

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1



Faculté des Sciences de la Matière

Département de chimie

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : chimie théorique

Présentée par :

Kamal Ziadi

Thème :

Etude algébrique des excitations collectives moléculaires

Soutenue le 02 /07/ 2017

Devant le jury :

Président :	A.DIBI	Pr	Univ BATNA1
Rapporteur :	A.BOULDJEDRI	Pr	Univ BATNA1
Examineur	N.OUNISSI	Pr	Univ BATNA1
	Z.CHARIFI	Pr	Univ de M'SILA
	S.LAKEHAL	MCA	Univ d'OUM EL BOUAGHI
	N. LAPELLI	MCA	Univ de M'SILA

DÉDICACE

A mes parents

et

A mon fils wail

Remerciement

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant pour la force, la volonté et la patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail. Je tiens à remercier ici tous ceux qui ont contribué plus ou moins directement à ce que je parvienne au bout de ce mémoire.

Je tiens à remercier ma femme pour le soutien constant et pour m'avoir poussé à faire quelque chose de valable.

Je profite l'occasion pour remercier ma famille et spécialement mon père, ma mère, mes frères ma sœur et mes amis pour le soutien et encouragements.

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à l'encadreur de cette thèse, Pr A. BOULDJEDRI professeur à l'université de BATNA, qui m'a fait confiance en me confiant ce sujet et m'a guidé dans mon périple scientifique. Par ses conseils et sa disponibilité.

J'exprime de sincères remerciements à monsieur A.DIBI, professeur à université de BATBA qui m'a fait honneur d'accepter d'être président de jury de ce travail.

Je révèle également ma profonde gratitude à Madame N. Ounissi professeur à université de BATBA, Madame Z.Charifi professeur à université de M'SILA, Madame S. Lakehal maître de conférence à université de Oum El Bouaghi et N. Latelli professeur à université de M'SILA, pour avoir accepté d'examiner et juger ce travail.

Table des matières

Table des matières

Chapitre 1

Groupes et algèbres

1.1. Notion de groupe.....	(6)
1.2. Groupe fini et infini.....	(7)
1.3. Notion de sous groupe.....	(7)
1.4. Homomorphisme et isomorphisme de groupes.....	(7)
1.5. Produit de groupes.....	(7)
1.6. Groupe unitaire $U(n)$	(8)
1.7. Groupe orthogonal $O(n)$	(8)
1.8. L'algèbre de Lie.....	(8)
1.9. Sous algèbre de Lie.....	(9)
1.10. Sous algèbre de Lie invariante.....	(9)
1.11. Algèbre simple.....	(9)
1.12. Algèbre semi simple.....	(10)
1.13. Les constantes de structures.....	(10)
1.14. Somme directe d'algèbre de Lie.....	(10)
1.15. La formule de Killing.....	(11)
1.16. Théorème de Cartan.....	(11)
1.17. La base de Cartan Weyl.....	(11)
1.18. Opérateur invariant.....	(12)
1.19. Algèbre unitaire.....	(12)
1.19.1. Définition.....	(12)
1.19.2. La réalisation bosonique.....	(13)
1.19.3. Les operateurs invariants de l'algèbre $U(n)$	(13)
1.20. Algèbre orthogonale $SO(n)$	(14)
1.20.1. Définition.....	(14)

Table des matières

1.20.2. Les operateurs invariants de l'algèbre $SO(n)$	(15)
1.21. Chaîne de sous algèbres.....	(16)
1.23. Algèbre dynamique.....	(16)
1.21. Produit tensoriel.....	(17)

Chapitre 2

Réalisation bosonique des algèbres $U(2)$ et $U(4)$

Etude des molécules diatomiques

1. Model quantique traditionnel.....	(18)
2.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	(18)
2.2. Le mouvement de rotation.....	(20)
2.3 Mouvement de vibration.....	(21)
a- Approximation harmonique.....	(22)
b- Potentiel réel, anharmonique.....	(22)
2. Modèle algébrique.....	(23)
2.1 La formulation algébrique de la mécanique quantique.....	(23)
2.2 L' hamiltonien.....	(24)
2.3 La symétrie dynamique.....	(24)
2.4 L'algèbre à une dimension $U(2)$	(25)
2.4.1 Sous algèbre $U(1)$	(26)
2.4.1 Sous algèbre $O(2)$	(29)
2.5 L'algèbre à trois dimensions $U(4)$	(29)
2.5.1 Les operateurs invariants.....	(32)

Table des matières

2.5.2 La symétrie dynamique.....	(33)
2.5.3 Les molécules non-rigides: la limite $U(3)$	(34)
2.5.4 Les molécules rigides: la limite $O(3)$	(36)
2.5.5 Le développement de Dunham.....	(37)
3. L'énergie potentielle.....	(38)
3.1 L'énergie potentielle à une dimension.....	(38)
3.1.1 L'hamiltonien de $U(1)$	(40)
3.1.2 L'hamiltonien de la chaîne $O(2)$	(41)
3.2 L'énergie potentielle à trois dimensions.....	(41)
3.2.1 L'énergie potentielle de la limite $U(3)$	(42)
3.2.2 L'énergie potentielle de la limite $SO(4)$	(42)

Chapitre 3

La réalisation bosonique des algèbres

$U_1(2) \otimes U_2(2)$ Et $U_1(4) \otimes U_2(4)$

Etude des molécules triatomiques

1. Modèle quantique.....	(44)
2. Principe modèle algébrique.....	(47)
2.1 La réalisation algébrique	(47)
2.2 L'hamiltonien du système.....	(48)
2.3 Le modèle algébrique à une dimension $U_1(2) \otimes U_2(2)$	(48)
2.3.1 Base de la limite locale.....	(50)

Table des matières

2.3.2 Base de la limite normale.....	(50)
2.3.3 Le cas général.....	(52)
2.3.4 L'énergie potentielle de l'algèbre $U_1(2) \otimes U_2(2)$	(53)
2.4. Application: la vibration de stretching des molécules X-Y-Z.....	(54)
2.4.2. Résultats et discussion.....	(59)
2.5. Le model algébrique à trois dimensions $U_1(4) \otimes U_2(4)$	(59)
2.5.1 L'opérateur hamiltonien.....	(61)
2.5.2 La base locale.....	(62)
2.5.3 La base normale.....	(63)
2.5.4 Hamiltonien du modèle locale pour les molécules linéaire.....	(63)
2.5.5 Hamiltonien du modèle normale pour les molécules linéaire.....	(65)
2.5.6 L'operateur de Majorana.....	(67)
2.5.7 Molécules bents.....	(69)
2.5.8 Hamiltonien local.....	(69)
2.5.9 Hamiltonien générale.....	(72)
2.5.10 L'énergie potentielle de l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$	(73)
2.6. Application aux molécules N_2O	(75)
2.6.1. Structure des molécules N_2O	(75)
2.6.2. Donnés expérimentales.....	(75)
2.6.3. Méthode de calcul.....	(76)
3.6.4 Résultats et discussion.....	(96)

Table des matières

Chapitre 4

La réalisation bosonique des algèbres

$$U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$$

Etude des molécules tétratômiques

1. Introduction.....	(99)
2. Description du modèle algébrique.....	(100)
2.1. Réalisation algébrique.....	(100)
2.2. Hamiltonien algébrique.....	(100)
2.3. La surface d'énergie potentielle.....	(104)
2.3.1. La surface d'énergie potentielle des molécules tétra-atômiques	(104)
2.3.2. Energie de dissociation	(105)
3. Application aux molécules HCCCl et N ₂ C ₂	(106)
3.1. Molécule linéaire non-symétrique HCCCl.....	(106)
3.1.2. Méthode de calcul.....	(106)
3.1.3. Discussion des résultats	(110)
3.2. Molécules linéaires symétriques C ₂ N ₂	(110)
3.2.1. Données expérimentales.....	(111)
3.2.2. Méthode de calcul	(111)
3.2.3. Discussion des résultats	(111)
Conclusions et perspectives	(119)
Bibliographie.....	(121)

Abréviation

Abréviations

G : *groupe*

$U(n)$: *Groupe unitaire*

$O(n)$: *Groupe orthogonal*

C_2 : *Opérateur invariant*

H : *Hamiltonien*

b_α : *Opérateur d'annihilation*

b_α^+ : *Opérateur de création*

$G_{\alpha\beta}$: *Produits bilinéaires*

$G_1 \supset G_2 \supset G_3$: *Chaine*

E_v : *Énergie de vibration*

E_l : *Énergie de rotation*

π_μ^+ : *Opérateur d'annihilation*

π_μ : *Opérateur de création*

n_π , w , τ et η : *Nombres quantique*

$V(q)$: *Énergie potentielle*

D_e^I : *Énergie de dissociation*

ω_e : *Constante d'harmonicité*

$\omega_e x_e$: *Constante d'anharmonicité*

M_{12} : *Opérateur de Majorana*

V_{ij} : *Interaction entre les liaisons*

ξ : *Paramètre de localité*

χ^2 : *Écart quadratique*

Introduction

La spectroscopie est étroitement liée à des applications importantes en physique, en chimie et en biochimie. Elle a connu une longue histoire de développements et d'améliorations continues. Les techniques expérimentales de nos jours fournissent des données spectroscopiques (électroniques et ro-vibrationnelles) de très haute résolution ; la richesse des nouveaux résultats expérimentaux demande une compréhension plus profonde de la complexité de la structure moléculaire.

Les résultats sont souvent analysés par des méthodes d'approche théorique divisées en deux familles:

- les méthodes de calcul basées sur la solution numérique de l'équation de Schrödinger telle que la méthode ab-initio.
- les techniques semi-empiriques, comme le développement de Dunham qui est une expression formée uniquement de produits et de sommes des nombres quantiques habituellement notées $\nu_1, \nu_2 \dots$ et où les constantes sont optimisées par un fit sur les données expérimentales.

Les deux techniques rencontrent plusieurs difficultés lorsqu'elles sont appliquées aux molécules moyennes et de grandes tailles. La difficulté la plus évidente apparaît en traitant beaucoup de modes d'interaction roto-vibration notamment pour des molécules de plus de trois atomes, où la diagonalisation des matrices, très grandes, exige le contrôle de plusieurs paramètres et une centaine de valeurs propres et de vecteurs propres.

Dans les années 80, une nouvelle approximation a été introduite pour traiter la spectroscopie moléculaire, à savoir une technique algébrique appelée le modèle du vibron [1-5]. Aujourd'hui il devient un outil puissant en physique nucléaire et en spectroscopie moléculaire [6-10]. Ainsi, la structure d'algèbre de Lie a été enrichie et appliquée à la description de certaines propriétés des systèmes physiques, en particulier le comportement sous rotations et vibrations.

Dans le modèle du vibron, la première étape est l'introduction des opérateurs bosoniques de création et d'annihilation ainsi que le produit de ces opérateurs donnant ainsi les générateurs de la structure algébrique utilisée. Dans la deuxième étape, à partir de la

combinaison linéaire des opérateurs bosoniques (de création et d'annihilation), est établi un hamiltonien algébrique [1-10]. L'opérateur hamiltonien est diagonalisé dans une base propre. L'hamiltonien algébrique adapté aux ro-vibrations moléculaires utilise des symétries dynamiques basées sur les algèbres unitaires à une $U(2)$ [1-5] et à trois dimensions $U(4)$ [6-19]. Après les travaux originaux de Iachello pour les molécules diatomiques simples [1-3], le modèle du vibron a été largement étendu pour étudier des situations plus complexe, les molécules à trois [6-19] et à quatre atomes [20-25]. Les résultats obtenus comprennent des données de la structure moléculaire comme les niveaux d'énergies, les transitions électromagnétiques, l'énergie potentielle et l'énergie de dissociation [26-28].

Dans ce mémoire nous présenterons une approche algébrique de la spectroscopie des modes collectifs moléculaires, nous discuterons les techniques algébriques et nous illustrerons ses applications à des compilations de résultats pour les molécules triatomiques et tétra-atomiques.

Dans le premier chapitre on rappelle les différentes notions de bases de la théorie des groupes, en particulier les groupes et les algèbres de Lie orthogonaux et unitaires.

Le deuxième chapitre étudie les algèbres $U(2)$ et $U(4)$ qui décrivent les molécules à deux corps dans une et trois dimensions respectivement. On donne d'abord pour chaque type algébrique les différents générateurs qui engendrent l'algèbre de Lie et les propriétés des opérateurs de création et d'annihilation sous la rotation et la réflexion. Ensuite, on présente toutes les chaînes possibles avec les calculs des opérateurs invariants permettant de construire l'opérateur hamiltonien des deux algèbres. Des spectres typiques à partir des valeurs propres des hamiltoniens sont donnés. A la fin, on décrit en détail comment établir la surface d'énergie potentielle dans le modèle algébrique.

Au troisième chapitre on insiste sur les deux algèbres couplées, $U_1(2) \otimes U_2(2)$ et $U_1(4) \otimes U_2(4)$, pour traiter les molécules triatomiques $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. Dans un premier temps on rappelle la méthode habituelle (modèle quantique classique), en suite, on détermine les opérateurs de création et d'annihilation, l'hamiltonien correspondant ainsi que toutes les limites possibles associées aux modes

locaux ou normaux. L'hamiltonien générale, contenant les opérateurs de Casimir des deux limites (locale et normale), est diagonalisées numériquement. L'optimisation des paramètres libres de l'hamiltonien est réalisée numériquement à l'aide d'un programme de fit sous Mathematica 8. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour calculer les niveaux d'énergies. Nous complétons notre travail par l'établissement de la fonction d'énergie potentielle pour déterminer des paramètres importants des molécules tel que l'énergie de dissociation.

Dans le chapitre quatre, nous présentons l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$ en vue de son application à l'étude des molécules tétra-atomiques. Nous utilisons la technique algébrique pour décrire la vibration des deux modes de stretching et de bending des molécules tetra-atomiques linéaires ou bent. Pour cela, nous exprimons l'hamiltonien générale associé à ce modèle qui est diagonalisé numériquement. Dans notre recherche nous utilisons l'algèbre de Lie $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$ pour décrire plusieurs niveaux d'énergie collective des molécules linéaires $N^{15}C^{12}C^{12}N^{15}$ et $N^{14}C^{13}C^{13}N^{14}$ ainsi que l'énergie potentielle en utilisant la limite semi-classique de l'hamiltonien algébrique, à partir de laquelle nous déduisons l'énergie de dissociation.

Chapitre 1

Groupes et algèbres

1.1. Notion de groupe

Un groupe G est un ensemble d'éléments, notés :

$$G = \{x_1, x_2 \dots \dots \dots x_i, x_j \dots\} \quad (1.1)$$

sur lequel on a défini une loi de composition interne $*$ ayant les propriétés suivantes:

i-la loi est associative :

$$x_i * (x_j * x_k) = (x_i * x_j) * x_k, \quad \forall x_i, x_j, x_k \quad (1.2)$$

ii-il existe un élément neutre, noté e , tel que :

$$e * x_i = x_i * e = x_i, \quad \forall x_i \in G \quad (1.3)$$

iii-tout élément x_i possède un inverse, noté x_i^{-1} , le même à droite et à gauche :

$$x_i * x_i^{-1} = x_i^{-1} * x_i = e, \quad \forall x_i \in G \quad (1.4)$$

La loi de composition n'est pas nécessairement commutative:

$$x_i * x_j \neq x_j * x_i \quad \text{en général} \quad (1.5)$$

Si elle l'est, $x_i * x_j = x_j * x_i \quad \forall x_i, x_j$, le groupe est dit commutatif ou abélien.

1.2. Groupe fini et infini

-Un groupe est dit fini s'il contient un nombre fini N d'éléments ; N est appelé ordre du groupe.

-Il est dit infini s'il en contient un nombre infini. Un groupe infini peut être discret ou continu.

1.3. Notion de sous groupe

On appelle sous-groupe d'un groupe $(G, *)$ tout sous-ensemble de G qui possède la structure de groupe pour la même loi de composition interne. Les sous-groupes de $(G, *)$ sont donc des sous-ensembles de G contenant l'élément neutre et fermés pour la loi de composition interne. Par exemple le groupe de rotation $R(2)$ est un sous-groupe de $R(3)$

1.4. Homomorphisme et isomorphisme de groupes

Une application $f : (G, *) \rightarrow (G', T)$ est un homomorphisme [14] de groupes si pour tous les x et y dans G , on a :

$$f(x * y) = f(x)Tf(y). \quad (1.6)$$

Si f est bijective, on dit que f est un isomorphisme de G dans G' . Dans ce cas, on dit que G et G' sont isomorphes (ou que G est isomorphe à G').

1.5. Produit de groupes

Soient les deux groupes G_1 et G_2 . Nous considérons l'ensemble (x_i, y_k) où $x_i \in G_1$ et $y_k \in G_2$ et définissons le produit de deux paires par :

$$(x_i, y_k)(x_j, y_l) = (x_{ij}, y_{kl}), \quad \text{où } x_i, x_j \in G_1 \text{ et } y_k, y_l \in G_2 \quad (1.7)$$

Lorsque l'ensemble des paires (x, y) muni de la multiplication forme un Groupe, ce dernier est nommé produit direct de G_1 et G_2 , il est noté $G_1 \otimes G_2$

1.6. Groupe unitaire $U(n)$

Le groupe unitaire $U(n)$ est l'ensemble des matrices M ($n \times n$) complexes, telles que [29] :

$$UU^+ = I \quad (1.8)$$

L'ensemble des matrices M ($n \times n$) $\in U(n)$, telle que $\det M = 1$, forme un sous groupe $SU(n)$ du groupe $U(n)$.

L'ordre du groupe $U(n)$ est n , celui $SU(n)$ est $n^2 - 1$.

1.7. Groupe orthogonal $O(n)$

Le groupe orthogonal $O(n)$ est un ensemble des matrices M ($n \times n$) réelles qui vérifient [29] :

$$O^t O = I \quad (1.9)$$

Si l'ensemble de ces matrices M ($n \times n$) $\in O(n)$ telle que $\det M = 1$, alors cet ensemble forme un sous groupe $SO(n)$ du groupe $O(n)$.

L'ordre du groupe $O(n)$ et celui de $SO(n)$ sont les mêmes : $\frac{n(n-1)}{2}$

1.8. L'algèbre de Lie

a- Définition d'une algèbre

Une algèbre [18] G est un espace vectoriel sur un corps K , dans lequel est définie une loi de composition interne bilinéaire $[,]$:

$$\forall x, y \in G, \exists z \in G, \quad [x, y] = z \quad (1.10)$$

tel que :

$$[\sum_i \alpha_i x_i, \sum_j \beta_j y_j] = \sum_{ij} \alpha_i \beta_j [x_i, y_j] \quad \alpha, \beta \in K \text{ et } x_i, y_j \in G \quad (1.11)$$

b-Algèbre de Lie

Une algèbre de Lie \mathfrak{g} est un espace vectoriel sur un corps K muni d'une opération définie pour toute paire d'élément notée $(x, y) \rightarrow [x, y]$ vérifiant :

-antisymétrie: $[x, y] = -[y, x]$, pour tous $x, y \in \mathfrak{g}$

-identité de Jacobi :

$$[[x, y], z] + [[y, z], x] + [[z, x], y] = 0 \quad (1.12)$$

pour tous $X, Y, Z \in \mathfrak{g}$.

1.9. Sous algèbre de Lie

Soit \mathfrak{g} une algèbre de Lie munie de la loi $[,]$ et \mathfrak{h} un sous espace vectoriel de l'algèbre \mathfrak{g} . Si \mathfrak{h} est une algèbre de Lie par rapport à la loi $[,]$ dans ce cas on dit que \mathfrak{h} est une sous algèbre de Lie de l'algèbre \mathfrak{g} ; ce que l'on note $\mathfrak{g} \supset \mathfrak{h}$.

1.10. Sous algèbre de Lie invariante

Soit X un élément d'une algèbre de Lie \mathfrak{g} et Y un élément de \mathfrak{g}' , sous algèbre de Lie de \mathfrak{g} . On dit que \mathfrak{g}' est une sous algèbre de Lie invariante si :

$$[X, Y] \in \mathfrak{g}', \quad \forall X \in \mathfrak{g} \text{ et } \forall Y \in \mathfrak{g}' \quad (1.13)$$

1.11. Algèbre simple

Une algèbre est simple si

1-elle n'est pas abélienne.

2-elle ne possède pas une sous algèbre de Lie invariante.

1.12. Algèbre semi simple

Une algèbre de Lie est dite semi simple si elle ne possède pas une sous algèbre

invariante abélienne.

1.13. Les constantes de structure

Soit $\{x_i : i = 1, 2, 3, \dots, n\}$ une base de l'algèbre de Lie g [30], l'image de chaque paire de vecteurs de base est définie par la loi $[,]$

$$[X_i, X_j] = \sum_{k=1}^n c_{ij}^k X_k \quad (1.14)$$

c_{ij}^k sont appelés les constantes de structure de l'algèbre de Lie. Elles possèdent deux propriétés :

$$\begin{aligned} \bullet c_{ij}^k &= -c_{ji}^k \\ \bullet c_{ij}^m c_{km}^n + c_{jk}^m c_{im}^n + c_{ki}^m c_{jm}^n &= 0. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Il ya a $\frac{n^2(n-1)}{2}$ constante de structure pour une algèbre de dimension n .

-Les valeurs des constantes de structure dépendent du choix de la base dans l'algèbre de Lie.

1.14. La somme directe d'algèbres de Lie

Soient les deux algèbres de Lie [29,30]

$$g = \{x_i, i = 1, 2, \dots, n\} \quad \text{et} \quad h = \{y_i, i = 1, 2, \dots, m\}$$

La somme directe est une algèbre de Lie dans l'espace vectoriel $t = g \oplus h$

$$t = \{x_1, x_2, \dots, x_n ; y_1, y_2, \dots, y_m\} \quad (1.16)$$

$$\text{tel que : } \forall x_i, y_j \in t, \quad [x_i, y_j] = 0$$

Cette algèbre t est une algèbre de Lie de dimension $r=n+m$.

Exemple

$$SO(4) \sim SO(3) \oplus So(3) \sim SU(2) \oplus SU(2) \quad (1.17)$$

Notons que la notation d'une somme directe d'algèbres est par fois remplacée par la notation de produit de groupes correspondants.

1.15. La forme de Killing

A partir des constantes de structure c_{ij}^k de l'algèbre de Lie \mathfrak{g} on peut définir la matrice suivante (appelée forme de Killing) [29]

$$g_{ij} = \sum_{mn} c_{im}^n c_{jn}^m \quad (1.18)$$

1.16. Théorème de Cartan

Cartan utilisa la forme de Killing pour déterminer si l'algèbre de Lie est semi simple comme suit :

Si $\det g_{ij} \neq 0$ on dit que \mathfrak{g} est une algèbre semi simple.

1.17. La base de Cartan-Weyl

Pour l'algèbre de Lie semi simple, il existe une base dite de Cartan-Weyl définie par :

$$\{H_i, E_{\pm\alpha}, \quad i = 1, \dots, \ell, \quad \alpha = 1, \dots, (r - \ell)/2\}$$

tel que :

$$\bullet [H_i, H_k] = 0 \quad (i, k = 1, 2, \dots, \ell) \quad (1.19)$$

H_i ($i=1 \dots \ell$) est une sous algèbre de Lie abélienne de l'algèbre de Lie $\{H_i, E_{\pm\alpha}\}$.

$$\bullet [H_i, E_{\pm\alpha}] = \pm\alpha E_{\alpha}, \quad \alpha \in \mathbb{R}$$

$$\begin{aligned} \bullet [E_\alpha, E_\beta] &= N_{\alpha\beta} E_{\alpha+\beta} \quad (\text{si } \alpha+\beta \neq 0) \\ \bullet [E_\alpha, E_{-\alpha}] &= \alpha H_\alpha \end{aligned} \quad (1.20)$$

Ces formules sont nommées formules Cartan-Weyl.

1.18. Opérateur invariant

On dit que l'opérateur I est un opérateur invariant s'il commute avec tous les éléments de l'algèbre de Lie \mathfrak{g} , c-à-d [29,30]:

$$[I, X_i] = 0, \quad \forall X_i \in \mathfrak{g} \quad (1.21)$$

Si \mathfrak{g} est une algèbre de Lie semi simple (\mathfrak{g}^{-1} existe), alors l'opérateur invariant d'ordre deux (opérateur de Casimir) prend la forme :

$$I_2 = (\text{ou } C_2) = g_{ij} X_i X_j \quad (1.22)$$

Où g_{ij} sont les éléments de la matrice inverse \mathfrak{g}^{-1} .

1.19. Algèbre unitaire

1.19.1. Définition

Pour une transformation unitaire infinitésimale, la matrice U peut s'écrire en fonction du paramètre infinitésimale ϵ [31]

$$U = 1 + i\epsilon S + \dots \dots \dots \quad (1.23)$$

On sait que :

$$UU^+ = 1 \quad (1.24)$$

En remplaçant l'équation (1.23) dans l'expression (1.24), on aura

$$UU^+ \approx (1 + i\epsilon S)(1 - i\epsilon S^+) = 1 + i\epsilon(S - S^+) = 1. \quad (1.25)$$

On considère la matrice S comme un opérateur \widehat{S} , l'action de l'opérateur \widehat{S} sur la fonction arbitraire $f(z_i)$ est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \widehat{S} f(z_i) &= f(z'_i) = f\left(z_i + i\epsilon \sum_{j=1}^n S_{ij} z_j\right) \\ &= f(z_i) + i\epsilon \sum_{j=1}^n S_{ij} z_j \frac{\partial f}{\partial z_i} + \dots \dots \dots \end{aligned} \tag{1.26}$$

Au premier ordre en ϵ , la transformation unitaire infinitésimale est générée par l'opérateur

$$i\epsilon \sum_{j=1}^n S_{ij} z_j \frac{\partial f}{\partial z_i} \tag{1.27}$$

On pose :

$$G_j^i \equiv z_j \frac{\partial f}{\partial z_i} \tag{1.28}$$

A partir de la relation (1.25), on conclut que la matrice S est une matrice hermitienne arbitraire. Il y a n^2 opérateurs indépendants linéairement générant les transformations unitaires infinitésimales. Puisque $\left[\frac{\partial}{\partial z_i}, z_j\right] = \delta_{ij}$, ils vérifient les relations de commutations :

$$[G_i^j, G_i^j] = G_i^l \delta_{jk} - G_k^j \delta_{il}, \quad i, j, k, l = 1, 2, \dots \dots \dots n. \tag{1.29}$$

et définissent l'algèbre de Lie $U(n)$.

1.19.2. La réalisation bosonique

Considérons b_α , ($\alpha=1, \dots, \dots, n$) un ensemble d'opérateurs qui vérifient la relation de commutation suivante :

$$[b_\alpha, b_{\alpha'}^+] = \delta_{\alpha\alpha'} \tag{1.30}$$

$$[b_\alpha, b_{\alpha'}] = [b_\alpha^+, b_{\alpha'}^+] = 0 \tag{1.31}$$

L'opérateur b_α et b_α^+ sont appelés respectivement opérateur d'annihilation et opérateur de création bosoniques.

Les n^2 générateurs de l'algèbre unitaire $U(n)$ peuvent être réalisés sous formes de produits bilinéaires d'opérateurs d'annihilation et de création :

$$G_{\alpha\beta} = b_\alpha^+ b_\beta \quad (1.32)$$

Ces générateurs vérifient la relation de commutation :

$$[G_{\alpha\beta}, G_{\gamma\sigma}] = \delta_{\beta\sigma} G_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\sigma} G_{\gamma\beta} \quad (1.33)$$

1.19.3. Les opérateurs invariants de l'algèbre $U(n)$

Les opérateurs invariants linéaires [13] de l'algèbre $U(n)$ sont :

$$C_1[U(n)] = \sum_{i=1}^n G_i^i \quad (1.34)$$

Les opérateurs invariants quadratiques de l'algèbre $U(n)$ sont donnés par :

$$C_2[U(n)] = \sum_{i,j=1}^n G_j^i G_j^i \quad (1.35)$$

Ces opérateurs commutent avec tous les générateurs de l'algèbre $U(n)$ et entre eux.

$$[C_k[U(n)], G_j^i] = 0 \quad (1.36)$$

$$[C_k[U(n)], C_{k'}[U(n)]] = 0 \quad (1.37)$$

1.20. L'algèbre orthogonale

1.20.1. Définition

On considère les transformations orthogonales dans l'espace à n -dimensions [31],

$$z'_i = \sum_{j=1}^n O_{ij} z_j, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.38)$$

Où

$$\sum_{j=1}^n O_{ij} O_{kj} = \delta_{ik}, \quad \text{ou} \quad O^t O = 1 \quad (1.39)$$

La matrice O peut s'écrire en fonction du paramètre infinitésimal ϵ

$$O = 1 + i\epsilon T + \dots \dots \dots \quad (1.40)$$

En remplaçant l'équation (1.39) dans (1.40), on aura :

$$O^t O \approx (1 + \epsilon T^t)(1 + \epsilon T) = 1 + i\epsilon(T + T^t) = 1 \quad (1.41)$$

Où T est une matrice réelle antisymétrique puisque $T_{ij} = -T_{ji}$

L'action de \hat{T} sur une fonction arbitraire $g(z_i)$ est donnée par :

$$\begin{aligned} \hat{T}g(z_i) &= g(z'_i) = g\left(z_i + \epsilon \sum_{j=1}^n T_{ij} z_j\right) \\ &= g(z_i) + \epsilon \sum_{j=1}^n T_{ij} \left(z_j \frac{\partial g}{\partial z_i} - z_i \frac{\partial g}{\partial z_j}\right). \end{aligned} \quad (1.42)$$

où on déduit que les opérateurs

$$A_{ij} = G_i^j - G_j^i \quad (1.43)$$

sont les générateurs d'une transformation orthogonale et engendrent l'algèbre $SO(n)$.

Leur nombre est $\frac{n(n-1)}{2}$. Ils vérifient les relations des commutations :

$$[A_{ij}, A_{kl}] = A_{il} \delta_{jk} + A_{jk} \delta_{il} + A_{lj} \delta_{ik} + A_{ki} \delta_{jl} \quad (1.44)$$

1.20.2. Les opérateurs invariants de l'algèbre $SO(n)$

Les opérateurs invariants linéaires des algèbres $SO(n)$ sont égaux à zéro. Les opérateurs invariants quadratiques de l'algèbre $SO(n)$ sont donnés par:

$$C_2[SO(n)] = \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^n A_{ij} A_{ij} \quad (1.45)$$

Ces opérateurs vérifient les relations de commutation suivantes :

$$[C_k[SO(n)], G_j^i] = 0$$

$$[C_n[SO(n)], C_{k'}[SO(n)]] = 0 \quad (1.46)$$

1.22. Chaîne de sous algèbres

Soit une chaîne de sous algèbres

$$G_1 \supset G_2 \supset G_3 \dots \dots \dots \supset G_n. \quad (1.47)$$

Les opérateurs de Casimir $C_2(G_i)$ de cette chaîne commutent entre eux. Il existe alors une base propre commune notée $|\alpha_1, \alpha_2, \dots \dots \dots \alpha_n\rangle$, où α_i représentent les valeurs propres de ces opérateurs.

$$C_2(G_i)|\alpha_1, \alpha_2, \dots \dots \dots \alpha_n\rangle = \alpha_i|\alpha_1, \alpha_2, \dots \dots \dots \alpha_n\rangle \quad (1.48)$$

Les valeurs propres de ces opérateurs s'écrivent en fonction d'un ensemble de paramètres appelés nombres quantiques. L'obtention des nombres quantiques d'une algèbre G_{i-1} en fonction de ceux de G_i est appelée réduction.

1.23. Algèbre de symétrie

Soit un hamiltonien H qui commute avec tous les éléments X_i d'une algèbre A . On dit que A est l'algèbre de symétrie du système.

Si $A \subset B$ alors B aussi une algèbre de symétrie de H [31].

1.24. Algèbre dynamique

Soient encore les deux algèbres A et B ci-dessus. ($A \subset B$) et H un hamiltonien de la forme

$$H = a C_2(A) + b C_2(B) \quad (1.49)$$

En admettant maintenant que B soit l'algèbre de symétrie de H ($[H, X_{Bi}] = 0$) alors H n'est pas invariant sous A qui est dit alors algèbre dynamique [31].

1.21. Produit tensoriel

La loi de combinaison des moments angulaires peut être exprimée, en générale, par le produit tensoriel de deux opérateurs comme suivant [30]:

$$T_{\lambda}^k = [T^{(k_1)} \times T^{(k_2)}]_{\lambda}^k = \sum_{k_1, k_2} \langle k_1, \lambda_1, k_1, \lambda_1 | k\lambda \rangle T_{\lambda_1}^{(k_1)} T_{\lambda_1}^{(k_2)}. \quad (1.50)$$

Les valeurs possibles de λ sont données par la relation suivante :

$$|k_1 - k_2| \leq \lambda \leq |k_1 + k_2|. \quad (1.51)$$

Les coefficients $\langle k_1, \lambda_1, k_2, \lambda_2 | k\lambda \rangle$ de l'expansion (1.50) sont les coefficients de Clebsch-Gordan.

Chapitre 2

Réalisation bosonique des algèbres U(2) et U(4)

Etude des molécules diatomiques

I. Modèle quantique traditionnel

1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Une molécule diatomique n'a qu'un seul degré de liberté de vibration, c'est pour cette raison, l'étude quantique de cette molécule peut être considérée comme une étape importante vers l'extension aux molécules polyatomiques. Pour une molécule diatomique ayant un mouvement de rotation et de vibration, le mouvement des deux noyaux atomiques peut faire l'objet d'une séparation, le mouvement du centre de masse d'une part et un mouvement interne exprimé par le vecteur décrivant la position relative des deux noyaux.

L'hamiltonien pour un système de noyaux et d'électrons peut être écrit comme suit:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\vec{R}, r) \quad (2.1)$$

Où la sommation i réfère aux électrons et A aux noyaux. Le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons, le second terme à l'énergie cinétique des noyaux et le troisième terme à l'énergie de Coulomb, en raison de l'attraction électrostatique et la répulsion entre les électrons et les noyaux.

L'expression suivante représente le terme d'énergie potentielle:

$$V(\vec{R}, r) = -\sum_{A,i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

Les termes négatifs représentent l'attraction (électron-noyau), tandis que les termes positifs représentent la répulsion coulombienne (électron-électron et noyau-noyau). On suppose maintenant que la fonction d'onde du système moléculaire est séparable, ce que l'on note comme suit:

$$\Psi_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \chi_{nuc}(\vec{R}) \quad (2.3)$$

où ψ_{el} représente la fonction d'onde électronique et χ_{nuc} la fonction d'onde du mouvement nucléaire.

$$\nabla_i^2 \psi_{el} \chi_{nuc} = \chi_{nuc} \nabla_i^2 \psi_{el} \quad (2.4)$$

Cette fonction d'onde vérifie l'équation :

$$\nabla_A^2 \psi_{el} \chi_{nuc} = \psi_{el} \nabla_A^2 \chi_{nuc} + 2(\nabla_A \psi_{el})(\nabla_A \chi_{nuc}) + \chi_{nuc} \nabla_A^2 \psi_{el} \quad (2.5)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer implique que la dérivée de la fonction d'onde électronique par rapport aux coordonnées nucléaires est négligeable.

On applique maintenant l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.6)$$

Si nous insérons la fonction d'onde séparée dans l'équation d'onde on obtient :

$$H\Psi_{mol} = \chi_{nuc} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \psi_{el} \\ + \psi_{el} \left\{ \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \right\} \chi_{nuc} = E_{tot} \Psi_{mol} \quad (2.7)$$

Pour la partie électronique la fonction d'onde peut s'écrire séparément comme solution de l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \right\} \psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = E_{el}(\vec{R}) \psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \quad (2.8)$$

On insère dans l'équation d'onde, décrivant le mouvement nucléaire, l'énergie électronique :

$$\left\{ \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \right\} \chi_{nuc}(\vec{R}) + E_{el}(\vec{R}) \chi_{nuc}(\vec{R}) = E_{tot} \chi_{nuc}(\vec{R}) \quad (2.9)$$

La solution de la partie nucléaire donne alors les fonctions propres et les énergies propres:

$$E_{nuc} = E_{tot} - E_{el}(R) = E_{vib} + E_{rot} \quad (2.10)$$

Tout comme l'énergie électronique, la répulsion électrostatique entre les noyaux chargés positivement est une fonction de la distance internucléaire :

$$V_N(R) = \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.11)$$

1.2. Le mouvement de rotation

Le point de départ est l'équation d'onde pour le mouvement nucléaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + V(\vec{R}) \right] \chi_{nuc}(\vec{R}) = E \chi_{nuc}(\vec{R}) \quad (2.12)$$

μ représente la masse réduite, qui s'exprime par :

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (2.13)$$

On peut écrire le Laplacien en coordonnées sphériques de manière analogue au traitement d'un atome isolé :

$$\nabla_{\vec{R}}^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.14)$$

Dans le système des coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) , on exprime les opérateurs \hat{L}_z et \hat{L}^2 en fonction de θ et ϕ :

$$\hat{L}_z = i\hbar^2 \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (2.15)$$

$$\hat{L}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.16)$$

Le Laplacien peut prendre la forme suivante :

$$\nabla_{\vec{R}}^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 R^2} \quad (2.17)$$

L'équation de Schrödinger se réduit à :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + V(R) \right] \chi_{nuc}(\vec{R}) = E \chi_{nuc}(\vec{R}) \quad (2.18)$$

On note que les fonctions propres du moment angulaire peuvent être écrites de façon abstraite, en utilisant la notation de Dirac $|L, M\rangle$

Nous savons que les solutions sont données par:

$$\begin{aligned} L^2 |L, M\rangle &= \hbar^2 L(L+1) |L, M\rangle & \text{où } L &= 0, 1, 2, \dots \\ L_z |L, M\rangle &= \hbar^2 M |L, M\rangle & \text{où } M &= -L, -L+1, \dots, +L. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Les fonctions propres sont représentées par les harmoniques sphériques bien connues :

$$\langle \vec{R} | L, M \rangle = Y_{LM}(\theta, \phi) \quad (2.20)$$

Et la fonction d'onde pour l'hamiltonien moléculaire :

$$\chi_{nuc}(\vec{R}) = \mathcal{R}(R) Y_{LM}(\theta, \phi) \quad (2.21)$$

En insérant cette fonction, on obtient l'équation qui vérifie la partie radiale :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} L(L+1) + V(R) \right] \mathcal{R}(R) = E_{vL} \mathcal{R}(R) \quad (2.22)$$

Les valeurs propres suivent immédiatement:

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} L(L + 1) = BL(L + 1) \quad (2.23)$$

où B est la constante de rotation.

1.3 Mouvement de vibration

En posant le moment angulaire L égale à 0, dans la partie radial de l'équation de Schrödinger, et en introduisant $Q(R)$ (où $Q(R) = \frac{\mathcal{R}(R)}{R^2}$), l'équation (2.22) se réduit à :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] Q(R) = E_{vib} Q(R) \quad (2.24)$$

Cette équation ne peut être résolue sous cette forme, car l'expression du potentiel est inconnue.

1.3.1 Approximation harmonique

En première approximation, l'énergie potentielle d'interaction entre les atomes s'écrit:

$$V(R) = V(R_e) + \left. \frac{dV}{dR} \right|_{R_e} (R - R_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dR^2} \right|_{R_e} (R - R_0)^2 \quad (2.25)$$

et

$$\rho = (R - R_0) \quad V(R_e) = 0, \quad \left. \frac{dV}{dR} \right|_{R_e} = 0 \quad \left. \frac{d^2V}{dR^2} \right|_{R_e} = k \quad (2.26)$$

k est la constante de force du mouvement vibratoire. L'énergie de vibration E_v vérifie l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{2} k \rho^2 \right] Q(\rho) = E_{vib} \mathcal{R}(\rho) \quad (2.27)$$

et par conséquent a pour expression :

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.28)$$

avec le nombre quantique v qui prend les valeurs $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

1.3.2 Potentiel réel, anharmonique

En réalité, l'expression préliminaire de $V(R)$, associée à une force de rappel proportionnelle à l'écart par rapport à la position d'équilibre n'est acceptable que pour de petites déformations. En pratique, l'anharmonicité conduit à une compression des niveaux énergétiques élevés, et donc les transitions vibrationnelles correspondantes ont des énergies relativement plus faibles que dans le cas harmonique.

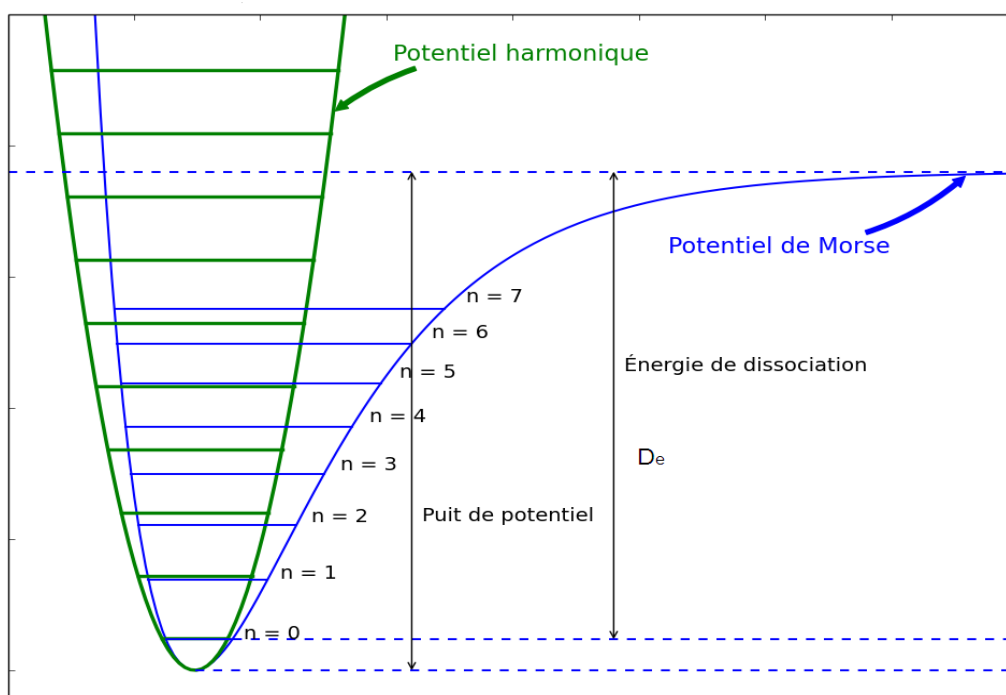


Figure 2.1. Courbe du potentiel de Morse montrant les niveaux d'énergie.

En conséquence, il est certain que l'oscillateur harmonique est un modèle non valable. En effet la molécule ne peut pas s'allonger à l'infini (il y a dissociation). Aucune loi mathématique ne rend réellement compte de ce potentiel interatomique, mais plusieurs approximations ont été présentées ; par exemple la fonction de Morse :

$$V(R) = D_e [1 - e^{-\beta(R-R_0)}]^2 \quad (2.29)$$

Les valeurs propres s'écrivent en fonction des nombres quantiques de vibration ν

$$E_\nu = \hbar \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (2.30)$$

II. Modèle algébrique

2.1 La formulation algébrique de la mécanique quantique

Dans la première partie, nous avons détaillé le modèle quantique traditionnel en termes d'opérateurs différentiels agissant sur l'espace des fonctions (l'équation de Schrödinger). Une formulation différente peut être obtenue au moyen d'opérateurs de création et d'annihilation, conduisant à une formulation algébrique de la mécanique quantique.

L'algèbre $U(n)$ est une algèbre de Lie de rang $n-1$. Elle peut être réalisée en termes d'opérateurs bosoniques de création b_α^+ et d'annihilation b_α qui vérifient les relations des commutations suivantes [30,31]:

$$\begin{aligned} [b_\alpha^+, b_{\alpha'}] &= \delta_{\alpha\alpha'} \quad ; \quad [b_\alpha, b_{\alpha'}] = 0. \\ [b_\alpha^+, b_\alpha^+] &= 0, \quad \alpha, \alpha' = 1, \dots, n+1. \end{aligned} \quad (2.31)$$

2.2. L' hamiltonien

L'hamiltonien général contenant des termes à un et à deux corps prend la forme [30,31]:

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta} b_\alpha^+ b_\beta + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\alpha\beta\gamma\delta} b_\alpha^+ b_\beta^+ b_\gamma b_\delta \quad (2.32)$$

E_0 est constante

$\epsilon_{\alpha\beta}$ et $\epsilon_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sont des paramètres qui définissent les énergies d'un seul boson et les interactions entre les bosons.

On note également que $b_\alpha^+ b_\alpha$ peut être considéré comme un opérateur nombre pour les bosons de type α ; l'opérateur nombre total est alors:

$$N = \sum_\alpha b_\alpha^+ b_\alpha \quad (2.33)$$

Les n^2 générateurs de l'algèbre unitaire $U(n)$ peuvent être réalisés sous formes de produits bilinéaires d'opérateurs d'annihilation et de création :

$$G_{\alpha\beta} = b_\alpha^+ b_\beta \quad (2.34)$$

Ces générateurs vérifient la relation de commutation :

$$[G_{\alpha\beta}, G_{\gamma\sigma}] = \delta_{\beta\sigma} G_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\sigma} G_{\gamma\beta} \quad (2.35)$$

On peut maintenant réécrire l'expression de H en fonction des éléments de l'algèbre unitaire [30] :

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\alpha\beta\gamma\delta} G_{\alpha\beta} G_{\gamma\delta} \quad (2.36)$$

2.3. La symétrie dynamique

L'hamiltonien (2.36) représente une expression générale en terme des éléments $G_{\alpha\beta}$. Dans certains cas particuliers, nous ne disposons pas des coefficients $\epsilon_{\alpha\beta}$ et $u_{\alpha\beta\gamma\delta}$ dans l'équation (2.36), mais on se satisfait seulement par les combinaisons linéaires des opérateurs de Casimir de l'algèbre G et leurs sous-algèbres $G \supset G' \supset G'' \supset \dots$,

$$\hat{H} = E_0 + \alpha C + \alpha' C' + \alpha'' C'' + \dots, \quad (2.37)$$

La notion de symétrie dynamique est particulièrement utile pour l'analyse des données expérimentales, puisque dans ce cas, toutes les quantités peuvent être évaluées analytiquement.

2.4. L'algèbre à une dimension $U(2)$

On sait que le traitement des ro-vibrations nécessite l'utilisation de l'algèbre $U(4)$. Nous commençons notre discussion avec le cas le plus simple à une

dimension, décrit par l'algèbre $U(2)$. En plus de fournir une introduction à l'utilisation de méthodes algébriques, cette algèbre peut être utilisée pour décrire les vibrations de stretching des molécules.

Une algèbre construite à partir des opérateurs de création b_α^+ et d'annihilation b_α de l'oscillateur anharmonique est affectée à chaque liaison de la molécule. Ainsi, pour une liaison donnée, on peut attribuer une algèbre unitaire $U(2)$ qui se compose de quatre opérateurs [29].

$$U(2) = \{a^+a, a^+b, b^+a, b^+b\} \quad (2.38)$$

On introduit une nouvelle forme de générateurs qui a l'avantage de décrire des opérateurs physiques [14] :

$$\underbrace{J_+ = a^+b, J_- = b^+a, J_z = \frac{1}{2}(a^+a - b^+b)}_{SU(2)}, \quad \underbrace{\hat{N} = \overbrace{a^+a}^{n_{t1}} + \overbrace{b^+b}^{n_{t2}}}_{U(1)} \quad (2.39)$$

Les opérateurs $\hat{J}_+, \hat{J}_-, \hat{J}_z$ satisfont les relations des commutations de $SU(2)$, dans la base de Cartan-Weyl

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hat{J}_z; \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hat{J}_\pm \quad (2.40)$$

Comme dans le modèle quantique, les opérateurs \hat{J}_+, \hat{J}_- dans le modèle algébrique vont jouer le rôle d'opérateurs de shift.

Pour établir une connexion avec la forme habituelle, on introduit:

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2}[a^+b + b^+a]; \quad \hat{J}_y = \frac{1}{2i}[a^+b - b^+a] \quad (2.41)$$

Ces opérateurs satisfont les relations de commutation:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hat{J}_z; \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hat{J}_x; \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hat{J}_y \quad (2.42)$$

2.4.1. Sous algèbre I: $U(2) \supset U(1)$

La représentation de $U(2)$ est caractérisée par les deux nombres quantiques N et n_t [1-5]

$$|\underbrace{U(2)}_N \supset \underbrace{U(1)}_{n_t}\rangle \quad (2.43)$$

La valeur du nombre quantique n_t caractérisant la représentation de $U(1)$ est donnée par la règle de la réduction de $U(2)$ à $U(1)$

$$n_t = N, N - 1, \dots, \dots, 1, 0. \quad (2.44)$$

Les représentations sont des vecteurs propres de l'opérateur $n_t = a^+a$, qui joue un rôle de nombre quantique vibrationnel. La symétrie dynamique correspond à un développement de l'hamiltonien en termes d'opérateurs de Casimir. N , l'opérateur de Casimir de $U(2)$, ne joue aucun rôle et donc on peut l'ajouter au terme constant E_0 . L'opérateur invariant de l'algèbre $U(1)$ est:

$$C_1(u(1)) = \hat{n}_t. \quad (2.45)$$

On peut exprimer l'hamiltonien du system en fonction des operateurs invariants du premier ordre:

$$H^I = E_0 + \varepsilon \hat{n}_t. \quad (2.46)$$

L'action de l'hamiltonien H^I sur l'état (2.43) nous donne l'expression du spectre pour les molécules diatomiques [1-4]:

$$E^I(N, n_t) = E_0 + \varepsilon n_t \quad \text{où} \quad n_t = N, N - 1, \dots, \dots, 0. \quad (2.47)$$

Cette équation admet des solutions physiquement acceptables uniquement pour certaines valeurs discrètes de E , effectivement c'est ce qui se passe. L'intervalle constant ε entre deux niveaux successifs d'énergies est une caractéristique de l'oscillateur harmonique, le terme E_0 est appelé l'énergie du point zéro.

Comme pour le modèle quantique classique, on constate que les valeurs des fréquences observés sont différentes de celles calculées à partir de l'oscillateur harmonique. On tiendra compte de l'anharmonicité en se limitant au terme d'ordre 2.

L'expression de l'hamiltonien du system en fonction des opérateurs invariants du premier et deuxième ordre est [1-5, 30, 31]:

$$H^I = E_0 + \varepsilon \hat{n}_t + \kappa \hat{n}_t^2 \quad (2.48)$$

L'énergie sera donnée par la formule:

$$E^I(N, n_t) = E_0 + \varepsilon n_t + \kappa n_t^2 \quad n_t = N, N - 1, \dots, 0. \quad (2.49)$$

κ est à une constante d'anharmonicité. Il en résulte que l'espacement entre les niveaux d'énergie diminuera quand l'énergie d'excitation augmente (voir figure 2.2). Ces niveaux vont converger vers une valeur limite qui correspond à la valeur de dissociation.

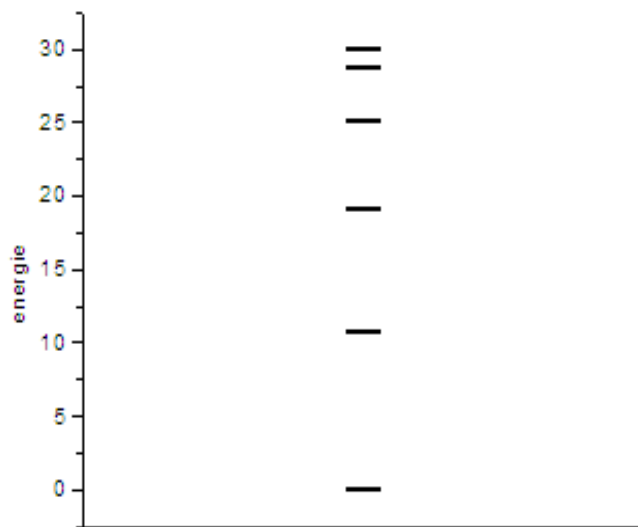


Figure 2.2. Le spectre de la limite $U(2)$

2.4.2. Sous algèbre II: $U(2) \supset O(2)$

L'état de base pour cette chaîne est caractérisé par les nombres quantiques N et M [29]

$$\left| \underbrace{U(2)}_N \supset \underbrace{O(2)}_M \right\rangle \quad (2.51)$$

On considère un hamiltonien avec un terme quadratique:

$$H^II = E_0 + AC_2(O(2)). \quad (2.52)$$

où l'opérateur invariant quadratique ($C_2(O(2))$) est $(a^+a - b^+b)^2$.

Cet hamiltonien est évidemment diagonal dans la base (2.51). On peut écrire l'expression de l'énergie de la chaîne II comme suit:

$$E^II = E_0 + AM^2 \quad (2.52)$$

Où les valeurs de M sont données par :

$$M = \pm N, \pm(N - 2), \dots, \pm 1 \text{ ou } 0, N = \text{pair ou impair} \quad (2.53)$$

La forme du spectre E^II est représentée dans la figure (2.3). Ce spectre représente l'oscillateur anharmonique à une dimension.

On réécrit les niveaux du spectre en introduisant le nombre quantique v qui est donné par

$$v = \frac{1}{2}(N - M) \quad (2.54)$$

Alors, le spectre peut être exprimé ainsi:

$$E(v) = E_0 - 4A(Nv - v^2) \quad (2.55)$$

$$v = 0, 1, \dots, \dots, \frac{N}{2} \text{ ou } (N - 1)/2, \quad v = \text{pair ou impair.} \quad (2.56)$$

2.5. L'algèbre à trois dimensions U (4)

Il est intéressant de noter qu'il est possible de construire une algèbre de génération de spectre, qui décrit, dans une certaine approximation, réaliste le spectre rotation vibration à trois dimensions. Cette algèbre est U(4), l'algèbre associée au groupe unitaire de dimension trois.

Elle peut être réalisée en termes d'opérateurs bosoniques de création et d'annihilation b_α^+, b_α où $\alpha = 1, \dots, 4$ qui vérifient les relations de commutation suivantes [31]:

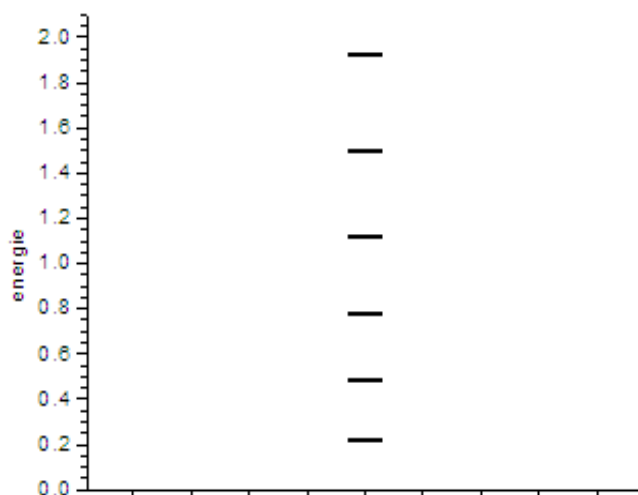


Figure 2.3. Le spectre de la limite $O(2)$

$$[b_i, b_j^+] = \delta_{ij}, \quad [b_i, b_j] = [b_i^+, b_j^+] = 0, \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \quad (2.57)$$

Les générateurs de l'algèbre $U(4)$ sont les opérateurs bilinéaires $G_{\alpha\beta}$ (opérateurs indépendants) $G_{\alpha\beta} = b_\alpha^+ b_\beta$. Cette forme de l'algèbre, appelée la forme découplée, n'est pas bien adaptée à l'analyse du problème puisque les états ont un moment angulaire mal définie. Les quatre opérateurs de création b_α^+ où $\alpha = 1, \dots, 4$ correspondants doivent avoir des propriétés de transformation sous la rotation. Finalement ces opérateurs sont divisés en un opérateur scalaire, ayant un moment angulaire $j=0$, noté σ^+ , et trois opérateurs formant les trois composantes d'un vecteur, ayant un moment angulaire $j=1$, noté π_μ^+ ($\mu = 0, \pm 1$).

$$b_\alpha^+ \quad \alpha = 1, \dots, 4 \Rightarrow \begin{cases} j = 0, & \sigma^+ \\ j = 1, & \pi_\mu^+ \quad \mu = 0, \pm 1 \end{cases} \quad (2.58)$$

Les propriétés des opérateurs π_μ^+ et σ^+ sous la rotation peuvent être décrite par leur transformation sous l'opérateur \hat{R} [31]

$$\hat{R}^{-1} \pi_{\mu}^{+} \hat{R} = \sum_{m'} D_{m'm}^1(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \pi_{\mu}^{+}, \quad \hat{R}^{-1} \sigma^{+} \hat{R} = \sigma^{+} \quad (2.59)$$

Où θ_i sont les trois angles d'Euler

Leur transformation sous la réflexion \hat{P} est :

$$\hat{p}^{-1} \pi_{\mu}^{+} \hat{p} = -\pi_{\mu}^{+}, \quad \hat{p}^{-1} \sigma^{+} \hat{p} = \sigma^{+} \quad (2.60)$$

Les relations (2.59) et (2.60) sont vérifiées par σ^{+} et π_{μ}^{+} mais pas par σ et π_{μ} ; pour cette raison nous introduisons les operateurs suivants [31]:

$$\pi_{\mu} \equiv (-)^{\mu} \pi_{-\mu}, \quad \sigma \equiv s \quad (2.61)$$

Ces operateurs satisfont les relations de commutations suivantes:

$$[\pi_{\mu}, \pi_{\mu'}^{+}] = \delta_{\mu\mu'}, \quad [\tilde{\pi}_{\mu}, \pi_{\mu'}^{+}] = (-1)^{1-\mu} \delta_{\mu, -\mu'}. \quad (2.62)$$

Les composantes sphériques de π_{μ}^{+} sont liée aux composantes cartésienne par les relations suivantes:

$$\pi_1^{+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_x^{+} + i\pi_y^{+}); \quad \pi_{-1}^{+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_x^{+} - i\pi_y^{+}); \quad \pi_0^{+} = \pi_z^{+} \quad (2.63)$$

On écrit les éléments de l'algèbre U(4) en termes de tenseurs sphériques; cette expression (tableau (2.1)) [30] est appelé la forme de Racah, chaque operateur de multipolarité λ possède $2\lambda + 1$ composantes.

Les éléments de l'algèbre U(3) peuvent être explicitement construits par (1.50). L'élément $[\pi^{+} \times \tilde{\pi}]_0^0$ est donné par [29] :

$$\begin{aligned} [\pi^{+} \times \tilde{\pi}]_0^0 &= \sum_{\mu, \mu'} \langle 1 \mu 1 \mu' | 0 0 \rangle \pi_{\mu}^{+} \times \tilde{\pi}_{\mu'} \\ &= \sum_{\mu, \mu'} (-1)^{1-\mu} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \delta_{\mu, \mu'} \cdot \pi_{\mu}^{+} \times \tilde{\pi}_{\mu'} \\ &= \sum_{\mu} (-1)^{1-\mu} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \pi_{\mu}^{+} \times \tilde{\pi}_{-\mu} \end{aligned} \quad (2.64)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{\mu} \pi_{\mu}^{+} \times \pi_{\mu} = \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{N}.$$

Une fois que l'algèbre a été réalisée, l'étape suivante dans le calcul du spectre est celui de la spécification de l'hamiltonien H. On peut développer H en puissance des générateurs $K_i^{(n)}$. Symboliquement, l'hamiltonien H peut être écrite comme:

$$H = \sum_{n,i} e_i^{(n)} K_i^{(n)} \quad (2.65)$$

Tableau 2.1. Les éléments de l'algèbre U(4)

La forme explicite	Nb de composantes	La notation
$-\sqrt{3}[\pi^{+} \times \tilde{\pi}]_0^0$	1	\hat{n}
$\sqrt{2}[\pi^{+} \times \tilde{\pi}]_k^1$	3	\hat{J}
$[\pi^{+} \times \tilde{\pi}]_k^2$	5	\hat{Q}
$[\pi^{+} \times \tilde{\sigma} + \sigma^{+} \times \tilde{\pi}]_k^1$	3	\hat{D}
$i[\pi^{+} \times \tilde{\sigma} - \sigma^{+} \times \tilde{\pi}]_k^1$	3	\hat{D}'
$[\sigma^{+} \times \tilde{\sigma}]_0^0$	1	$\hat{\sigma}$

Ou $e_i^{(n)}$ sont les coefficients de l'expansion (ces paramètres caractérisent chaque molécule). Il y a plusieurs générateurs, l'indice i indique plusieurs possibilités de combinaison. Nous allons explicitement considérer un développement qui contient le premier et le deuxième ordre. Donc l'expression de H est donnée par la formule suivante [30]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & E_0 + \epsilon_p \hat{n}_p + \epsilon_s \hat{n}_s + e_1 [[p^{+} \times p^{+}]^0 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^0]_0^0 \\ & + e_1 [[p^{+} \times p^{+}]^0 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^0]_0^0 + e_2 [[p^{+} \times p^{+}]^2 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^2]_0^0 \\ & + e_3 [[p^{+} \times p^{+}]^0 \times [\tilde{s} \times \tilde{s}]^0 + [s^{+} \times s^{+}]^0 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^0]_0^0 \\ & + e_4 [[p^{+} \times s^{+}]^1 \times [\tilde{p} \times \tilde{s}]^1]_0^0 + e_5 [[s^{+} \times s^{+}]^0 \times [\tilde{s} \times \tilde{s}]^0]_0^0 \end{aligned} \quad (2.66)$$

2.5.1. Les operateurs invariants

a- Les opérateurs linéaires

Parmi les algèbres orthogonales et unitaires, seuls les dernières ont des opérateurs linéaires non nuls. Pour U(4) on a [29]:

$$C_1(U(4)) = T_0^0(\sigma\sigma) + \sqrt{3}T_0^0(\pi\pi) = \hat{n}_\sigma + \hat{n}_\pi = \hat{N} \quad (2.67)$$

Et pour U(3) on a:

$$C_1(U(3)) = \sqrt{3}T_0^0(\pi\pi) = \hat{n}_\pi \quad (2.68)$$

b- Les opérateurs quadratiques

Les opérateurs de Casimir quadratiques de U(n) peuvent être simplement construit comme le carré des invariants linéaires. Les expressions des opérateurs prennent les formes :

$$C_2(U(4)) = \hat{N}(\hat{N} + 3) \quad (2.69)$$

$$C_2(U(3)) = \hat{n}_\pi(\hat{n}_\pi + 2) \quad (2.70)$$

Par la même manière on obtient pour SO(n), n=3 et n=4

$$\begin{aligned} C_2(O(3)) &= T^1(\pi\pi).T^1(\pi\pi), \\ &= \hat{L}.\hat{L} = \hat{L}^2. \end{aligned} \quad (2.71)$$

et

$$C_2(O(4)) = T^1(\pi\pi).T^1(\pi\pi) + (T^1(\pi\sigma).T^1(\sigma\pi)).(T^1(\pi\sigma).T^1(\sigma\pi)).$$

$$C_2(O(4)) = \hat{L}.\hat{L} + \hat{D}.\hat{D} = \hat{L}^2 + \hat{D}^2. \quad (2.72)$$

2.5.2. La symétrie dynamique

En générale, le problème des valeurs propres pour l'hamiltonien H doit être résolu numériquement. L'hamiltonien (2.66) peut être écrit en termes d'opérateurs invariants (opérateurs de Casimir) des chaînes de sous algèbre de U(4) [1-5,30]:

$$\hat{H} = E_0 + \epsilon \hat{n}_\pi + \kappa \hat{n}_\pi (\hat{n}_\pi + 2) + A(\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \kappa' \hat{L}^2 \quad (2.73)$$

On commence par des cas spéciaux dont les valeurs propres pour H peut être déterminés analytiquement. Ces solutions analytiques sont possibles uniquement si certains paramètres de l'hamiltonien générale sont nuls. La solution analytique correspond aux symétries dynamiques.

Dans notre travail, les chaînes qui nous intéressent doivent contenir l'algèbre du moment angulaire SO(3). On a alors la forme générale suivante :

$$U(4) \supset G \supset SO(3) \supset SO(2) \quad (2.74)$$

Nous n'avons que deux possibilités : $G = U(3)$ ou $G = O(4)$, pour construire les chaînes suivantes:

$$U(4) \begin{cases} \supset U(3) \supset SO(3) \supset O(2) & (I) \\ \supset O(4) \supset SO(3) \supset O(2) & (II) \end{cases} \quad (2.75)$$

Première chaîne (I):

La base de cette chaîne est caractérisée par les nombres quantiques N, n_π, j et M_j :

$$| \underbrace{U(4)}_N \supset \underbrace{U(3)}_{n_\pi} \supset \underbrace{O(3)}_L \supset \underbrace{O(2)}_{M_L} \rangle \quad (2.76)$$

Physiquement les nombres quantiques de l'algèbre U(4) s'interprète comme suit: N est le nombre bosonique totale, n_π est nombre de bosons π et L est le moment angulaire.

Les valeurs de n_π sont données par la règle de ramification (branching) suivante:

$$n_\pi = 0, 1, 2 \dots \dots \dots N. \quad (2.77)$$

Dans l'autre réduction de $U(3)$ à $SO(3)$, les valeurs du moment angulaire sont obtenues ainsi :

$$L = n_{\pi}, n_{\pi} - 2, \dots, 1 \text{ ou } 0, \quad n_{\pi} = \text{pair ou impair} \quad (2.78)$$

Dans la dernière réduction de $SO(3)$ à $SO(2)$, on a la loi habituelle:

$$-L \leq M_L \leq +L \quad (2.79)$$

Deuxième chaîne (II):

$$| \underbrace{U(4)}_N \supset \underbrace{O(4)}_{\omega} \supset \underbrace{O(3)}_L \supset \underbrace{O(2)}_{M_L} \rangle \quad (2.80)$$

Pour cette chaîne, les valeurs propres de H peuvent être représentées par les nombres quantiques qui caractérisent les représentations irréductibles des algèbres qui appartiennent à la chaîne. Le nombre quantique N, caractérisant la représentation de $U(4)$, le nombre quantique ω , caractérisant l'état symétrique, où:

$$\omega = N, N - 2, \dots, 1 \text{ ou } 0, \quad N = \text{pair ou impair.} \quad (2.81)$$

Le moment angulaire L, caractérisant la représentation de $SO(3)$, où les valeurs de L sont données par la règle suivante:

$$L = \omega, \omega - 1, \dots, 1, 0. \quad (2.82)$$

et M les composantes de moment angulaire, caractérisant l'algèbre $O(2)$, où :

$$-L \leq M_L \leq +L \quad (2.83)$$

2.5.3. Les molécules non-rigides: la limite $U(3)$

Les valeurs propres de l'hamiltonien H peuvent être obtenues analytiquement si H ne contenait pas tous les éléments. La forme de l'hamiltonien qui décrit les molécules de type non-rigide est obtenue lorsque $A=0$, alors l'hamiltonien de cette limite est donnée par l'expression suivante [1-5,30] :

$$\hat{H}_1 = E_0'' + \epsilon \hat{n}_\pi + \alpha \hat{n}_\pi (\hat{n}_\pi + 2) + \gamma \hat{L}^2 \quad (2.84)$$

Les coefficients ϵ, α, γ sont des combinaisons linéaires des coefficients $e_i^{(n)}$ dans l'hamiltonien (2.65). Les vecteurs propres de \hat{H}_1 sont alors notés $|[N]n_\pi LM_L\rangle$.

A partir du tableau des valeurs propres de quelques opérateurs de Casimir de l'algèbre de Lie [30], on peut trouver les valeurs des énergies ro-vibrationnelles de l'hamiltonien \hat{H}_1 sous la forme suivante:

$$E_1(n_\pi, L) = E_0'' + \epsilon n_\pi + \alpha n_\pi (n_\pi + 2) + \gamma L(L + 1) \quad (2.85)$$

Les niveaux d'énergie correspondants à l'équation (2.85) sont représentés dans la figure 2.4. Ce diagramme représente un spectre rotation-vibration non-rigide à trois dimensions. On peut constater que si α et $\gamma = 0$, les niveaux d'énergie deviennent équidistants ; donc le spectre est purement harmonique. Il s'en suit que les paramètres α et γ sont des paramètres d'anharmonicité.

La limite U(3) décrit le spectre de ro-vibration des molécules non rigides, ceci est clair d'après le paramètre de la rigidité défini par $\gamma_{rig} = \frac{2E_r}{E_v}$

2.5.4. Les molécules rigides: la limite SO(3)

L'expansion de H en fonction des opérateurs invariants de SO(4) et SO(3), en négligeant les paramètres de limite U(3), nous conduit donc à construire la solution la plus générale correspondant à la symétrie dynamique de la limite SO(4) [29-31].

$$\hat{H} = E_0 + A(\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \kappa' \hat{L}^2 \quad (2.86)$$

$$E_2(\omega, L) = E_0'' + \beta \omega(\omega + 2) + \gamma L(L + 1) \quad (2.87)$$

Les niveaux d'énergie correspondants à l'équation (2.87) sont présentés dans la figure (2.5), où β et γ sont des paramètres liés aux paramètres $e_i^{(n)}$ de l'équation (2.65).

Pour établir la connexion la plus claire, entre le modèle quantique classique et le modèle algébrique, il est convient d'introduire le nombre quantique vibrationnel ν .

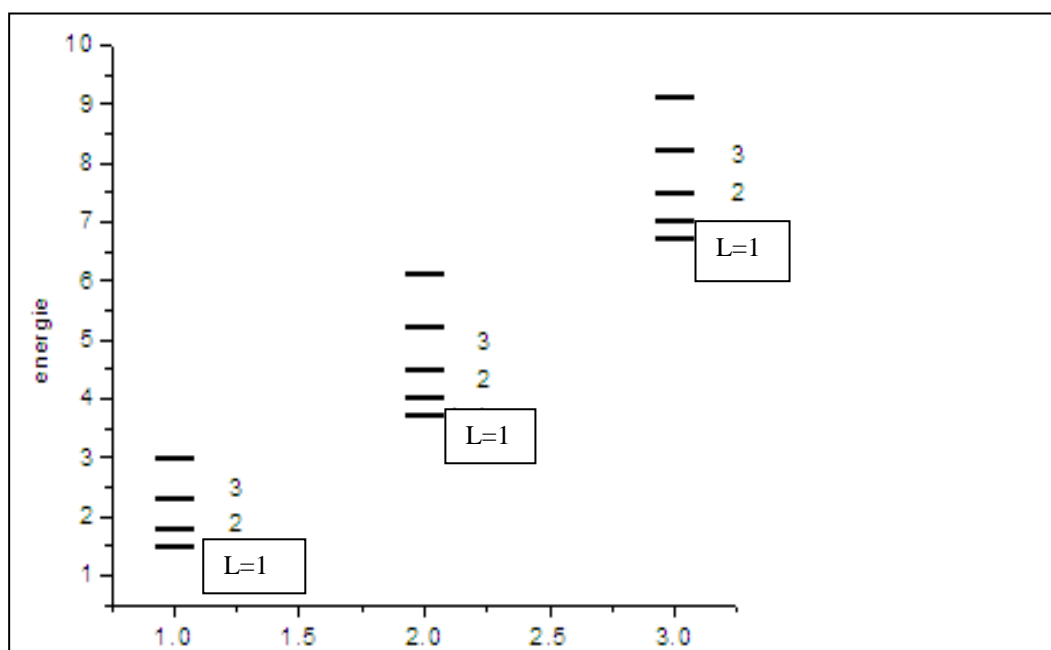


Figure 2.4. Le spectre de l'hamiltonien (2.84) pour $N=10$.

$$v = (N - \omega)/2, \quad v = 0, 1, \dots, \dots, \frac{N}{2} \text{ ou } (N - 1)/2 \quad N=\text{pair ou impair.} \quad (2.88)$$

Cette dernière nous permet de réécrire l'expression de l'énergie de la limite SO(4) en fonction du nombre quantique vibrationnel v (voir la figure 2.5).

$$E(N, v, L) = E'_0 - 4A[(N + 1)v - v^2] + \beta L(L + 1) \quad (2.89)$$

2.5.5. Le développement de Dunham

L'image ci-dessus est un modèle simplifié de la structure moléculaire. Le spectre vibration-rotation expérimentale des molécules est analysé à l'aide des formules empiriques. Pour les molécules diatomiques, la formule convenable est l'expansion de Dunham :

$$E(v, l) = \sum_{ij} y_{ij} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [L(L + 1)]^j \quad (2.90)$$

Où :

$$y_{10} = \omega_e, \quad y_{20} = \omega_e x_e, \quad y_{01} = \beta, \quad y_{02} = D, \quad y_{11} = -\alpha.$$

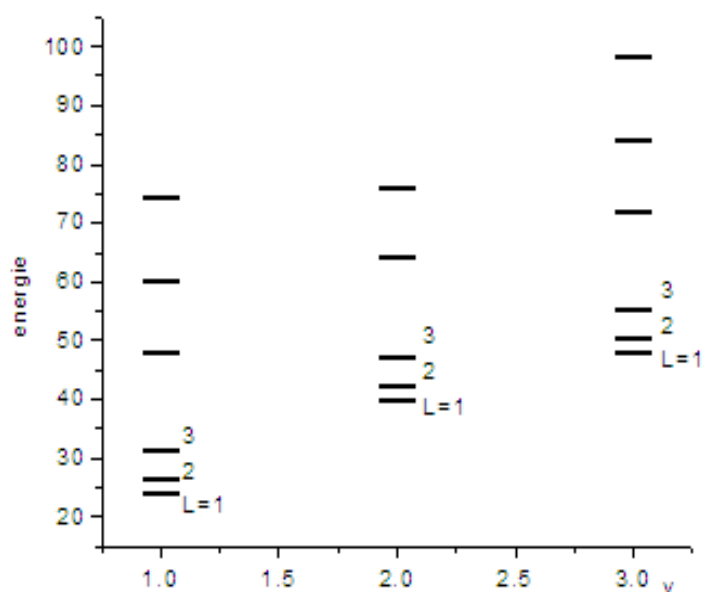


Figure 2.5. Le spectre de la limite $SO(4)$.

Le développement ci-dessus tient compte de :

- l'anharmonicité des vibrations y_{n0} , $i > 1$.
- l'effet de stretching y_{0j} , $j > 1$.
- l'effet de couplage rotation-vibration y_{ij} avec $i \neq 0, j \neq 0$.

Ainsi une formule simplifiée adaptée à la spectroscopie moléculaire est :

$$E(v, l) = \hbar\omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} l(l+1) \quad (2.91)$$

$$- \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) l(l+1) - DL^2(L+1)^2$$

III- L'énergie potentielle

2.1. L'énergie potentielle à une dimension

Dans le modèle quantique classique, pour définir les niveaux d'énergie de vibration, il faut tout d'abord déterminer l'expression de l'énergie potentiel, comme le potentiel de

morse. Dans le cas du modèle algébrique, on fait l'inverse, au début, on étudie les énergies des niveaux ro-vibration puis on extrait l'expression de l'énergie potentielle.

On commence avec le cas simple d'une dimension qui décrit algébriquement les molécules diatomiques par U(2). Les opérateurs bosoniques sont liés aux coordonnées q et à la quantité du mouvement p , par ces relations [9-11]:

$$\xi = (q + ip)/\sqrt{2}, \quad \xi^* = (q - ip)/\sqrt{2} \quad (2.92)$$

Chaque opérateur algébrique, écrit en fonction des opérateurs bosonique σ, τ , peut être converti en un opérateur classique, écrit en fonction des variables ξ, ξ^* ou p, q . Il ya plusieurs méthodes pour extraire la limite classique des opérateurs bosoniques. On se concentre ici sur la méthode de Van Roosmalen, Dieperink (1982), et I.L Cooper, R.D.Levine (1989).

On divise les opérateurs de création et d'annihilation individuelle par la racine carrée du nombre bosonique totale N , les relations des commutations deviennent [9-11,30]:

$$\left[\frac{\sigma}{N^{1/2}}, \frac{\sigma^+}{N^{1/2}} \right] = \frac{1}{N} \quad \left[\frac{\tau}{N^{1/2}}, \frac{\tau^+}{N^{1/2}} \right] = \frac{1}{N} \quad (2.93)$$

On suppose les indentifications suivantes:

$$\begin{aligned} \xi &\rightarrow \frac{\tau}{N^{1/2}} & \xi^* &\rightarrow \frac{\tau^+}{N^{1/2}} \\ \eta &\rightarrow \frac{\sigma}{N^{1/2}} & \eta^* &\rightarrow \frac{\sigma^+}{N^{1/2}} \end{aligned} \quad (2.94)$$

Nous avons le nombre bosonique totale $N = \sigma\sigma^+ + \tau\tau^+$

La conservation du nombre bosonique totale N devient:

$$|\eta|^2 + |\xi|^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad \eta\sqrt{1 - |\xi|^2} \quad (2.95)$$

A partir des relations (2.94) et (2.95), on peut faire les modifications suivantes:

$$\tau \rightarrow \xi N^{1/2}, \quad \tau^+ \rightarrow \xi^* N^{1/2}, \quad (2.96)$$

$$\sigma \rightarrow \sqrt{1 - |\xi|^2} N^{1/2}, \quad \sigma^+ \rightarrow \sqrt{1 - |\xi|^2} N^{1/2}.$$

Ces dernières nous conduisent à écrire la limite classique. La méthode produit, de manière directe, un hamiltonien classique $H(p, q)$. Donc la forme générale de l'hamiltonien algébrique qui décrit l'énergie cinétique et potentielle est:

$$H(p, q) = \frac{1}{\mu} p^2 + V(q) \quad (2.97)$$

Cependant, dans notre travail, on s'intéresse à l'énergie potentielle $V(q)$. Il est commode de définir l'énergie potentielle de l'hamiltonien $H(p, q)$ pour $p = 0$

$$V(q) = H(p = 0, q) \quad (2.98)$$

2.1.1. L'hamiltonien la chaine U(1)

$$H^I = E_0 + \varepsilon \hat{n}_t \quad (2.99)$$

$$C_1(U(1)) = \tau^+ \tau \quad (2.100)$$

En remplaçant dans l'Eq(2.96) on obtient [9,10] :

$$H_{cl}^I(\xi, \xi^*) = \varepsilon N |\xi|^2 \quad (2.101)$$

En utilisant l'expression qui lie les opérateurs bosoniques les coordonnées q et la quantité de mouvement p eq(2.92), on trouve:

$$H_{cl}^I(p, q) = \frac{\varepsilon N}{2} (p^2 + q^2) \quad (2.101)$$

Où la variable q est donnée en fonction des coordonnées classiques par :

$$q^2 = e^{-\beta(r-r_e)} \quad (2.102)$$

Par conséquent, on obtient l'expression du potentiel semi-classique pour $p=0$:

$$V(q) = H_{cl}^I(p = 0, q) = \varepsilon \frac{N}{2} q^2 \quad (2.103)$$

La forme générale de H^I au deuxième ordre est $H^I = E_0 + \varepsilon \hat{n}_t + \kappa \hat{n}_t^2$; comme on a fait précédemment, l'énergie potentielle possède cette forme:

$$V(q) = H_{cl}^I(p = 0, q) = \varepsilon \frac{N}{2} q^2 + \kappa \frac{N^2}{4} q^4 \quad (2.104)$$

En prenant V_0 comme origine des énergies et compte tenu qu'à la position d'équilibre, cet état correspond à $q = 1$ puisque $\lim_{r=r_e} e^{-\beta(r-r_e)} = 1$. En remplaçant l'expression de q dans eq(2.104), on trouve la valeur d'équilibre V_0 qui représente l'énergie de dissociation.

$$V(r) = \varepsilon \frac{N}{2} e^{-\beta(r-r_e)} + \kappa \frac{N^2}{4} (e^{-\beta(r-r_e)})^2 \quad (2.105)$$

Donc l'énergie de dissociation des molécules diatomiques à la limite U(1) est:

$$D_e^I = V_0 = -\varepsilon \frac{N}{2} - \kappa \frac{N^2}{4} \quad (2.106)$$

2.1.2 L'hamiltonien de la chaîne O(2)

$$H^{II} = E_0 + AC_2(O(2)) \quad (2.107)$$

$$C_2(O(2)) = (\tau^+ \sigma + \sigma^+ \sigma)^2 \quad (2.108)$$

En utilisant les équations (2.96) et (2.98), on obtient l'expression semi-classique de l'hamiltonien H^{II}

$$H_{cl}^{II}(p, q) = ANq^2(2 - p^2 - q^2) \quad (2.109)$$

Le potentiel semi-classique devient:

$$V(q) = H_{cl}^{II}(p = 0, q) = ANq^2(2 - q^2) \quad (2.110)$$

Comme on a fait dans la partie précédente, on remplacera l'expression de q dans (2.110) afin de trouver l'énergie de dissociation.

$$V(r) = ANe^{-\beta(r-r_e)}(2 - e^{-\beta(r-r_e)}) \quad (2.111)$$

Donc l'énergie de dissociation des molécules diatomiques dans la limite $O(2)$ est:

$$D_e^{\text{II}} = V_0 = -AN \quad (2.112)$$

À partir de ce qui précède, nous avons trouvé que $q=1$ correspond à l'équilibre et $q=0$ correspond à la dissociation de la liaison.

2.2 L'énergie potentielle à trois dimensions

Dans le cas de trois dimensions la base est donné par les équations (2.76 et 2.80), où on va se concentrer sur la recherche de l'énergie potentiel dans les deux limites $U(3)$ et $SO(4)$.

3.2.1 L'énergie potentielle correspondante à la chaîne de la limite $U(3)$

Au début, on cherche l'énergie potentielle de l'hamiltonien de premier ordre puis on étend cette application au deuxième ordre [9-11, 30]

$$\hat{H}_1 = \epsilon \hat{n}_\pi \quad (2.113)$$

Les procédures des démonstrations sont détaillées dans la partie précédente

$$H_{cl}^I(p, q) = \frac{\epsilon N}{2} (p^2 + q^2) \quad (2.114)$$

L'énergie potentielle de l'hamiltonien d'oscillateur harmonique à trois dimensions

$$V = H_{cl}^I(p = 0, q) = \frac{\epsilon N}{2} q^2 \quad (2.115)$$

L'oscillateur anharmonique correspond à l'hamiltonien ayant un terme de deuxième ordre:

$$\hat{H}_1 = E_0'' + \epsilon \hat{n}_\pi + \alpha \hat{n}_\pi (\hat{n}_\pi + 2) \quad (2.116)$$

A partir de la relation (2.115), la limite semi-classique du potentiel possède la forme

$$V = H_{cl}^I(p = 0, q) = \epsilon \frac{N}{2} q^2 + \alpha \frac{N^2}{4} q^2 (q^2 + \frac{6}{N}) \quad (2.117)$$

Finalement, l'expression d'énergie de dissociation quand $q=1$:

$$D_e^I = -\varepsilon \frac{N}{2} - \alpha \frac{3N}{2} \quad (2.118)$$

3.2.2 L'énergie potentielle correspondante à la chaîne de la limite SO(4)

L'hamiltonien correspondant à la symétrie dynamique de la limite SO(4) est

$$H^{II} = A(\hat{L}^2 + \hat{D}^2) \quad (2.119)$$

En utilisant les procédures de la partie précédente, on obtient l'expression de l'hamiltonien semi-classique sous la forme:

$$H_{cl}^{II}(p, q) = AN^2 q^2 (2 - p^2 - q^2) \quad (2.220)$$

Par conséquent lorsque $q=1$, le potentiel semi-classique devient :

$$V(q) = AN^2 q^2 (2 - q^2) \quad (2.221)$$

On fait la transformation suivante en remplaçant $q^2 = e^{-\beta(r-r_e)}$

$$V(r) = AN^2 e^{-\beta(r-r_e)} (2 - e^{-\beta(r-r_e)}) \quad (2.222)$$

Nous constatons que le résultat est tout simplement la fonction potentielle de Morse, avec l'identification de $D_e^{II} = V_0 = -AN^2$.

Note: l'opérateur Casimir SO(3) ne contribue pas à la potentielle, puisque:

$$C_2(O(3)) = L^2 \rightarrow 2N^2(\xi^* \xi)^2 = N^2(p * q)^2 \quad (2.223)$$

Chapitre 3

La réalisation bosonique des algèbres

$$\mathbf{U}_1(2) \otimes \mathbf{U}_2(2) \text{ et } \mathbf{U}_1(4) \otimes \mathbf{U}_2(4)$$

Etude des molécules triatomiques

1. Modèle quantique classique

Comme pour les molécules diatomiques, on peut utiliser l'approximation de Born - Oppenheimer pour étudier le mouvement de vibration et rotation des molécules polyatomiques. Le mouvement rotationnel peut être traité approximativement par la supposition que le noyau est fixé à sa position d'équilibre pour les molécules qui ont la structure rigide. Le traitement du mouvement rotationnel n'est pas simple mais possible et les niveaux d'énergie doivent être calculés numériquement.

L'hamiltonien de la molécule triatomique [32] :

$$H = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m_i} + V \quad (3.1)$$

Où m_i est la masse de l'atome i . Dans l'équation ci-dessus il y a neuf coordonnées et moments, seules six coordonnées sont nécessaires.

On choisit les coordonnées de symétrie [14] :

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 - x_1), \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{6}}(x_1 + x_2 - 2x_3) \quad (3.2)$$

Les coordonnées non nécessaires sont les trois coordonnées du centre de masse:

$$\vec{X} = \frac{m_1\vec{x}_1 + m_2\vec{x}_2 + m_3\vec{x}_3}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (3.4)$$

Les operateurs hamiltonien peuvent être réécrits moyennement les coordonnées de symétrie :

$$H = \frac{P_\rho^2}{2m_\rho} + \frac{P_\lambda^2}{2m_\lambda} + V(\rho, \lambda) \quad (3.5)$$

Le potentiel des molécules triatomiques dépend seulement de trois coordonnées scalaires r_1 , r_2 , et l'angle θ (Figure 3.1); les angles d'Euler α, β, γ caractérisent l'orientation dans l'espace de la molécule (figure 3.2).

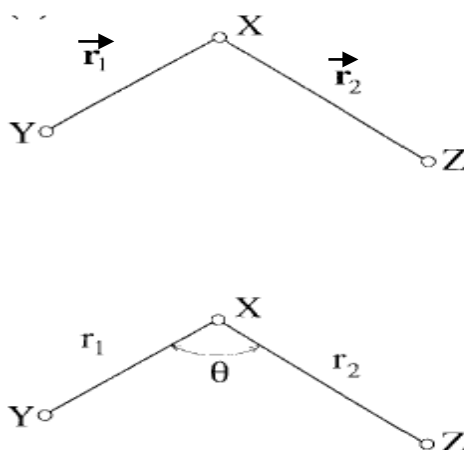


Figure 3.1. La représentation d'une molécule triatomique [30]

On écrit les operateurs différentiels dans l'espace de la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \theta; \alpha, \beta, \gamma)$ comme suit :

$$\hat{H} = V(r_1, r_2, \theta) + \hat{T}_v + \hat{T}_x^2 + \hat{T}_y^2 + \hat{T}_z^2 + \hat{T}_{vr} \quad (3.6)$$

$V(r_1, r_2, \theta)$ est l'énergie potentielle, \hat{T}_v l'opérateur énergie cinétique de vibration, $\hat{T}_x, \hat{T}_y, \hat{T}_z$ ceux de la rotation et \hat{T}_{vr} opérateurs de couplage vibration-rotation.

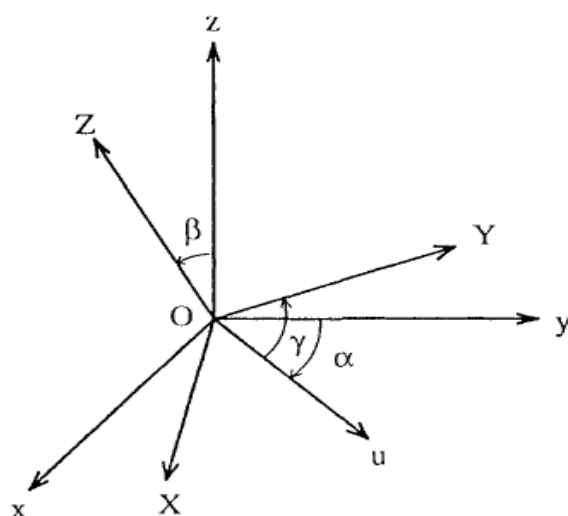


Figure 3.2. Les angles Euler décrivant l'orientation dans l'espace de la molécule [30].

On peut calculer la fonction de l'énergie potentiel $V(r_1, r_2, \theta)$ par la méthode ab-initio ou la méthode de Force-Field .

$$V(r_1, r_2, \theta) = \sum_{k_1, k_2, k_3} f_{k_1 k_2 k_3} (r_1 - r_{1e})^{k_1} (r_2 - r_{2e})^{k_2} (\theta - \theta_e)^{k_3} \quad (3.7)$$

L'équation de Schrödinger est :

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \theta; \alpha, \beta, \gamma) = E\psi(r_1, r_2, \theta; \alpha, \beta, \gamma). \quad (3.8)$$

On peut trouver les solutions de l'équation de Schrödinger par le développement de la fonction d'onde ψ sur la base $\phi(r_1, r_2, \theta)$:

$$\psi(r_1, r_2, \theta; \alpha, \beta, \gamma) = \phi(r_1, r_2, \theta) D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma). \quad (3.9)$$

Où D_{MK}^J est la fonction de Wigner.

La vibration des molécules polyatomiques peut être discutée par la supposition que le noyau exécute de petites oscillations autour de sa position d'équilibre. Les modes normaux de vibration peuvent être déterminés par les méthodes de la mécanique classique, chaque mode normal est associé à une fréquence ν .

L'énergie du mode normale est :

$$E_{v_i} = h\nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.10)$$

$$\text{Où } v = 0, 1, 2, \dots \dots \text{ et } \omega_i = 2\pi\nu_i \quad (3.11)$$

L'énergie vibrationnelle totale est la somme des énergies vibrationnelles individuelles associées à chaque mode normal :

$$E = \sum_i \hbar\omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.12)$$

est une formule où tous les atomes de la molécule vibrent, à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes et passent simultanément par leur position d'équilibre. Au cours d'une vibration, le centre de gravité de la molécule reste inchangé.

2. Principe du modèle algébrique

2.1. La réalisation algébrique

Les états ro-vibrationnels d'une molécule peuvent être étudiés selon plusieurs voies. Comme dans la partie précédente où nous avons étudié la formation habituelle de l'équation de Schrödinger des molécules, on peut aussi formuler la description quantique à plusieurs corps en termes d'opérateurs algébriques. Cela se fait en introduisant, au lieu des coordonnées $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots$ et quantité de mouvement $\vec{p}_1, \vec{p}_2 \dots \dots$ les opérateurs de création et d'annihilation $\pi_{i\alpha}^+, \pi_{i\alpha}$ [12-19, 30, 31] où:

$$[b_{i\alpha}, b_{i\alpha}^+] = \delta_{\alpha\alpha'} \quad , \quad \alpha, \alpha' = 1, 2. \quad (3.13)$$

Avec tous les autres commutateurs égaux à zéro.

Tous les opérateurs sont alors des développements en termes d'opérateurs bosoniques, $b_{i\alpha}, b_{i\alpha}^+$. On peut écrire ces développements comme des produits bilinéaires d'opérateurs de création et d'annihilation définis comme suit:

$$G_{1\alpha\alpha'} = b_{1\alpha}^+ b_{1\alpha'}, \quad G_{2\alpha\alpha'} = b_{2\alpha}^+ b_{2\alpha'}, \dots \dots \quad (3.14)$$

2.2. L'hamiltonien du système

Dans cette partie nous tournons notre attention au système bosonique couplés par une interaction [30,31]

$$H = \sum_i H_i + \sum_{i<j} V_{ij} \quad (3.15)$$

Où H_1 et H_2 sont les hamiltoniens associés aux liaisons-1 et 2 respectivement. Ils sont données par :

$$H_i = h_{i0} + \sum_{\alpha\alpha'} \varepsilon_{i\alpha\alpha'} G_{i\alpha\alpha'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} G_{i\alpha\alpha'} G_{i\beta\beta'} + \dots \quad (3.16)$$

La partie qui décrit l'interaction est donnée par l'expression suivante:

$$V_{ij} = \sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} w_{i\alpha\alpha'j\beta\beta'} G_{i\alpha\alpha'} G_{j\beta\beta'} + \dots \quad (3.17)$$

Où $w_{i\alpha\alpha'j\beta\beta'}$ sont des éléments de matrice de l'opérateur à deux corps, qui représentent l'interaction entre deux types de liaisons. Il devrait être claire que pour $w_{i\alpha\alpha'j\beta\beta'} = 0$ (pas d'interactions entre les liaisons de types différents) l'hamiltonien (3.15) décrit deux systèmes bosoniques $U(2)$ indépendants. Dans ce cas la fonction d'onde est un produit simple de deux bases associées avec H_1 et H_2 . Le terme d'interaction V_{ij} a en générale l'effet de mélange d'états différents.

2.3. Le modèle algébrique à une dimension $U_1(2) \otimes U_2(2)$

Dans le chapitre 1, on a discuté en générale le produit de deux groupes. Nous sommes intéressés par la rotation et la vibration des molécules polyatomiques. Maintenant, on discute des applications spécifiques de la technique algébrique commençant par le cas simple d'oscillateurs couplés à une dimension. Cette partie traite le couplage de deux algèbres pour décrire un système qui contient deux ensembles différents de bosons en interaction σ et τ . La structure algébrique correspondante est le produit direct d'algèbres $U_1(2) \otimes U_2(2)$ qui est défini par la relation de commutations (3.13). Il y a plusieurs possibilités de construire des chaînes, ce qui suit sera consacré à l'étude de deux types de chaînes de sous-algèbres $U_1(2) \otimes U_2(2)$. Chaque algèbre peut être

réalisé en termes d'opérateurs de création et d'annihilation (voir chapitre-2). Les opérateurs maintenant ont un indice correspondant à la liaison qu'ils décrivent: $\sigma_1^+, \tau_1^+, \sigma_1, \tau_1; \sigma_2^+, \tau_2^+, \sigma_2, \tau_2$, alors les éléments des algèbres $U_i(2)$ sont [29]:

$$\begin{aligned}
 U_1(2): \quad \hat{J}_{+,1} &= \tau_1^+ \sigma_1, \quad \hat{J}_{-,1} = \sigma_1^+ \tau_1, \\
 \hat{J}_{z,1} &= \frac{1}{2}(\tau_1^+ \tau_1 - \sigma_1^+ \sigma_1), \\
 \hat{N}_1 &= \tau_1^+ \tau_1 + \sigma_1^+ \sigma_1,
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

$$\begin{aligned}
 U_2(2): \quad \hat{J}_{+,2} &= \tau_2^+ \sigma_2, \quad \hat{J}_{-,2} = \sigma_2^+ \tau_2, \\
 \hat{J}_{z,2} &= \frac{1}{2}(\tau_2^+ \tau_2 - \sigma_2^+ \sigma_2), \\
 \hat{N}_2 &= \tau_2^+ \tau_2 + \sigma_2^+ \sigma_2,
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Le produit algébrique $U_1(2) \otimes U_2(2)$ avec ses sous-algèbres constitue une chaîne d'algèbres définissant les symétries dynamiques du système. En discutant les systèmes couplés, on doit savoir, comment les oscillateurs sont couplés. Les différents couplages dans le modèle algébrique correspondent à différentes façons, dont les opérateurs de la liaison1 sont additionnés à ceux de la liaison2. Deux chaînes contenant l'algèbre orthogonale $O_{12}(2)$ peuvent être construites:

$$U_1(2) \otimes U_2(2) \supset \left\{ \begin{array}{c} U_1(2) \otimes U_2(2) \\ U_{12}(2) \end{array} \right\} \supset O_{12}(2) \tag{3.20}$$

Ces deux chaînes sont généralement associées au mode local et normal respectivement. Cependant, comme discuté par Castanos et Lemus [34], ceci est basé sur la définition des bases locales et normales, où l'hamiltonien correspondant est diagonal. Alors pour ces deux situations les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien peuvent être obtenues analytiquement.

2.3.1 La base de la limite locale

La symétrie dynamique correspondant au mode locale implique que l'opérateur hamiltonien doit contenir seulement les opérateurs invariants de $O(2)$ et $U(2)$. Alors, la base locale, nommé chaîne I, est caractérisée par la représentation suivante [2-5, 30, 31]

$$\underbrace{U_1(2)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_1(2)}_{[N_2]} \supset \underbrace{O_1(2)}_{m_1} \otimes \underbrace{O_1(2)}_{m_2} \supset \underbrace{O_{12}(2)}_m \quad (3.21)$$

La limite $O_{12}(2)$ correspond à un choix particulier de l'hamiltonien (3.15):

$$H^I = E'_0 + \sum_{i=1}^2 A_i C_i + A_{12} C_{12}. \quad (3.22)$$

Afin de simplifier la notation, nous introduisons les opérateurs comme suit :

$$C_1 = C_2(O_1(2)) - N_1^2, \quad C_2(O_1(2)) = J_{1z}^2 = \frac{1}{4}(\tau_1^+ \tau_1 - \sigma_1^+ \sigma_1)^2. \quad (3.23)$$

$$C_2 = C_2(O_2(2)) - N_2^2, \quad C_2(O_2(2)) = J_{2z}^2 = \frac{1}{4}(\tau_2^+ \tau_2 - \sigma_2^+ \sigma_2)^2. \quad (3.24)$$

$$C_{12} = C_2(O(2)) - (N_1 + N_2)^2. \quad (3.25)$$

Où

$$C_2(O(2)) = J_z^2 = (J_{1z} + J_{2z})^2, \quad N_i = \tau_i^+ \tau_i + \sigma_i^+ \sigma_i \quad (3.26)$$

On peut voir que les deux opérateurs invariants $C_i(O_1(2))$ donnent des termes quadratiques en m_i et m_2 , et peuvent être écrits comme $-4A_1(N_1 v_a - v_a^2) = \omega_1 v_a + \omega_e x_e v_a^2$. Par conséquent le paramètre $-4A_i N_i$ est identifié avec la fréquence de vibration ω_1 et $4A_i$ avec la constante d'anharmonicité $\omega_e x_e$.

2.3.2. La base de la limite normale

La chaîne de la limite normale est la deuxième possibilité Eq(3.20). La symétrie dynamique correspondante à cette chaîne conduit à construire un hamiltonien contenant seulement les opérateurs invariants de la chaîne II.

Alors la chaîne de cette limite est caractérisée par les nombres quantiques n et m :

$$\underbrace{U_1(2)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_1(2)}_{[N_2]} \supset \underbrace{U_{12}(2)}_{[N_1+N_2-n,n]} \supset \underbrace{O_{12}(2)}_m \quad (\text{II}) \quad (3.27)$$

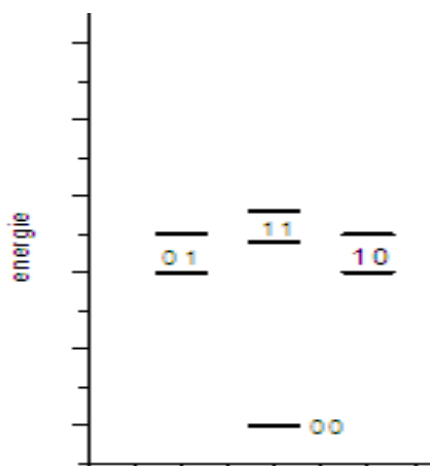


Figure 3.3. Spectre de deux oscillateurs anharmoniques locaux couplés.

L'hamiltonien correspondant à cette chaîne est donné par:

$$H^{II} = E_0 + \lambda_{12}C_2(U_{12}(2)) + A_{12}C_2(O_{12}(2)). \quad (3.28)$$

L'opérateur de Casimir de $U_{12}(2)$ est appelé l'opérateur de Majorana.

L'expression d'énergie de l'hamiltonien (3.28) dans la base (chaineII) est donnée par:

$$E^{II} = E_0 + \lambda_{12}[(N_1 + N_2)n - n^2] + A_{12}[m^2 - (N_1 + N_2)^2]. \quad (3.29)$$

Il convient de transformer les nombres quantiques n et m aux symboles traditionnels, les nombres quantiques vibrationnels v_1 et v_2 .

$$n = v_1, \quad m = (N_1 + N_2) - 2v_1 - 2v_2. \quad (3.30)$$

L'eq (29) peut être réécrite en fonction de v_1 et v_2 comme suit

$$E^{II}(N_1, N_2, v_1, v_2) = E_0 + \lambda_{12}[(N_1 + N_2)v_1 - v_1^2] - A_{12}[(N_1 + N_2)(v_1 + v_2) - (v_1 + v_2)^2] \quad (3.31)$$

La figure 3.4 illustre le spectre de vibration. On peut voir que cela représente le spectre habituel de deux oscillateurs anharmoniques normaux couplés.

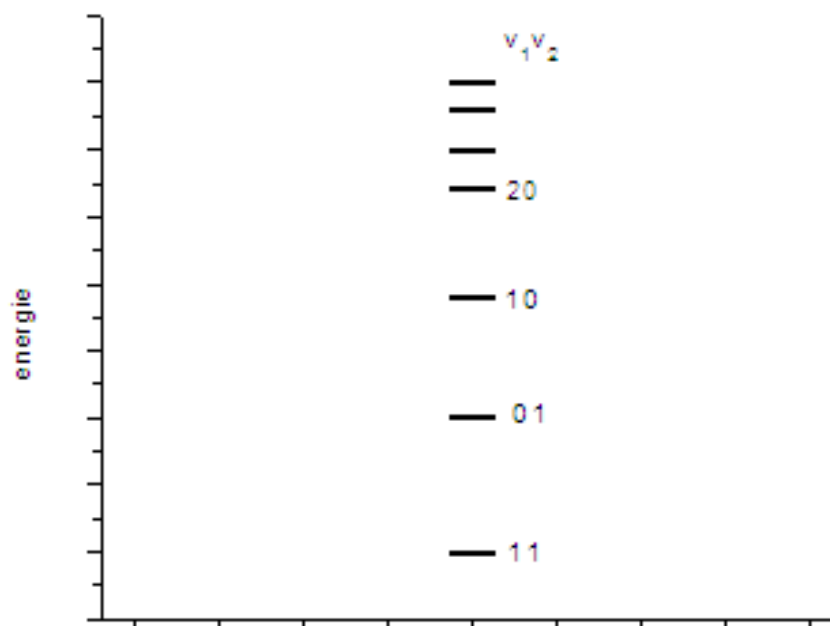


Figure 3.4. Spectre de deux oscillateurs anharmoniques normaux couplés.

2.3.3 Le cas général

L'application des deux limites précédentes (chaîne I et II) aux molécules triatomiques donne des résultats qui ne décrivent pas exactement toutes les molécules; c'est pour cette raison, que nous concentrons sur le traitement générale en incluant les opérateurs invariants des chaînes I et II, pour améliorer nos calculs. Mais, dans ce cas, on ne peut trouver les solutions que numériquement.

L'Hamiltonien qui contient les opérateurs des deux chaînes est donné par:

$$H = E_0 + A(C_1 + C_2) + A_{12}C_{12} + \lambda_{12}M_{12}. \quad (3.32)$$

Parmi les deux bases que nous avons étudié, on choisi la base de mode local. Les opérateurs C_1, C_2, C_{12} sont diagonaux base locale. Mais l'opérateur de Majorana M_{12} n'est pas diagonal dans la base locale; ses éléments de matrice peuvent être exprimés dans cette base par l'expression suivante [30, 31]:

$$\begin{aligned}
\langle N_1, v_a; N_2, v_c | M_{ij} | N_1, v_a; N_2, v_c \rangle &= v_a N_2 + v_c N_1 - 2v_a v_c \\
\langle N_1, v_a + 1; N_2, v_c - 1 | M_{ij} | N_1, v_a; N_2, v_c \rangle &= \\
&-\sqrt{v_c(v_a + 1)(N_1 - v_a) + (N_2 - v_c + 1)} \\
\langle N_1, v_a - 1; N_2, v_c + 1 | M_{ij} | N_1, v_a; N_2, v_c \rangle &= \\
&-\sqrt{v_a(v_c + 1)(N_2 - v_c) + (N_1 - v_a + 1)}
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Après l'addition de l'opérateur de Majorana, et toujours pour rendre plus précis nos résultats, on ajoute des opérateurs invariants d'ordre supérieur à l'Hamiltonien de la limite $SO(2)$. Cette approche nous donne l'avantage de trouver analytiquement l'expression de l'énergie ; mais cette expression contient plusieurs paramètres libres. Alors l'hamiltonien devient sous forme:

$$H = E_0 + \sum_{i=1}^2 A_i C_i + \sum_{i<j}^2 A_{ij} C_{ij} + \sum_{i<j}^2 \lambda_{ij} M_{ij} + \sum_{i=1}^2 d_i C_i^2 + \sum_{i<j}^2 d_{ij} C_{ij}^2 \tag{3.34}$$

La transition de la limite locale à la limite normale est décrite par le rapport λ_{12}/A .

$$\lambda_{12}/A = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{8\lambda_{12}}{A_i + A_{12}}\right) \tag{3.35}$$

Lorsque ce rapport est nul, l'hamiltonien (3.32) est correspond à la limite locale, et quand le rapport est grand le spectre est par décrit le mode normale.

2.3.4. L'énergie potentielle de l'algèbre $U_1(2) \otimes U_2(2)$

La fonction potentielle d'un hamiltonien algébrique [26-28] qui représente la vibration de stretching des molécules triatomiques correspondent à deux interactions des anharmoniques. On a l'hamiltonien de la limite $SO(2)$

$$H = A_1 C_1 + A_2 C_2 + A_{12} C_{12} \tag{3.36}$$

$$H = A_1 C_1 + A_2 C_2 + 2A_{12} (\tau_1^+ \sigma_1 + \sigma_1^+ \tau_1) (\tau_2^+ \sigma_2 + \sigma_2^+ \tau_2) \tag{3.37}$$

Dans le cas triatomique, une analyse similaire au potentiel des molécules diatomiques

produit un hamiltonien classique $H_{cl}(p_1, q_1; p_1, q_1)$ et un potentiel $V(q_1, q_2)$ [9-11]

$$H_{cl}(p_1, q_1; p_1, q_1) = (A_1 + A_{12})N_1^2 q_1^2 (2 - p_1^2 - q_1^2) + (A_2 + A_{12})N_2^2 q_2^2 (2 - p_2^2 - q_2^2) \\ + 2A_{12}N_1N_2 q_1 q_2 (2 - p_1^2 - q_1^2)^{1/2} (2 - p_2^2 - q_2^2)^{1/2} \quad (3.38)$$

L'énergie potentielle obtenue pour $p=0$ a la forme :

$$V_{cl}(0, q_1; 0, q_1) = (A_1 + A_{12})N_1^2 q_1^2 (2 - q_1^2) + (A_2 + A_{12})N_2^2 q_2^2 (2 - q_2^2) \\ + 2A_{12}N_1N_2 q_1 q_2 (2 - q_1^2)^{1/2} (2 - q_2^2)^{1/2} \quad (3.39)$$

Le minimum globale du potentiel se produit lorsque $q_1 = q_2 = 1$ et la profondeur du puits au minimum est

$$D_e = -(A_1 + A_{12})N_1^2 - (A_2 + A_{12})N_2^2 - 2A_{12}N_1N_2 \quad (3.40)$$

Le couplage entre les oscillateurs est proportionnel à q_1, q_2 (voir l'éq(3.39)) et ce couplage va disparaître lorsque la liaison est cassée, il s'en suit que l'énergie dissociation de chaque liaison est :

$$D_e = -(A_i + A_{12})N_i^2 \quad (3.41)$$

2.4. Application: la vibration de stretching des molécules X-Y-Z

Dans cette partie, nous présentons une application du modèle $U_1(2) \otimes U_2(2)$ pour la description de l'énergie vibrationnelle de stretching des molécules triatomiques (voir les tableaux (3.1-3.4)). Nous nous concentrons sur le mouvement d'élongation de X-Y et Y-Z, on ne considère pas le mouvement de bending (si on veut étudier ce dernier il faut coupler une autre algèbre unitaire $U_3(2)$ au modèle algébrique $U_1(2) \otimes U_2(2)$). Ces deux types de mouvement sont traditionnellement décrits en termes de modes normaux représentés dans la figure 2.5. Au mode de stretching, il y a deux modes de vibrations d'allongement : une vibration symétrique et une antisymétrique.

Tableau 3.1. Les paramètres de l'hamiltonien $U_1(2) \otimes U_2(2)$ pour les isotopologies de NNO. Tous sont en cm^{-1} cependant N_1, N_2 sont adimensionnels.

Paramètres	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$
N_1	165	165	165
N_2	136	136	136
A_1	3.4507	4.2422	3.4902
A_2	5.8521	6.8820	5.8854
A_{12}	-3.7124	-4.1667	-3.7145
λ	4.4138(-11)	-4.6318(-13)	-1.5342(-13)
d_1	-3.6090(-5)	-4.2318(-13)	-3.5187(-5)
d_2	-5.400(-5)	-5.6991(-5)	-5.2550(-5)
d_3	1.3308(-6)	1.8650(-6)	-1.2774(-6)
rms	1.56	1.66	2.21

Tableau 3.2. Les niveaux d'énergie vibrationnel (en cm^{-1}) de la molécule $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$.

ν_1	ν_2	ν_3	Experimental[35]	Calculé	ΔE
0	0	0	0	0	0
1	0	0	1280.354	1280.91	-0.556
0	0	1	2177.657	2177.64	0.017
2	0	0	2552.408	2552.15	0.258
1	0	1	3432.193	3432.63	-0.437
3	0	0	3816.474	3815.03	1.444
0	0	2	4326.617	4326.66	-0.043
2	0	1	4677.798	4677.88	-0.082
4	0	0	5073.068	5070.83	2.238
1	0	2	5555.645	5555.65	-0.005
3	0	1	5914.709	5914.69	0.019
5	0	0	6322.996	6320.81	2.186
0	0	3	6446.893	6448.1	-1.207
2	0	2	6775.221	6774.83	0.391
4	0	1	7143.395	7144.34	-0.945
6	0	0	7567.43	7566.21	1.22
1	0	3	7650.754	7651.03	-0.276
3	0	2	7985.549	7985.5	0.049
5	0	1	8364.702	8368.1	-3.398
0	0	4	8538.512	8543.01	-4.498
2	0	3	8844.720	8844.07	0.65
4	0	2	-	9188.93	
6	0	1	-	9587.21	
1	0	4	-	9719.79	
3	0	3	-	10028.5	
5	0	2	-	10386.4	
2	0	4	-	10886.6	
4	0	3	-	11205.7	
6	0	2	-		
1	0	5	-	11763.0	
3	0	4	-	12044.8	
RMS					1.56

Table 3.3. Les niveaux d'énergie vibrationnel (en cm^{-1}) de la molécule $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

ν_1	ν_2	ν_3	Experimental[35]	Calculé	ΔE
0	0	0	0	0	0
1	0	0	1269.892	1269.85	0.042
0	0	1	2201.605	2201.61	-0.005
2	0	0	2534.532	2534.46	0.072
1	0	1	3443.650	3443.42	0.23
3	0	0	3795.451	3795.19	0.261
0	0	2	4373.606	4373.59	0.016
2	0	1	4679.918	4679.9	0.018
4	0	0	5054.908	5053.36	1.548
1	0	2	5587.862	5587.26	0.602
3	0	1	5911.947	5912.38	-0.433
5	0	0	6315.014	6310.28	4.734
0	0	3	6515.986	6517.15	-1.164
2	0	2	6795.932	6795.49	0.442
4	0	1	7142.129	7142.2	-0.071
6	0	0		7567.23	
1	0	3	7702.500	7702.57	-0.07
3	0	2	7999.431	7999.6	-0.169
5	0	1		8370.66	
0	0	4	8628.685	8633.47	-4.785
2	0	3	8882.516	8882.45	0.066
4	0	2	-	9200.98	
6	0	1	-	9599.05	
1	0	4	-	9790.55	
3	0	3	-	10058.1	
5	0	2	-	10400.9	
2	0	4	-	10942	
4	0	3	-	11230.9	
6	0	2	-	11600.6	
1	0	5	-	11852.4	
3	0	4	-	12089.1	
RMS					1.66

Table 3.4. Les niveaux d'énergie vibrationnel (en cm^{-1}) de la molécule $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$.

ν_1	ν_2	ν_3	Experimental [35]	Calculé	ΔE
0	0	0	0	0	0
1	0	0	1265.334	1265.91	-0.576
0	0	1	2154.724	2154.62	0.104
2	0	0	2523.254	2523.13	0.124
1	0	1	3394.164	3394.44	-0.276
3	0	0	3774.237	3772.92	1.317
0	0	2	4281.341	4281.53	-0.189
2	0	1	4625.604	4625.5	0.104
4	0	0	5019.083	5016.55	2.533
1	0	2	5495.124	5495.19	-0.066
3	0	1	5849.466	5849.07	0.396
5	0	0	6259.488	6255.22	4.268
0	0	3	6379.859	6381.74	-1.881
2	0	2	6700.441	6700.02	0.421
4	0	1	7066.521	7066.38	0.141
6	0	0	7495.652	7490.15	5.502
1	0	3	7568.259	7569.17	-0.911
3	0	2	7897.699	7897.28	0.419
5	0	1	8278.078	8278.68	-0.602
0	0	4	8450.305	8456.27	-5.965
2	0	3	8747.810	8747.69	0.12
4	0	2	-	9088.22	
6	0	1	-	9487.16	
1	0	4	-	9617.40	
3	0	3	-	9918.58	
5	0	2	-	10274.1	
2	0	4	-	10769.5	
4	0	3	-	11083.1	
6	0	2	-	11456.0	
1	0	5	-	11640.9	
3	0	4	-	11914	
RMS					2.21

2.4.1. Résultats et discussion

Dans la première partie de notre application, nous avons, dans une première étape, utilisé l'algèbre $U(2)$ pour étudier les vibrations de stretching des isotopes d'oxyde nitreux $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. Nos résultats (tableaux 3.1 et 3.2-3.4) sont en bon accord avec les données expérimentales. Cet accord, comme on le voit d'après la RMS 1.56, 1.66, et 2.21 respectivement pour $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, a été réalisé en incluant la combinaison des opérateurs d'ordre supérieur dans l'hamiltonien algébrique.

2.5. Le modèle algébrique à trois dimensions $U_1(4) \otimes U_2(4)$

Dans le chapitre précédent, nous avons analysé en détail les propriétés du modèle du vibron $U(4)$ qui propose une description algébrique des molécules diatomiques en terme de bosons en interactions. Nous avons conclu que ce modèle est capable de générer le spectre moléculaire avec les caractéristiques rotationnelle rigide ainsi que non-rigide. Pour les molécules diatomiques l'approche algébrique donne des résultats très similaires à ceux obtenues en utilisant l'expansion de Dunham.

L'objectif de ce chapitre est de montrer comment le modèle $U(4)$ peut, en principe, être étendu au traitement des molécules triatomiques [33-41]. En effet, pour étudier des molécules triatomiques il y a deux variables indépendantes R_1, R_2 (représentent deux liaisons); par analogue avec des molécules diatomiques, l'algèbre approprié pour étudier ces types de molécules est alors $U_1(4) \otimes U_2(4)$. L'indice $\rho = 1,2$ référant à la liaison respective dans la molécule, chaque algèbre $U_\rho(4)$ correspondant à une liaison. Le modèle $U_1(4) \otimes U_2(4)$ est similaire au modèle $U_1(2) \otimes U_2(2)$, mais ayant l'avantage qu'il ne se limite pas au mode stretching mais permet de traiter aussi le mode bending et la rotation de la molécule.

Nous introduisons pour chaque liaison huit opérateurs bosoniques, quatre de création et quatre d'annihilation $b_{\rho i}^+, b_{\rho i}$ où $\rho = 1,2$ et $i = 1,2,3,4$, [19-3, 33-41].

$$\begin{aligned}
\pi_{1\mu}^+, \sigma_1^+, \quad \mu = 0, \pm 1, \quad \pi_{2\mu}^+, \sigma_2^+, \quad \mu = 0, \pm 1, \\
\pi_{1\mu}, \sigma_1, \quad \mu = 0, \pm 1, \quad \pi_{2\mu}, \sigma_2, \quad \mu = 0, \pm 1,
\end{aligned} \tag{3.42}$$

Ces opérateurs satisfont les relations de commutation :

$$[b_{\rho i}, b_{\rho' j}^+] = \delta_{\rho\rho'} \delta_{ij}, \quad \rho, \rho' = 1, 2, \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \tag{3.43}$$

On introduit l'ensemble des opérateurs bilinéaires (générateurs) de l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$:

$$G_{\rho i}^{\rho j} = b_{\rho i}^+ b_{\rho j}, \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \tag{3.44}$$

Ces opérateurs vérifient les relations de commutation bosonique suivante :

$$[G_{\rho i}^{\rho j}, G_{\rho' l}^{\rho' k}] = (G_{\rho i}^{\rho l} \delta_{jk} - G_{\rho k}^{\rho j} \delta_{il}) \delta_{\rho\rho'}, \quad i, j, k, l = 1, 2, 3, 4 \tag{3.45}$$

-si $\rho = \rho' = 1$ ou 2 on trouve les relations de commutation de l'algèbre $U(4)$

$$[G_i^j, G_l^k] = G_i^l \delta_{jk} - G_k^j \delta_{il} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3, 4 \tag{3.46}$$

- si $\rho \neq \rho'$, on a la relation de commutation

$$[G_{1i}^{1j}, G_{2i}^{2j}] = 0 \tag{3.47}$$

Les propriétés des opérateurs π^+ et σ^+ sous la rotation et la réflexion peuvent être décrites par leur transformation sous l'opérateur de rotation \hat{R} [31]

$$\hat{R}^{-1} \pi_{\rho m}^+ \hat{R} = \sum_{m'} D_{m' m}^1(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \pi_m^+, \quad \hat{R}^{-1} \sigma_{\rho}^+ \hat{R} = \sigma_{\rho}^+ \tag{3.48}$$

Où θ_i sont les trois angles d'Euler

et leur transformation sous le réflexion \hat{P}

$$\hat{p}^{-1} \pi_{\rho m}^+ \hat{p} = -\pi_{\rho m}^+, \quad \hat{p}^{-1} \sigma_{\rho}^+ \hat{p} = \sigma_{\rho}^+ \tag{3.49}$$

Les relations (3.48) et (3.49) sont vérifiées par σ_ρ^+ et $\pi_{\rho m}^+$ mais pas par σ et π . Pour cette raison nous introduisons les opérateurs modifiés suivants :

$$\tilde{\pi}_{\rho m} \equiv (-)^{1+m} \pi_{\rho-m}, \quad \tilde{\sigma}_\rho \equiv \sigma_\rho \quad (3.50)$$

qui satisfont les propriétés de transformation (3.48) et (3.49).

Les éléments de l'algèbre $U_1(4)$ et $U_2(4)$ sont les mêmes que ceux dans le tableau 2.1, l'indice $i=1,2$ est attaché à chaque opérateurs.

2.5.1. L'opérateur hamiltonien

L'opérateur hamiltonien a la même forme que dans l'équation (3.15)

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{12} \quad (3.51)$$

Cet hamiltonien inclut les interactions à deux corps, où \hat{H}_1 et \hat{H}_2 sont les hamiltoniens associés à la liaison 1 et la liaison 2. Leurs expressions sont données dans le chapitre 2. V_{12} décrit les interactions entre les liaisons [30,31]

$$\begin{aligned} V_{12} = & f_1 [[\pi_1^+ \times \pi_2^+]^0 \times [\tilde{\sigma}_1 \times \tilde{\sigma}_2]^0 + [\sigma_1^+ \times \sigma_2^+]^0 \times [\tilde{\pi}_1 \times \tilde{\pi}_2]^0]_0^0 \\ & + f_2 [[\pi_1^+ \times \sigma_2^+]^1 \times [\tilde{\pi}_2 \times \tilde{\sigma}_1]^1 + [\pi_2^+ \times \sigma_1^+]^1 \times [\tilde{\pi}_1 \times \tilde{\sigma}_2]^1]_0^0 \\ & + f_3 [[\pi_1^+ \times \pi_2^+]^0 \times [\tilde{\pi}_1 \times \tilde{\pi}_2]^0]_0^0 + f_4 [[\pi_1^+ \times \pi_2^+]^1 \times [\tilde{\pi}_1 \times \tilde{\pi}_2]^1]_0^0 \\ & + f_5 [[\pi_1^+ \times \pi_2^+]^2 \times [\tilde{\pi}_1 \times \tilde{\pi}_2]^2]_0^0 + \dots \end{aligned} \quad (3.52)$$

Comme on l'a discuté dans le chapitre 2, chaque liaison peut se comporter comme un rotateur rigide ou comme un rotateur non-rigide. Les liaisons rigides correspondent à la chaîne $U(4) \supset O(4)$. Cette chaîne est l'analogue algébrique de la description quantique d'un oscillateur de Morse à trois dimensions. Désormais, dans notre étude, on considère seulement les molécules rigides. Le problème comme on l'a discuté pour l'algèbre $U(2)$, est comment les algèbres associées aux liaisons sont couplées?. Pour l'algèbre $U(4)$, ces algèbres dans le cas des molécules linéaires ou bent peuvent être couplées de deux manières [33-41]:

$$U_1(4) \otimes U_2(4) \supset \begin{cases} O_1(4) \otimes O_2(4) \\ U_{12}(4) \end{cases} \begin{cases} \supset O_{12}(4) \supset O_{12}(3) \supset O_{12}(2) \\ \supset O_{12}(4) \supset O_{12}(3) \supset O_{12}(2) \end{cases} \begin{matrix} I \\ II \end{matrix} \quad (3.53)$$

Les chaînes I et II correspondent au couplage local et normal respectivement. Pour les deux chaînes I et II, l'opérateur hamiltonien peut être diagonalisé analytiquement.

2.5.2. La base locale

La base locale est caractérisée par la représentation de la chaîne I

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{SO_1(4)}_{\omega_1} \otimes \underbrace{SO_2(4)}_{\omega_2} \supset \underbrace{SO_{12}(4)}_{(\tau_1, \tau_2)} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_L \supset \underbrace{SO_{12}(2)}_{M_L} \quad (3.54)$$

Le nombre N_i étiquette la représentation irréductible symétrique de $U_i(4)$. Ce nombre N_i est relié au nombre total des états liés de l'oscillateur anharmonique, pour la réalisation du potentiel de Morse. Le nombre ω_i étiquette la représentation irréductible symétrique de $O_i(4)$, tandis que (τ_1, τ_2) désigne la représentation non-symétrique, qui est obtenue à partir de la réduction $SO_1(4) \otimes SO_2(4)$ à $SO_{12}(4)$. Et finalement, L représente habituellement le nombre quantique de moment angulaire qui décrit la partie de rotation. Pour le modèle traditionnel, les nombres ω_i, τ_i sont reliés au nombre quantique vibrationnel (voir le chapitre précédent).

Les valeurs de ω_1 et ω_2 sont données par la règle de ramification:

$$\omega_i = N_i, N_i - 2, \dots, 1 \text{ or } 0, N_i = \text{impair ou pair.}$$

$$\omega_2 = N_2, N_2 - 2, \dots, 1 \text{ or } 0, N_2 = \text{impair ou pair.} \quad (3.55)$$

D'autre part, les valeurs des nombres quantiques (τ_1, τ_2) de la représentation irréductible de l'algèbre couplée $O_{12}(4)$, sont alors obtenues à partir de produits directs de représentation de $O(4)$ comme suit

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \omega_1 + \omega_2 - \alpha - \beta, & \tau_2 &= \alpha - \beta, \\ \alpha &= 0, 1, \dots, \min(\omega_1, \omega_2), & \beta &= 0, 1, \dots, \alpha. \end{aligned} \quad (3.56)$$

2.5.3. La base normale

La base locale est caractérisée par la représentation de la chaîne II [33-42]

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{U_{12}(4)}_{[N_1+N_1-n,n]} \supset \underbrace{SO_{12}(4)}_{(\tau_1,\tau_2)} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_L \supset \underbrace{SO_{12}(2)}_{M_L} \quad (3.57)$$

Où le nombre quantique n de cette chaîne, comme on l'a discuté dans partie de la base local est $n = 0,1,2, \dots, \min(N_1, N_2)$.

Il ya plusieurs choix pour construire des chaînes mais nous avons traité seulement les deux limite (3.54) et (3.57) qui sont convenables à l'application au spectre des molécules rigides. Il est possible de définir deux hamiltoniens différents, le premier approprié pour les molécules linéaires et le deuxième pour les bents. Alors, il est nécessaire de traiter ces deux cas séparément. Dans la suite, nous allons présenter une analyse détaillée de différentes possibilités de construire l'hamiltonien qui décrit les deux types de molécules.

2.5.4. Hamiltonien du mode local pour les molécules linéaires

En utilisant les concepts des modèles algébriques [5-8, 12-19], on peut construire l'hamiltonien du mode local pour les molécules linéaires. L'expression de l'hamiltonien s'écrit en fonction des operateurs de Casimir de la chaîne (3.54) sous la forme suivante:

$$H^{local} = E_0 + A_1 C[O_1(4)] + A_2 C[O_2(4)] + A_{12} C[O_{12}(4)] + BC[O_{12}(3)] \quad (3.58)$$

L'état de base à cette limite a une forme générale donnée par [30 ,31]:

$$\begin{aligned} & |[N_1], [N_2], (\omega_1, 0), (\omega_2, 0), (\tau_1, \tau_2)L, M_L \rangle \\ & = \sum_{M_1 M_1}^{L_1 L_1} \left\langle \begin{matrix} (\omega_1, 0), (\omega_2, 0) \\ L_1 \quad L_1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\tau_1, \tau_2) \\ L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} L_1 L_1 \\ M_1 M_1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} L \\ M \end{matrix} \right\rangle \\ & \times |[N_1], \omega_1, L_1, M_1 \rangle |[N_2], \omega_2, L_2, M_2 \rangle \end{aligned} \quad (3.59)$$

Le coefficient $\langle (\omega_1, 0)L_1 \otimes (\omega_2, 0)L_2 | (\omega, \omega')L \rangle$ est le facteur isoscalaire associé au $SO(4) \supset SO(3)$. En utilisant la base locale, les valeurs propres des opérateurs de Casimir dans (3.58) sont donnés sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} \langle C[O_i(4)] \rangle &= \omega_i(\omega_i + 2) \\ \langle C[O_{12}(4)] \rangle &= \tau_1(\tau_1 + 2) + \tau_2^2 \end{aligned} \quad (3.60)$$

Ces deux dernières nous permirent d'écrire l'expression du spectre d'énergie correspondant à l'hamiltonien (3.58) comme suit [33-42]:

$$\begin{aligned} E(N_1, N_1\omega_1, \omega_2, \tau_1, \tau_2, L) &= E_0 + A_1\omega_1(\omega_1 + 2) + A_2\omega_2(\omega_2 + 2) \\ &+ A_{12}[\tau_1(\tau_1 + 2) + \tau_2^2] + BL(L + 1). \end{aligned} \quad (3.61)$$

Une molécule linéaire a deux vibrations de stretching, notées v_a, v_c , et deux vibrations bent v_{b1}, v_{b2} (dégénérées). Dans le mode local l'état de base est donc caractérisé par (v_a, v_b^l, v_c) . Comme on l'a dit dans la partie précédente, en ce qui concerne le modèle $U_1(2) \otimes U_2(2)$, nous cherchons donc à établir une relation entre les symboles algébriques $(\omega_1, \omega_2, \tau_1, \tau_2)$ et les nombres quantiques traditionnels du mode local (v_a, v_b^l, v_c) . Les labels v_a, v_c correspondent à la vibration des liaisons X-Y et Y-Z.

A partir de la relation trouvée entre v et ω pour les molécules diatomiques Eq(2.88), il est naturel de proposer la correspondance:

$$\omega_1 = N_1 - 2v_a \quad \omega_2 = N_2 - 2v_c \quad (3.62)$$

Dans le modèle à une dimension, la somme $v_a + v_c$ est donnée par $(N_1 + N_2 - m_1 - m_2)/2$ où m_ρ est le label de $SO_\rho(2)$ et m est associé à l'algèbre couplée $SO_{12}(2)$. Il est naturel d'identifier label ω de $SO_{12}(4)$ avec m ; il s'en suit la relation $\omega = (N_1 + N_2 - 2v_a - 2v_c)$ valide, pour les vibrations de stretching pure. De plus le nombre quantique v_b^l qui décrit la vibration bending et à cause de la dégénérée double de ce type de modèle, on trouve

$$\tau_1 = (N_1 + N_2 - 2v_a - v_b - 2v_c), \quad \tau_2 = l \quad (3.63)$$

L'équation (3.61) peut être écrite en fonction des nombres quantiques habituels (v_a, v_b^l, v_c) (le spectre de la figure 3.6), en utilisant les eqs (3.62 et 3.63) [33-42]:

$$E(v_a, v_b^l, v_c) = -4A_1[(N_1 + 1)v_a - v_a^2] - 4A_2[(N_2 + 1)v_c - v_c^2] - A_{12}[2(N_1 + N_2 + 1)(2v_a + v_b + 2v_c) - (2v_a + v_b + 2v_c)^2 + l_b^2] \quad (3.64)$$

La notation spectroscopique des molécules utilise les lettres grecques pour indiquer le module du moment angulaire orbital le long de l'axe inter-nucléaire. Le numéro quantique qui représente ce moment est le l_b .

Pour les valeurs 0, 1, 2, 3,etc. de l_b on utilise les symboles : Σ , Π , Δ , Φ respectivement

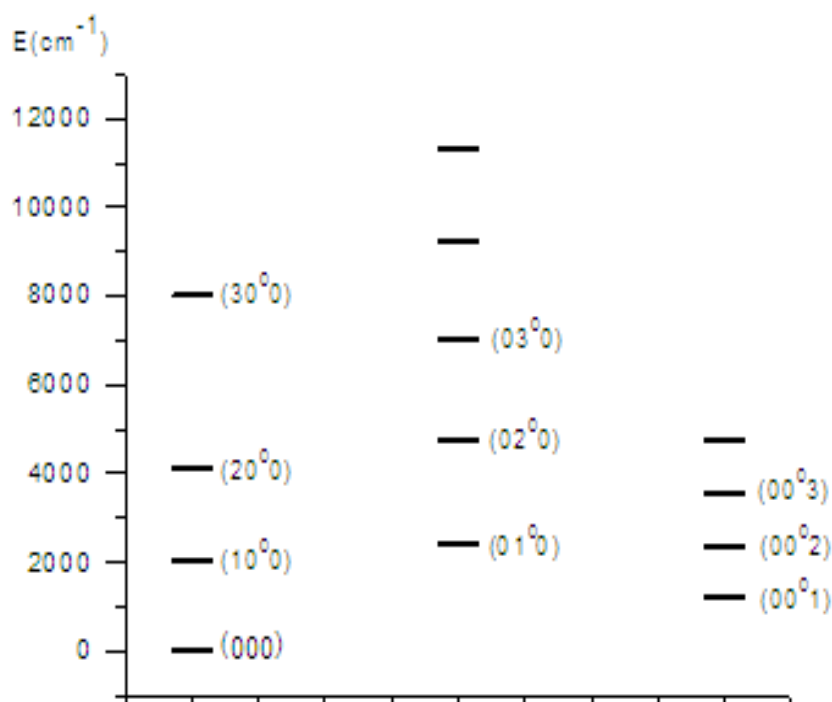


Figure 3.6. Le spectre de la limite locale d'une molécule linéaire.

2.5.5. Hamiltonien du mode normale pour les molécules linéaires

La deuxième possibilité correspondante aux molécules linéaires triatomiques est la chaîne II de l'éq (3.53) avec les états de base définis par :

$$H^{normale} = E_0 + \lambda_{12}C[U_{12}(4)] + A_{12}C[O_{12}(4)] + BC[O_{12}(3)] \quad (3.65)$$

L'hamiltonien (3.65), diagonal dans cette base (II), a pour valeurs propres:

$$E(N_1, N_2, n, \tau_1, \tau_2, L) = E_0 + \lambda_{12}[(N_1 + N_2 + 1)n - n^2] \\ + A_{12}[\tau_1(\tau_2 + 2) + \tau_2^2] + BL(L + 1). \quad (3.66)$$

On transforme l'éq (3.66) à la forme traditionnelle par l'introduction des nombres quantiques vibrationnels du mode normale:

$$n = v_2 + v_3, \quad \tau_1 = N_1 + N_2 - 2v_1 - v_2 - 2v_3, \quad \tau_2 = l_2. \quad (3.67)$$

Nous avons utilisé les nombres quantiques vibrationnels $v_1, v_2^{l_2}, v_3$, au lieu de $v_a, v_b^{l_b}, v_c$, pour les distinguer des nombres quantiques locales.

On insère ces dernières dans l'expression de l'énergie (3.66) pour trouver une expression plus pratique:

$$E(v_1, v_2^{l_2}, v_3) = E_0' + \lambda_{12}[(N_1 + N_2 + 1)(v_1 + v_3) - (v_1 + v_3)^2] \\ - A_{12}[2(N_1 + N_2 + 1)(2v_1 + v_2 + 2v_3) - (2v_1 + v_2 + 2v_3)^2 + l_2^2]. \quad (3.68)$$

La base normale n'est pas vraiment convenable pour les calculs. Il y a très peu d'exemples de molécules qui présentent la symétrie dynamique de la chaîne normale, ce dernier se pose lorsque les masses des atomes sont similaires; par exemple les molécules XY_2 avec $M_X \cong M_Y$ (voir la figure 3.7).

2.5.6. L'opérateur de Majorana

Les molécules triatomiques XYZ, notamment ceux dont les masses atomiques M_X sont très différentes de M_Y , ont un comportement locale. Par contre, la situation des molécules de type YXY est différente puisque elles ont deux liaisons identiques ; c'est-à-dire le nombre bosonique $N_1 = N_2$ et le paramètre $A_1 = A_2$. Cela veut dire, en remplaçant ces paramètres dans l'éq(3.64) on va constater des dégénérescences tel que

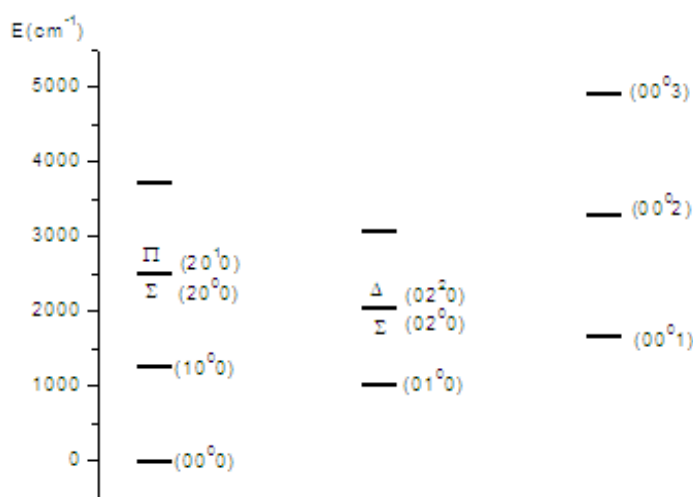


Figure 3.7. Le spectre de la limite normale d'une molécule linéaire.

les états (10^00) et (00^01) (figure 3.10). Ces molécules généralement présentent un schéma de niveau intermédiaire entre la limite locale et normale. Et pour ça, nous étudierons le couplage entre les deux limites en additionnant le terme du mode normale $U_{12}(4)$ à la base locale ; ce terme est appelé opérateur de Majorana noté M_{12} . L'opérateur de Majorana permet de bien prendre en compte les propriétés des molécules symétriques [30].

$$M_{12} = \frac{3}{8} [(N_1 + N_2)(N_1 + N_2 + 4)] - \frac{1}{2} C(U(4_{12})). \quad (3.69)$$

L'ajout de cet opérateur conduit à l'hamiltonien suivant:

$$H = H^{local} + \lambda M_{12} \quad (3.70)$$

$$H = E_0 + A(C_1 + C_2) + A_{12}C_{12} + \lambda M_{12} \quad (3.71)$$

L'hamiltonien \hat{H} peut être diagonalisé numériquement dans une base parmi celles que nous avons étudiées (locale ou normal). Nous avons choisi la base associée à la chaîne I. Le seul terme de l'hamiltonien (3.71) qui n'est pas diagonale dans la base locale est l'opérateur de Majorana. Cet opérateur, étant l'opérateur de Casimir de $U_{12}(4)$ et ayant les règles de sélections suivantes:

$$\Delta\tau_1 = 0 \quad , \Delta\tau_2 = 0;$$

$$\Delta\omega_1 = 0, \pm 2; \quad \Delta\omega_2 = 0, \pm 2 \quad (3.72)$$

les éléments de matrice non nul sont [33-43, 30]:

$$\begin{aligned} & \langle N_1 N_2 \omega'_1 \omega'_2(\tau_1, \tau_2) | M_{12} | N_1 N_2 \omega_1 \omega_2(\tau_1, \tau_2) \rangle \\ &= (-)^{\tau_1+1} (\omega'_1 + 1) (\omega'_2 + 1) \begin{Bmatrix} \frac{\omega_1}{2} & \frac{\omega_2}{2} & \frac{(\tau_1 - \tau_2)}{2} \\ \frac{\omega'_2}{2} & \frac{\omega'_1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \\ & \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{\omega_1}{2} & \frac{\omega_2}{2} & \frac{(\tau_1 + \tau_2)}{2} \\ \frac{\omega'_2}{2} & \frac{\omega'_1}{2} & 1 \end{array} \right\} \langle N_1 \omega'_1 | \hat{D}_1 | N_1 \omega_1 \rangle \langle N_2 \omega'_2 | \hat{D}_2 | N_2 \omega_2 \rangle \delta_{\omega'_1, \omega_1 \pm 2} \delta_{\omega'_2, \omega_2 \mp 2} \quad (3.73) \end{aligned}$$

Où {...} est le symbole 6-j; les éléments de matrice non-nul de l'opérateur dipolaire U(4) sont donnés par [33-43, 30]:

$$\begin{aligned} \langle N \omega | \hat{D} | N \omega \rangle &= \frac{N+2}{2} \\ \langle N \omega - 2 | \hat{D} | N \omega \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(N-\omega+2)(N+\omega+2)(\omega+1)}{\omega-1}} \\ \langle N \omega + 2 | \hat{D} | N \omega \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(N-\omega)(N+\omega+4)(\omega+1)}{\omega+3}} \end{aligned} \quad (3.74)$$

Les éléments de matrice diagonaux de M_{12} sont donnée par l'expression suivant [33-43, 30]:

$$\begin{aligned} & \langle N_1 N_2 \omega_1 \omega_2(\tau_1, \tau_2) | M_{12} | N_1 N_2 \omega_1 \omega_2(\tau_1, \tau_2) \rangle = \\ & \frac{3}{4} N_1 N_2 - \frac{1}{4} [\tau_1(\tau_1 + \tau_2^2) - \omega_1(\omega_1 + 2) - \omega_2(\omega_2 + 2)] \\ & - \frac{(N_1+2)(N_2+2)}{16\omega_1(\omega_1+2)\omega_2(\omega_2+2)} [\omega_1(\omega_1 + 2) + \omega_2(\omega_2 + 2) - (\tau_1 - \tau_2)(\tau_1 - \tau_2 - 2)] \\ & \times [\omega_1(\omega_1 + 2) + \omega_2(\omega_2 + 2) - (\tau_1 + \tau_2)(\tau_1 + \tau_2 + 2)] \end{aligned} \quad (3.75)$$

La transition du mode locale au mode normale est contrôlée par le paramètre ξ . Maintenant on étudie les molécules XYZ, où $A_1 \neq A_2$.

$$H = E_0 + A_1 C_1 + A_2 C_2 + A_{12} C_{12} + \lambda M_{12} \quad (3.76)$$

Le paramètre ξ qui gouverne la transition du local au mode normal pour les molécules XYZ est donné par l'expression suivante [30]:

$$\xi_i = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{8\lambda}{A_i + A_{12}} \right) \quad (3.77)$$

$i = 1, 2$ pour les deux liaisons X-Y et Y-Z. le paramètre global de la localité peut être définie comme $\xi = (|\xi_1 \xi_2|)^{1/2}$ (tableau 3.5) [30].

Tableau 3.5 paramètre de la localité de quelques molécules triatomiques.

Molécule	ξ_1	ξ_2	ξ
HCN	(C-H) 0.06	(C-N) 0.24	0.12
OCS	(C-O) 0.23	(C-O) 0.49	0.34
N ₂ O	(N-O) 0.88	(N-O) 0.80	0.84
CO ₂	(C-O) 0.93	(C-O) 0.93	0.93

2.5.7. Molécule bent

Les hamiltoniens proposés dans la partie des molécules non-linéaires, qui sont des cas particulier de l'hamiltonien (3.52), sont incapables de générer le spectre des molécules de type bent. Cet objectif peut être atteint si on tient compte de l'effet du terme $\hat{L} \cdot \hat{D}$ dans l'hamiltonia (3.52). Ce terme représente les interactions entre les deux liaisons, on peut ajouter à l'hamiltonien (3.52) l'interaction suivante [30,31]:

$$V'_{12} = f' [[\pi_1^+ \times \pi_2^+]^1 \times [\tilde{\pi}_1 \times \tilde{\sigma}_2]^1 + [\pi_1^+ \times \sigma_2^+]^1 \times [\tilde{\pi}_1 \times \tilde{\pi}_2]^1]_0^0 \\ + f'' [[\pi_1^+ \times \pi_2^+]^1 \times [\tilde{\sigma}_1 \times \tilde{\pi}_2]^1 + [\sigma_1^+ \times \pi_2^+]^1 \times [\tilde{\pi}_1 \times \tilde{\pi}_2]^1]_0^0 \quad (3.78)$$

2.5.8. Hamiltonien local

L'hamiltonien peut être écrit en fonctions des opérateurs d'une chaîne, leurs valeurs propres peuvent être obtenues analytiquement. Cette méthode peut être appliquée pour construire les deux modes de l'hamiltonien normal et local. Pour l'hamiltonien local, on écrit H en termes des opérateurs de Casimir d'eq (4.51)

$$H^{local} = E_0 + A_1 C[O_1(4)] + A_2 C[O_2(4)] + A_{12} C[O_{12}(4)] \\ + \bar{A}_{12} |\bar{C}(O_{12}(4))| + BC[O_{12}(3)]. \quad (3.79)$$

L'expression de l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E(N_1, N_1 \omega_1, \omega_2, \tau_1, \tau_2, L) = E_0 + A_1 \omega_1 (\omega_1 + 2) + A_2 \omega_2 (\omega_2 + 2) \quad (3.80) \\ + A_{12} [\tau_1 (\tau_1 + 2) + \tau_2^2] + \bar{A}_{12} |\tau_2 (\tau_1 + 1)| + BL(L + 1).$$

On tient compte des notations suivantes:

-Pour $\bar{A}_{12} = 0$, nous décrivons les molécules linéaires triatomiques.

-Pour $\bar{A}_{12} = 2A_{12}$, nous décrivons en ce cas les molécules non linéaires (bent) triatomiques.

Alors, l'expression des valeurs propres prend la forme suivante :

$$E(N_1, N_2, \omega_1, \omega_2, \tau_1, \tau_2, L) = E_0 + A_1 \omega_1 (\omega_1 + 2) + A_2 \omega_2 (\omega_2 + 2) \\ + A_{12} [(\tau_1 + \tau_2)(\tau_1 + \tau_2 + 2)] + BL(L + 1). \quad (3.81)$$

Une fois de plus, il faut convertir les nombres quantiques algébriques $\omega_1, \omega_2, \tau_1, \tau_2$ aux nombres quantiques conventionnels. Nous les désignons ici par les nombres quantiques du mode local v_a, v_b^{lb}, v_c (figure 3.8). La transformation des nombres quantiques algébriques aux traditionnels est donnée par les relations:

$$\omega_1 = N_1 - 2v_a \quad \omega_2 = N_2 - 2v_c$$

$$\tau_1 = (N_1 + N_2 - 2v_a - 2v_b - 2v_c - k), \quad \tau_2 = K \quad (3.82)$$

Réécrivons l'expression des valeurs propres sous la forme habituelle:

$$E(v_a, v_b, v_c) = -4A_1[(N_1 + 1)v_a - v_a^2] - 4A_2[(N_2 + 1)v_c - v_c^2] - 4A_{12}[2(N_1 + N_2 + 1)(v_a + v_b + v_c) - (v_a + v_b + v_c)^2] \quad (3.83)$$

Le spectre correspondant est illustré schématiquement sur la figure 3.9.

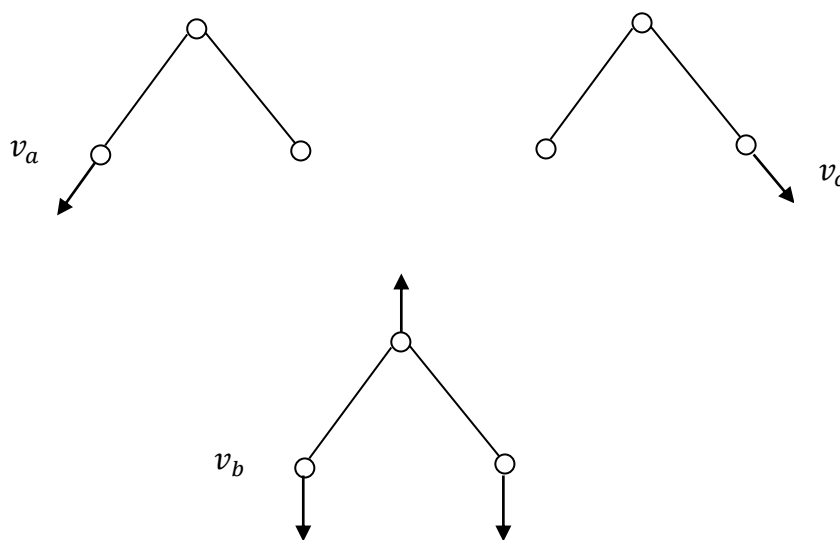


Figure 3.8. Les déplacements relatifs des atomes en différents modes dans les molécules bent [30].

Dans la partie précédente nous avons exposé une étude globale des vibrations-rotations de différents types des molécules triatomiques non-linéaires, et nous avons vu aussi que les valeurs propres de l'hamiltonien (3.79) peuvent être déduites analytiquement. Dans cette partie nous proposons une étude de la forme générale qui contient presque tous les opérateurs invariants des sous algèbres pour toutes les chaînes précédentes. On se concentre spécialement sur l'opérateur de Majoran.

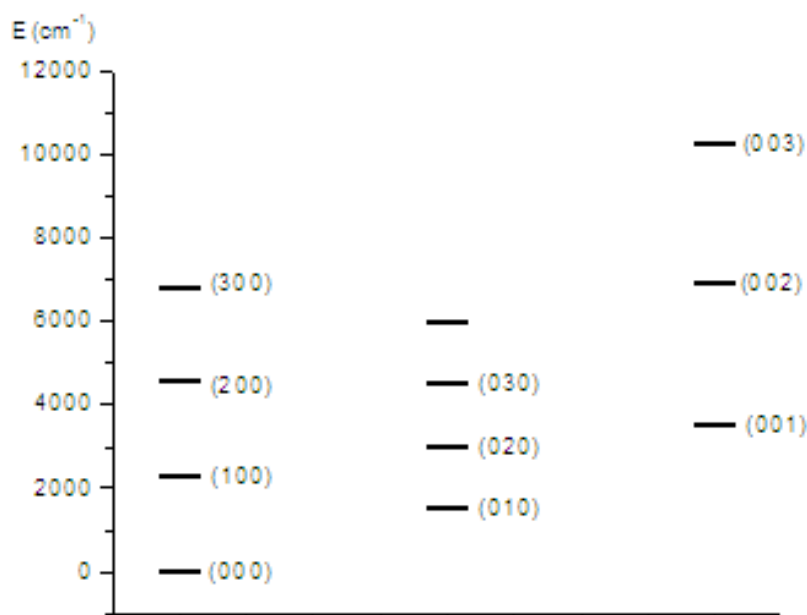


Figure 3.9. Représentation schématique du spectre du mode local d'une molécule bent.

Comme dans le cas des molécules linéaires, la plus part les molécules non-linéaires XYZ ont un comportement local. Mais pour les molécules de type XY₂ il apparait un problème : où les deux modes de stretching (100) et (001) possèdent la même énergie. Il est alors nécessaire d'ajouter les opérateurs de Casimir du mode normal.

2.5.9. Hamiltonien générale

Comme dans la partie précédente, il est clair que l'hamiltonien qui décrit les molécules linéaires contient les opérateurs de Casimir du mode local SO(4) et du mode normal U(3) [12-19, 30]

$$H = H^{local} + \lambda_{12}M_{12} = E_0 + A(C_1 + C_2) + A_{12}C_{12} + \bar{A}_{12}\bar{C}_{12} + \lambda_{12}M_{12} \quad (3.84)$$

Où $\bar{A}_{12} = 2A_{12}$ et $\bar{C}_{12} = |\bar{C}(O_{12}(4))|$ décrit l'interaction entre les liaisons coudés.

Pour améliorer nos résultats on ajoute des opérateurs de Casimir de la limite SO(4) d'ordre supérieurs à l'Hamiltonien (local-normal). Cette approche nous aide à atteindre des résultats en bon accord avec les données l'expérimentales. L'avantage des ces opérateurs additionnés est que leurs valeurs propres possèdent des expressions analytiques.

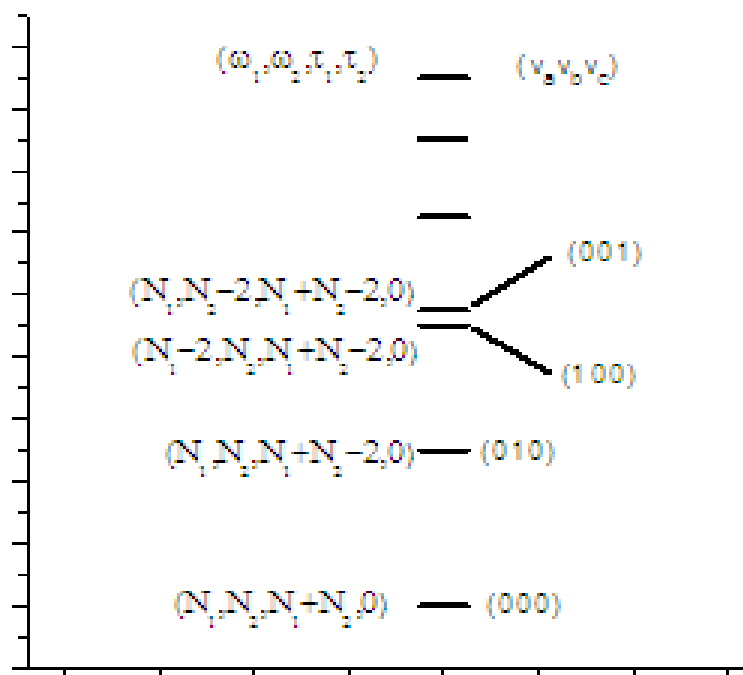


Figure 3.10. Spectre du mode local d'une molécule bent en fonction des nombres quantiques algébriques et ceux traditionnels.

Par exemple $\langle C_1^2 \rangle = \{-4[(N_1 + 1)v_a - v_a^2]\}^2$

$$\begin{aligned}
 H = & A_1 C_1 + A_2 C_2 + A_{12} C_{12} + \lambda M_{12} + d_1 C_1^2 + d_2 C_2^2 + d_3 C_{12}^2 \\
 & + d_4 C_1 C_2 + d_5 C_1 C_{12} + d_6 C_2 C_{12}
 \end{aligned} \tag{3.85}$$

2.5.10 L'énergie potentielle de l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$

L'Hamiltonien algébrique (3.51) s'écrit en fonction des opérateurs de création et d'annihilation. Alors, on fait une transformation du modèle algébrique au modèle classique.

On considère les transformations suivantes qui décrivent les coordonnées et la quantité de mouvements [26-28, 45,46]:

$$\xi_1 = (q_1 + ip_1)/\sqrt{2}, \quad \xi_1^* = (q_1 - ip_1)/\sqrt{2}$$

$$\xi_2 = (q_2 + ip_2)/\sqrt{2}, \quad \xi_2^* = (q_2 - ip_2)/\sqrt{2} \quad (3.86)$$

Dans le couplage à trois dimension, il y a deux cas d'intérêt ici décrits pour les chaines des deux limites SO(4) et U(3)

II) l'énergie potentielle correspondante à la chaine de la limite SO(4):

L' hamiltonien a la forme suivante:

$$H^{local} = E_0 + A_1 C[O_1(4)] + A_2 C[O_2(4)] + A_{12} C[O_{12}(4)] \quad (3.87)$$

L'expression du potentiel de la limite SO(4) est $V(q) = AN^2 q^2 (2 - q^2)$. Alors la fonction potentiel correspondant à cet hamiltonien peut etre facilement évaluée et est donnée par:

$$\begin{aligned} V^I &= (A_1 + A_{12})N_1^2(2 - q_1^2)q_1^2 + (A_2 + A_{12})N_2^2(2 - q_2^2)q_2^2 \\ &+ 2A_{12}N_1N_2((2 - q_1^2)(2 - q_2^2))^{0.5} q_1q_2 \end{aligned} \quad (3.88)$$

II) l'énergie potentielle correspondante à la chaine de la limite U(3):

L'expression de l'hamiltonien correspond à la base normale:

$$H^{normale} = E_0 + \lambda_{12} C[U_{12}(4)] + A_{12} C[O_{12}(4)] \quad (3.89)$$

Cette limite contient l'opérateur de Majorana $C[U_{12}(4)]$

$$M_{12} = \frac{3}{8} [(N_1 + N_2)(N_1 + N_2 + 4)] - \frac{1}{2} C(U_{4_{12}}). \quad (3.90)$$

L'énergie potentielle de l'opérateur de Majorana M_{12} est donnée par l'expression:

$$M_{12} = 0.25\lambda N_1N_2((2 - q_1^2)q_1^2 + (2 - q_2^2)q_2^2 - 2((2 - q_1^2)(2 - q_2^2))^{0.5}q_1q_2) \quad (3.91)$$

Donc, la limite semi-classique de la limite normale est:

$$\begin{aligned} V^{II} &= 2A_{12}N_1N_2((2 - q_1^2)(2 - q_2^2))^{0.5} q_1q_2 \\ &+ 0.25\lambda N_1N_2((2 - q_1^2)q_1^2 + (2 - q_2^2)q_2^2 - 2((2 - q_1^2)(2 - q_2^2))^{0.5}q_1q_2) \end{aligned} \quad (3.92)$$

Dans notre travail nous avons utilisé l'hamiltonien générale qui contient presque tous les opérateurs de la limite normale $U(3)$ et locale $SO(4)$. Alors la surface d'énergie potentielle est obtenue les équations (3.88 et 3.92) :

$$\begin{aligned}
 V(q_1 q_2) = & (A_1 + A_{12})N_1^2(2 - q_1^2)q_1^2 + (A_2 + A_{12})N_2^2(2 - q_2^2)q_2^2 + \\
 & 2A_{12}N_1N_2((2 - q_1^2)(2 - q_2^2))^{0.5}q_1q_2 + \\
 & 0.25\lambda N_1N_2((2 - q_1^2)q_1^2 + (2 - q_2^2)q_2^2 - 2((2 - q_1^2)(2 - q_2^2))^{0.5}q_1q_2
 \end{aligned} \tag{3.93}$$

Pour les cordonnées classiques $\{q_1 = q_2 = 1\}$, la molécule tri-atomique est dans la position d'équilibre c'est-à-dire $\{r_i \rightarrow r_{ie}, i = 1,2\}$, la surface d'énergie potentielle atteindra son minimum globale ; la profondeur du puits de potentiel (énergie de dissociation) est donnée par :

$$D_e = -((A_1 + A_{12})N_1^2 + (A_2 + A_{12})N_2^2 + 2A_{12}N_1N_2) \tag{3.94}$$

Les autres points stationnaires sont $\{r_i = r_{ie}, r_j \rightarrow \infty, i \neq j\}$, où une liaison est dans son état d'équilibre et l'autre liaison est dissociée. Les profondeurs des vallées correspondantes sont données par les expressions suivantes :

$$D_{ei} = -\{(A_i + A_{12})N_i^2 + 0.25\lambda N_1N_2\} \tag{3.95}$$

2.6. Application aux molécules N_2O

2.6.1. Structure des molécules N_2O

Dans ce chapitre nous présentons une étude théorique du spectre vibrationnel des trois molécules linéaires triatomiques $^{14}N^{15}N^{16}O$, $^{15}N^{14}N^{16}O$ et $^{15}N^{15}N^{16}O$ pour lesquelles un grand nombre des données expérimentales sont déjà disponibles. Dans la première étape le modèle simple $U_1(2) \otimes U_2(2)$ est utilisé pour décrire le stretching de ces molécules. Ensuite, l'hamiltonien complet de $U_1(4) \otimes U_2(4)$ décrivant les deux modes de vibration de stretching et de bending sera appliqué.

La molécule N_2O a une structure linéaire avec un atome d'azote central. En générale les molécules linéaires possèdent $3n-5$ modes normaux, où n le nombre des atomes. Donc pour une molécule triatomique il y a quatre modes normaux : stretching symétrique, un autre non-symétrique, et deux modes bending (les deux ont la même valeur). Dans Le stretching non-symétrique et les deux vibrations bending de N_2O , tous les atomes sont en mouvement, tandis que dans le stretching symétrique le centre des atomes ne se déplace pas.

2.6.2. Donnés expérimentales

Le spectre d'absorption dans la région de $400-4000\text{ cm}^{-1}$ a été enregistré par un interféromètre Burker IFS 120HR avec une cellule de gaz multi-passe ayant une longueur de trajet réglable ; Burker offre la plus large gamme de produits de la recherche à l'industrie sur différentes applications par spectroscopie IR à transformée de Fourier. Pour réduire l'absorption de fond et les interférences des gaz atmosphériques, C.Y. Wang et al utilisèrent une chambre d'interférence à moins de $0,4\text{ mbr}$. Dans cette expérience, plusieurs conditions expérimentales ont été appliquées pour mesurer l'absorption en raison de la large gamme spectrale et des grandes variations dans les intensités de la bande d'absorption (les refs C.Y. Wang et al). La pression de l'échantillon du gaz a été mesurée à l'aide de deux manomètres capacitifs (MKS Baratron 627B) avec des gammes de 1 et 20 Torr à une précision de $0,15\%$.

2.6.3. Méthode de calcul

Dans ce mémoire, on commence par l'utilisation du modèle algébrique $U(2)$ pour étudier la vibration de stretching des isotopes $^{14}N^{15}N^{16}O$, $^{15}N^{14}N^{16}O$ et $^{15}N^{15}N^{16}O$. Pour N_2O , les algèbres $U_i(2)$ décrivent les liaisons N–Nc et Nc–O respectivement.

Les nombres bosoniques N_1 et N_2 peuvent être déterminés, par la relation [33, 43] :

$$N_i = \left(\frac{\omega_e}{\omega_e x_e} \right) - 1 \quad (3.96)$$

Où ω_e et $\omega_e x_e$ sont des constantes spectroscopiques liés respectivement à la vibration harmonique et anharmonique des molécules diatomiques. Dans notre application, N_i sont déduites d'autres molécules impliquant les isotopes d'azote.

Les valeurs des paramètres libres ont été obtenues en utilisant les procédures de fitting numérique qui inclut un nombre des données expérimentes supérieur au nombre des ces paramètres. Le meilleur fit aux données expérimentales est obtenue en minimisant :

$$\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (E_i(\text{exp}) - E_i(\text{th}))^2 \quad (3.97)$$

en utilisant les données expérimentales [35]. Les paramètres obtenus, $N_1, N_2, A_1, A_2, A_{12}, \lambda, d_1, d_2$ and d_3 sont données dans les tableaux (3.6, 3.7).

Le deuxième modèle $U_1(4) \otimes U_2(4)$ tient compte des vibrations des bending. Deux fits ont été effectués ; dans le premier (fit1 d'équation (3.84)) seuls les opérateurs linéaires sont pris en compte, cependant dans le deuxième fits six paramètres libres des termes d'ordre deux d_i sont ajoutés (fit2 d'équation (3.85)) pour améliorer les résultats du fit1. Les résultats des deux fits pour les trois molécules sont donnés dans tableaux (3.9-3.11).

Tableau-3.6. Les paramètres du fit de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$.

paramètres	Fit1	Fit2
N_1	165	165
N_2	136	136
A_1	-0.0088879	-0.002470017
A_2	-1.6146557	-1.5720374
A_{12}	-1.0932293	-0.9502654
λ	-0.2866364	-0.249865
d_1		0.00002806
d_2		-0.00004987
d_3		-0.00000157
d_4		-0.000047631
d_5		0.000018204
d_6		-0.000027301
rms	13.92	4.38

Tous les paramètres en cm^{-1} cependant N_1, N_2 sont adimensionnels.

Tableau-3.7. Les paramètres du fit de $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

paramètres	Fit1	Fit2
N_1	165	165
N_2	136	136
A_1	-0.0079155	-0.0019154564
A_2	-1.6891774	-1.57958313
A_{12}	-1.0754595	-0.96625409
λ	-0.2277047	-0.298752
d_1		0.00002463
d_2		-0.00006190
d_3		-0.00000311
d_4		-0.00007026
d_5		0.00001374
d_6		-0.00003784
rms	18.48	8.31

Tous les paramètres en cm^{-1} cependant N_1, N_2 sont adimensionnels.

Tableau-3.8. Les paramètres du fit de $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$.

paramètres	Fit1	Fit2
N_1	165	165
N_2	136	136
A_1	-0.03019628	-0.023149566
A_2	-1.64170508	-1.54682480
A_{12}	-1.05990556	-0.94471634
λ	-0.23399951	-0.286723
d_1		0.000027276
d_2		-0.000053016
d_3		-0.000001895
d_4		-0.000053693
d_5		0.000016717
d_6		-0.0000299525
rms	16.3	3.61

Tous les paramètres en cm^{-1} cependant N_1, N_2 sont adimensionnels.

Tableau 3.9. Les niveaux d'énergie vibrationnel (en cm^{-1}) de la molécule $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$.

	ν_1	ν_2	ν_3	Exp	Fit1	ΔE 1	Fit2	ΔE 2
Σ states	0	0	0	0		0	0	0
	0	2 ⁰	0	1144.333	1144.27	0.063	1144.82	-0.487
	1	0 ⁰	0	1280.354	1281.28	-0.926	1280.14	0.214
	0	0 ⁰	1	2177.657	2149.74	27.935	2177.81	-0.153
	0	4 ⁰	0	2278.193	2283.21	-5.017	2277.47	0.723
	1	2 ⁰	0	2431.322	2417.03	14.29	2430.61	0.712
	2	0 ⁰	0	2552.408	2553.78	-1.372	2552.54	-0.132
	0	2 ⁰	1	3295.462	3285.04	10.422	3296.14	-0.678
	0	6 ⁰	0	3403.583	3416.78	-13.178	3398.03	5.553
	1	0 ⁰	1	3432.193	3422.79	9.403	3432.11	0.083
	1	4 ⁰	0	3568.519	3547.47	21.049	3568.87	-0.351
	2	2 ⁰	0	3709.801	3680.99	28.8811	3708.25	1.551
	3	0 ⁰	0	3816.474	3817.49	-1.016	3817.43	-0.956
	0	0 ⁰	2	4326.617			4326.38	-0.213
	0	4 ⁰	1	4403.767	4415.07	-11.303	4402.48	1.287
	1	2 ⁰	1	4556.767	4549.57	7.197	4556.16	0.607
	2	0 ⁰	1	4677.798	4672.58	5.218	4678.61	-0.812
	1	6 ⁰	0	4695.276	4687.04	8.236	4695.02	0.256
	2	4 ⁰	0	4849.762	4837.47	12.292	4851.72	-1.958
	3	2 ⁰	0	4979.702	4976.22	3.482	4977.98	1.722
	4	0 ⁰	0	5073.068	5072.41	0.658	5075.04	1.972
	0	2 ⁰	2	5417.819	5404.16	0.658	5418.68	-0.861
	0	6 ⁰	1	-	5499.33		5496.92	
	1	0 ⁰	2	5555.645	5542.66	12.985	5555.39	0.255
	1	4 ⁰	1	5668.550	5671.1	-2.55	5668.19	0.360
	2	2 ⁰	1	5808.929	5805.29	3.639	5807.97	0.959
	3	0 ⁰	1	5914.709	5919.55	-4.841	5917.55	-2.841
	2	6 ⁰	0	5977.244	5961.4	15.844	5983.06	-5.816
	3	4 ⁰	0	6121.721	6100.22	21.501	6126.27	-4.549
	4	2 ⁰	0	6240.663	6229.94	10.723	6240.03	0.633
	5	0 ⁰	0	6322.996	6318.54	4.456	6325.60	-2.604
	0	0 ⁰	3	6446.893			6445.75	1.143
	0	4 ⁰	2	-	6502.26		6499.17	
	1	2 ⁰	2	6653.944	6660.45	-6.506	6653.47	0.474
	1	6 ⁰	1	-	6743.3		6768.28	
	2	0 ⁰	2	6775.221	6787.34	12.119	6776.54	-1.319
	2	4 ⁰	1	6923.455	6918.32	5.125	6925.28	-1.835
	3	2 ⁰	1	7051.774	7052.22	-0.446	7051.82	-0.046
	4	0 ⁰	1	7143.395	7157.7	-14.305	7149.17	-5.775
	3	6 ⁰	0	-	7287.4		7262.38	

Tableau 3.9. (suite)

ν_1	ν_2	ν_3	Exp	Fit1	ΔE 1	Fit2	ΔE 2
5	2 ⁰	0	7492.122	7474.81	17.312	7494.64	-2.518
6	0 ⁰	0	7567.430	7555.89	11.54	7567.95	-0.52
0	2 ⁰	3	7511.638	7501.63	10.008	7512.46	0.822
0	6 ⁰	2	-	7555.89		7569.32	
1	0 ⁰	3	7650.754	7640.9	9.854	7650.01	0.744
1	4 ⁰	2	-	7746.72		7739.72	
2	2 ⁰	2	7880.391	7907.94	-27.549	7880.00	0.391
3	0 ⁰	2	7985.549	7978.44	7.109	7990.07	-4.521
2	6 ⁰	1	-	8026.09			
3	4 ⁰	1	-	8156.74		8174.01	
4	2 ⁰	1	8284.806	8290.35	-5.544	8287.95	-3.144
5	0 ⁰	1	8364.702	8387.03	-22.328	8373.68	-8.978
5	4 ⁰	0	-	8648.83		8651.37	
6	2 ⁰	0	-	8749.68		8730.6	
0	0 ⁰	4	8538.512	8516.42	22.092	8535.92	2.592
0	4 ⁰	3	-	8599.25		8567.56	
1	2 ⁰	3	-	8710.84		8722.57	
1	6 ⁰	2	-	-		8814.21	
2	0 ⁰	3	8844.720	8844.95	-0.23	8846.34	-1.62
2	4 ⁰	2	-	8982.34		8971.59	
3	2 ⁰	2	-	9071.66		9098.51	
4	0 ⁰	2	-	9204.74		9196.22	
3	6 ⁰	1	-	9284.36		9284.21	
4	4 ⁰	1	-	9437.63		9414.63	
5	2 ⁰	1	-	9519.68		9512.96	
6	0 ⁰	1	-	9577.45		9577.51	
5	6 ⁰	0	-	9736.62		9754.23	
6	4 ⁰	0	-	9988.94		9902.39	
0	2 ⁰	4	-	9577.45		9577.51	
1	0 ⁰	4	-	9717.52		9715.97	
1	4 ⁰	3	-	9736.6		9783.48	
2	2 ⁰	3	-	9938.02		9924.34	
3	0 ⁰	3	-	9988.94		10035.00	
2	6 ⁰	2	-	10071.9		10051.40	
3	4 ⁰	2	-	10209.1		10195.00	
4	4 ⁰	2	-	10289.3		10309.2	
5	0 ⁰	2	-	10399.6		10395.2	
4	6 ⁰	1	-	10532.4		10529.3	
5	4 ⁰	1	-	10674.6		10647.4	
6	2 ⁰	1	-	10726.9		10737.9	
6	6 ⁰	0	-	10951.8		10955.3	
0	0 ⁰	5	-	10535.4		10596.9	

Tableau 3.9 (suite)

	v1	v2	v3	Exp	Fit1	ΔE_1	Fit2	ΔE_2
	1	2 ⁰	4	-	10726.9		10763.50	
	2	0	4	-	10924.9		10888.00	
	2	4 ⁰	3	-	10957.1		10955.3	
	3	2 ⁰	3	-	11156.4		11118.0	
	4	0 ⁰	3	-	11219.4		11208.2	
	3	6 ⁰	2	-	11463.6		11410.3	
	4	4 ⁰	2	-	11499.4		11512.4	
	5	2 ⁰	2	-	11597.4		11587.3	
	6	0 ⁰	2	-	11706.7		11753.3	
	0	2 ⁰	5	-	11631.6		11613.8	
	1	0 ⁰	5	-	11763.7		11753.3	
	1	4	4	-	11806.5		11799.5	
	2	2	4	-	11911.9		11941.0	
	3	0	4	-	12048.3		12045.4	
	0	0	6	12636.206			12628.8	-7.406
	1	0 ⁰	6	-	13749.6		13762.0	
Π states	0	1 ¹	0	575.434	594.739	-19.305	574.525	0.909
	0	3 ¹	0	-	1736.21		1713.25	
	1	1 ¹	0	1860.191	1873.68	-13.489	1857.51	2.681
	0	1 ¹	1	2739.598	2737.76		2739.05	
	0	5 ¹	0	2843.351	2872.34	-28.98	2839.84	3.511
	1	3 ¹	0	3003.318	3006.54	-3.222	3001.86	1.458
	2	1 ¹	0	3136.978	3143.8		3132.54	4.438
	0	3 ¹	1	3852.164	3839.05	-6.822	3851.37	0.794
	1	1 ¹	1	3998.572	4008.53	-9.958	3996.23	2.342
	1	5 ¹	0	3134.827	3143.8	-8.973	3132.54	2.287
	2	3 ¹	0	4283.957	4268.03	15.927	4282.12	1.837
	3	1 ¹	0	4406.129	4405.1	1.029	4403.05	3.079
	0	1 ¹	2	4875.067	4859.11	11.957	4874.57	0.497
	0	5 ¹	1	4956.320	4957.57	-1.25	4951.75	4.57
	1	3 ¹	1	5115.859	5132.55	-16.691	5114.25	1.609
	2	1 ¹	1	5248.948	5270.48	-21.532	5245.4	3.548
	2	5 ¹	0	5416.973	5425.73	-8.757	5419.24	-2.276
	3	3 ¹	0	5555.866	5561.22	-5.35	5555.97	-0.084
	4	1 ¹	0	5668.079	5657.57	10.51	5668.77	-0.691
	0	3 ¹	2	5916.605	5940.85	-24.25	5918.17	-1.565
	1	1 ¹	2	6108.634	6121.7	-13.07	6106.49	2.144
	1	5 ¹	1	-	6203.78		6220.3	
Π state	2	3 ¹	1	6370.207	6385.87	-15.66	6368.72	1.487

Tableau 3.9. (suite)

	ν_1	ν_2	ν_3	Exp	Fit1	ΔE 1	Fit2	ΔE 2
	3	5 ¹	0	6689.581	6681.87	7.71	6696.46	-6.879
	4	3 ¹	0	6818.898	6820.08	-1.18	6818.55	0.348
	5	1 ¹	0	6923.345	6901.22	22.13	6925.88	-2.88
	0	1 ¹	3	6981.851	6958.78	23.07	6981.11	0.741
	0	5 ¹	2	-	7073.49		7035.58	
	1	3 ¹	2	-	7210.46		7198.64	
	2	1 ¹	2	-	7308.54		7330.34	
	2	5 ¹	1	-	7496.03		7480.04	
	3	3 ¹	1	7615.159	7630.36	-15.20	7615.03	0.129
	4	1 ¹	1	7725.166			7720.70	4.466
	4	5 ¹	0	-	7999.49		7965.15	
	5	3 ¹	0	-	8073.69		8075.19	
	6	1 ¹	0	-	8177.87		8174.62	
	0	3 ¹	3	-	8047.23		8042	
	1	1 ¹	3	8190.433	8177.87	12.56	8188.31	2.123
	1	5 ¹	2	-	8213.2		8279.00	
	2	3 ¹	2	-	8448.2		8427.86	
	3	1 ¹	2		8537.4		8546.38	
	0	1 ¹	4	-	9036.78		9058.68	
	1	3 ¹	3	-	225.64		9225.8	
	2	1 ¹	3	-	9407.32		9387.38	
	3	3 ¹	2	-	9628.39		9648.86	
	4	1 ¹	2	-	9757.46		9754.84	
	5	3 ¹	1	-	10010.1		10052.00	
	6	1 ¹	1	-	10148.8		10166.8	
	0	3 ¹	4	-	10092.8		10094.5	
	1	1 ¹	4	-	10230		10241.7	
	1	5 ¹	3	-	10310.1		10310.1	
	2	3 ¹	3	-	10498.		10459.5	
	3	1 ¹	3	-	10556.5		10578.6	
	4	3 ¹	2	-	10839.9		10861.9	
	0	1 ¹	5	-	11093.1		11107.3	
	0	5 ¹	4	-	11105.1		11118.6	
	1	1 ¹	5	-	12194.9		12266.7	
	0	1 ¹	6	13131.115	13127.7	3.41	13127.0	4.115
Λ states	0	2 ²	0	1151.031			1147.15	3.881
	0	4 ²	0	2284.354			2279.79	4.564
	1	2 ²	0	2439.599			2432.99	6.609
	0	2 ²	1	3301.780			3303.64	-1.86
	0	6 ²	0	3409.354			3400.34	-9.014
	1	4 ²	0	3575.843			3571.25	4.593

Tableau 3.10. Les niveaux d'énergie vibrationnel (en cm^{-1}) de la molécule $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

	ν_1	ν_2	ν_3	Exp	Fit1	ΔE 1	Fit2	ΔE 2
Σ state	0	0	0	0		0	0	0
	0	2 ⁰	0	1159.972	1159.43	0.542	1160.65	-0.678
	1	0 ⁰	0	1269.892	1269.93	-0.038	1270.02	-0.128
	0	0 ⁰	1	2201.605	2171.93	29.675	2201.6	0.005
	0	4 ⁰	0	2305.162	2311.11	-5.948	2304.64	0.522
	1	2 ⁰	0	2439.624	2421.67	17.954	2438.67	0.954
	2	0 ⁰	0	2534.532	2530.8	3.732	2534.83	-0.298
	0	2 ⁰	1	3333.739	3323.68	10.059	3334.77	-1.031
	0	6 ⁰	0	3439.374	3434.17	5.204	3432.15	7.224
	1	0 ⁰	1	3443.650	3455.04	-11.39	3443.53	0.12
	1	4 ⁰	0	3589.928	3565.67	24.258	3590.66	-0.732
	2	2 ⁰	0	3712.128	3674.87	37.258	3710.96	1.168
	3	0 ⁰	0	3795.451	3782.63	12.82	3794.64	-0.811
	0	0 ⁰	2	4373.606	4351.79	21.816	4373.43	0.176
	0	4 ⁰	1	4452.117	4470.8	-18.683	4451.53	0.587
	1	2 ⁰	1	4585.669	4578.59	7.079	4584.78	0.889
	2	0 ⁰	1	4679.918	4687.35	-7.432	4678.61	1.308
	1	6 ⁰	0	4726.845	4701.92	24.925	4726.19	0.655
	2	4 ⁰	0	4866.891	4894.26	-27.369	4870.46	-3.569
	4	0 ⁰	0	5054.908	5036.78	18.128	5049.62	5.288
	0	2 ⁰	2	5477.919	5465.33	12.589	5479.58	-1.661
	0	6 ⁰	1	-	5575.8		5563.06	
	1	0 ⁰	2	5587.862	5590.72	-2.858	5587.87	-0.008
	1	4 ⁰	1	5709.251	5714.55	-5.299	5709.63	-0.379
	2	2 ⁰	1	5829.910	5823.73	6.18	5829.01	0.9
	3	0 ⁰	1	5911.947	5931.48	-19.533	5911.77	0.177
	2	6 ⁰	0	6005.857	6034.46	-28.603	6013.5	-7.643
	3	4 ⁰	0	6135.365	6144.96	-9.595	6144.24	-8.875
	4	2 ⁰	0	6232.915	6259.11	-26.195	6239.21	-6.295
	5	0	0	6315.014	6279.8	35.214	6299.96	15.045
	0	0 ⁰	3	6515.986	6496.8	19.186	6515.52	0.466
	0	4 ⁰	2	6569.548			6569.57	-0.022
	1	2 ⁰	2	6702.352	6709.34	-6.988	6702.18	0.172
	1	6 ⁰	1	-			6818.26	
	2	0 ⁰	2	6795.932	6818.5	-22.568	6796.95	-1.018
	2	4 ⁰	1	6957.901	6948.13	9.771	6961.45	-3.549
	3	2 ⁰	1	7065.526	7055.46	10.066	7067.66	-2.134
	4	0 ⁰	1	7142.129	7159.29	-17.161	7138.48	3.649
	3	6 ⁰	0	-	7263.28		7294.29	
	4	4 ⁰	0	7394.273	7390.74	3.533	7412.2	-17.927
	5	2 ⁰	0	7482.857	7478.57	4.287	7495.54	-12.683

Tableau 3.10 (suite)

ν_1	ν_2	ν_3	Exp	Fit1	ΔE 1	Fit2	ΔE 2
6	0 ⁰	0				7545.8	
0	2 ⁰	3	7592.486	7598.72	-6.234	7595.1	-2.614
0	6 ⁰	2	-			7643.56	
1	0 ⁰	3	7702.500	7710.3	-7.8	7703.05	-0.55
1	4 ⁰	2	-	7824.77		7800.34	
2	2 ⁰	2	7918.585	7931.19	-12.605	7918.93	-0.345
3	0 ⁰	2	7999.431	8040.21	-40.779	8000.91	-1.479
2	6 ⁰	1	-	8069.0		8077.67	
3	4 ⁰	1	-	8173.79		8207.18	
4	2 ⁰	1	8292.130	8280.9	11.23	8300.94	-8.81
5	0 ⁰	1	-	8376.04		8360.49	
5	4 ⁰	0	-	8622.18		8627.89	
6	2 ⁰	0	-	8733.06		8746.91	
0	0 ⁰	4	8628.685	8622.18	6.505	8627.89	0.795
0	4 ⁰	3	-	8622.18		8658.76	
1	2 ⁰	3	-	8733.06		8790.88	
1	6 ⁰	2	-	8833.77		8814.21	
2	0 ⁰	3	8882.516			8882.52	-0.004
2	4 ⁰	2	-	9038.11		9024.76	
3	2 ⁰	2	-	9135.37		9130.04	
4	0 ⁰	2	-	9177.73		9199.93	
3	6 ⁰	1	-	9282.34		9257.88	
4	4 ⁰	1				9434.94	
5	2 ⁰	1	-	9502.27		9529.04	
6	0 ⁰	1	-	9584.1		9577.99	
5	6 ⁰	0	-	9734.58		9769.85	
6	4 ⁰	0	-	9845.19		9862.79	
0	2 ⁰	4		9687.62		9681.34	
1	0 ⁰	4	-	9813.53		9789.11	
1	4 ⁰	3	-	9845.19		9862.79	
2	2 ⁰	3	-	9951.4		9980.73	
3	0 ⁰	3	-	10053.8		10062.1	
2	6 ⁰	2	-			10107.2	
3	4 ⁰	2	-	10242.8		10243.0	
4	4 ⁰	2	-	10287.3		10322.0	
5	0 ⁰	2	-	10395		10394.2	
4	6 ⁰	1	-	10599.1		10577.0	
5	4 ⁰	1	-	10667.6		10681.2	
6	2 ⁰	1	-	10783.5		10752.1	
0	0 ⁰	5	-	10697.7		10710.6	

Tableau 3.10. (suite)

	ν_1	ν_2	ν_3	Exp.	Fit1	ΔE 1	Fit2	ΔE 2
	0	4 ⁰	4	-	10725.6		10719.1	
	1	2 ⁰	4	-	10841.2		10850.9	
	2	0	4	-			10888.00	
	2	4 ⁰	3	-			11060.4	
	3	2 ⁰	3	-	11169.4		11164.9	
	4	0 ⁰	3	-	11218.9		11232.2	
	3	6 ⁰	2	-	11370.6		11333.1	
	4	4 ⁰	2	-	11479.9		11455.4	
	5	2 ⁰	2	-	11496.1		11536.2	
	6	0 ⁰	2	-	11591.7		11594.3	
	0	2 ⁰	5	-	11721		11738.3	
	1	0 ⁰	5	-	11829.2		11846	
	1	4	4	-	11894.7		11897	
	2	2	4	-	12037.1		12009.2	
	3	0	4	-	12146.4		12095.3	
	0	0	6	12766.196	12787.3	-21.104	12763.6	2.596
	1	0 ⁰	6	-	13872.4		13873.9	
II state	0	1 ¹	0	585.312	597.488	-12.176	583.166	2.146
	0	3 ¹	0	1736.648	1752.6	-15.952	1735.46	1.188
	1	1 ¹	0	1862.767	1862.44	0.327	1857.2	5.567
	0	1 ¹	1	2772.702	2769.43	3.272	2770.98	1.722
	0	5 ¹	0	2875.772	2901.95	-26.178	2871.18	4.592
	1	3 ¹	0	3020.098	3009.12	10.978	3017.49	2.608
	2	1 ¹	0	3135.582	3118.72	16.862	3125.76	9.822
	0	3 ¹	1	3896.776	3915.95	-19.174	3895.92	0.856
	1	1 ¹	1	4022.290	4026.24	-3.95	4016.96	5.33
	1	5 ¹	0	4162.694	4149.93	12.764	4161.22	1.474
	2	3 ¹	0	4296.718	4256.89	39.828	4293.55	3.168
	3	1 ¹	0	4404.839			4389.07	15.769
	0	1 ¹	2	4930.518	4928.29	2.228	4929.25	1.268
	0	5 ¹	1	5009.530	5037.53	-28	5004.53	5
	1	3 ¹	1	5152.530	5164.25	-11.72	5149.99	2.54
	2	1 ¹	1	5266.716	5274.37	-7.654	5257.41	9.306
	2	5 ¹	0	5441.749	5491.34	-49.591	5444.79	-3.041
	3	3 ¹	0	5566.533			5552.77	13.763
	4	1 ¹	0	5671.672			5647.3	24.372
	0	3 ¹	2	6027.338	6055.22	-27.882	6027.29	0.048
	1	1 ¹	2	6152.404	6161.8	-9.396	6147.78	4.624
	1	5 ¹	1	6268.872	6270.86	-1.988	6266.7	2.172
	2	3 ¹	1	6400.854	6403.87	-3.016	6398.02	2.834
	3	1 ¹	1	6507.111	6513.84	-6.729	6516.23	-9.119

Tableau 3.10 (suite)

	ν_1	ν_2	ν_3	Exp.	Fit1	ΔE 1	Fit2	ΔE 2
	3	5 ¹	0	6712.627	6726.39	-13.763	6702.91	-9.717
	4	3 ¹	0	6829.946	6835.54	-5.594	6828.57	1.376
	0	1 ¹	3	7058.742	7046.95	11.792	7058.01	0.732
	0	5 ¹	2	-			7109.25	
	1	3 ¹	2	7255.699	7280.28	-24.581	7253.99	1.709
	2	1 ¹	2	-			7360.71	
	2	5 ¹	1	-			7522.32	
	3	3 ¹	1	7641.749	7634.82	6.929	7640.23	1.519
	4	1 ¹	1	-			7722.55	
	4	5 ¹	0	-			7993.32	
	5	3 ¹	0	-			8087.91	
	6	1 ¹	0	-			8207.95	
	0	3 ¹	3	-			8129.6	
	1	1 ¹	3	8253.115	8287.46	-34.345	8249.68	3.435
	1	5 ¹	2	-			8344.14	
	2	3 ¹	2	-	8496.66		8474.59	
	3	1 ¹	2	-	8528.71		8569.55	
	0	1 ¹	4	-	9152.52		9157.27	
	1	3 ¹	3	-	9305.09		9329.52	
	2	1 ¹	3	-	9408.08		9435.67	
	3	3 ¹	2	-	9704.38		9689.29	
	4	1 ¹	2	-	9751.5		9789.81	
	5	3 ¹	1	-			10108	
	6	1 ¹	1	-			10243.8	
	0	3 ¹	4	-			10202.9	
	1	1 ¹	4	-			10322.7	
	1	5 ¹	3	-			10393.5	
	2	3 ¹	3	-			10523.3	
	3	1 ¹	3	-			10616.2	
	4	3 ¹	2	-			10898.3	
	0	1 ¹	5	-			11227.1	
	0	5 ¹	4	-			11118.6	
	1	1 ¹	5	-			11232.9	
	0	1 ¹	6	-			13267.4	
Λ state	0	2 ²	0	1170.843			1163.61	7.233
	0	4 ²	0	2314.679			2307.58	7.099
	1	2 ²	0	2454.606			2441.69	12.916
	0	2 ²	1	3344.606			3337.67	6.936
	0	6 ²	0	3448.027			3446.51	1.517
	1	4 ²	0	3602.038			3593.66	8.378
	2	2 ²	0	3733.805			3714.04	19.765

Tableau 3.10 (suite)

	v_1	v_2	v_3	<i>Exp</i>	<i>Fit1</i>	ΔE 1	<i>Fit2</i>	ΔE 2
	0	4 ²	1	4461.199			4454.4	6.799
	1	2 ²	1	4600.052			4587.74	12.312
	1	6 ²	0	4737.336			4729.16	8.176
	2	4 ²	0	4882.798			4873.51	9.288
	3	2 ²	0	5009.158			5006.68	2.478
	0	2 ²	2	5487.583			5482.42	5.163
	0	6 ²	1	5568.648			5566.18	2.468
	1	4 ²	2	5720.901			5712.57	8.331
	2	2 ²	2	5850.910			5832.02	18.89
	2	6 ²	0	6018.951			6016.53	2.421
	3	4 ²	0	6157.167			6149.96	7.207
	4	2 ²	0	6281.273			6268.89	12.383
	0	4 ²	2	-			6572.38	
	1	2 ²	2	6716.218			6724.4	-8.182
	2	4 ²	1	6973.342			6964.44	8.902
	3	2 ²	1	7097.479			7070.11	27.369
	3	6 ²	0	-			7297.37	
	4	4 ²	0	-			7415.37	
	5	2 ²	0	-			7549.14	
	0	2 ²	3	7602.042			7597.88	4.162
	0	6 ²	2	-			7646.36	
	1	4 ²	2	-			7803.22	
	2	2 ²	2	-			7921.88	
	0	4 ²	3	-			8661.51	
	1	2 ²	3	-			8793.72	
φ state	0	3 ³	0	1756.577			1741.35	15.227
	0	5 ³	0	-			2877.02	
	1	3 ³	0	3045.717			3023.49	22.227
	0	3 ³	1	3915.840			3901.68	14.16
	1	5 ³	0	4184.744			4167.18	17.564
	0	5 ³	1	5026.705			5010.25	16.455
	1	3 ³	1	-			5155.87	
	0	3 ³	2	6045.599			6032.94	12.659
	3	3 ³	1	-			7709.49	
	0	3 ³	3	-			8135.13	
	1	3 ³	3	-			9348.6	
Γ state	0	4 ⁴	0	-			2316.37	
	1	4 ⁴	0	-			3602.63	
	0	4 ⁴	1	-			4463.02	
	0	4 ⁴	3	-			8669.77	
	RMS							8.31

Tableau 3.11. Les niveaux d'énergie vibrationnel (en cm^{-1}) de la molécule $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$.

	ν_1	ν_2	ν_3	Exp	Fit1	ΔE 1	Fit2	ΔE 2
Σ states	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	2 ⁰	0	1136.453	1135.73	0.723	1137.01	-0.557
	1	0 ⁰	0	1265.334	1263.05	2.284	1265.19	0.144
	0	0 ⁰	1	2154.724	2132.25	22.474	2154.71	0.014
	0	4 ⁰	0	2261.470	2265.77	-4.3	2261	0.47
	1	2 ⁰	0	2409.457	2390.46	18.997	2408.71	0.747
	2	0 ⁰	0	2523.254	2517.39	5.864	2523.49	-0.236
	0	2 ⁰	1	3264.707	3259.34	5.367	3265.55	-0.843
	0	6 ⁰	0	3377.436	3387.24	-9.804	3372.07	5.366
	1	0 ⁰	1	3394.164	3390.09	4.074	3393.93	0.234
	1	4 ⁰	0	3538.481	3512.21	26.271	3539.19	-0.709
	2	2 ⁰	0	3674.712	3636.48	38.232	3673.09	1.622
	3	0 ⁰	0	3774.273	3763.03	11.243	3775.14	-0.867
	0	0 ⁰	2	4281.341		-16.581	4281.19	0.151
	0	4 ⁰	1	4364.189	4380.77	5.87	4363.56	0.629
	1	2 ⁰	1	4511.880	4506.01	-2.656	4511.34	0.54
	2	0 ⁰	1	4625.604	4628.26		4626.2	-0.596
	1	6 ⁰	0		4633.53	7.093	4656.72	
	2	4 ⁰	0	4807.133	4800.04	-6.131	4809.62	-2.487
	3	2 ⁰	0	4931.999	4938.13	-16.581	4930.37	1.629
	4	0 ⁰	0	5019.083	4999.97	19.113	5020.34	-1.257
	0	2 ⁰	2	5364.872	5361.34	3.532	5366.3	-1.428
	0	6 ⁰	1	-	5430.93		5448.84	
	1	0 ⁰	2	5495.124	5496.53	-1.406	5494.98	0.144
	1	4 ⁰	1	5615.488	5619.16	-3.672	5615.9	-0.412
	2	2 ⁰	1	5750.722	5743.98	6.742	5749.75	0.972
	3	0 ⁰	1	5849.466	5857.7	-8.234	5851.74	-2.274
	2	6 ⁰	0		5915.81		5933.18	
	3	4 ⁰	0	6067.158	6044.28	22.878	6072.52	-5.362
	4	2 ⁰	0	6180.791	6173.66	7.131	6180.79	0.001
	5	0 ⁰	0	6259.488	6228.22	31.268	6259.31	0.178
	0	0 ⁰	3	6379.859			6379.43	0.429
	0	4 ⁰	2	6438.854	6425.7	13.154	6438.76	0.094
	1	2 ⁰	2	6586.586	6599.96	-13.374	6586.73	-0.144
	1	6 ⁰	1	-			6707.72	
	2	0 ⁰	2	6700.441	6726.65	-26.209	6701.75	-1.309
	2	4 ⁰	1	6857.767	6848.84	8.927	6860.43	-2.663
	3	2 ⁰	1	6980.939	6973.24	7.699	6981.01	-0.071
	4	0 ⁰	1	7066.521	7078.41	-11.889	7070.79	-4.269
	3	6 ⁰	0	-	7199.21		7201.69	

Tableau 3.11 (suite)

ν_1	ν_2	ν_3	Exp	Fit1	ΔE 1	Fit2	ΔE 2
5	2	0	7420.407	7441.73	-21.323	7424.56	-4.153
6	0 ⁰	0	7495.652	7524.89	-29.238	7492.25	3.402
0	2 ⁰	3	7436.963	7447.75	-10.787	7439.24	-2.277
0	6 ⁰	2	-			7498.71	
1	0 ⁰	3	7568.259	7570.87	-2.611	7568.34	-0.081
1	4 ⁰	2	-	7651.78		7665.81	
2	2 ⁰	2	7799.561	7829.88	-30.319	7799.71	-0.149
3	0 ⁰	2	7897.699	7873.56	24.139	7896.94	0.759
2	6 ⁰	1	-	7957.62		7958.34	
3	4 ⁰	1	-	8069.79		8097.38	
4	2 ⁰	1	8201.819	8193.79	8.029	8200.64	1.179
5	0 ⁰	1	8278.078	8290.4	-12.322	8283.56	-5.482
5	4 ⁰	0	-	8545.91		8576.69	
6	2 ⁰	0	-	8672.3		8650.76	
0	0 ⁰	4	8450.305	8410.76	39.545	8449.43	0.875
0	4 ⁰	3	-	8506.59		8486.61	
1	2 ⁰	3	-	8618.49		8634.85	
1	6 ⁰	2	-			8732.35	
2	0 ⁰	3	8747.810	8742.56	5.25	8750.16	-2.35
2	4 ⁰	2	-	8869.13		8884.98	
3	2 ⁰	2	-	9051.08		9005.47	
4	0 ⁰	2	-	9092.13		9095.18	
3	6 ⁰	1	-	9160.7		9163.43	
4	4 ⁰	1	-	9347.08		9326.98	
5	2 ⁰	1	-	9405.62		9422.89	
6	0 ⁰	1	-	9493.65		9484.38	
5	6 ⁰	0	-			9688.9	
6	4 ⁰	0	-			9818.36	
0	2 ⁰	4	-	9894.16		9484.38	
1	0 ⁰	4	-	9613.6		9613.99	
1	4 ⁰	3	-	9644.49		9688.90	
2	2 ⁰	3	-	9827.79		9822.94	
3	0 ⁰	3	-			9925.13	
2	6 ⁰	2	-	9951.5		9957.68	
3	4 ⁰	2	-	10077.8		10096.5	
4	4 ⁰	2	-	10173.2		10204.3	
5	0 ⁰	2	-	10263.6		10282.3	
4	6 ⁰	1	-	10390.5		10391.7	
5	4 ⁰	1	-	10485.5		10507.1	
6	2 ⁰	1	-	10599.8		10634.1	
6	6 ⁰	0	-	10858.5		10883.2	
0	0 ⁰	5	-			10491.2	

Tableau 3.11 (suite)

	ν_1	ν_2	ν_3	<i>Exp</i>	<i>Fit1</i>	$\Delta E 1$	<i>Fit2</i>	$\Delta E 2$
	0	4 ⁰	4	-	10485.5		10507.1	
	1	2 ⁰	4	-	10682.3		10655.7	
	2	0	4	-	10806.9		10771.4	
	2	4 ⁰	3	-	10858.5		10883.2	
	3	2 ⁰	3	-	10985.1		10998	
	4	0 ⁰	3	-	11107.3		11093.5	
	3	6 ⁰	2	-	11151.7		11172	
	4	4 ⁰	2	-	11263.5		11297	
	5	2 ⁰	2	-	11392.7		11396.3	
	6	0 ⁰	2	-	11467.3		11463.2	
	0	2 ⁰	5	-	11522.4		11501.7	
	1	0 ⁰	5	-	11647.9		11631.9	
	1	4 ⁰	4	-	11686		11685.2	
	2	2 ⁰	4	-	11810.3		11819.4	
	3	0 ⁰	4	-	11936.8		11921.9	
	0	0 ⁰	6	12507.549	12538.6	-31.051	12504.7	2.849
	1	0 ⁰	6	-	12603.5		12598.3	
Π states	0	1 ¹	0	571.894	586.653	-14.759	570.802	1.092
	0	3 ¹	0	1701.995	1719.43	-17.435	1701.28	0.715
	1	1 ¹	0	1842.406	1846.8	-4.394	1839.26	3.146
	0	1 ¹	1	2713.141	2713.07	0.071	2712.39	0.751
	0	5 ¹	0	2822.135	2846.5	-24.365	2818.8	3.335
	1	3 ¹	0	2977.738	2971.2	6.538	2976.24	1.498
	2	1 ¹	0	3105.937	3098.21	7.727	3100.62	5.317
	0	3 ¹	1	3817.286	3837.3	-20.014	3816.79	0.496
	1	1 ¹	1	3957.741	3965.2	-7.459	3954.91	2.831
	1	5 ¹	0	4100.646	4089.92	10.726	4100.23	0.416
	2	3 ¹	0	4245.617	4260.8	-15.183	4243.66	1.957
	3	1 ¹	0	4362.963	4340.9	22.063	4364.2	-1.237
	0	1 ¹	2	4826.296	4817.87	8.426	4825.96	1.092
	0	5 ¹	1		4891.45		4908.42	0.336
	1	3 ¹	1	5067.246	5081.06	-13.814	5065.88	1.366
	2	1 ¹	1	5194.779	5208.61	-13.831	5190.26	4.519
	2	5 ¹	0		5379.11		5373.70	
	3	3 ¹	0		5507.61		5503.78	
	4	1 ¹	0	5614.088	5636.83	-22.742	5616.56	-2.472
	0	3 ¹	2		5888.76		5904.73	
	1	1 ¹	2	6045.299	6061.99	-16.691	6043.09	2.209
	1	5 ¹	1	-	6191.27		6164.05	
	2	3 ¹	1	6308.733	6316.08	-7.347	6307.36	1.373

Tableau 3.11 (suite)

	ν_1	ν_2	ν_3	Exp	Fit1	ΔE 1	Fit2	ΔE 2
	3	1 ¹	1	6424.689	6443.29	-18.601	6418.68	6.009
	3	5 ¹	0		6617.61		6639.42	-6.879
	4	3 ¹	0	6757.359	6745.72	11.639	6756.81	0.549
	5	1 ¹	0		6866.38		6861.1	
	0	1 ¹	3	6911.371	6901.05	10.321	6911.52	-0.149
	0	5 ¹	2	-	7965.48		7965.09	
	1	3 ¹	2	-	7117.53		7128.49	
	2	1 ¹	2	-	7216.63		7252.98	
	2	5 ¹	1	-	7417.93		7411.65	
	3	3 ¹	1	-	7542.36		7541.48	
	4	1 ¹	1	-	7669.24		7640.39	
	4	5 ¹	0	-	7890.92		7897.64	
	5	3 ¹	0	-	8008.12		8002.98	
	6	1 ¹	0	-	8087.21		8098.06	
	0	3 ¹	3	-	7965.48		7965.09	
	1	1 ¹	3	-	8087.21		8103.8	
	1	5 ¹	2	-	8211.2		8201.29	
	2	3 ¹	2	-	8337.59		8344.58	
	3	1 ¹	2		8428.06		8463.2	
	0	1 ¹	4	-	8962.6		8969.05	
	1	3 ¹	3	-	9178.03		9164.06	
	2	1 ¹	3	-	9422.91		9423.55	
	3	3 ¹	2	-	9539.54		9553.24	
	4	1 ¹	2	-	9647.8		9652.01	
	5	3 ¹	1	-	9968.73		9988.54	
	6	1 ¹	1	-	10061.		10064.5	
	0	3 ¹	4	-			9997.86	
	1	1 ¹	4	-	10034.1		10137	
	1	5 ¹	3	-	10190.7		10205	
	2	3 ¹	3	-	10329		10355.3	
	3	1 ¹	3	-	10462.9		10466.7	
	4	3 ¹	2	-	10740.4		10754.7	
	0	1 ¹	5	-	10999.1		10998.6	
	0	5 ¹	4	-	11002.5		11004.4	
	1	1 ¹	5	-	12151.		12142.8	
	0	1 ¹	6	12999.596	12994.3	5.296	13000.1	-0.504
Λ states	0	2 ²	0	1143.961			1139.64	4.321
	0	4 ²	0				2263.61	
	1	2 ²	0	2418.946			2411.39	7.556
	0	2 ²	1	3271.830			3268.12	3.71
	0	6 ²	0	3383.799			3374.68	9.119
	1	4 ²	0	3546.724			3541.86	4.864
	2	2 ²	0	3687.098			3675.83	11.26

Tableau 3.11 (suite)

	ν_1	ν_2	ν_3	Exp	$Fit2$	ΔE
	0	4 ²	1		3777.94	4.819
	1	2 ²	1		4513.97	6.175
	1	6 ²	0		4659.38	
	2	4 ²	0	4817.263	4812.34	4.923
	3	2 ²	0	4948.785	4933.17	15.615
	0	2 ²	2	5371.616	5368.81	2.806
	0	6 ²	1	-	5451.39	
	1	4 ²	1	5623.170	5618.52	4.65
	2	2 ²	1		5752.43	
	2	6 ²	1	-	5935.9	
	3	4 ²	0		6075.31	
	4	2 ²	0	-	6183.64	
	0	4 ²	2	-	6441.27	
	1	2 ²	2	-	6589.3	
	2	4 ²	1	-	6863.1	
	3	2 ²	1		6983.74	
	3	6 ²	0	-	7204.46	
	4	4 ²	0	-	7330.98	
	5	2 ²	0	-	7441.71	
	0	2 ²	3		7427.45	
	0	6 ²	2	-	7501.21	
	1	4 ²	2	-	7668.38	
	2	2 ²	2	-	7802.34	
	0	4 ²	3	-	8489.07	
	1	2 ²	3	-	8637.38	
φ states	0	3 ³	0		1706.52	
	0	5 ³	0		2824.01	
	1	3 ³	0		3106.09	
	0	3 ³	1		3821.92	
	1	5 ³	3		4105.56	
	2	3 ³	0		4286.88	
	0	5 ³	1	-	4936.65	
	1	3 ³	1	-	5071.12	
	0	3 ³	2		5909.75	
	3	3 ³	1	-	7574.03	
	0	3 ³	3	-	7970	
	1	3 ³	3	-	9169.08	
Γ states	0	4 ⁴	0	-	2271.44	
	1	4 ⁴	0	-	3549.85	
	0	4 ⁴	1	-	4373.78	
	0	4 ⁴	3	-	8496.41	
	RMS					3.61

Polyad :

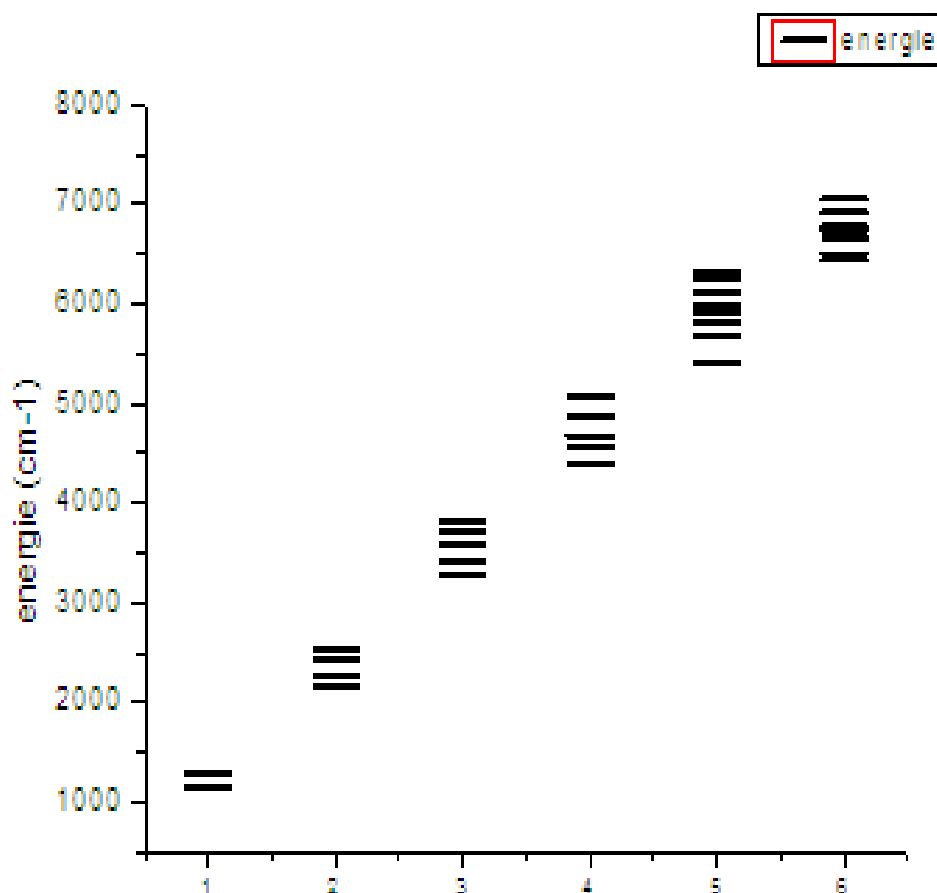


Figure 3.11.a) Les niveaux entre 1000 et 7000 cm^{-1} selon les nombres du polyad P.

2.6.4. Résultats et discussion

Dans la deuxième étape, nous avons utilisé l'hamiltonien algébrique (3.76) pour étudier le spectre vibrationnel incluant les deux types de vibrations de stretching et de bending des molécules triatomiques linéaires $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. Le nombre des données expérimentales disponibles représentant les niveaux d'énergies sont : 130 pour $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, 102 pour $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et 88 pour $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ [35,40]. Une comparaison entre

les données expérimentales et notre calcul est montré dans les tableaux (3.9-3.11) (voir la figure 3.11).

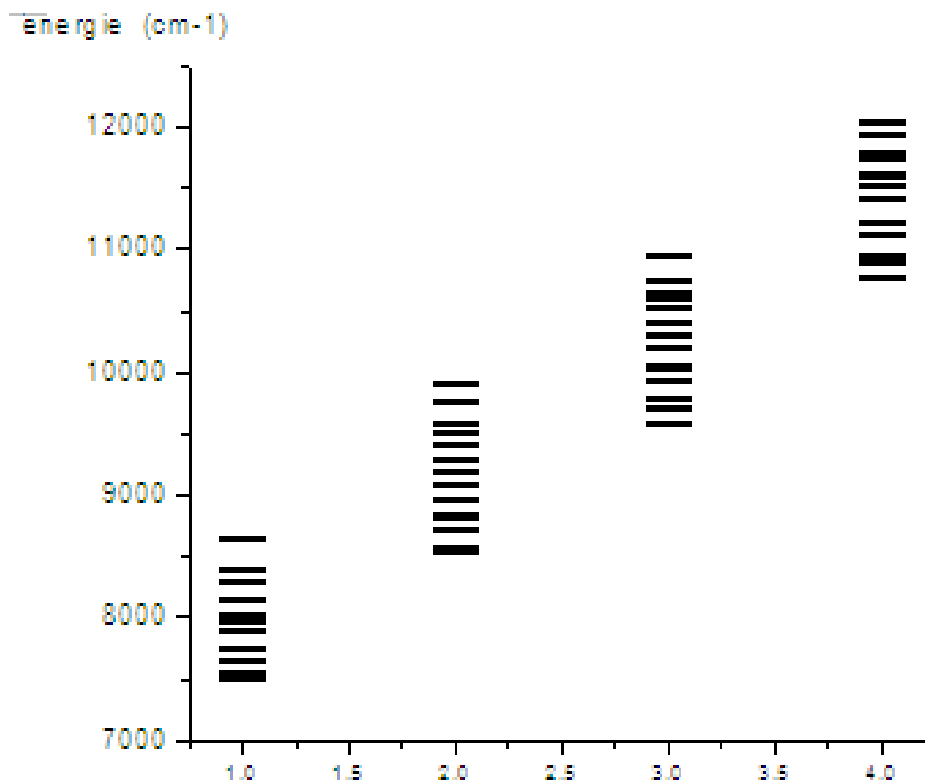


Figure 3.11. b) Les niveaux entre 7000 et 12000 cm^{-1} selon les nombres du polyad P .

L'amélioration de l'accord lors du passage du fit1 au fit2 est très claire. En effet, la RMS est de 13.92, 18.48 et 16.3 au fit1 et 4.38, 8.31 et 3.61 au fit2, respectivement pour $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. Nous avons obtenu aussi les valeurs des niveaux d'énergie vibrationnels, calculé par les algèbres $U_1(2) \otimes U_2(2)$ et $U_1(4) \otimes U_2(4)$, et non encore mesurées.

L'anharmonicité des vibrations des molécules polyatomiques conduit à l'apparition de groupes d'états appelés polyads. Chaque groupe est caractérisé par un nombre quantique polyad qui est une combinaison linéaire de nombres quantiques normaux. la figure 3.11 représente les niveaux d'énergie en fonction de polyad telle que $P = 2v_1 + v_2 + 4v_3$.

L'effet isotopique sur les niveaux vibrationnels peut être facilement observé en comparant les données de [35] et ceux rapportée dans [45]. En effet, un petit excès de masse de ^{15}N produit un abaissement observable de ces niveaux.

Tableau 3.12. Les énergies de dissociation globale et des liaisons des trois molécules.

Dissociation energies (in eV)	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$
De	16.028	15.99	15.78
De ₁	3.91	3.81	3.84
De ₂	6.41	6.50	6.36

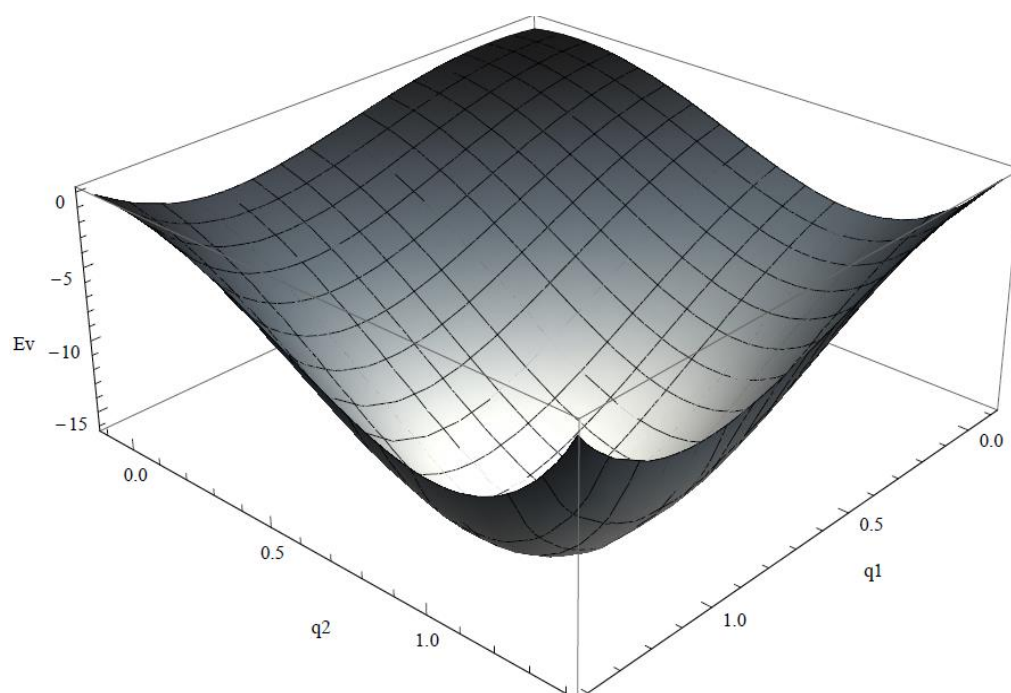


Figure 3.12. La surface d'énergie potentielle de NNO.

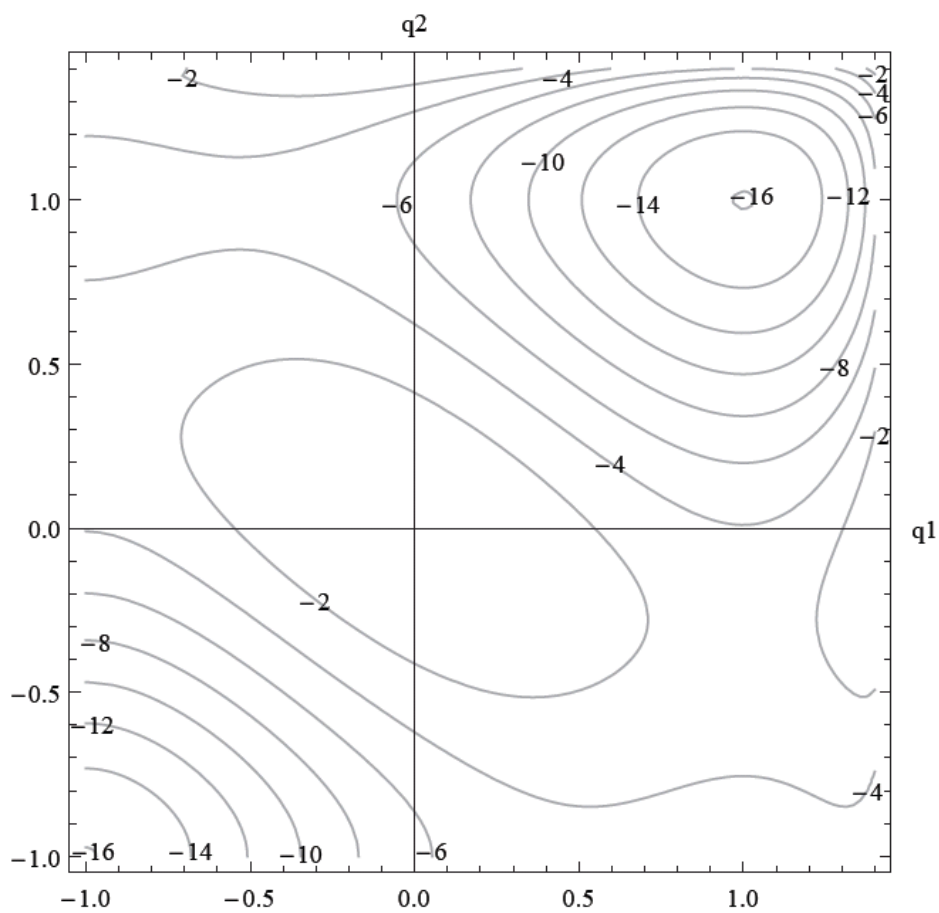


Figure 3.13. Le contour correspondant à la surface d'énergie potentielle de NNO.

Chapitre 4

La réalisation bosonique de l'algèbre

$$U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$$

Etude des molécules tétratômiques

1. Introduction

Dans cette partie, nous avons utilisé une technique algébrique précise et efficace pour décrire la vibration des deux modes de stretching et de bending des molécules tétra-atomiques que ce soit linéaires ou bent. Nous utilisons l'approche algébrique basée sur l'algèbre de Lie $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$ pour décrire plusieurs niveaux d'énergie collectifs des molécules linéaires $N^{15}C^{12}C^{12}N^{15}$ et $N^{14}C^{13}C^{13}N^{14}$ [47]. Ainsi nous nous sommes concentrés sur cinq modes normaux des molécules NCCN: deux mode stretching symétriques, un de stretching antisymétrique, les deux derniers étant trans bend et cis bend, voir la figure (4.1). Nous avons aussi représenté l'énergie potentielle en utilisant la limite semi-classique de l'Hamiltonien algébrique.

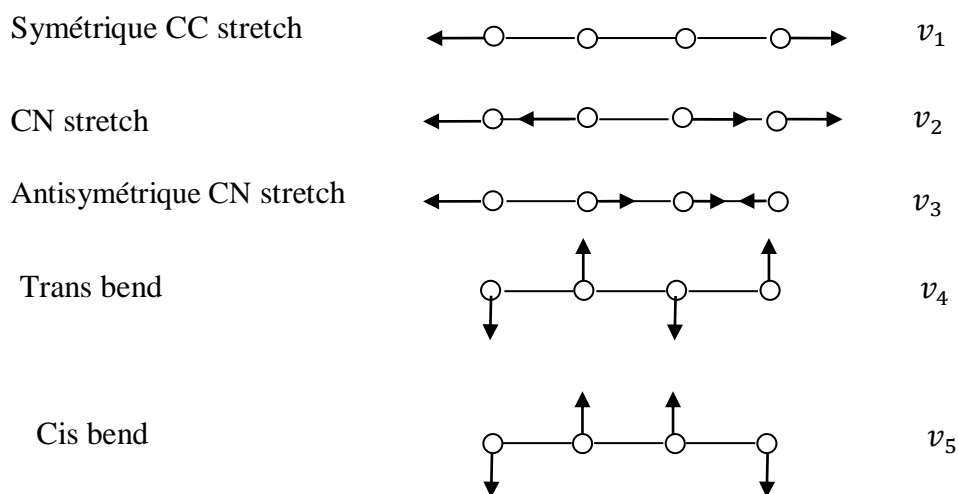


Figure 4.1. La vibration normale des molécules tétra-atomiques

2. Description du modèle algébrique

2.1. Réalisation algébrique

Dans le modèle classique les molécules tétra-atomiques sont décrites utilisant trois coordonnées vectorielles indépendantes \vec{r}_1, \vec{r}_2 et \vec{r}_3 . Dans le modèle algébrique on associe à chaque liaison une algèbre G_i ($i=1,2,3$) qui est nommée $U(4)$.

Comme dans le chapitre précédent relatif aux problèmes à trois corps, on commence par définir les opérateurs bosoniques de création pour chaque liaison de la molécule tétra-atomique [29-31].

$$\begin{aligned} \sigma_1^+, \pi_1^+, & \quad \mu = 0, \pm 1, \\ \sigma_2^+, \pi_2^+, & \quad \mu = 0, \pm 1, \\ \sigma_3^+, \pi_3^+, & \quad \mu = 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (4.1)$$

ainsi bien que les opérateurs d'annihilation correspondants $\sigma_1, \pi_{1\mu}, \sigma_2, \pi_{2\mu}, \sigma_3, \pi_{3\mu}$. Les éléments de l'algèbre $U_i(4)$ peuvent être écrits en fonction des tenseurs sphériques comme présenté dans le tableau 2.1.

2.2. Hamiltonien algébrique

L'Hamiltonien algébrique qui décrit les trois liaisons d'une molécule tétra-atomique et leurs interactions s'écrit sous la forme suivante [29-31,48,49]:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 \hat{H}_i + \sum_{i<j=1}^3 V_{ij} \quad (4.2)$$

Cet Hamiltonien contient les interactions entre corps, où \hat{H}_i représente les Hamiltoniens associés aux liaisons 1, 2 et 3. Leurs expressions sont déjà données au chapitre 2, V_{ij} décrit les interactions entre deux liaisons.

Nous avons discuté dans les chapitres précédents la signification de l'algèbre $U(4)$, nous ne répétons pas cette discussion ici. Les liaisons sont couplées ensembles. Lorsque plus

de deux liaisons sont couplées, on doit décider de l'ordre du couplage (généralement appelée schéma de couplage)

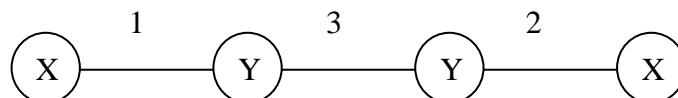


Figure 4.2. Plan d'illustration de la structure géométrique de la molécule X_2Y_2

Les résultats sont bien sûr indépendants du schéma de couplage adopté ; mais la situation peut être décrite de façon plus simple ou plus complexe selon le schéma de couplage choisi. En générale, pour la molécule X_2Y_2 , il est plus commode de coupler les deux premières liaisons XY et ensuite la liaison YY. Nous adaptons le schéma de couplage dans le modèle algébrique, en remplaçant les liaisons par les algèbres ; les algèbres $U_1(4)$ et $U_2(4)$ sont couplées d'abord, et ensuite l'algèbre $U_3(4)$ est couplée au résultat du premier couplage. Ce schéma de couplage est noté (12)3. Les fonctions d'onde couplées sont désignées par la chaîne suivante [19-25] :

$$\begin{aligned} \underbrace{U_1(4)}_{N_1} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{N_2} \otimes \underbrace{U_3(4)}_{N_3} \supset \underbrace{O_1(4)}_{\omega_1} \otimes \underbrace{O_2(4)}_{\omega_2} \otimes \underbrace{O_3(4)}_{\omega_3} \supset \quad (4.3) \\ \underbrace{O_{12}(4)}_{(\tau_1, \tau_2)} \otimes \underbrace{O_3(4)}_{\omega_3} \supset \underbrace{O(4)}_{(\eta_1, \eta_2)} \supset \underbrace{O(3)}_L \end{aligned}$$

où les nombres quantiques caractérisant les représentations des différentes algèbres sont écrits au-dessous de chacune d'elles. On peut noter que N_i est le nombre bosonique totale de chacune des liaisons, le reste des nombres quantiques $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \tau_1, \tau_2, \eta_1, \eta_2$ et L sont précisément ceux qui sont nécessaires pour caractériser les énergies des molécules quadri-atomiques et leurs dégénérescences. Ceci est une représentation qui s'applique à une molécule tétra-atomique, c'est l'un des principaux avantages de la méthode algébrique.

Les fonctions d'onde sont données sous la forme :

$$|[N_1][N_2][N_3], (\omega_1, 0), (\omega_2, 0), (\tau_1, \tau_2), (\omega_3, 0), (\eta_1, \eta_2), L, M\rangle \quad (4.4)$$

L'Hamiltonien décrivant les spectres de vibration de stretching et de bending des molécules tétra-atomiques est traité dans le modèle du vibron en utilisant l'algèbre de Lie $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$ (voir eq(4.3)), où l'Hamiltonien décrivant le système bosonique est écrit en fonction des opérateurs de Casimir de la chaîne précédente. La recherche des valeurs propres de l'Hamiltonien peut être réalisé analytiquement. Soit H^{local} l'Hamiltonien décrivant le mode local, qui peut être écrit comme suit :

$$H^{local} = E_0 + A_1 C_1 + A_2 C_2 + A_3 C_3 + A_{12} C_{12} + A_{123} C_{123} \quad (4.5)$$

Les opérateurs C_i, C_{12} sont les opérateurs de Casimir des sous-algèbres $O_i (i = 1, 2, 3)$ et $O_1(4) \otimes O_2(4)$ respectivement. C_{123} est l'opérateur de Casimir du produit des trois sous-algèbres $O_1(4) \otimes O_2(4) \otimes O_3(4)$.

Pour, les trois liaisons de la molécule, on a les expressions des opérateurs suivants :

$$C_i = C(O_i(4)) - N_i(N_i + 2),$$

$$C_{ij} = C(O_{ij}(4)) - (N_i + N_j)(N_i + N_j + 2) \quad (4.6)$$

Les opérateurs C_1, C_2 et C_3 sont diagonaux dans la base (4.4) et leurs valeurs propres sont:

$$\langle C_i \rangle = \omega_i(\omega_i + 2). \quad (4.7)$$

L'opérateur C_{12} est aussi diagonal, l'expression de ses valeurs propres dans la base (4.4) est :

$$\langle C_{12} \rangle = \tau_1(\tau_1 + 2) + \tau_1^2 \quad (4.8)$$

Finalement l'opérateur de couplage des trois liaisons 1, 2 et 3, C_{123} , possède l'expression

$$C_{ijk} = C(O_{ijk}(4)) - (N_i + N_j + N_k)(N_i + N_j + N_k + 2) \quad (4.9)$$

Ce dernier est diagonal dans la base (4.4) :

$$\langle C_{123} \rangle = \eta_1(\eta_1 + 2) + \eta_1^2 \quad (4.10)$$

A partir des expressions précédentes des opérateurs définis dans les équations ((4.7), (4.8) et 4.10)), l'Hamiltonien est diagonal dans la base (4.4), il s'en suit que leurs valeurs propres sont données par l'expression suivante [19-25,48-51]:

$$\begin{aligned} E(N_1, N_2, N_3, \omega_1, \omega_2, \omega_3, \tau_1, \tau_2, \eta_1, \eta_2) \\ = E_0 + A_1 \omega_1(\omega_1 + 2) + A_2 \omega_2(\omega_2 + 2) + A_3 \omega_3(\omega_3 + 2) \\ + A_{12}[\tau_1(\tau_1 + 2) + \tau_2^2] + A_{123}[\eta_1(\eta_1 + 2) + \eta_1^2]. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Le couplage des deux algèbres $O_1(4)$ et $O_2(4)$ détermine les nombres quantiques (τ_1, τ_2) de $O_{12}(4)$ en utilisant le produit de Kronecker $(\omega_1, 0) \otimes (\omega_2, 0)$. Il est possible de montrer que les valeurs de τ_1 et τ_2 sont données par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \omega_1 + \omega_2 - \mu - \nu \\ \tau_2 &= \mu - \nu \\ \mu &= 0, 1, \dots, \min(\omega_1, \omega_2) \\ \nu &= 0, 1, \dots, \mu \end{aligned} \quad (4.12)$$

Les nombres quantiques (η_1, η_2) associés à $O(4)$ peuvent être obtenus de manière similaire. Ils sont exprimés par :

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{1}{2}(|\tau_1 - \omega_3 + \tau_2| + |\tau_1 - \omega_3 - \tau_2|) + i + j \\ \eta_2 &= \frac{1}{2}(|\tau_1 - \omega_3 + \tau_2| - |\tau_1 - \omega_3 - \tau_2|) + i - j \\ i &= 0, 1, \dots, \min(\tau_1 + \tau_2, \omega_3) \\ j &= 0, 1, \dots, \min(\tau_1 - \tau_2, \omega_3) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Pour comparer nos résultats avec les données expérimentales, on doit convertir les nombres quantiques algébriques $(\omega_1, \omega_2, \omega_3, \tau_1, \tau_2, \eta_1, \eta_2)$ aux nombres

spectroscopiques traditionnels $v_a, v_b, v_c, v_d^{l_d}$ et $v_e^{l_e}$ où v_a, v_c dénotent la vibration de stretching des liaisons 1 et 2 ($N - C$ mode de stretching) et v_b est associé à la liaison 3 ($C - C$ mode de stretching), $v_d^{l_d}$ et $v_e^{l_e}$ dénotent une vibration de bending doublement dégénérée ($N - C - C$ mode de bending). Les transformations obtenues sont exprimées comme suit [30,48-51]:

$$\begin{aligned}\omega_1 &= N_1 - 2v_a, & \omega_2 &= N_2 - 2v_c, & \omega_3 &= N_3 - 2v_b \\ \tau_1 &= N_1 + N_2 - (2v_a + 2v_c + v_e), & \tau_2 &= l_e, & & (4.14) \\ \eta_1 &= N_1 + N_2 + N_3 - (2v_a + 2v_b + 2v_c + v_d + v_e), & \eta_2 &= l_d + l_e\end{aligned}$$

Maintenant, la configuration précédente sera caractérisée par l'ensemble des nombres quantiques $|v_a, v_b, v_c, v_d^{l_d}, v_e^{l_e}\rangle$.

L'équation (4.11) peut être écrite en fonction des nombres quantiques habituels $v_a, v_b, v_c, v_d^{l_d}, v_e^{l_e}$, en utilisant (4.14) [30,48-51]:

$$\begin{aligned}E(v_a, v_b, v_c, v_d^{l_d}, v_e^{l_e}) = & \\ & E_0 - 4A_1[(N_1 + 1)v_a - v_a^2] - 4A_2[(N_2 + 1)v_c - v_c^2] - 4A_3[(N_3 + 1)v_b - v_b^2] \\ & - A_{12}[2(N_1 + N_2 + 1)(2v_a + 2v_c + v_e) - (2v_a + 2v_c + v_e)^2 - l_e^2] \\ & - A_{123}[2(N_1 + N_2 + N_3 + 1)(2v_a + 2v_b + 2v_c + v_d + v_e) \\ & - (2v_a + 2v_b + 2v_c + v_d + v_e)^2 - (l_e + l_d)^2]\end{aligned}\quad (4.15)$$

2.3. La surface d'énergie potentielle

2.3.1. La surface d'énergie potentielle des molécules tétra-atomiques

La surface de l'énergie potentielle est calculée à partir de la limite semi-classique de l'Hamiltonien algébrique. Comme pour le modèle IBM, cette limite est obtenue en utilisant un état cohérent. De la même manière que dans le chapitre 3 on peut trouver la forme générale de l'expression de l'énergie potentielle ainsi que les détails du formalisme les articles de Zheng et Ding [24, 26-28]

L'énergie potentielle pour les molécules tétra-atomiques est donnée par [54, 55]

$$\begin{aligned}
V(q_1, q_2, q_3) = & (A_1 + A_{12} + A_{123})[N_1^2 (2 - q_1^2)q_1^2] \\
& + (A_2 + A_{12} + A_{123})[N_2^2 (2 - q_2^2)q_2^2] + (A_3 + A_{123})[N_3^2 (2 - q_3^2)q_3^2] \\
& + (2A_{12} + 2A_{123})[N_1N_2 (2 - q_1^2)^{0.5} (2 - q_2^2)^{0.5} q_1q_2] \\
& + 2A_{123}[N_1N_3 (2 - q_1^2)^{0.5} (2 - q_3^2)^{0.5} q_1q_3 + N_2N_3 (2 - q_2^2)^{0.5} (2 - q_3^2)^{0.5} q_2q_3] \\
& + \lambda \left[\begin{array}{l} 0.25N_1N_2(2 - q_2^2)q_1^2 + 0.25N_1N_2(2 - q_1^2)q_2^2 \\ -0.5N_1N_2((2 - q_1^2)(2 - q_2^2))^{0.5} q_1q_2 \end{array} \right] \quad (4.16)
\end{aligned}$$

Où les variables q_i sont données en fonction des coordonnées classiques $q_i^2 = e^{\beta_i(r_i - r_{ie})}$ ($i=1, 2, 3$)

2.3.2. L'énergie de dissociation

L'énergie potentielle est représentée dans la fig.4.4. Les points stationnaires de $V(q_1, q_2, q_3)$ sont obtenus comme solution du système $\frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$ ($i=1, 2, 3$).

Pour les valeurs des coordonnées classiques $\{q_1 = q_2 = q_3 = 1\}$, la molécule tétra-atomique est considérée dans la position d'équilibre, c'est-à-dire $\{r_i \rightarrow r_{ie}, i = 1, 2, 3\}$, la surface d'énergie potentielle atteindra son minimum globale ; la profondeur du puits de potentiel (énergie de dissociation) est donnée par :

$$\begin{aligned}
D_e = & -\{(A_1 + A_{12} + A_{123})N_1^2 + (A_2 + A_{12} + A_{123})N_2^2 + (A_3 + A_{123})N_3^2 + \\
& (2A_{12} + 2A_{123})N_1N_2 + 2A_{123}(N_1N_3 + N_2N_3)\} \quad (4.17)
\end{aligned}$$

Les autres points stationnaires sont $\{r_i = r_{ie}, r_j \rightarrow \infty, r_k \rightarrow \infty; i \neq j \neq k\}$, où une liaison est dans son état d'équilibre et les autres liaisons sont dissociées. Les profondeurs des vallées correspondantes sont données par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}
D_{e1} = D_{e2} = & -\{(A_1 + A_{12} + A_{123})N_1^2 + 0.5\lambda N_1N_2\} \\
D_{e3} = & -(A_3 + A_{123})N_3^2 \quad (4.18)
\end{aligned}$$

Bien sur, la molécule est complètement dissociée pour $r_1 \rightarrow \infty, r_2 \rightarrow \infty, r_3 \rightarrow \infty$; D_e et D_{ei} sont les valeurs de l'énergie de dissociation moléculaire et l'énergie de dissociation de chaque liaison respectivement.

3. Application aux molécules HCCCl et N₂C₂

3.1. Molécule linéaire non-symétrique HCCCl

Dans la première application du modèle algébrique $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$, on va utiliser l'équation (4.15) qui représente une solution analytique pour calculer les niveaux d'énergie.

On commence par une structure moléculaire linéaire non symétrique. Pour une molécule tétra-atomique par exemple HCCCl [22, 52], nous avons cinq modes de vibration. En étudiant les déplacements nucléaires correspondants aux changements dans chaque coordonnée normale vibrationnel, nous allons nous concentrer sur sur les cinq modes normaux de la molécule HCCCl : deux de stretching symétriques, un stretching non-symétrique, deux de bendings cis et trans. Le déplacement relatif des atomes dans les différents modes est représenté sur la figure (4.1). Nous effectuerons deux fits, le premier fit contient les opérateurs invariants d'ordre 1 (eq(4.15)) et le deuxième fit se compose des opérateurs de Casimir d'ordre 1 et 2; son expression a la forme suivante :

$$H^{local} = E_0 + A_1 C_1 + A_2 C_2 + A_3 C_3 + A_{12} C_{12} + A_{123} C_{123} + k_1 C_1^2 + k_2 C_2^2 + k_3 C_2^2 \quad (4.19)$$

3.1.1. Méthode de calcul

Pour calculer les niveaux d'énergie des molécules tétra-atomiques, par le modèle algébrique $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$, les paramètres libres $A_1, A_2, A_3, A_{12}, A_{123}, k_1, k_2$ et k_3 dans les équations (4.15 et 4.19) ont été obtenus grâce à une procédure d'optimisation.

On utilise pour cela la méthode d'optimisation des moindres carrés, où on considère les paramètres $A_1, A_2, A_3, A_{12}, A_{123}, k_1, k_2$ et k_3 , pour les deux fits, comme des variables. On définit la quantité χ^2 traduisant l'écart quadratique entre les données expérimentales et les résultats théoriques.

Le meilleur fit aux données expérimentales est obtenue en minimisant :

$$\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (E_i(\text{Exp.}) - E_i(\text{th.}))^2 \quad (4.20)$$

Où le nombre de données expérimentales doivent être supérieur au nombre des variables.

Les valeurs des nombres bosoniques N_i peuvent être déterminées, par la méthode habituelle, moyennant la relation :

$$N_i = \left(\frac{\omega_e}{\omega_e x_e} \right) - 1 \quad (4.21)$$

où ω_e et $\omega_e x_e$ sont des constantes spectroscopiques liées respectivement à une vibration harmonique et l'interaction de stretching des molécules diatomiques.

Tableau 4.1. Les niveaux d'énergie fondamentaux de la molécule HCCCl [52].

Local	Modes	Energy (cm ⁻¹)
v_a	HC stretch	3340.660
v_b	CCl stretch	2113.85
v_c	CC stretch	757.600
v_d	CCCl bend	607.600
v_e	HCC bend	324.400

Tableau 4.2. Les paramètres des deux fits des équations (4.15) et (4.22)

Paramètres	Fit1	Fit2
N ₁	52	52
N ₂	155	155
N ₃	40	40
A ₁	-12.98302	-12.8857
A ₂	-0.19574	-0.179038
A ₃	-5.7281	-5.42499
A ₁₂	0.67951	0.66897
A ₁₂₃	-1.2187	-1.22199
k ₁	-	0.00007395
k ₂	-	0.00000726
k ₃	-	0.00115490

Tableau 4.3. Les niveaux d'énergie de la molécule HCCl par les deux fits

v_a	v_b	v_c	v_d^{ld}	v_e^{le}	Expe [22]	Fit1	ΔE	Fit2	ΔE
0	0	0	0 ⁰	0 ⁰	0	0	0	0	0
0	0	0	0 ⁰	1 ¹	324.4	320.73	3.67	326.708	-2.308
0	0	0	1 ¹	0 ⁰	607.6	602.057	5.543	603.664	3.936
0	0	0	0 ⁰	2 ⁰	-	641.473	-	653.416	-
0	0	1	0 ⁰	0 ⁰	757.6	762.837	-5.237	760.000	-2.4
0	0	0	0 ⁰	3 ¹	-	960.052	-	977.912	-
0	0	0	0 ⁰	4 ⁰	-	1278.63	-	1302.41	-
0	1	0	0 ⁰	0 ⁰	2113.85	2120.61	-6.76	2104.89	8.96
0	0	0	1 ¹	1 ¹	-	917.918	-	925.484	-
0	0	0	1 ¹	2 ⁰	-	1238.65	-	1252.19	-
0	0	0	2 ²	0 ⁰	-	1199.24	-	1202.44	-
0	1	0	0 ⁰	1 ¹	2429.058	2436.47	-7.412	2426.71	2.348
0	1	0	1 ¹	0 ⁰	2711.932	2717.8	-5.868	2703.67	8.262
0	0	0	2 ²	1 ¹	-	1510.23	-	1519.37	-
0	1	0	0 ⁰	2 ⁰	2737.494	2752.34	-14.846	2748.53	-11.036

v_a	v_b	v_c	v_d^{ld}	v_e^{le}	<i>Expe</i>	<i>Fit1</i>	ΔE	<i>Fit2</i>	ΔE
0	1	0	0 ⁰	2 ²	2745.477	2752.34	-6.863	2748.53	-3.053
0	1	1	0 ⁰	0 ⁰	2869.121	2873.7	-4.579	2862.33	6.791
0	1	0	2 ⁰	0 ⁰	3295.736	3314.98	-19.244	3302.44	-6.704
1	0	0	0 ⁰	0 ⁰	3340.660	3341.94	-1.28	3336.84	3.82
0	1	0	0 ⁰	3 ³	-	3061.73	-	3063.71	-
0	0	0	2 ⁰	3 ¹	-	2149.54	-	2170.58	-
0	0	0	2 ⁰	3 ³	-	2145.23	-	2166.15	-
0	0	0	2 ⁰	4 ⁰	-	2462.71	-	2490.18	-
0	1	0	1 ¹	1 ¹	-	3028.78	-	3020.6	-
0	0	0	2 ⁰	4 ⁴	-	2454.62	-	2481.34	-
0	0	1	2 ⁰	2 ⁰		2584.61			
0	1	1	0 ⁰	1 ¹	3190.366	3187.40	2.966	3181.94	8.426
1	0	0	0 ⁰	1 ¹	3662.895	3660.52	2.375	3661.34	1.555
0	1	0	3 ¹	0 ⁰	3887.633	3907.28	-19.647	3896.33	-8.697
0	0	1	0 ⁰	2 ²	-	1397.84	-		-
0	0	1	1 ¹	0 ⁰	-	1360.02	-		-
1	0	0	1 ⁰	0 ⁰	3930.792	3939.12	-8.328	3935.62	-4.828
0	0	1	0 ⁰	3 ³	-	1712.1	-		-
0	0	1	1 ¹	1 ¹	-	1673.72	-		-
1	0	2	0 ⁰	0 ⁰	-	4853.11	-		-
0	1	2	0 ⁰	0 ⁰	3619.355	3620.91	-1.555	3619.35	0.005
1	0	1	0 ⁰	0 ⁰	4097.533	4100.46	-2.927	4099.63	-2.097
0	2	0	0 ⁰	0 ⁰	4209.898	4185.65	24.248	4209.9	-0.002
0	0	1	2 ²	0 ⁰	-	1952.33	-	1959.88	-
0	2	1	0 ⁰	0 ⁰	-	4928.99	-	4957.56	-
0	2	1	1 ¹	0 ⁰	-	5516.42			
0	2	2	1 ¹	1 ¹	-	6555.0			
0	2	2	0 ⁰	0 ⁰	-	5666.45			
0	2	1	1 ¹	1 ¹	-	5820.38			
1	0	1	0 ⁰	1 ¹	4425.173	4416.89	8.283	4421.91	3.263
1	1	1	0 ⁰	0 ⁰		6201.58			
2	0	0	0 ⁰	0 ⁰	6570.286	6575.70	-5.414	6572.08	-1.794
0	2	1	2 ⁰	2 ⁰	-	6711.76			
1	1	1	0 ⁰	0 ⁰		7099.88			

3.1.2. Résultats et discussion

Nous avons utilisé une technique algébrique pour étudier le spectre vibrationnel de la molécule tétra-atomique HCCCl. L'Hamiltonien décrivant le spectre vibrationnel de stretching et bending des molécules tétra-atomiques est calculé par le modèle du vibron en utilisant la structure de la symétrie dynamique de l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$.

Nous avons effectué deux fits en utilisant 18 données expérimentales [22]; dans le premier fit (cinq paramètres) la RMS est de 10.15 cm^{-1} , tandis que la RMS dans le deuxième fit (huit paramètres) est de 5.71.

Dans notre application, nous avons étudié la molécule HCCCl en utilisant l'Hamiltonien qui est purement local, sans utiliser l'opérateur de Majorana, cependant nous avons choisi un Hamiltonien complet qui contient presque tous les opérateurs du premier et du deuxième ordre afin de trouver des résultats en bon accord avec les données expérimentales disponibles.

3.2. Molécules linéaires symétriques C_2N_2

Dans ce type de molécules, on doit utiliser les opérateurs de Majorana. Ils peuvent être présentés, comme dans le cas précédent des molécules triatomiques, par l'expression :

$$M_{ij} = M(U_{ij}(4)), \quad M_{ijk} = M(U_{ijk}(4)) \quad (4.22)$$

où $i, j, k=1, 2, 3$.

On ajoute l'opérateur de Majorana eq(4.22) à l'Hamiltonien (4.5) pour étudier une molécule linéaire symétrique dans le cas générale [19-25, 48-51]:

$$H = H^{local} + \lambda_{12} M_{12}. \quad (4.23)$$

Les éléments de matrice de l'opérateur M_{12} sont simples à construire, car ils sont identiques à ceux déjà rencontrés dans le cas des molécules triatomiques (eqs (3.65 et 3.66)). L'effet principal du terme de Majorana est la levée de la dégénérescence (splitting). Par la même méthode déjà discuté dans chapitre (3), on peut ajouter les opérateurs de Majorana M_{13} et M_{23} (voir ref [30,44,45]).

Dans ce travail nous traitons les molécules $N - C - C - N$, où deux liaisons 1 et 2 sont identiques; il en résulte que $N_1=N_2$ et $A_1=A_2$. L'Hamiltonien générale inclut les deux modes normaux et locaux par l'ajout de l'opérateur de Majorana (type d'interaction entre les liaisons) (4.23). Dans le cas de la molécule C_2N_2 , les termes de Majorana M_{13} et M_{23} ne semblent pas jouer un rôle majeur, et donc on utilise seulement l'opérateur M_{12} , tandis que M_{13} et M_{23} seront négligés.

3.2.1. Données expérimentales

Les données expérimentales des molécules NCCN et NCCN ont été obtenues par J.C. Grecu et al dans le laboratoire Giessen en utilisant l'interféromètre Burker IFS 120HR. Les résultats ont été enregistrés sous une pression de gaz variée entre 0.4 et 2.7 mbar. Les premiers nombres d'ondes allant jusqu'à 900 cm^{-1} ont été mesurés avec une longueur de trajet de 3 m, mais tous le reste a été effectué dans une cellule contient plusieurs de multi passe du verre, avec une longueur de trajet qui varie entre 13,3 et 19.5m

3.2.2. Méthode de calcul

Les résultats dans les tableaux (4.2, 4.3, 4.4) sont obtenus grâce à le calcul réalisé en deux étapes:

La première partie de la programmation est l'écriture des éléments de matrice ; ensuite on diagonalise cette matrice pour trouver les valeurs propres, sachant que ces valeurs sont des expressions en fonction de six paramètres $A_1, A_2, A_3, A_{12}, A_{123}$ and λ .

En ce qui concerne la deuxième partie, on a utilisé la méthode d'optimisation par les moindres carrées, où on considère les paramètres $A_1, A_2, A_3, A_{12}, A_{123}$ and λ des variables. La méthode de calcul (moindre carré) est la même que celle utilisée dans le chapitre 3.

3.2.3. Résultats et discussion

Dans ce travail, nous avons effectué une étude systématique des niveaux d'énergies des molécules $N^{15}C^{12}C^{12}N^{15}$ et $N^{14}C^{13}C^{13}N^{14}$; l'Hamiltonien décrivant le spectre

vibrationnel de stretching et de bending de ces molécules est calculé dans l'approche algébrique $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$.

Les valeurs optimisées des paramètres libres sont données au *Tableau 4.4*. Le calcul théorique des niveaux d'énergie a été réalisé en deux étapes. Une première estimation dans le cadre de la limite locale a montré, comme prévu, un accord relativement pauvre avec les données expérimentales (voir la figure 4.3). L'inclusion de l'opérateur de Majorana M_{12} a amélioré nos résultats. Cet effet apparait clairement dans la fig.3 où la dégénérescence, résultant de la symétrie $A_1=A_2$ à l'éq (4.15), est levée de façon significative. Par conséquence, un splitting des deux niveaux $|1000^0 1^1\rangle$ et $|0010^0 1^1\rangle$, précédemment dégénérés, est obtenu.

Un deuxième effet de l'opérateur de Majorana est le fait que les états obtenus montrent un grand mélange des modes locaux. Dans notre étude les valeurs de λ sont approximativement de même ordre de grandeur molécules symétriques comme HCCH et DCCD [25].

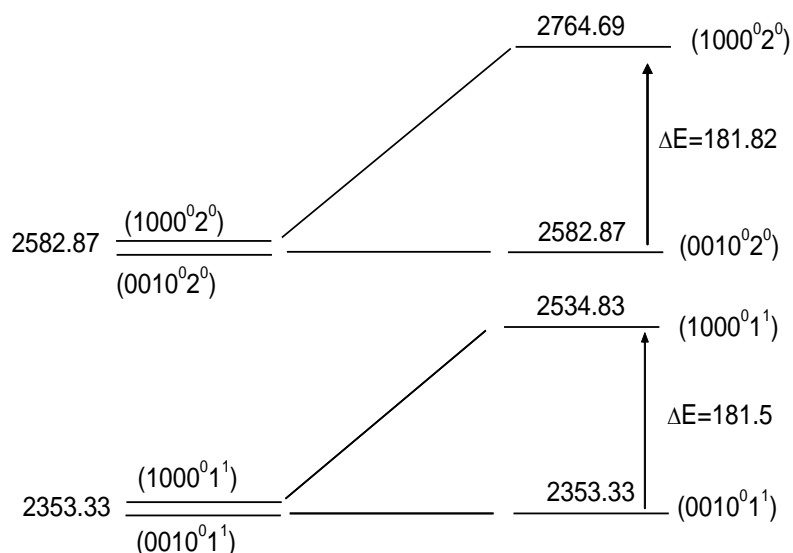


Figure 4.3. Représentation schématique de l'effet de l'opérateur de Majorana M_{12} .

La transition du mode local au normal est décrit par le paramètre de localité [30]

$$\xi_i = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{8\lambda}{A_i + A_{12} + A_{123}} \right) \quad (4.24)$$

Le paramètre de localité globale peut être défini par cette relation $\xi = (|\xi_1 \xi_2 \xi_3|)^{1/3}$, sa valeur est de 0.76 et 0.71 pour $N^{15}C^{12}C^{12}N^{15}$ et $N^{14}C^{13}C^{13}N^{14}$ respectivement.

Nos calculs des niveaux d'énergie réalisés en utilisant l'équation (4.23), sont représentés aux tableaux 4.5 et 4.6. Ils sont en bon accord avec les données expérimentales et les résultats de Maki et al [53], comme est illustré par le rms ; \mathcal{X}^2 est de 2.86 et 2.73 pour $N^{15}C^{12}C^{12}N^{15}$ et $N^{14}C^{13}C^{13}N^{14}$ respectivement.

Tableau 4.4. Les paramètres libres de $N^{15}C^{12}C^{12}N^{15}$ et $N^{14}C^{13}C^{13}N^{14}$

Paramètres	$N^{15}C^{12}C^{12}N^{15}$	$N^{14}C^{13}C^{13}N^{14}$
N ₁	140	140
N ₂	140	140
N ₃	165	165
A ₁	-2.9742	-2.9564
A ₂	-2.9742	-2.9564
A ₃	0.2355	0.1760
A ₁₂	0.4874	0.4623
A ₁₂₃	-0.5641	-0.5473
λ	0.6563	0.5341
RMS	2.86	2.73

$A_1, A_2, A_3, A_{12}, A_{123}, \lambda, RMS$ sont en cm^{-1} cependant N_1, N_2 et N_3 sont adimensionnels.

Tableau 4.5. Les niveaux d'énergie vibrationnels (en cm^{-1}) de $N^{15}C^{12}C^{12}N^{15}$

ν_a	ν_b	ν_c	ν_d^{1d}	ν_e^{1e}	Exper[53]	Calc.	ΔE
0	0	0	0 ⁰	0 ⁰	0	0	
0	0	0	0 ⁰	1 ¹	230.297	230.168	0.129
0	0	0	0 ⁰	2 ⁰	457.576	460.336	-2.76
0	0	0	0 ⁰	3 ¹	-	687.169	-

0	0	0	0 ⁰	4 ⁰	-	916.021	-
0	0	0	1 ¹	0 ⁰	501.197	501.88	-0.683
0	0	0	1 ¹	1 ¹	730.378	729.792	0.586
0	1	0	0 ⁰	0 ⁰	845.256	848.33	-3.074
0	0	0	1 ¹	2 ⁰	957.937	959.69	-1.753
0	0	0	2 ²	0 ⁰	1003.347	1001.5	1.847
0	1	0	0 ⁰	1 ¹	1079.258	1076.24	3.018
0	0	0	1 ¹	3 ¹	1184.951	1187.56	-2.609
0	0	0	2 ²	1 ¹	1231.414	1227.16	4.254
0	1	0	0 ⁰	2 ⁰	1310.658	1304.15	6.508
0	0	0	1 ¹	4 ⁰	1410.529	1417.41	-6.881
0	0	0	2 ²	2 ⁰	1459.244	1457.33	1.914
0	1	0	0 ⁰	3 ¹	-	1531.75	-
0	1	0	0 ⁰	3 ³	-	1531.12	-
0	0	0	2 ⁰	3 ¹	-	1687.18	-
0	0	0	2 ⁰	3 ³	-	1686.55	-
0	0	0	2 ⁰	4 ⁰	-	1913.52	-
0	0	0	2 ⁰	4 ²	-	1914.46	-
0	0	0	2 ⁰	4 ⁴	-	1914.78	-
0	0	1	0 ⁰	0 ⁰	2124.929	2123.48	1.449
0	0	1	0 ⁰	1 ¹	2353.459	2353.33	0.129
1	0	0	0 ⁰	1 ¹	2536.162	2534.83	1.332
0	0	1	0 ⁰	2 ⁰	2578.996	2582.87	-3.874
0	0	1	0 ⁰	2 ²	2582.749	2583.19	-0.441
0	0	1	1 ¹	0 ⁰	2623.139	2623.10	0.039
1	0	0	0 ⁰	2 ²	2764.351	2764.69	-0.339
0	0	1	0 ⁰	3 ³	2812.803	2812.72	0.083
0	0	1	1 ¹	1 ¹	2850.605	2850.7	-0.095
0	1	1	0 ⁰	0 ⁰	2967.838	2967.3	0.538
1	0	0	0 ⁰	3 ³	2993.380	2994.23	-0.85
0	0	1	1 ¹	2 ⁰	3078.691	3079.19	-0.499

0	0	1	2 ²	0 ⁰	3122.308	3121.37	0.938
0	1	1	0 ⁰	1 ¹	3200	3194.76	5.24
0	0	1	2 ²	1 ¹	3348.677	3345.7	2.977
0	0	1	2 ⁰	1 ¹	3344.909	3350.22	-5.311
0	0	1	2 ⁰	1 ¹	-	3421.35	-
							2.86

Tableau 4.6. Les niveaux d'énergie vibrationnels (en cm^{-1}) de $N^{14}C^{13}C^{13}N^{14}$

ν_a	ν_b	ν_c	$\nu_d^{l_d}$	$\nu_e^{l_e}$	Exper[53]	Calc.	ΔE
0	0	0	0 ⁰	0 ⁰	0	0	
0	0	0	0 ⁰	1 ¹	228.818	228.164	0.654
0	0	0	0 ⁰	2 ⁰	455.402	456.328	-0.926
0	0	0	0 ⁰	3 ¹	682.648	684.153	-1.505
0	0	0	0 ⁰	4 ⁰	907.479	911.977	-4.498
0	0	0	1 ¹	0 ⁰	485.376	487.09	-1.714
0	0	0	1 ¹	1 ¹	713.293	713.07	0.223
0	1	0	0 ⁰	0 ⁰	854.601	858.03	-3.429
0	0	0	1 ¹	2 ⁰	940.040	941.23	-1.19
0	0	0	2 ²	0 ⁰	966.104	972.00	-5.896
0	1	0	0 ⁰	1 ¹	1087.485	1084	3.485
0	0	0	1 ¹	3 ¹	1166.229	1166.87	-0.641
0	0	0	2 ²	1 ¹	1198.510	1195.79	2.72
0	1	0	0 ⁰	2 ⁰	1317.633	1309.98	7.653
0	0	0	1 ¹	4 ⁰	1390.398	1394.7	-4.302
0	0	0	2 ²	2 ⁰	1425.541	1423.95	1.591
0	1	0	0 ⁰	3 ¹	-	1534.94	-
0	1	0	0 ⁰	3 ³	-	1535.62	-
0	0	0	2 ⁰	3 ¹	-	1651.1	-
0	0	0	2 ⁰	3 ³	-	1651.78	-
0	0	0	2 ⁰	4 ⁰	-	1877.07	-
0	0	0	2 ⁰	4 ²	-	1877.41	-

0	0	0	2 ⁰	4 ⁴	-	1876.06	-	
0	0	1	0 ⁰	0 ⁰	2113.188	2111.91	1.278	
0	0	1	0 ⁰	1 ¹	2340.440	2339.74	0.7	
1	0	0	0 ⁰	1 ¹	2493.026	2489.30	3.726	
0	0	1	0 ⁰	2 ⁰	2565.163	2567.56	-2.397	
0	0	1	0 ⁰	2 ²	2568.443	2567.23	1.213	
0	0	1	1 ¹	0 ⁰	2595.636	2596.82	-1.184	
1	0	0	0 ⁰	2 ²	2720.105	2717.12	2.985	
0	0	1	0 ⁰	3 ³	2797.201	2795.05	2.151	
0	0	1	1 ¹	1 ¹	2821.867	2822.46	-0.593	
0	1	1	0 ⁰	0 ⁰	2965.843	2965.57	0.273	
1	0	0	0 ⁰	3 ³	2941.45	2944.61	-3.16	
0	0	1	1 ¹	2 ⁰	3046.996	3050.29	-3.294	
0	0	1	2 ²	0 ⁰	3078.988	3079.54	-0.552	
0	1	1	0 ⁰	1 ¹	-	3191.21	-	
0	0	1	2 ⁰	1 ¹	-	3307.37	-	
0	1	1	0 ⁰	2 ⁰	-	3416.84	-	
							2.73	

A partir de nos résultats nous pouvons dire que les calculs théoriques de la surface d'énergie potentielle en utilisant l'algèbre de Lie est un concept central dans la chimie computationnelle. Il est bien clair d'après nos calculs des deux molécules isotopiques comment l'énergie d'un système moléculaire varie en fonction de petits changement dans la structure. Les valeurs théoriques prédites pour l'énergie de dissociation (tableau 4.7) sont 22.36 eV et 22.72 eV pour $N^{15}C^{12}C^{12}N^{15}$ et $N^{14}C^{13}C^{13}N^{14}$ respectivement.

Tableau 4.7. Profondeurs du minimum global et les vallées des deux molécules

Energies Dissociation (en eV)	$N^{15}C^{12}C^{12}N^{15}$	$N^{14}C^{13}C^{13}N^{14}$
D_e	22.36	22.72
$D_{e1} = D_{e2}$	6.62	6.74
D_{e3}	1.109	1.25

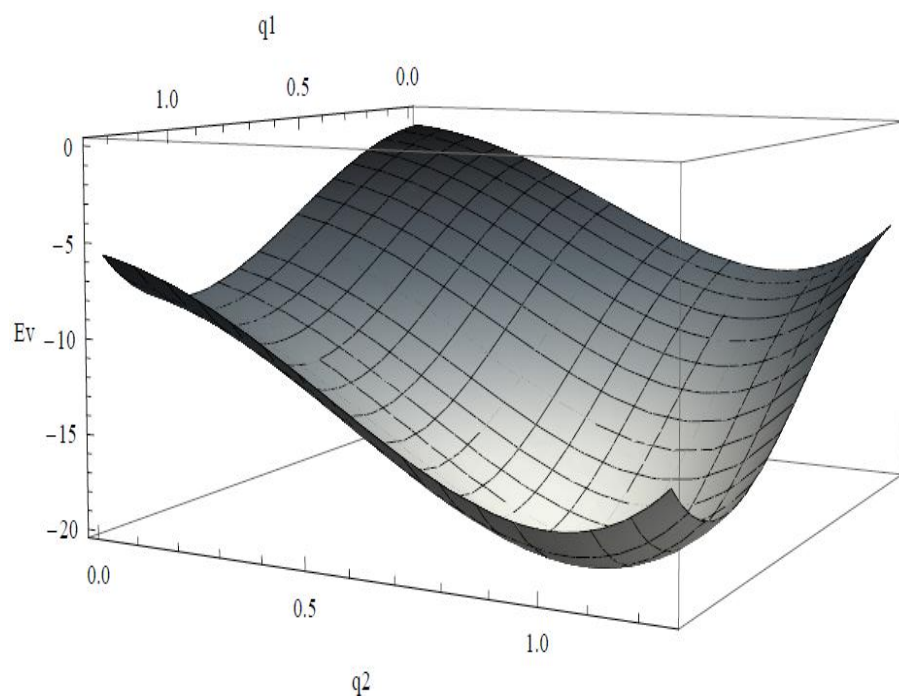


Figure 4.4. Surface d'énergie potentielle des NCCN.

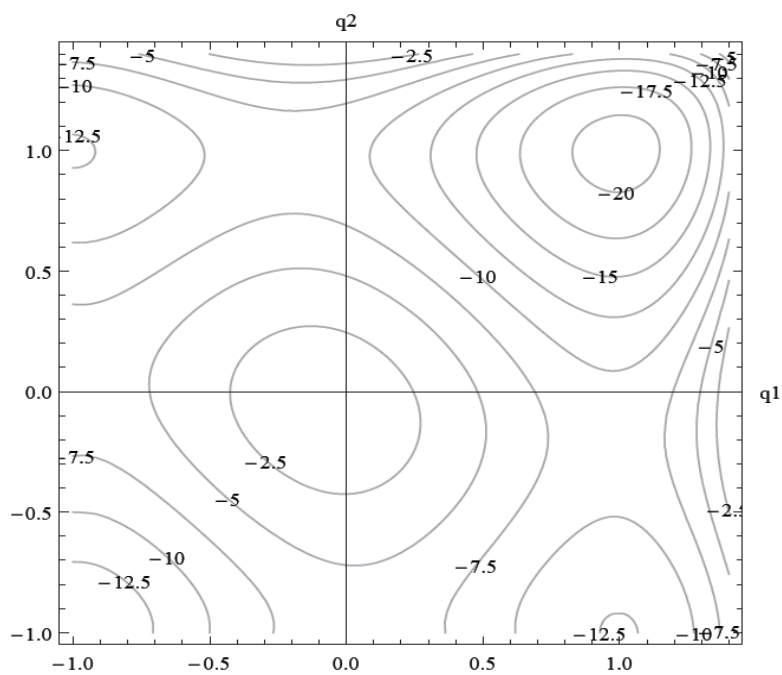


Figure 4.5. Contour de l'énergie potentielle en fonction de q_1 et q_2 (liaison q_3 à l'équilibre).

Conclusions et perspectives

Nous avons réalisé des calculs pour les 204 niveaux d'énergies (stretching et bending) des isotopes $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ en utilisant les algèbres $U_1(2) \otimes U_2(2)$ et $U_1(4) \otimes U_2(4)$. Les valeurs des paramètres libres ont été obtenues dans chaque cas en utilisant la méthode de moindre carrée en tenant compte de 17 données expérimentales.

La symétrie dynamique du modèle du vibron a été brisée en additionnant l'opérateur de Majorana conduisant à un hamiltonien dont les valeurs propres ne correspondent pas à un mode local pur. Néanmoins, dans notre travail les valeurs de λ sont relativement petites en comparaison avec le cas des molécules H_2O et H_2S .

La déviation RMS que nous avons obtenues dans ces études pour les molécules N_2O , déjà suffisamment bonne, peut être améliorée en incluant les termes d'ordres deux dans l'hamiltonien. Ceci indique que les techniques algébriques sont un moyen très efficace pour décrire les niveaux d'énergies moléculaires. D'autres parts, ils ont de nombreux avantages, par rapport aux approches conventionnelles, comme le développement de Dunham et la technique des coordonnées hypersphériques normales utilisée par Zuniga et al [35].

Dans ce travail une étude algébrique du spectre vibrationnel de deux molécules tétra-atomiques $\text{N}^{15}\text{C}^{12}\text{C}^{12}\text{N}^{15}$ et $\text{N}^{14}\text{C}^{13}\text{C}^{13}\text{N}^{14}$ a été aussi effectuée. Les niveaux d'énergie ont été obtenus par la diagonalisation numérique de l'hamiltonien du modèle du vibron. Il a été montré qu'un bon accord avec les données expérimentales a ainsi été obtenu.

Les tableaux (4.5) et (4.6) contiennent les spectres IR de $\text{N}^{15}\text{C}^{12}\text{C}^{12}\text{N}^{15}$ et $\text{N}^{14}\text{C}^{13}\text{C}^{13}\text{N}^{14}$ dans l'intervalle 230 cm^{-1} à 3400 cm^{-1} . A partir des valeurs calculées de la masse réduite, $\mu_{\text{N}^{15}\text{C}^{13}} = 1.072 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ et $\mu_{\text{N}^{14}\text{C}^{13}} = 1.119 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$, on peut dire que les résultats de ces analyses indiquent que le modèle algébrique peut certainement détecter un petit effet isotopique sur le spectre correspondant à de petits changements dans la masse réduite.

Conclusions et perspectives

En outre, plusieurs niveaux d'énergies, non encore mesurés, ont été prédits en se basant sur la qualité de nos résultats ; cela pourrait être un guide très important pour les travaux expérimentaux.

On peut, ultérieurement, étendre ce travail à l'étudier des molécules à plusieurs atomes en utilisant les techniques algébriques. Le traitement simultané des rotations et des vibrations moyennant l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4) \otimes \dots \dots U_n(4)$.

La première étape de ce projet a déjà été réalisée. En effet, nous avons calculé quelques niveaux d'énergie en utilisant ce type de couplage dans le cas des molécules pyramidales telle que CF_4 et CCl_4 . Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales.

References

- [1] A. Arima , F. Iachello, Phys. Rev. Lett. 35, 1069 (1975).
- [2] F.Iachello, Chem. Phys. Lett.78, 581 (1981)
- [3] F. Iachello, R.D. Levine, J. Chem. Phys. 77, 3046 (1982) .
- [4] O.S.Van Roosmalen, A.E.L Dieperink, F.Iachello, Chem. Phys. Lett. 85, 32 (1982) .
- [5] O.S.Van Roosmalen, F.Iachello, R.D Levine, A.E.L Dieperink, J.Chem. Phys. 79, 2515(1983)
- [6] F.Iachello, S. Oss, J. Mol. Spectrosc. 142, 85 (1990)
- [7] F.Iachello, S. Oss, R. Lemus, J. Mol. Spectrosc. 146, 56 (1991) .
- [8] A. Frank, F. Iachello and R. Lemus, Chem.Phys.Lett. 131, 380 (1986) .
- [9] I. Benjamin and R.D.Levine . Chim. Phys. Lett. 117 (1985) 314.
- [10] I.L. Cooper and R.D. Levine. J. Mol. Struct. 199,201 (1989).
- [11] Y. Zheng, S. Ding, Chem. Phys. 247, 225(1999) .
- [12] J. Pliva , J. Mol. Struct, 517, 235 (2000).
- [13] S.K. Kim , I.L. Cooper and R.D. Levine, Chim. Phys. Lett. 106,1(1986).
- [14] S. Kuyucak and M.K. Roberts, Chim. Phys. Lett. 238, 371 (1995).
- [15] O.S.Van Roosmalen , R.D. Levine and A.E.L Dieperink, Chim. Pys. Lett.101, 512(1983).
- [16] A.Leviatan and M.W.Kirson, Ann.phys.188, 142 (1988).
- [17] F. Pan and X. Zhang and J.P. Draayer . Phys.Lett. 316, 84 (2003).
- [18] F.Iachello and S.Oss, J. Mol. Struct, 142, 58 (1990).
- [19] A.Mengoni and T.Shirai, J. Mol. Struct, 162, 246 (1993).
- [20] F. Iachello, N. Manini, S. Oss, J. Mol. Spectrosc. 156, 190(1992).
- [21] F. Iachello, S. Oss, R. Lemus, J. Mol. Spectrosc. 149, 132(1991).
- [22] E-S. Bernardes, J-E-M. Hornos, Chem. Phys. 242,295 (1999).
- [23] M. Wang, S. Ding, D. Feng, H. Liu, Phys. Rev. A 66, 022506 (2002)
- [24] X. Wang , S. Ding, Eur. Phys. J.D 29,337(2004).
- [25] N-K . Sarkar, J. Choudhury, R. Bhattacharjee, Mol. Phys. 106, 693(2008).
- [26] Y. Zheng and S. Ding, Phys.Lett. 256, 197 (1999).
- [27] Y. Zheng, S. Ding, Chem. Phys. 247, 225(1999) .

Références

- [28] Y. Zheng, S. Ding, *Int. J. Quant. Chem.* 107,1008 (2007)
- [29] F. Iachello, *Lie Algebras and Applications*, Springer (2006).
- [30] F. Iachello, R.D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules*, Oxford University Press, Oxford 1994.
- [31] A.Frank and P.V. Isacker, *algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics*, John wiley (1994).
- [32] J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, John wiley and sons.Ltd (2004).
- [33]F.Iachello and S.Oss. R Lemus, *J. Mol. Struct.*146, 56 (1991).
- [34] O. Castaños and R. Lemus, *Mol. Phys.* 108, 597(2010)
- [35] J. Zúñiga, A. Bastida, A. Requena , *J.Qant.Spectrosc. Ra.*113, 26(2012).
- [36] N. K. Sarkar, J. Choudhury and R. Bhattacharjee, *Indian J. Phys* 82, 767(2008).
- [37]Karumuri S R, Choudhury J, Sarkar N K and Bhattacharjee R, *J. Environ. Res. Develop*,2009, 1(3), 250-256
- [38] T. Müller, P.H. Vaccaro, F. Pérez-Bernal, F. Iachello, *Chem. Phys. Lett.* 329 (2000) 271
- [39] J.Choudhury, Karumuri S R, N. K Sarkar and R. Bhattacharjee, *Pramana J. Phys*, 71, 439 (2008).
- [40] S.A. Tashkun, V.I.Perevalov, R.V.Kochanov, A.W.Liu, S.-M.Hu, *J.Qant. Spectrosc. Ra.* 111, 1089(2010).
- [41] N. K. Sarkar, J. Choudhury and R. Bhattacharjee, *Mol.Phys*, 104, 3051 (2006).
- [42]R. Lemus and A. Frank, *J. Chem. Phys*, 101, 8321 (1994).
- [43] N.K. Sarkar, J. Choudhury, S. R. Karumuri, R. Bhattacharjee, *Vib. Spectrosc.* 56, 99 (2011)
- [44] Q. Meng, Y. Zheng, S. Ding, *Int. J. Quant. Chem.* 81, 154(2001).
- [45] Y. Zheng and S. Ding , *Phys. Rev. A*64 ,032720 (2001)
- [46] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus , M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, *Int. J. Quant. Chem.* 112, 3498 (2012).
- [47] K.Ziadi and A. Bouldjedri, *J. Theor. Comput. Chem.*15, 1650036 (2016)
- [48] F. Iachello, S, J. Oss. *Mol. Spectrosc.* 153, 225 (1992)

Références

- [49] J. L. Ping and J. Q. Chen, *Ann. Phys.(N.Y)*, 75, 255(1997).
- [50] A-G Maki, J-C Grecu, B. Winnewisser, M .Winnewisser, *J Mol Spectrosc* 222,198 (2003).
- [51] T.Muller, P.Vaccaro, F.Perez-Bernal, F.Iachello, *J.Chem, Phys*, 111, 5038 (1999).
- [52] E-S. Bernardes, Y-M-M. Hornos. J-E-M. Hornos, *Chem. Phys.* 213: 17 (1996).
- [53] K. Ziadi, *Afri. Rev. Phy.* 8,99 (2013)
- [54] M. Wang, S. Ding, D. Feng and H. Liu, *Phys. Rev. A*, 66, 02256-1 (2002).
- [55] Y. Zheng, S. Ding, *Int. J. Quant. Chem.* 107,1008 (2007)

Résumé

Le travail de cette thèse est une application des algèbres de Lie à l'étude des molécules triatomiques et tétra-atomiques. Il est principalement basé sur les algèbres, $U_1(2) \otimes U_2(2)$, $U_1(4) \otimes U_2(4)$ et $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$.

Dans un premier temps, nous présentons les notions de base concernant la théorie des groupes, en donnant un intérêt particulier aux groupes et algèbres de Lie. Ainsi, nous en exposons les différentes définitions et propriétés.

Ensuite, on expose la réalisation bosonique des algèbres $U(2)$ et $U(4)$ et leurs couplages $U_1(2) \otimes U_2(2)$, $U_1(4) \otimes U_2(4)$ et $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$ et on construit les générateurs des sous-algèbres constituant les chaînes correspondantes. Les expressions des valeurs propres des limites $U(3)$ et $SO(4)$ sont données analytiquement. Comme dans notre calcul l'hamiltonien bosonique général décrivant le système s'écrit en fonction des opérateurs invariants des deux chaînes $U(3)$ et $SO(4)$, les valeurs d'énergies sont obtenues numériquement, les paramètres libres étant obtenus par la méthode des moindres carrés.

Dans une première application, nous effectuons des calculs pour les niveaux d'énergies (stretching et bending) des isotopes $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ en utilisant les deux modèles algébriques $U_1(2) \otimes U_2(2)$ et $U_1(4) \otimes U_2(4)$. Les paramètres libres, calculés précédemment sont utilisés pour déterminer l'énergie potentielle et l'énergie dissociation. Ensuite, dans une deuxième application, on étend notre travail à l'étude des molécules tétra-atomiques en utilisant le modèle algébrique $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$.

Pour comparer ces calculs avec les données expérimentales nous avons développé un programme de fit sous Mathematica 8. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales.

Abstract:

The present thesis work concerns the application of Lie algebra in studying triatomic and tetra-atomic molecules. It is mainly based on the $U_1(2) \otimes U_2(2)$, $U_1(4) \otimes U_2(4)$ and $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$ algebras.

First, we present the basics of group theory, focusing on Lie algebra. Thus, we expose the different definitions and properties.

Next, we study the boson realization of $U(2)$ and $U(4)$ algebras as well as their couplings $U_1(2) \otimes U_2(2)$, $U_1(4) \otimes U_2(4)$ and $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$; we also give the subalgebras generators of the corresponding chains. The eigenvalue expressions of $U(3)$ and $SO(4)$ limits are given analytically. Since in our case we perform the calculation using the general boson Hamiltonien describing the system written as a function of the invariant operators of the two chains $U(3)$ and $SO(4)$, the energy values are then found numerically, the parameters being obtained by the least square method.

As a first application, we perform calculations for the energy levels (stretching and bending) of the isotopes $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ using the two algebraic models $U_1(2) \otimes U_2(2)$ and $U_1(4) \otimes U_2(4)$. Moreover, the previously calculated free parameters are used to determine potential and dissociation energies.

The second application is concerning the extension of our investigation to cover tetra-atomic molecules through the algebraic model $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$.

To compare the results issued from our calculations with experimental data, we have developed a fitting code using Mathematica 8. The results obtained are in good agreement with the experimental data.

خلاصة

عمل هذه المذكرة هو تطبيق لجبر Lie في دراسة جزيئات ثلاثية و رباعية الذرات. يستند في الأساس على الجبريات $U_1(2) \otimes U_2(2)$, $U_1(4) \otimes U_2(4)$ و $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$ في البداية. قدمنا افكار اساسية تخص نظرية الزمر, باعطاء نظرة خاصة على زمر وجبر Lie. ايضا عرضنا مختلف التعريفات و الخواص.

مباشرة بعد ذلك , ندرس التحقيق البوزوني للجبرين $U(2)$ و $U(4)$ و اندماجها $U_1(2) \otimes U_2(2)$, $U_1(4) \otimes U_2(4)$ et $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$ الجبرية. عبارات القيم الخاصة للحدين $U(3)$ و $SO(4)$ تعطى تحليليا. لكن في حساباتنا, استعملنا الهاميلتوني البوزوني الكامل الذي يصف النظام الذي يكتب بدلالة المؤثرات المتغيرة لكلا السلسلتين $U(3)$ و $SO(4)$. في هذه الحالة تم إيجاد قيم الطاقة عدديا.

في أول تطبيق، ونحن انجزنا العمليات الحسابية لمستويات الطاقة (التمدد والانحناء) للنظائر $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ باستخدام كلا النموذجين الجبرين $U_1(2) \otimes U_2(2)$ و $U_1(4) \otimes U_2(4)$. كذلك استعملنا المعاملات الحرة المحسوبة سابقا لتحديد طاقة الكامنة و طاقة التفكك. في التطبيق الثاني وسعنا عملنا الى جزيئات ذات اربع ذرات باستعمال الجبر $U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4)$ لاجل مقارنة هذه الحسابات مع المعطيات التجريبية, طورنا برنامجا يعمل تحت *Mathematica 8*. النتائج المحصل عليها تتفق جيدا مع المعطيات التجريبية.