	0	$-\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,3	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0

$$(j, m') = (j-1, m+1) \quad (j, m') = (j+1, m+1) \quad (j, m') = (j-3, m+1) \quad (j, m') = (j+3, m+1)$$

$$(j, m') = (j-1, m-1) \quad (j, m') = (j+1, m-1) \quad (j, m') = (j-3, m-1) \quad (j, m') = (j+3, m-1)$$

Soit  $E_{(j,m)(j',m')}^{g_i}$  l'élément de matrice de l'opérateur  $g_i$  d'indices  $(j, m)(j', m')$ . On peut émettre la première hypothèse pour l'opérateur  $\cos(\chi)$  :

$$(Hypoth\grave{e}se \ 1) \quad E_{(j,m)(j',m')}^{\cos(\chi)} = 0 \text{ si } (j', m') \neq (j \pm (2k+1), m \pm 1) \text{ où } k \in \mathbb{N} \quad (6)$$

En reprenant la formule (5) avec  $g_i = \cos(\chi)$ , on obtient :

$$E_{(j,m)(j',m')}^{\cos(\chi)} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{j,m}^*(\theta, \chi) \times Y_{j',m'}(\theta, \chi) \times \cos(\chi) \times \sin(\theta) d\theta d\chi \quad (7)$$

En injectant la formule des harmoniques sphériques (2), l'équation devient :

$$\begin{aligned} E_{(j,m)(j',m')}^{\cos(\chi)} &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sqrt{\frac{2j+1}{4\pi}} \times \frac{(j-m)!}{(j+m)!} \times P_{j,m}(\cos(\theta)) \times e^{-im\chi} \times \sqrt{\frac{2j'+1}{4\pi}} \times \frac{(j'-m')!}{(j'+m')!} \\ &\quad \times P_{j',m'}(\cos(\theta)) \times e^{im'\chi} \times \cos(\chi) \times \sin(\theta) d\theta d\chi \end{aligned} \quad (8)$$

En séparant les deux intégrales, on obtient finalement :

$$\begin{aligned} E_{(j,m)(j',m')}^{\cos(\chi)} &= \int_0^{2\pi} e^{-im\chi} \times e^{im'\chi} \times \frac{e^{i\chi} + e^{-i\chi}}{2} d\chi \times \int_0^\pi \sqrt{\frac{2j+1}{4\pi}} \times \frac{(j-m)!}{(j+m)!} \times \sqrt{\frac{2j'+1}{4\pi}} \times \frac{(j'-m')!}{(j'+m')!} \\ &\quad \times P_{j,m}(\cos(\theta)) \times P_{j',m'}(\cos(\theta)) \times \sin(\theta) d\theta \\ &= \sqrt{\frac{(2j+1)(2j'+1)}{16\pi^2} \times \frac{(j-m)!(j'-m')!}{(j+m)!(j'+m')!}} \times \int_0^{2\pi} e^{-im\chi} \times e^{im'\chi} \times \frac{e^{i\chi} + e^{-i\chi}}{2} d\chi \times \\ &\quad \times \int_0^\pi P_{j,m}(\cos(\theta)) \times P_{j',m'}(\cos(\theta)) \times \sin(\theta) d\theta \end{aligned}$$

On pose les notations suivantes :

$$I_\chi^{\cos(\chi)} = \int_0^{2\pi} e^{-im\chi} \times e^{im'\chi} \times \frac{e^{i\chi} + e^{-i\chi}}{2} d\chi$$

$$I_\theta^{\cos(\chi)} = \int_0^\pi P_{j,m}(\cos(\theta)) \times P_{j',m'}(\cos(\theta)) \times \sin(\theta) d\theta$$

Ainsi on a :  $E_{(j,m)(j',m')}^{\cos(\chi)} = 0 \Leftrightarrow I_\chi^{\cos(\chi)} = 0$  ou  $I_\theta^{\cos(\chi)} = 0$

Commençons par montrer que  $I_\chi^{\cos(\chi)} = 0$  si  $m' \neq m \pm 1$  :

$$\begin{aligned}
I_\chi^{\cos(\chi)} &= \int_0^{2\pi} e^{-im\chi} \times e^{im'\chi} \times \frac{e^{i\chi} + e^{-i\chi}}{2} d\chi \\
&= \frac{1}{2} \times \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m+1)\chi} + e^{i(m'-m-1)\chi} d\chi \\
&= \frac{1}{2} \times \left[ \frac{e^{i(m'-m+1)\chi}}{i(m'-m+1)} + \frac{e^{i(m'-m-1)\chi}}{i(m'-m-1)} \right]_0^{2\pi} \text{ si } m' \neq m \pm 1 \\
&= \frac{1}{2} \times \left( \frac{e^{i(m'-m+1)2\pi}}{i(m'-m+1)} + \frac{e^{i(m'-m-1)2\pi}}{i(m'-m-1)} - \frac{1}{i(m'-m+1)} - \frac{1}{i(m'-m-1)} \right) \text{ si } m' \neq m \pm 1 \quad (9) \\
&= \frac{1}{2} \times \left( \frac{e^{i(m'-m+1)2\pi}-1}{i(m'-m+1)} + \frac{e^{i(m'-m-1)2\pi}-1}{i(m'-m-1)} \right) \text{ si } m' \neq m \pm 1 \\
&= \frac{1}{2} \times \left( \frac{1-1}{i(m'-m+1)} + \frac{1-1}{i(m'-m-1)} \right) \text{ si } m' \neq m \pm 1 \\
&= 0 \text{ si } m' \neq m \pm 1
\end{aligned}$$

Maintenant plaçons-nous dans le cas où  $m' = m \pm 1$  et montrons que  $I_\theta^{\cos(\chi)} = 0$  si  $j' \neq j \pm (2k + 1)$  avec  $k \in \mathbb{N}$ .

Dans cette partie, nous allons effectuer un changement de variable :  $\cos(\theta) = x$ . L'intervalle d'intégration passe donc de  $[0, \pi]$  à  $[1, -1]$  et on a  $\sin \theta d\theta = -dx$ . On obtient alors :

$$\int_0^\pi P_{j,m}(\cos(\theta)) \times P_{j',m'}(\cos(\theta)) \times \sin(\theta) d\theta = \int_{-1}^1 P_{j,m}(x) \times P_{j',m'}(x) dx$$

On rappelle que si une fonction est impaire alors son intégrale sur l'intervalle symétrique par rapport à 0 du type  $[-\alpha, \alpha]$  est nulle. Ainsi il s'agit d'étudier la parité du produit  $P_{j,m}(x) \times P_{j',m'}(x)$  pour trouver les conditions déterminant la nullité de  $I_\theta$ . Pour commencer étudions la parité d'un polynôme associé de Legendre, en prenant (3) et en y injectant  $x$ , on obtient :

$$P_{j,m}(x) = \frac{(-1)^m}{2^j \times j!} \times (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \times \frac{\partial^{j+m} (x^2-1)^j}{\partial(x)^{j+m}}$$

Étant donné que la fonction  $(1-x^2)^{\frac{m}{2}}$  est paire, la parité de  $P_{j,m}(x)$  est donnée par la parité de  $j+m$ . Ainsi, le polynôme associé de Legendre  $P_{j,m}(x)$  est impair si  $j$  et  $m$  sont de parité différente, et pair sinon. Le produit  $P_{j,m}(x) \times P_{j',m'}(x)$  est impair si  $P_{j,m}(x)$  et  $P_{j',m'}(x)$  sont de parité différente. Cela revient à dire que les sommes  $j+m$  et  $j'+m'$  doivent également l'être. Or nous avons déjà posé la condition  $m' = m \pm 1$ , donc  $m'$  et  $m$  sont de parité différente. Nous pouvons en déduire que  $j$  et  $j'$  doivent être de même parité. Ainsi notre deuxième hypothèse est bien vérifiée.

Pour finir, il convient de s'intéresser aux valeurs non nulles de nos éléments de matrice. Étant donné la séparation des intégrales, nous avons eu l'idée de tester notre formule pour  $\chi = 0$  sur Mathematica. Ce qui revient à évaluer seulement l'intégrale sur  $\theta$  et voici les résultats obtenus pour plusieurs éléments de matrice que l'on sait non nuls :

$j, m$	0,0	1,-1	1,0	1,1	2,-2	2,-1	2,0	2,1	2,2	3,-3	3,2	3,-1	3,0	3,1	3,2	3,3
0,0	0	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	0	$-\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{21}}{128} \pi$	0	$-\frac{\sqrt{21}}{128} \pi$	0	0
1,-1	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	0	0	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128} \pi$	0	$-\frac{1}{64} \sqrt{\frac{15}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,0	0	0	0	0	$\frac{3}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} \pi$	0	$-\frac{3}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	$-\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	0	0	0	0	$\frac{1}{64} \sqrt{\frac{15}{2}} \pi$	0	$-\frac{9\sqrt{5}}{128} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
2,-2	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128} \pi$	0	0	0	0	0	0	$\frac{25}{512} \sqrt{\frac{21}{2}} \pi$	0	$-\frac{3}{512} \sqrt{\frac{35}{2}} \pi$	0	0	0	0	0
2,-1	0	$\frac{3}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{7}}{256} \pi$	0	$-\frac{1}{128} \sqrt{\frac{185}{2}} \pi$	0	0	0	0	0
2,0	0	$-\frac{1}{64} \sqrt{\frac{15}{2}} \pi$	0	$\frac{1}{64} \sqrt{\frac{15}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	$\frac{7\sqrt{185}}{512} \pi$	0	$-\frac{7\sqrt{185}}{512} \pi$	0	0	0	0
2,1	0	0	$-\frac{3}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{128} \sqrt{\frac{105}{2}} \pi$	0	$-\frac{15\sqrt{7}}{256} \pi$	0	0	0
2,2	0	0	0	$-\frac{9\sqrt{5}}{128} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{3}{512} \sqrt{\frac{35}{2}} \pi$	0	$-\frac{25}{512} \sqrt{\frac{21}{2}} \pi$	0	0
3,-3	0	0	0	0	$\frac{25}{512} \sqrt{\frac{21}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,-2	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{7}}{256} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,-1	$\frac{\sqrt{21}}{128} \pi$	0	0	0	$-\frac{3}{512} \sqrt{\frac{35}{2}} \pi$	0	$\frac{7\sqrt{185}}{512} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{128} \sqrt{\frac{185}{2}} \pi$	0	$\frac{1}{128} \sqrt{\frac{185}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
3,1	$-\frac{\sqrt{21}}{128} \pi$	0	0	0	0	0	$-\frac{7\sqrt{185}}{512} \pi$	0	$\frac{3}{512} \sqrt{\frac{25}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0
3,2	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{15\sqrt{7}}{256} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
3,3	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{25}{512} \sqrt{\frac{21}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0

Pour  $E_{(0,0)(1,-1)}^{\cos(\chi)}$  ie :  $j = 0, m = 0, j = 1$  et  $j' = -1$  :

$$\text{In}[1]= \text{Integrate}[\text{Conjugate}[\text{SphericalHarmonicY}[2, -1, \theta, 0]] * \text{SphericalHarmonicY}[3, 0, \theta, 0] * \text{Cos}[0] * \text{Sin}[\theta], \{\theta, 0, \text{Pi}\}]$$

$$\text{Out}[1]= -\frac{\sqrt{\frac{105}{2}}}{128}$$

Pour  $E_{(3,-2)(2,-1)}^{\cos(\chi)}$  ie :  $j = 3, m = -2, j = 2$  et  $j' = -1$  :

$$\text{In}[2]= \text{Integrate}[\text{Conjugate}[\text{SphericalHarmonicY}[3, -2, \theta, 0]] * \text{SphericalHarmonicY}[2, -1, \theta, 0] * \text{Cos}[0] * \text{Sin}[\theta], \{\theta, 0, \text{Pi}\}]$$

$$\text{Out}[2]= \frac{15\sqrt{7}}{256}$$

Pour  $E_{(2,-1)(3,0)}^{\cos(\chi)}$  ie :  $j = 2, m = -1, j = 3$  et  $j' = 0$  :

$$\text{In}[3]= \text{Integrate}[\text{Conjugate}[\text{SphericalHarmonicY}[0, 0, \theta, 0]] * \text{SphericalHarmonicY}[1, -1, \theta, 0] * \text{Cos}[0] * \text{Sin}[\theta], \{\theta, 0, \text{Pi}\}]$$

$$\text{Out}[3]= \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}}{8}$$

On se rend compte que  $N_{j,m} \times N_{j',m'} \times I_\theta^{\cos(\chi)}$  nous donnerait la valeur de notre élément de matrice sans le  $\pi$ , ce qui nous permet de poser notre deuxième hypothèse :

$$(Hypoth\grave{e}se \, 2) \quad I_{\chi}^{\cos(\chi)} = \pi \text{ si } m' = m \pm 1 \quad (10)$$

On peut facilement la démontrer sa véracité par le calcul suivant :

$$\begin{aligned}
I_{\chi}^{\cos(\chi)} &= \int_0^{2\pi} e^{-im\chi} \times e^{im'\chi} \times \frac{e^{i\chi} + e^{-i\chi}}{2} d\chi \\
&= \frac{1}{2} \times \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m+1)\chi} + e^{i(m'-m-1)\chi} d\chi \\
&= \begin{cases} \frac{1}{2} \times \int_0^{2\pi} e^{i(m+1-m+1)\chi} + e^{i(m+1-m-1)\chi} d\chi \text{ si } m' = m+1 \\ \frac{1}{2} \times \int_0^{2\pi} e^{i(m-1-m+1)\chi} + e^{i(m-1-m-1)\chi} d\chi \text{ si } m' = m-1 \end{cases} \\
&= \begin{cases} \frac{1}{2} \times \int_0^{2\pi} e^{2i\chi} + 1 d\chi \text{ si } m' = m+1 \\ \frac{1}{2} \times \int_0^{2\pi} 1 + e^{-2i\chi} d\chi \text{ si } m' = m-1 \end{cases} \\
&= \begin{cases} \frac{1}{2} \times [\frac{e^{2i\chi}}{2i} + \chi]_0^{2\pi} \text{ si } m' = m+1 \\ \frac{1}{2} \times [\chi + \frac{e^{-2i\chi}}{-2i}]_0^{2\pi} \text{ si } m' = m-1 \end{cases} \\
&= \begin{cases} \frac{1}{2} \times (\frac{e^{2i \times 2\pi}}{2i} + 2\pi - \frac{1}{2i}) \text{ si } m' = m+1 \\ \frac{1}{2} \times (2\pi + \frac{e^{-2i \times 2\pi}}{-2i} - \frac{1}{-2i}) \text{ si } m' = m-1 \end{cases} \\
&= \begin{cases} \frac{1}{2} \times (\frac{1}{2i} + 2\pi - \frac{1}{2i}) \text{ si } m' = m+1 \\ \frac{1}{2} \times (2\pi + \frac{1}{-2i} - \frac{1}{-2i}) \text{ si } m' = m-1 \end{cases} \\
&= \frac{1}{2} \times 2\pi \text{ si } m' = m \pm 1 \\
&= \pi \text{ si } m' = m \pm 1
\end{aligned} \quad (11)$$

On en déduit donc que dans le cas où  $(j', m') = (j \pm (2k+1), m \pm 1)$  :

$$E_{(j,m)(j',m')}^{(\cos)} = \pi \times N_{j,m} \times N_{j',m'} \times I_{\theta}^{\cos(\chi)}$$

On remarque une dernière chose sur notre matrice :

$j, m'$	0,0	1,-1	1,0	1,1	2,-2	2,-1	2,0	2,1	2,2	3,-3	3,2	3,-1	3,0	3,1	3,2	3,3
0,0	0	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	0	$-\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{21}}{128} \pi$	0	$-\frac{\sqrt{21}}{128} \pi$	0	0	0
1,-1	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	0	0	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128} \pi$	0	$-\frac{1}{64} \sqrt{\frac{15}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,0	0	0	0	0	$\frac{3}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} \pi$	0	$-\frac{3}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	$-\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	0	0	0	0	$\frac{1}{64} \sqrt{\frac{15}{2}} \pi$	0	$-\frac{9}{128} \sqrt{\frac{5}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
2,-2	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128} \pi$	0	0	0	0	0	0	$\frac{25}{512} \sqrt{\frac{21}{2}} \pi$	0	$-\frac{3}{512} \sqrt{\frac{35}{2}} \pi$	0	0	0	0	0
2,-1	0	0	$\frac{3}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{7}}{256} \pi$	0	$-\frac{1}{128} \sqrt{\frac{105}{2}} \pi$	0	0	0	0
2,0	0	$-\frac{1}{64} \sqrt{\frac{15}{2}} \pi$	0	$\frac{1}{64} \sqrt{\frac{15}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	$\frac{7\sqrt{105}}{512} \pi$	0	$-\frac{7\sqrt{105}}{512} \pi$	0	0	0
2,1	0	0	$-\frac{3}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{128} \sqrt{\frac{105}{2}} \pi$	0	$-\frac{15\sqrt{7}}{256} \pi$	0	0	0
2,2	0	0	0	$-\frac{9\sqrt{5}}{128} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{3}{512} \sqrt{\frac{35}{2}} \pi$	0	$-\frac{25}{512} \sqrt{\frac{21}{2}} \pi$	0	0
3,-3	0	0	0	0	$\frac{25}{512} \sqrt{\frac{21}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,-1	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{7}}{256} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,0	$\frac{\sqrt{21}}{128} \pi$	0	0	0	$-\frac{3}{512} \sqrt{\frac{35}{2}} \pi$	0	$\frac{7\sqrt{105}}{512} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,1	$-\frac{\sqrt{21}}{128} \pi$	0	0	0	0	$-\frac{7\sqrt{105}}{512} \pi$	0	$\frac{3}{512} \sqrt{\frac{35}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
3,2	0	0	0	0	0	0	$-\frac{15\sqrt{7}}{256} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,3	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{25}{512} \sqrt{\frac{21}{2}} \pi$	0	0	0	0	0	0	0	0

Ce qui nous permet d'émettre notre dernière hypothèse :

$$(Hypothèse 3) \quad E_{(j,-m)(j',-m')}^{\cos(\chi)} = -E_{(j,m)(j',m')}^{\cos(\chi)} \quad (12)$$

En effet, on a :

$$P_{j,-m} = (-1)^m \times \frac{(j-m)!}{(j+m)!} \times P_{j,m} \quad (13)$$

Donc :

$$\begin{aligned} P_{j,-m} \times P_{j',-m'} &= (-1)^m \times \frac{(j-m)!}{(j+m)!} \times P_{j,m} \times (-1)^{m'} \times \frac{(j'-m')!}{(j'+m')!} \times P_{j',m'} \\ &= (-1)^{m+m'} \times \frac{(j-m)!}{(j+m)!} \times \frac{(j'-m')!}{(j'+m')!} \times P_{j,m} \times P_{j',m'} \end{aligned}$$

Finalement :

$$\begin{aligned}
E_{(j,-m)(j',-m')}^{\cos(x)} &= \pi \times \sqrt{\frac{(2j+1)(2j'+1)}{16\pi^2} \times \frac{(j-(-m))!(j'-(m'))!}{(j+(-m))!(j'+(-m'))!}} \times (-1)^{m+m'} \times \frac{(j-m)!}{(j+m)!} \times \frac{(j'-m')!}{(j'+m')!} \times \\
&\quad \int_0^\pi P_{j,m}(\cos(\theta)) \times P_{j',m'}(\cos(\theta)) \times \sin(\theta) d\theta \\
&= \pi \times \sqrt{\frac{(2j+1)(2j'+1)}{16\pi^2} \times \frac{(j+m)!(j'+m')!}{(j-m)!(j'-m')!}} \times \frac{(j-m)!}{(j+m)!} \times \frac{(j'-m')!}{(j'+m')!} \times (-1)^{2m\pm 1} \times \int_0^\pi P_{j,m} \\
&\quad \times P_{j',m'}(\cos(\theta)) \times \sin(\theta) d\theta \\
&= -\pi \times \sqrt{\frac{(2j+1)(2j'+1)}{16\pi^2} \times \frac{(j-m)!(j'-m')!}{(j+m)!(j'+m')!}} \times \int_0^\pi P_{j,m}(\cos(\theta)) \times P_{j',m'}(\cos(\theta)) \times \sin(\theta) d\theta \\
&= -E_{(j,m)(j',m')}^{\cos(x)}
\end{aligned}$$

Pour les calculs suivants on se placera donc dans le cas  $m, m' \geq 0$  et on étendra nos résultats à tout l'ensemble de définition de  $m, m'$  grâce à l'hypothèse 3 en (12).

Pour obtenir notre formule finale, il nous reste donc à calculer  $I_\theta^{\cos(x)}$  pour  $(j', m') = (j \pm (2k+1), m \pm 1)$ . Pour cela on commence par calculer le produit des polynômes de Legendre grâce à Eq.(4) dans le cas où  $m, m' \geq 0$  :

$$\begin{aligned}
P_{j,m}(\cos(\theta)) \times P_{j',m'}(\cos(\theta)) &= (-1)^m \times 2^j \times \sin^m(\theta) \times \sum_{k=m}^j \left[ \frac{k!}{(k-m)!} \times \cos^{k-m}(\theta) \times \binom{j}{k} \times \binom{\frac{j+k-1}{2}}{j} \right] \\
&\quad \times (-1)^{m'} \times 2^{j'} \times \sin^{m'}(\theta) \times \sum_{k'=m'}^{j'} \left[ \frac{k'!}{(k'-m')!} \times \cos^{k'-m'}(\theta) \times \binom{j'}{k'} \times \binom{\frac{j'+k'-1}{2}}{j'} \right] \\
&= (-1)^{m+m'} \times 2^{j+j'} \times \sin^{m+m'}(\theta) \times \sum_{k=m}^j \left[ \frac{k!}{(k-m)!} \times \cos^{k-m}(\theta) \times \binom{j}{k} \times \binom{\frac{j+k-1}{2}}{j} \right] \times \\
&\quad \sum_{k'=m'}^{j'} \left[ \frac{k'!}{(k'-m')!} \times \cos^{k'-m'}(\theta) \times \binom{j'}{k'} \times \binom{\frac{j'+k'-1}{2}}{j'} \right] \\
&= (-1)^{m+m'} \times 2^{j+j'} \times \sin^{m+m'}(\theta) \times \sum_{k=m}^j \sum_{k'=m'}^{j'} \left[ \frac{k!k'!}{(k-m)!(k'-m')!} \times \binom{j}{k} \times \right. \\
&\quad \left. \times \binom{\frac{j+k-1}{2}}{j} \times \binom{j'}{k'} \times \binom{\frac{j'+k'-1}{2}}{j'} \times \cos^{k-m+k'-m'}(\theta) \right]
\end{aligned}$$

Maintenant on insère cette expressions dans  $I_\theta^{\cos(\chi)}$  :

$$I_\theta^{\cos(\chi)} = -2^{j+j'} \times \sum_{k=m}^j \sum_{k'=m'}^{j'} \left[ \frac{k!k'!}{(k-m)!(k'-m')!} \times \binom{j}{k} \times \binom{\frac{j+k-1}{2}}{j} \times \binom{j'}{k'} \times \binom{\frac{j'+k'-1}{2}}{j'} \times \int_0^\pi \sin^{m+m'+1}(\theta) \times \cos^{k-m+k'-m'}(\theta) d\theta \right]$$

Grâce à Mathematica on obtient facilement une formule explicite de  $\int_0^\pi \sin^n(\theta) \times \cos^p(\theta) d\theta$  :

In[ ]:= **Integrate[Sin[\theta]^n \* Cos[\theta]^p, {θ, 0, Pi}]**

$$\text{Out}[ ]= \frac{(1 + (-1)^p) \Gamma\left[\frac{1+n}{2}\right] \Gamma\left[\frac{1+p}{2}\right]}{2 \Gamma\left[\frac{1}{2} (2+n+p)\right]} \text{ if } \operatorname{Re}[n] > -1 \& \operatorname{Re}[p] > -1$$

(14)

La fonction *Gamma* de Mathematica, que l'on notera  $\Gamma$ , est définie par :

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt, \text{ pour } z \in \mathbb{C} \text{ tq } \operatorname{Re}(z) > 0$$

Ainsi, si on note  $z = \frac{K}{2}$  avec  $K \in \mathbb{N}$  on a deux possibilités :

$$\begin{aligned} &— K = 2k \text{ avec } k \in \mathbb{N}, \\ &\quad \Gamma\left(\frac{K}{2}\right) = \left(\frac{K}{2} - 1\right)! = \frac{(K-2)!!}{2^{k-1}} \end{aligned} \tag{15}$$

—  $K = 2k + 1$  avec  $k \in \mathbb{N}$ , en intégrant par partie de façon répétée, on obtient :

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{K}{2}\right) &= \left(\frac{K}{2} - 1\right) \times \left(\frac{K}{2} - 2\right) \times \cdots \times \left(\frac{K}{2} - \left(\frac{K-3}{2}\right)\right) \times \int_0^\infty t^{\frac{1}{2}} e^{-t} dt \\ &= \frac{K-2}{2} \times \frac{K-4}{2} \times \cdots \times \frac{3}{2} \times \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ &= \frac{(K-2)!!}{2^{k-1}} \times \sqrt{\pi} \end{aligned} \tag{16}$$

Dans notre cas on a  $n = m + m' + 1$  et  $p = k - m + k' - m'$ , ainsi  $n + 1 = m + m' + 2 > 0$  car  $m, m' > 0$  et  $1 + k - m + k' - m' > 0$  car  $k \geq m \geq 0$  et  $k' \geq m' \geq 0$ . Le résultat recherché devient donc :

$$\begin{aligned}
E_{(j,m)(j',m')}^{\cos(\chi)} &= -\sqrt{\frac{(2j+1)(2j'+1)}{16\pi^2} \times \frac{(j-m)!(j'-m')!}{(j+m)!(j'+m')!}} \times 2^{j+j'} \times \sum_{k=m}^j \sum_{k'=m'}^{j'} \left[ \frac{k!k'!}{(k-m)!(k'-m')!} \times \binom{j}{k} \times \binom{\frac{j+k-1}{2}}{j} \right. \\
&\quad \left. \times \binom{j'}{k'} \times \binom{\frac{j'+k'-1}{2}}{j'} \times \frac{(1+(-1)^{k-m+k'-m'}) \times \Gamma(\frac{1+k-m+k'+m'}{2}) \times \Gamma(\frac{2+m+m'}{2})}{2 \times \Gamma(\frac{3+k+k'}{2})} \right]
\end{aligned} \tag{17}$$

Cette formule étant composée de fonctions élémentaires, il est envisageable de l'implémenter dans le code CONVIV.

### 3.3 Généralisation de la méthode

La méthode présentée pour l'opérateur  $\cos(\chi)$  peut se généraliser aux 15 autres opérateurs. Tout d'abord on peut étendre la formule (17) obtenue pour l'opérateur  $\cos(\chi)$  comme suit :

$$\begin{aligned}
E_{(j,m)(j',m')}^{g_i} &= I_\chi^{g_i} \times (-1)^{m+m'} \times \sqrt{\frac{(2j+1)(2j'+1)}{16\pi^2} \times \frac{(j-m)!(j'-m')!}{(j+m)!(j'+m')!}} \times 2^{j+j'} \times \sum_{k=m}^j \sum_{k'=m'}^{j'} \left[ \frac{k!k'!}{(k-m)!(k'-m')!} \times \binom{j}{k} \right. \\
&\quad \left. \times \binom{\frac{j+k-1}{2}}{j} \times \binom{j'}{k'} \times \binom{\frac{j'+k'-1}{2}}{j'} \times \int_0^\pi \sin^{m+m'+1+D1}(\theta) \times \cos^{k-m+k'-m'+D2}(\theta) d\theta \right]
\end{aligned} \tag{18}$$

où :

- $I_\chi^{g_i} = \begin{cases} I_\chi^{\cos(n\chi)} \\ I_\chi^{\sin(n\chi)} \end{cases}$  en fonction de la dépendance en  $\chi$  de l'opérateur  $g_i$ ;
- $D1 \in \mathbb{Z}$  la puissance de  $\sin(\theta)$  dans l'opérateur  $g_i$ ;
- $D2 \in \mathbb{Z}$  est la puissance de  $\cos(\theta)$  dans l'opérateur  $g_i$ .

Ensuite on peut étendre l'hypothèse (6). La règle de sélection sur  $m'$  de tout les  $g_i$  se généralise en calculant les valeurs de  $I_\chi^{g_i}$  possibles. En suivant la même démonstration que (9), on obtient :

$$I_\chi^{g_i} = 0 \text{ si } m' = m \pm n \tag{19}$$

Pour la règle de sélection de  $j'$  on rappelle que cela dépendait de la parité de ce qu'il y a dans l'intégrale  $I_\theta$ . Tout dépend de la puissance  $D2$  du  $\cos(\theta)$  dans l'opérateur  $g_i$ . Effectivement dans le cas général,  $I_\theta = \int_{-1}^1 P_{j,m}(x) \times P_{j',m'}(x) \times \frac{x^{D2}}{\sqrt{1-x^2^{D1}}} dx$  et donc en utilisant le même raisonnement que précédemment :

$$I_\theta^{g_i} = 0 \text{ si } |m - m'| = n \text{ et } (j - j')[2] = (n + D2)[2] \tag{20}$$

On peut aussi déterminer les valeurs possibles de  $I_\chi^{g_i}$  de la même manière que dans les calculs (11) :

$$I_\chi^{g_i} = \begin{cases} \pi & \text{si } g_i \text{ dépend de } \cos(n\chi) \\ i\pi & \text{si } g_i \text{ dépend de } \sin(n\chi) \text{ et } m' = m + n \\ -i\pi & \text{si } g_i \text{ dépend de } \sin(n\chi) \text{ et } m' = m - n \end{cases} \quad (21)$$

Finalement, à l'instar de la démonstration de l'hypothèse 3 (12) grâce à l'éq.(13) on en déduit les égalités suivantes :

$$\begin{aligned} - E_{(j,-m)(j',-m')}^{g_i} &= (-1)^n \times E_{(j,m)(j',m')}^{g_i} \\ - E_{(j,-m)(j',m')}^{g_i} &= (-1)^{-m} \times E_{(j,m)(j',m')}^{g_i} \\ - E_{(j,m)(j',-m')}^{g_i} &= (-1)^{-m'} \times E_{(j,m)(j',m')}^{g_i} \end{aligned}$$

On peut ainsi appliquer la formule de Mathematica (14) en se plaçant dans le cas  $m, m' \geq 0$  car  $n = m + m' + 1 + D1$  et  $p = k - m + k' - m' + D2$ , donc  $n + 1 = m + m' + 2 + D1 > 0 \Leftrightarrow D2 \geq -2$  et  $1 + k - m + k' - m' + D1 > 0 \quad \forall D1 \geq 0$ . Or nos 16 opérateurs vérifient ces conditions.

En définitive on a :

$$\forall (j, m, )(j', m') \text{ tels que } m, m' \geq 0, |m - m'| = n \text{ et } (j - jp)[2] = (D2 + n)[2],$$

$$\begin{aligned} E_{(j,m)(j',m')}^{g_i} &= I_\chi^{g_i} \times (-1)^n \times \sqrt{\frac{(2j+1)(2j'+1)}{16\pi^2} \times \frac{(j-m)!(j'-m')!}{(j+m)!(j'+m')!}} \times 2^{j+j'} \times \sum_{k=m}^j \sum_{k'=m'}^{j'} \left[ \frac{k!k'!}{(k-m)!(k'-m')!} \times \binom{j}{k} \right. \\ &\quad \times \left. \binom{\frac{j+k-1}{2}}{j} \times \binom{j'}{k'} \times \binom{\frac{j'+k'-1}{2}}{j'} \times \frac{(1+(-1)^{k-m+k'-m'+D2}) \times \Gamma(\frac{1+k-m+k'-m'+D2}{2}) \times \Gamma(\frac{2+m+m'+D1}{2})}{2 \times \Gamma(\frac{3+k+k'+D1+D2}{2})} \right] \end{aligned} \quad (22)$$

Maintenant que nous avons la formule pour les 16 opérateurs, il convient de la tester et de la valider. Pour cela nous avons codé les formules dans Mathematica et nous les avons utilisées pour générer les matrices de nos opérateurs pour  $jmax = 3$ . Nous avons ensuite fait la différence entre les matrices initiales et celles générées à partir de nos formules. Nous obtenons pour chacun de nos opérateurs une matrice nulle ce qui valide nos formules. Vous trouverez l'exemple pour l'opérateur  $\cos(\chi)$  en (ANNEXE 2).

## 4 Implémentation dans CONVIV

Dans cette dernière partie nous devons implémenter la formule trouvée avec les règles de sélection dans le code CONVIV en Fortran. Le travail demandé est d'écrire un programme qui renvoie la matrice de l'opérateur souhaité pour un  $j_{max}$  donné. Vous trouverez le code Fortran90 du programme en (ANNEXE 3).

### 4.1 Construction du programme

Dans un premier temps il est nécessaire de se demander quels arguments sont à fournir à notre subroutine pour construire la matrice désirée. Nous avons besoin de :

- $j_{max}$ , un entier qui détermine la taille de la matrice qui sera égale à  $(j_{max} + 1)^2$ ;
- $iscos$ , un booléen qui détermine si l'opérateur dépendant de  $\chi$  est un cosinus (*True*) ou si c'est un sinus (*False*);
- $n$ , un entier apparaissant dans le facteur  $\cos(n\chi)$  ou  $\sin(n\chi)$  de l'opérateur, en pratique  $n = 1$  ou  $n = 2$ ;
- $D1$ , un entier correspondant à la puissance du facteur  $\sin(\theta)$  dans l'opérateur, en pratique  $D1 \in \{0, -1, -2\}$ ;
- $D2$ , un entier correspondant à la puissance du facteur  $\cos(\theta)$  dans l'opérateur, en pratique  $D2 = 0$  ou  $D2 = 1$ .

Ensuite, nous devons allouer l'espace mémoire dédié à notre matrice, initialiser à zéro cette dernière et la remplir en tirant profit des règles de sélections sur  $j, m, j', m'$ . Pour ce faire on parcourt les indices de notre matrice via quatre boucles *do* imbriquées. Les deux premières sont associées au couple d'indices  $(j, m)$  correspondant aux lignes. Ainsi dans la deuxième boucle on incrémente de 1 la variable *line*, initialisée à zéro, à chaque fois qu'on change de valeur de *m*. Les deux autres boucles sont associées au couple d'indices  $(j', m')$  correspondant aux colonnes. Ainsi dans la quatrième boucle on incrémente de 1 la variable *column*, initialisée à zéro, à chaque fois qu'on change de valeur de *m'*. Le parcours de l'ensemble de ces boucles nous permet de définir les valeurs de  $j, m, j', m'$  et de *line*, *column*. Si le quatuor d'indices valide la règle de sélection, on attribue à l'élément *mat(line, column)* la valeur de l'élément d'indices  $(j, m)(j', m')$  donné par la fonction *Element(iscos, n, D1, D2, j, m, jp, mp)*.

Comme les calculs de notre élément de matrice ne se font qu'avec des  $m, m' \geq 0$ , la fonction distingue les trois autres cas vu précédemment à savoir  $m, m' \leq 0$ ,  $m < 0$  et  $m' > 0$ ,  $m > 0$  et  $m' < 0$  en se ramenant au cas positif. Ensuite, notre fonction calcule l'élément de matrice d'indice  $(j, m)(j', m')$  en effectuant le produit de la constante  $\frac{(-1)^n}{2}$  avec la valeur de  $I_\chi^{g_i}$ , le facteur de normalisation et le résultat de la double somme sur *k* et *k'*. Nous avons donc créé trois nouvelles fonctions :

- *Ichi(iscos, n, m, mp)* qui détermine la valeur de  $I_\chi^{g_i}$  parmi  $\{\pi, -i\pi, i\pi\}$  en fonction de sa dépendance en  $\cos(n\chi)$  ou  $\sin(n\chi)$  et de la relation entre *m* et *m'* à savoir  $m' = m + n$  ou  $m' = m - n$ ;

- $Norm(j, m, jp, mp)$  qui calcule le coefficient de normalisation en fonction des indices  $(j, m)(j', m')$  de l'élément de matrice ;
- $DoubleSomme(j, m, jp, mp, D1, D2)$  qui calcule la double somme de notre formule en fonction des indices  $(j, m)(j', m')$  de l'élément de matrice et de  $D1, D2$ , puissances respectives de  $\sin(\theta)$  et  $\cos(\theta)$ .

La fonction *Ichi* est assez intuitive à concevoir. Elle n'est composée que de trois tests sur la variable *iscos*, deux sur les indices  $m, m'$  et un sur la variable  $n$ , qui nous permettent d'obtenir un des trois résultats théoriques (21) calculés précédemment.

Ensuite la fonction *Norm* commence par l'initialisation d'une variable *res* à la valeur  $\frac{(2j+1)(2j'+1)}{16\pi^2}$ . Elle continue par deux boucles, l'une sur l'indice *i1* allant de  $j + m$  à  $j - m + 1$  par pas de 1 et l'autre sur l'indice *i2* allant de  $j' + m'$  à  $j' - m' + 1$  par pas de 1. Ces boucles permettent de diviser successivement la variable *res* par les facteurs restants après simplification du quotient de factorielles. Pour finir, on prend la racine de *res* et on obtient la valeur souhaitée. On procède ainsi pour éviter les erreurs d'arrondis que pourrait générer des nombres trop grands.

Enfin, la fonction *DoubleSomme* est composée de sommes de produits de coefficients binomiaux et de factorielles. Seulement, ces éléments provoqueraient une "explosion" des calculs si l'on implémentait la formule telle qu'elle. Comme pour la fonction *Norm* nous devons trouver une stratégie pour construire la fonction *DoubleSomme* de façon à maîtriser l'ordre de grandeur des nombres manipulés en machine.

## 4.2 Stratégie d'implémentation de la double somme

Soit *DS* l'expression de la double somme dans la formule de l'élément de matrice. Pour rappel on a :

$$DS = 2^{j+j'} \times (1 + (-1)^{k-m+k'-m'+D2}) \times \frac{k!k'!}{(k-m)!(k'-m')!} \times \binom{j}{k} \times \binom{\frac{j+k-1}{2}}{j} \times \binom{j'}{k'} \times \binom{\frac{j'+k'-1}{2}}{j'} \times \frac{\Gamma(\frac{1+k-m+k'-m'+D2}{2}) \times \Gamma(\frac{2+m+m'+D1}{2})}{\Gamma(\frac{3+k+k'+D1+D2}{2})} \quad (23)$$

La première chose que l'on va tenter de faire est de développer les coefficients binomiaux et simplifier les factorielles qui en découlent avec celles déjà présentes :

$$DS = (1 + (-1)^{k-m+k'-m'+D2}) \times 2^{j+j'} \times \frac{k!k'!}{(k-m)!(k'-m')!} \times \frac{j!}{(j-k)!k!} \times \frac{\Gamma(\frac{k-1+j}{2})}{\Gamma(\frac{k-1-j}{2})j!} \times \frac{jp!}{(jp-kp)!kp!} \times \frac{\Gamma(\frac{kp-1+jp}{2})}{\Gamma(\frac{kp-1-jp}{2})jp!}$$

$$\frac{\Gamma(\frac{k-m+k'-m'+D2-1}{2}) \times \Gamma(\frac{m+m'+D1}{2})}{\Gamma(\frac{1+k+k'+D1+D2}{2})}$$

$$\begin{aligned}
&= (1 + (-1)^{k-m+k'-m'+D2}) \times 2^{j+j'} \times \frac{1}{(k-m)!(k'-m')!} \times \frac{1}{(j-k)!} \times \frac{\Gamma(\frac{k-1+j}{2})}{\Gamma(\frac{k-1-j}{2})} \times \frac{1}{(jp-kp)!} \times \frac{\Gamma(\frac{kp-1+jp}{2})}{\Gamma(\frac{kp-1-jp}{2})} \\
&\quad \times \frac{\Gamma(\frac{k-m+k'-m'+D2-1}{2}) \times \Gamma(\frac{m+m'+D1}{2})}{\Gamma(\frac{1+k+k'+D1+D2}{2})}
\end{aligned}$$

Il est difficile de simplifier les fonctions  $\Gamma$  étant donné que les résultats sont différents selon que l'argument est un entier (15) ou un demi-entier (16). On remarquera que  $k - 1 + j$  et  $k - 1 - j$  sont de même parité et donc que  $\Gamma(\frac{k-1+j}{2})$  et  $\Gamma(\frac{k-1-j}{2})$  peuvent se simplifier. De même pour  $\Gamma(\frac{k'-1+j'}{2})$  et  $\Gamma(\frac{k'-1-j'}{2})$ . En revanche, il n'est pas aussi simple de simplifier le quotient des fonctions gamma, selon les parités respectives de  $k - m + k' - m' + D2 - 1$  et  $m + m' + D1$  et  $1 + k + k' + D1 + D2$ . On se retrouve avec :

$$\begin{aligned}
DS &= (1 + (-1)^{k-m+k'-m'+D2}) \times 2^{j+j'} \times \frac{1}{(k-m)!(k'-m')!} \times \frac{1}{(j-k)!} \times (\frac{k-1-j+2}{2} \times \cdots \times \frac{k-1+j}{2}) \times \frac{1}{(jp-kp)!} \times \\
&\quad (\frac{k'-1-j'+2}{2} \times \cdots \times \frac{k'-1+j'}{2}) \times \frac{\Gamma(\frac{k-m+k'-m'+D2-1}{2}) \times \Gamma(\frac{m+m'+D1}{2})}{\Gamma(\frac{1+k+k'+D1+D2}{2})} \\
&= (1 + (-1)^{k-m+k'-m'+D2}) \times \frac{1}{(k-m)!(k'-m')!} \times \frac{1}{(j-k)!} \times (k - 1 - j + 2) \times \cdots \times (k - 1 + j) \times \frac{1}{(jp-kp)!} \times \\
&\quad (k' - 1 - j' + 2) \times \cdots \times (k' - 1 + j') \times \frac{\Gamma(\frac{k-m+k'-m'+D2-1}{2}) \times \Gamma(\frac{m+m'+D1}{2})}{\Gamma(\frac{1+k+k'+D1+D2}{2})}
\end{aligned}$$

Maintenant il faut réfléchir à la façon de garder un ordre de grandeur stable lors des calculs. On décide alors de regrouper les facteurs de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
DS &= (1 + (-1)^{k-m+k'-m'+D2}) \times \frac{(k-1-j+2) \times \cdots \times (k-1+j)}{(k-m)!(j-k)!} \times \frac{(k'-1-j'+2) \times \cdots \times (k'-1+j')}{(k'-m')!(jp-kp)!} \times \\
&\quad \frac{\Gamma(\frac{k-m+k'-m'+D2-1}{2}) \times \Gamma(\frac{m+m'+D1}{2})}{\Gamma(\frac{1+k+k'+D1+D2}{2})}
\end{aligned}$$

On a donc trois quotients de produits qui, regroupés ainsi, vont se compenser lors des calculs. Pour rendre la fonction plus lisible et optimisée on définit deux fonctions qui vont calculer ces trois quotients :

- $op1(j, k, m)$  qui va nous permettre de calculer les deux premiers quotients ;
- $op2(m, mp, k, kp, D1, D2)$  qui va nous permettre de calculer le dernier quotient.

La structure générale de ces deux fonctions est plus ou moins la même. Pour la fonction  $op1$  par exemple, on commence par initialiser le résultatat à 1. On remarque que le numérateur possède le plus grand nombre de termes, on va donc les parcourir à rebours grâce à une boucle  $Do$ . On introduit alors  $i1$  qui va de  $k - 1 + j$  à  $k - 1 - j + 2$  par pas de 2. Dans cette boucle on va multiplier le résultatat par  $\frac{i1}{2}$  et diviser ensuite par les termes de  $(k - m)!$  puis de  $(j - k)!$ . Pour cela, on introduit  $i2 = k - m$  et  $i3 = j - k$ . Dans la boucle  $Do$  on inclut une première condition  $if$  qui vérifie si  $i2 > 0$ , qui divise le résultatat par  $i2$  et qui incrémente  $i2$  de 1 si c'est le cas et une seconde qui fait la même chose pour  $i3$ . Lorsque  $i2 = 0$  et  $i3 = 0$  les conditions ne sont plus vérifiées et la boucle  $Do$  ne fait que multiplier le résultatat par  $\frac{i1}{2}$ . On aura donc parcouru tous les termes en effectuant des produits de quotients du même ordre. Pour la

fonction *op2* on rencontre un obstacle concernant le nombre de terme du numérateur et du dénominateur selon que les fonctions gamma ont des arguments entiers ou demi-entiers. On remarque alors que :

$$\begin{aligned}
 (k - m + k' - m' + D2 - 1) + (m + m' + D1) - &= k - m + k' - m' + D2 - 1 + m + m' + D1 - \\
 (1 + k + k' + D1 + D2) &\quad\quad\quad 1 - k - k' - D1 - D2 \\
 &= -2
 \end{aligned}$$

Ainsi la somme de  $k - m + k' - m' + D2 - 1$  et  $m + m' + D1$  est de même parité que  $1 + k + k' + D1 + D2$ . Il existe alors quatre possibilités :

- $1 + k + k' + D1 + D2$  pair avec  $k - m + k' - m' + D2 - 1$  et  $m + m' + D1$  pairs;
- $1 + k + k' + D1 + D2$  pair avec  $k - m + k' - m' + D2 - 1$  et  $m + m' + D1$  impairs;
- $1 + k + k' + D1 + D2$  impair avec  $k - m + k' - m' + D2 - 1$  pair et  $m + m' + D1$  impair;
- $1 + k + k' + D1 + D2$  impair avec  $k - m + k' - m' + D2 - 1$  impair et  $m + m' + D1$  pair.

On peut alors conclure plusieurs choses. Dans le premier cas, il n'y pas de  $\sqrt{\pi}$ , dans le deuxième cas on a un facteur  $\pi$  au numérateur et dans les deux derniers cas les  $\sqrt{\pi}$  se simplifient. En initialisant le résultat en fonction de la parité des termes et donc en éliminant  $\sqrt{\pi}$  du décompte des termes des factorielles, on peut affirmer que le dénominateur possédera le plus grand nombre de terme et ainsi écrire la suite de la fonction de la même façon que pour *op1*.

Le programme est maintenant complet. Il renvoie bien une matrice qui semble être de la bonne taille et possède des éléments non nuls aux bons indices et avec des valeurs cohérentes. Il reste donc à tester notre programme pour les 16 opérateurs en comparant les matrices générées par notre programme et celles générées par Mathematica.

### 4.3 Vérification des résultats obtenus

Comme dit précédemment nous allons générer une par une les matrices de nos 16 opérateurs grâce à notre programme puis les comparer à celles générées par Mathematica. Pour cela on va utiliser la fonction *open* de Fortran afin d'écrire directement dans un fichier texte la sortie de notre programme, c'est à dire la matrice souhaitée. Il est nécessaire de mettre en forme le fichier texte ainsi généré pour que la syntaxe de la matrice coïncide avec Mathematica. Ensuite, on crée dans Mathematica la matrice en fonction des éléments générés par le programme. Finalement on fait la différence entre la matrice de référence et la matrice à tester. Les résultats sont de l'ordre de  $10^{-17}$ . Nous pouvons ainsi valider notre programme avec cette même précision. Vous trouverez un exemple de test pour l'opérateur  $\cos(\chi)$  en (ANNEXE 4).

## 5 Conclusion

En premier lieu, étant tous les deux très intéressés par la physique et la modélisation mathématique, ce projet de deux mois nous aura permis d'approfondir nos connaissances en physique et chimique quantique. Grâce à l'aide de notre tuteur, nous avons été en mesure de comprendre le contexte dans lequel s'ancre notre travail et de quelle manière il sera utilisé plus tard.

Ensuite, sur le plan informatique, nous avons d'abord été initiés à l'utilisation du logiciel Mathematica et au langage associé, ce qui a représenté une introduction au calcul symbolique. Nous avons également eu l'occasion d'apprendre du Fortran90 lors de l'implémentation de nos formules dans le code associé qui sera inclus plus tard dans le code CONVIV. Ces deux langages bien différents, l'un interprété, l'autre compilé, nous ont obligé à travailler notre polyvalence et notre manière de concevoir un programme dans des logiques distinctes. Nous pensons alors avoir acquis des compétences en programmation qui nous seront utiles par la suite.

Un projet de cette durée implique également un travail d'équipe solide, une capacité à se répartir les différentes tâches tout en travaillant en autonomie mais aussi une bonne communication pour évoluer de manière efficace. Même si nous avions déjà, chacun de notre côté, une petite expérience dans les projets de groupe, celui-ci nous aura permis de mettre en avant toutes ces capacités une fois de plus.

Un tel travail a tout de même comporté un certain nombre de difficultés. Nous avons à plusieurs occasions rencontré quelques problèmes pour nous familiariser avec le monde quantique qui nous était jusqu'alors inconnu, pour savoir dans quelle direction orienter nos recherches, nos calculs ou pour implémenter le code en Fortran90. Néanmoins, la présence de notre tuteur et son suivi très régulier du projet nous ont permis de surmonter ces obstacles, à entretenir notre persévérance. Le contexte interdisciplinaire de ce travail a grandement enrichi notre culture scientifique.

Finalement, travaillant pour la première fois dans un laboratoire de recherche, ce projet aura été l'occasion de nous faire découvrir l'ambiance dans ce type de structure mais également de voir de plus près le quotidien d'un directeur de recherche, poste occupé par notre tuteur.

## **6 Remerciements**

Dans un premier temps, nous remercions l’Université Côte d’Azur de nous avoir permis d’effectuer ce projet dans le laboratoire J.A.Dieudonné. Être au contact d’un chercheur pendant cette durée fut une expérience très enrichissante qui nous a permis d’avoir un aperçu du monde de la recherche académique.

Ensuite, nous souhaitons remercier Roland, Jean-Marc et Vincent du service informatique du laboratoire pour nous avoir très bien accueillis dès notre premier jour et expliqués les rudiments de connaissances informatiques propres au réseau du laboratoire.

Nous remercions également l’équipe de Wolfram qui s’est déplacée jusqu’à l’université pour nous offrir une journée de formation sur le logiciel Mathematica. Nous avons ainsi pu apercevoir un échantillon des possibilités offertes par ce langage et en utiliser une partie pour notre projet.

Finalement, nous adressons l’essentiel de nos remerciements à notre encadrant, Patrick Cassam-Chenai, pour sa disponibilité, ses compétences, son suivi régulier de notre projet et sa gentillesse. Il nous aura débloqué à de nombreuses reprises lors de nos recherches dans les parties calculatoires comme informatiques du projet. Et il nous a évidemment très bien introduit au monde de la chimie quantique en nous expliquant les notions qui nous étaient nécessaires d’avoir afin d’appréhender le projet de la meilleure manière. Il a également contribué au fait que le projet se déroule dans une bonne atmosphère, nous permettant d’apprécier ce travail quotidien au laboratoire.

## 7 Bibliographie

### Références

- [1] R.Shankar. Principles of quantum mechanics, 2nd ed. Plenum Press, 1994.
- [2] Patrick CASSAM-CHENAÏ. Séparation et contraction de variables en spectroscopie moléculaire - la méthode icce (2014). Techniques de l'Ingénieur, avril 2014.
- [3] Erwin Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical Review, décembre 1926.
- [4] Edgard Elbaz. Quantique. Ellipses, 1995.
- [5] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross. Molecular Vibrations. Journal of The Electrochemical Society, 1955.
- [6] George B. Arfken, Hans J. Weber, and Frank E. Harris. Mathematical Methods for Physicists : A Comprehensive Guide. Academic Press, 2013.

(\*ANNEXE1 : Construction de la matrice pour l'opérateur  $\cos(x)$  avec Mathematica\*)

```
n = 3; Clear[coschimat, matel2];
coschimat = Array[matel2, {(n + 1)^2, (n + 1)^2}];

For[k = 1, k ≤ 1, k++,
  For[kk = 1, kk ≤ 1, kk++,
    matel2[k, kk] = Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[0, 0, θ, x]]*
      SphericalHarmonicY[0, 0, θ, x]*Cos[x]*Sin[θ], {θ, 0, Pi}, {x, 0, 2*Pi}]]];

For[k = 1, k ≤ 1, k++,
  For[kk = 2, kk ≤ 4, kk++,
    matel2[k, kk] = Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[0, 0, θ, x]]*
      SphericalHarmonicY[1, kk - 3, θ, x]*Cos[x]*Sin[θ], {θ, 0, Pi}, {x, 0, 2*Pi}]]*
    matel2[kk, k] = Conjugate[matel2[k, kk]]];

For[k = 1, k ≤ 1, k++,
  For[kk = 5, kk ≤ 9, kk++,
    matel2[k, kk] = Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[0, 0, θ, x]]*
      SphericalHarmonicY[2, kk - 7, θ, x]*Cos[x]*Sin[θ], {θ, 0, Pi}, {x, 0, 2*Pi}]]*
    matel2[kk, k] = Conjugate[matel2[k, kk]]];

For[k = 1, k ≤ 1, k++,
  For[kk = 10, kk ≤ 16, kk++,
    matel2[k, kk] = Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[0, 0, θ, x]]*
      SphericalHarmonicY[3, kk - 13, θ, x]*Cos[x]*Sin[θ], {θ, 0, Pi}, {x, 0, 2*Pi}]]*
    matel2[kk, k] = Conjugate[matel2[k, kk]]];

For[k = 2, k ≤ 4, k++,
  For[kk = k, kk ≤ 4, kk++,
    matel2[k, kk] = Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[1, k - 3, θ, x]]*
      SphericalHarmonicY[1, kk - 3, θ, x]*Cos[x]*Sin[θ], {θ, 0, Pi}, {x, 0, 2*Pi}]]*
    If[k ≠ kk, matel2[kk, k] = Conjugate[matel2[k, kk]]]];

For[k = 2, k ≤ 4, k++,
  For[kk = 5, kk ≤ 9, kk++,
    matel2[k, kk] = Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[1, k - 3, θ, x]]*
      SphericalHarmonicY[2, kk - 7, θ, x]*Cos[x]*Sin[θ], {θ, 0, Pi}, {x, 0, 2*Pi}]]*
    matel2[kk, k] = Conjugate[matel2[k, kk]]];

For[k = 2, k ≤ 4, k++,
  For[kk = 10, kk ≤ 16, kk++,
```

```

mate12[k_, kk_] = Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[1, k - 3,  $\theta$ , x]*  

SphericalHarmonicY[3, kk - 13,  $\theta$ , x]*Cos[x]*Sin[ $\theta$ ], { $\theta$ , 0, Pi}, {x, 0, 2*Pi}];  

mate12[kk_, k_] = Conjugate[mate12[k, kk]]];  
  

For[k = 5, k ≤ 9, k++,  

For[kk = k, kk ≤ 9, kk++,  

mate12[k, kk] = Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[2, k - 7,  $\theta$ , x]*  

SphericalHarmonicY[2, kk - 7,  $\theta$ , x]*Cos[x]*Sin[ $\theta$ ], { $\theta$ , 0, Pi}, {x, 0, 2*Pi}];  

If[k ≠ kk, mate12[kk, k] = Conjugate[mate12[k, kk]]]];  
  

For[k = 5, k ≤ 9, k++,  

For[kk = 10, kk ≤ 16, kk++,  

mate12[k, kk] = Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[2, k - 7,  $\theta$ , x]*  

SphericalHarmonicY[3, kk - 13,  $\theta$ , x]*Cos[x]*Sin[ $\theta$ ], { $\theta$ , 0, Pi}, {x, 0, 2*Pi}];  

mate12[kk, k] = Conjugate[mate12[k, kk]]]];  
  

For[k = 10, k ≤ 16, k++,  

For[kk = k, kk ≤ 16, kk++,  

mate12[k, kk] = Integrate[Conjugate[SphericalHarmonicY[3, k - 13,  $\theta$ , x]*  

SphericalHarmonicY[3, kk - 13,  $\theta$ , x]*Cos[x]*Sin[ $\theta$ ], { $\theta$ , 0, Pi}, {x, 0, 2*Pi}];  

If[k ≠ kk, mate12[kk, k] = Conjugate[mate12[k, kk]]]];

```

**coschimat // MatrixForm**

Out[114]=

	0	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	$-\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	$-\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	0
	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	0	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128}\pi$	0	$-\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	$-\frac{3}{32}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128}\pi$	0	0	0	0	0
	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	$-\frac{3}{512}\sqrt{\frac{35}{2}}\pi$	0	0	0
	0	0	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	$-\frac{1}{128}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	0	0
	0	$-\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{15}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	$\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	$-\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	0
Null	0	0	$-\frac{3}{32}\sqrt{\frac{5}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{128}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	$-\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	0
	0	0	0	$\frac{9\sqrt{5}}{128}\pi$	0	0	0	0	0	0	$-\frac{3}{512}\sqrt{\frac{35}{2}}\pi$	$-\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	0
	0	0	0	0	$\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	0	0	$-\frac{3}{512}\sqrt{\frac{35}{2}}\pi$	0	$\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{128}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	$\frac{1}{128}\sqrt{\frac{105}{2}}\pi$	0	0	0	0	0	0
	$\frac{\sqrt{21}}{128}\pi$	0	0	0	0	0	$\frac{7\sqrt{105}}{512}\pi$	0	$-\frac{3}{512}\sqrt{\frac{35}{2}}\pi$	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	$-\frac{15\sqrt{7}}{256}\pi$	0	$-\frac{25}{512}\sqrt{\frac{21}{2}}\pi$	0	0	0	0	0

## (\*ANNEXE2 : Test de la formule pour l'opérateur cos(x)\*)

(\*Formule de l'opérateur cos(x)\*)

```
Clear[Fcoschi];  
  
Fcoschi[j_, m_, jp_, mp_] :=  
  
Block[{Res, k, kp},  
  Res = 0;  
  
If[Abs[m - mp] == 1] && (Mod[Abs[j - jp], 2] == 1),  
  (*Règles de sélection : dep Cos(x) → m'=m+/-1 et pas de dep en θ → j,  
  j' même parité entre eux que m,m' → j'=j+/-2k+1*)  
  
If[m ≥ 0 && mp ≥ 0,  
  (*Cas où m≥0 et m'≥0*)  
  For[k = m, k ≤ j, k++,  
    For[kp = mp, kp ≤ jp, kp++,  
      Res = Res + (-1*(-1)^(m+m')=-1 car m'=+/-1*) *  
        Sqrt[((2*j + 1)*(2*jp + 1)/(16*Pi^2)) * (((j - m)!(jp - mp)!)/((j + m)!(jp + mp)!))] *  
        (2^(j + jp)) * ((k! * kp!)/((k - m)! * (kp - mp)!)) * Binomial[j, k] *  
        Binomial[jp, kp] * Binomial[(j + k - 1)/2, j] * Binomial[(jp + kp - 1)/2, jp] *  
        (((1 + (-1)^(k - m + kp - mp + 0(*=D2*))) * (((1 + k - m + kp - mp + 0(*=D2*))/2) - 1)!)) *  
        (((2 + m + mp + 0(*=D1*))/2) - 1)! /  
        (2 * ((1/2) * (3 + k + kp + 0(*=D1*) + 0(*=D2*)) - 1)!));  
      (* pas de dep en θ → D1=0 et D2=0*)  
    Res = Pi * Res];  
  (*dep Cos(x) → Ix=Pi*)  
  
If[m ≤ 0 && mp ≤ 0,  
  (*Cas où m≤0 et m'≤0*)  
  For[k = -m, k ≤ j, k++,  
    For[kp = -mp, kp ≤ jp, kp++,  
      Res =  
        Res + (-1 * Sqrt[((2*j + 1)*(2*jp + 1)/(16*Pi^2)) * (((j + m)!(jp + mp)!)/((j - m)!(jp - mp)!))] *  
          (2^(j + jp)) * ((k! * kp!)/((k + m)! * (kp + mp)!)) * Binomial[j, k] *  
          Binomial[jp, kp] * Binomial[(j + k - 1)/2, j] *  
          Binomial[(jp + kp - 1)/2, jp] * (((1 + (-1)^(k + m + kp + mp + 0(*=D2*))) * (((2 - m - mp + 0(*=D1*))/2) - 1)!)) /  
          (2 * ((1/2) * (3 + k + kp + 0(*=D1*) + 0(*=D2*)) - 1)!));  
      (* pas de dep en θ → D1=0 et D2=0*)
```

```

Res = -Pi * Res],
(*m,m'≤0 → Multiplication par (-1)^(m+m')=-1 car m'=+-1 et dep Cos(x) → Ix=Pi*)
Res = 0];
(*Mise à zéro de l'élément de matrice ses
 coordonnées ne respectent pas les règles de selection*)
Return[Res]]
```

(\*Création de la matrice cos(x) à partir de la formule\*)

```

n = 3; Clear[Fcoschimat, matel1];

Fcoschimat = Array[matel1, {(n + 1)^2, (n + 1)^2}];

For[k = 1, k ≤ 1, k++,
  For[kk = 1, kk ≤ 1, kk++,
    matel1[k, kk] = Fcoschi[0, 0, 0, 0];]];

For[k = 1, k ≤ 1, k++,
  For[kk = 2, kk ≤ 4, kk++,
    matel1[k, kk] = Fcoschi[0, 0, 1, kk - 3];
    matel1[kk, k] = Fcoschi[1, kk - 3, 0, 0]];];

For[k = 1, k ≤ 1, k++,
  For[kk = 5, kk ≤ 9, kk++,
    matel1[k, kk] = Fcoschi[0, 0, 2, kk - 7];
    matel1[kk, k] = Fcoschi[2, kk - 7, 0, 0]];];

For[k = 1, k ≤ 1, k++,
  For[kk = 10, kk ≤ 16, kk++,
    matel1[k, kk] = Fcoschi[0, 0, 3, kk - 13];
    matel1[kk, k] = Fcoschi[3, kk - 13, 0, 0]];];

For[k = 2, k ≤ 4, k++,
  For[kk = k, kk ≤ 4, kk++,
    matel1[k, kk] = Fcoschi[1, k - 3, 1, kk - 3];
    If[k ≠ kk, matel1[kk, k] = Fcoschi[1, kk - 3, 1, k - 3]]];];

For[k = 2, k ≤ 4, k++,
  For[kk = 5, kk ≤ 9, kk++,
    matel1[k, kk] = Fcoschi[1, k - 3, 2, kk - 7];
    matel1[kk, k] = Fcoschi[2, kk - 7, 1, k - 3]]];
```

```

For[k = 2, k ≤ 4, k++,
  For[kk = 10, kk ≤ 16, kk++,
    matel1[k, kk] = Fcoschi[1, k - 3, 3, kk - 13];
    matel1[kk, k] = Fcoschi[3, kk - 13, 1, k - 3]]];

For[k = 5, k ≤ 9, k++,
  For[kk = k, kk ≤ 9, kk++,
    matel1[k, kk] = Fcoschi[2, k - 7, 2, kk - 7];
    If[k ≠ kk, matel1[kk, k] = Fcoschi[2, kk - 7, 2, k - 7]]];

For[k = 5, k ≤ 9, k++,
  For[kk = 10, kk ≤ 16, kk++,
    matel1[k, kk] = Fcoschi[2, k - 7, 3, kk - 13];
    matel1[kk, k] = Fcoschi[3, kk - 13, 2, k - 7]]];

For[k = 10, k ≤ 16, k++,
  For[kk = k, kk ≤ 16, kk++,
    matel1[k, kk] = Fcoschi[3, k - 13, 3, kk - 13];
    If[k ≠ kk, matel1[kk, k] = Fcoschi[3, kk - 13, 3, k - 13]]];

```

(\*Vérification des résultats obtenus\*)

**coschimat - Fcoschimat // MatrixForm**

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(\*La différence des deux matrices étant nulle, la formule est validée.\*)

(\*ANNEXE3 : Programme Fortran90\*)

```
Program rotop_matrices
implicit none

logical :: iscos
integer :: n, D1, D2, jmax
integer :: nb_op, i

character(11) :: fn1, fn2

fn1 = 'input_file'
fn2 = 'output_file'

open(unit = 7, file = fn1, status = 'old')
open(unit = 8, file = fn2, status = 'unknown')

read(7, *) nb_op

do i = 1, nb_op
  read(7, *) iscos
  read(7, *) n, D1, D2, jmax
  if(n ≤ 0) then
    write(8, *) ''
    write(8, *) 'no chi-dependent term'
    write(8, *) ''
    stop
  end if
  call Matrix(icos, n, D1, D2, jmax)
end do

close(7)
close(8)

end Program rotop_matrices
```

```
!!!!!!!!!!!!!!!!

subroutine Matrix(icos, n, D1, D2, jmax)
implicit none
```

```

logical :: iscos
integer :: n, D1, D2, jmax
integer :: line, column, j, m, jp, mp
double complex :: mat ((jmax+1)**2, (jmax+1)**2)
double precision :: pi, Ichi
double complex :: element

pi = 4 * data(1 d0)
mat = 0.0 d0
write(8, *) ''
write(8, *) ' matrix of operator,
n, d1, d2, iscos = ', n, d1, d2, iscos
write(8, *) '-----'
write(8, *) ''
line = 0

do j = 0, jmax

  do m = -j, j

    line = line + 1
    write(8, *) '}, {'
    column = 0
    *
    do jp = 0, jmax
    *
      do mp = -jp, jp
      *
        column = column + 1
        *
        if((abs(m-mp) == n).and.(modulo(j+jp, 2) == modulo(D2+n, 2))) then *
          !if((abs(m-mp) == n).and.(modulo(j+jp+n+D2, 2) == 0)) then *
            mat(line, column) = element(icos, n, D1, D2, j, m, jp, mp)*
        end if*
        if(icos) then *
          write(8, *) real(mat(line, column)), ', '
        else

```

```

        write(8,*)
        aimag(mat(line, column)), ', '
      end if
    end do
  end do
end do
end do

end subroutine Matrix
!!!!!!!!

double complex function Element(iscos, n, D1, D2, j, m, jp, mp) result(resultat)
implicit none

logical :: iscos
integer :: n, D1, D2, j, m, jp, mp
double precision :: norm, doublesomme
double complex :: Ichi

if(m .ge. 0 .and. mp .ge. 0) then
  resultat = (-1)**(n)*Ichi(iscos, m, mp, n)*
  Norm(j, m, jp, mp)*DoubleSomme(D1, D2, j, m, jp, mp)/2.0 d0
end if

if(m .le. 0 .and. mp .le. 0) then
  resultat = Ichi(iscos, -m, -mp, n)*Norm
  (j, -m, jp, -mp)*DoubleSomme(D1, D2, j, -m, jp, -mp)/2.0 d0
end if

if(m < 0 .and. mp > 0) then
  resultat = (-1)**(mp)*Ichi(iscos, -m, mp, n)*
  Norm(j, -m, jp, mp)*DoubleSomme(D1, D2, j, -m, jp, mp)/2.0 d0
end if

if(m > 0 .and. mp < 0) then
  resultat = (-1)**(m)*Ichi(iscos, m, -mp, n)*
  Norm(j, m, jp, -mp)*DoubleSomme(D1, D2, j, m, jp, -mp)/2.0 d0
end if

```

```

end function Element

!!!!!!!!!!!!!!!!

double complex function Ichi(iscos, m, mp, n) result(resultat)
implicit none

logical :: iscos
integer :: n, m, mp
double precision :: pi
double complex :: i
pi = 4 * datac(1 d0)
i = complex(0.0 d0, 1.0 d0)

if(iscos) then
    resultat = pi

else if(m - mp == -n) then
    resultat = i * pi

else if(m - mp == n) then
    resultat = - i * pi
end if

end function Ichi

!!!!!!!!

double precision function Norm(j, m, jp, mp) result(res)
implicit none

integer :: j, m, jp, mp
integer :: i1, i2
double precision :: pi

pi = 4 * datac(1 d0)

res = dble((j + 0.5 d0) * (jp + 0.5 d0))

```

```

do i1 = j - m + 1, j + m
  res = res/dble(i1)
end do

do i2 = jp - mp + 1, jp + mp
  res = res/dble(i2)
end do

res = SQRT(res)
res = res/2.0 d0/Pi

end function Norm
!!!!!!!!

double precision function DoubleSomme(D1, D2, j, m, jp, mp) result(resultat)
implicit none

integer :: D1, D2, j, m, jp, mp
integer :: k, kp
double precision :: op1, op2

resultat = 0.0 d0

do k = m, j

  do kp = mp, jp

    resultat = resultat +
    (1 +(-1)**(k - m + kp - mp + D2))*op1(j, k, m)*op1(jp, kp, mp)*op2(m, mp, k, kp, D1, D2)

  end do

end do

end function DoubleSomme
!!!!!!

```

```

double precision function op1(j, k, m) result(res)
implicit none

integer :: j, k, m
integer :: i1, i2, i3

res = 1.0 d0

i2 = k - m
i3 = j - k

do i1 = k - 1 + j, k - 1 - j + 2, -2
    res = res * dble(i1)

    if(i2 > 0) then
        res = res / dble(i2)
        i2 = i2 - 1

    else if(i3 > 0) then
        res = res / dble(i3)
        i3 = i3 - 1
    end if
end do

end function op1

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

double precision function op2(m, mp, k, kp, D1, D2) result(res)
implicit none

integer :: m, mp, k, kp, D1, D2
integer :: K1, K2, K3, i3
double precision :: pi, i2, i1

pi = 4 * datan(1 d0)

```

```
K1 = k + kp + D2 - m - mp - 1
K2 = m + mp + D1
K3 = k + kp + D1 + D2 + 1

if(modulo(K3, 2) == 0 .and. modulo(K2, 2) == 1 then
  res = pi *
else *
  res = 1.0 d0 *
end if

i1 = dble(K1)/2.0 d0
i2 = dble(K2)/2.0 d0

do i3 = K3, 1, -2
  res = res * 2.0 d0 / dble(i3)

  if(i1 > 0) then
    res = res * i1
    i1 = i1 - 1
  else if(i2 > 0) then
    res = res * i2
    i2 = i2 - 1
  end if
end do

end function op2
```

## (\*ANNEXE4:Test du programme pour l'opérateur cos(x)\*)

(\*Matrice du programme de l'opérateur Cos(x)\*)

**fortranmatcoschi // MatrixForm**

0.	0.480956	0.	-0.480956	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.112473	0.	-0.112473	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
-0.480956	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.493932	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.465684	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	-0.134431	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	-0.465684	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	-0.493932	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.497067	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.487024	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.112473	0.	0.	0.	-0.8770052	0.	0.	0.440122	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	-0.177836	0.	0.	0.177836	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
-0.112473	0.	0.	0.	0.	0.	-0.440122	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	-0.487024	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	-0.497067	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.

(\*Vérification des résultats obtenus\*)

In[28]:=

**fortranmatcoschi - cosmat // MatrixForm**

0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	4.16334 × 10 <sup>-17</sup>	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	-8.32667 × 10 <sup>-17</sup>	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	8.32667 × 10 <sup>-17</sup>	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	-2.77556 × 10 <sup>-17</sup>	0.	1.11022 × 10 <sup>-16</sup>
0.	0.	0.	0.	-1.11022 × 10 <sup>-16</sup>	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	-5.55112 × 10 <sup>-17</sup>	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
-4.16334 × 10 <sup>-17</sup>	0.	0.	0.	2.77556 × 10 <sup>-17</sup>	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
4.16334 × 10 <sup>-17</sup>	0.	0.	0.	0.	-8.32667 × 10 <sup>-17</sup>	0.	8.32667 × 10 <sup>-17</sup>	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	-2.77556 × 10 <sup>-17</sup>	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.

(\*On voit qu'il reste certaines valeurs d'ordre 10<sup>(-17)</sup>,  
on peut donc valider notre programme avec une même précision\*)