

Modéliser la spectroscopie infrarouge et la dynamique intramoléculaire de molécules complexes à l'aide d'états effectifs

Loïse Attal^{1*}

¹ Theoretische Chemie, Institut für Chemie, Universität Potsdam, Germany

Dès qu'une molécule contient plus d'une dizaine d'atomes, il devient difficile de modéliser sa dynamique vibrationnelle en résolvant l'équation de Schrödinger pour tous ces modes. Cela est dû à la « malédiction de la dimension » : le nombre d'états à considérer augmente exponentiellement avec la dimension du système [1]. Le problème s'aggrave encore lorsqu'on introduit des effets de température, ce qui demande de considérer un grand nombre d'états initiaux. Dans de tels cas, il peut être intéressant de se concentrer uniquement sur quelques degrés de liberté et de voir le reste de la molécule comme un environnement (ou « bain ») simplifié qui n'est pas traité au même niveau de théorie, et dont la dimension effective est réduite. C'est dans ce contexte que nous avons développé un modèle théorique basé sur une approche « système-bain » où nous considérons un système unidimensionnel (ici un mode vibrationnel) interagissant avec un bain harmonique de grande taille (~10-1000 modes) qui représente le reste de la molécule [2]. Dans la méthode EBS (*Effective Bath State*), le mode d'intérêt et ses couplages avec les autres modes sont traités de manière aussi rigoureuse que possible, mais la partie « bain » de l'hamiltonien est simplifiée. Ainsi, les modes du bain sont remplacés par une unique échelle d'états de bain effectifs qui décrivent l'énergie totale stockée à l'intérieur du bain, on parle de *coarse-graining*. Nous présentons ici l'application de ce modèle à une molécule d'intérêt astrophysique [3], le phénylacétylène (voir Figure 1), pour laquelle nous calculons des spectres infrarouges. Nous montrons aussi que la méthode permet de suivre les transferts de population et d'énergie entre les différents modes vibrationnels de la molécule [4].

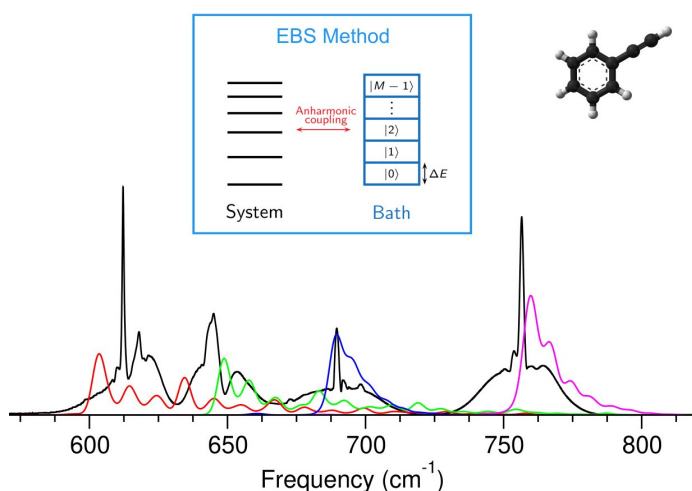


Figure 1 :

Portion du spectre d'absorption de la molécule de phénylacétylène (montrée en haut à droite). Le spectre expérimental est représenté en noir et les spectres partiels obtenus par la méthode EBS, et correspondant aux différents modes normaux impliqués, sont en couleur. L'encadré bleu montre une représentation schématique du modèle, où le mode d'intérêt (le système) est représenté par ses états vibrationnels, et le bain par des états effectifs d'énergie. Des couplages dus à l'anharmonicité de la molécule relie les deux.

- [1] D. L. Donoho. AMS math challenges lecture, 1,32, (2000)
- [2] L. Attal, *et al.*, J. Chem. Phys. 160, 044107 (2024)
- [3] D. Loru, *et al.*, A&A, 677:A166, (2023)
- [4] L. Attal, *et al.*, J. Chem. Phys. 163, 234122 (2025)

* correspondant : loise.attal@uni-potsdam.de