

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE EL-HADJ LAKHDAR –BATNA-

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire présenté par

ZIADI KAMAL

Pour obtenir le diplôme de Magister en chimie

Option : physique chimie théorique chimie informatique

Thème

APPLICATION DES ALGÈBRES DE LIE À L'ÉTUDE DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES

Soutenu le 14/11/2010

Devant le jury composé de :

A.DIBI	Prof. Université de BATNA	Président
A.BOULDJEDRI	Prof. Université de BATNA	Rapporteur
N.OUNISSI	M.C. Université de BATNA	Examineur
O.OUAMERALI	Prof. Université de USTHB	Examineur

Table des matières

1-Les groupes et les algèbres

1.1. Notion de groupe	3
1.2. Groupe fini et infini	4
1.3. Notion de sous groupe	4
1.4. Homomorphisme et isomorphisme de groupe	4
1.5. Produit de groupe	4
1.6. Groupe unitaire $U(n)$	5
1.7. Groupe orthogonal $O(n)$	5
1.8. L'algèbre de Lie	5
1.9. Sous algèbre de Lie	6
1.10. Sous algèbre de Lie invariante	6
1.11. Algèbre simple	6
1.12. Algèbre semi simple	7
1.13. Les constantes de structures	7
1.14. Somme directe de l'algèbre de Lie	7
1.15. La formule de Killing	8
1.16. Théorème de Cartan	8
1.17. La base de Cartan Weyl	8
1.18. Opérateur invariant	9
1.19. Algèbre unitaire	9
1.19.1. Définition	9
1.19.2. La réalisation bosonique	10
1.19.3. Les operateurs invariants de l'algèbre $U(n)$	11
1.20. Algèbre orthogonale $SO(n)$	11
1.20.1. définition	11

1.20.2. Les operateurs invariants de l'algèbre $SO(n)$	12
--------------------------------------------------------	----

2- Les réalisations bosonique des algèbres $U(4)$ et $U_1(4) \times U_2(4)$

2-1-L'algèbre $U(4)$

2.1.1. Les générateurs de l'algèbre $U(4)$	13
--------------------------------------------	----

2.1.2. Les Chaines de sous algèbre $U(4)$	15
-------------------------------------------	----

2.1.3. Les operateurs invariants	17
----------------------------------	----

2.1.3.1 Les operateurs invariants linéaires	17
---------------------------------------------	----

2.1.3.2 Les operateurs invariants quadratiques	18
------------------------------------------------	----

2-2-L'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$

2.2.1. Les générateurs de l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$	19
-------------------------------------------------------------	----

2.2.2. Chaines des sous algèbres non couplées de $U_1(4) \otimes U_2(4)$	22
--------------------------------------------------------------------------	----

2.2.3. Chaines de sous algèbres couplées	22
------------------------------------------	----

3-Application l'algèbre $U(4)$ à l'étude des molécules diatomiques

3.1. Model quantique classique	25
--------------------------------	----

3.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer	25
------------------------------------------	----

3.1.2. La vibration-rotation des molécules diatomiques	27
--------------------------------------------------------	----

3.1.3. L'expansion de Dunham	31
------------------------------	----

3.2. Model algébrique	31
-----------------------	----

3.2.1. Hamiltonien général	31
----------------------------	----

3.2.2. Les dynamiques des symétries	33
-------------------------------------	----

3.2.3. Etude du cas générale	37
------------------------------	----

3.2.4. Méthode de diagonalisation l'hamiltonien \hat{H}	38
-----------------------------------------------------------	----

3.2.5. Calcul numérique	41
3.2.6. Application à la molécule CO	43

4-Application de l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$ à l'étude des Molécules triatomiques

4.1. Model quantique classique	47
4.2. Model algebrique	50
4.2.1. L'hamiltonien du système	50
4.2.2. Les limites de U(3)	50
4.2.3. Les limites de SO(4)	53
4.2.4. L'hamiltonien général	58
4.2.5. Diagonalisation de H	59
4.2.6. Calcul numérique	64
Conclusion	68
L'annexe (les programme des calcules)	69
Le programme de diagonalisation pour les molécules diatomiques	70
Le programme de diagonalisation pour les molécules diatomique	73
Bibliographie	85

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.

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à l'encadreur de ce mémoire, Pr A. BOULDJEDRE 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. OUDDAI Maitre de conférence à université de BATBA et Madame O. OUAMERALI professeur à USTHB, pour avoir accepté d'examiner et juger ce travail.

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

Introduction :

Les méthodes algébriques sont devenues un outil puissant pour formuler des théories des phénomènes physiques, en particulier dans le domaine quantique. Ainsi, la structure d'algèbres de Lie -initialement introduite dans la dernière partie du 19e siècle- a été enrichie et appliquées à la description de certaines propriétés d'un système physique, en particulier le comportement sous rotations et translations.

Les molécules diatomiques (et leur extension triatomiques) représentent un exemple typique de systèmes quantiques ayant reçu un traitement algébrique. Ainsi a été développé le modèle du vibron qui traite simultanément les rotations et les vibrations moyennant l'algèbre $U(4)$.

L'algèbre $U(4)$ est une algèbre de Lie ayant deux chaînes de sous algèbres $U(4) \supset U(3) \supset SO(3)$ et $U(4) \supset SO(4) \supset SO(3)$ [1]. L'hamiltonien bosonique décrivant le système s'écrit en fonction des opérateurs invariants des deux chaînes précédentes. Ainsi on peut trouver analytiquement les valeurs propres correspondantes à chacune des deux limites.

Dans ce mémoire nous présenterons une approche algébrique de la spectroscopie des modes collectifs moléculaire, et nous discuterons les techniques algébriques et illustrerons ses applications par des compilations de résultats pour les molécules diatomiques et triatomiques.

Dans le premier chapitre on rappelle les différentes notions de bases (constante de structure, les opérateurs invariants et le produit direct...) de la théorie des groupes, en particulier les groupes et les algèbres de Lie orthogonaux et unitaires.

Le deuxième chapitre étudie l'algèbre $U(4)$ et le couplage $U_1(4) \otimes U_2(4)$ [2]. On a détaillé 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 a déterminé toutes les chaînes possibles avec les calculs des opérateurs invariants pour toutes les sous algèbres des algèbres $U(4)$ et $U_1(4) \otimes U_2(4)$.

Au troisième chapitre on insiste sur algèbre $U(4)$ et son application aux molécules diatomiques. Dans un premier temps on rappelle la méthode habituelle (modèle quantique classique) ; ensuite, on présente l'application de l'algèbre $U(4)$ et on définit l'hamiltonien correspondant, ainsi que les deux limites. De plus nous exposons le type de spectre associé à chacune de deux limites : molécules "rigides " ou " non-rigides".

Dans une deuxième partie on applique la forme générale de l'hamiltonien pour obtenir des résultats théoriques proches des données expérimentales. L'optimisation des paramètres est réalisée numériquement à l'aide d'un programme de fit sous Mathematica 5.

Au dernier chapitre, nous avons appliqué l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$ à l'étude des molécules triatomiques. Pour cela, nous exprimons l'hamiltonien générale associé à ce modèle et nous écrivons la formule générale des éléments de H qui est diagonalisées numériquement.

Chapitre 1

Groupes et algèbres

1.1. Notion de groupe :

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

$$x_1, x_2 \dots \dots \dots x_i, x_j \dots \quad (1.1)$$

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 :

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

iv-la loi de composition n'est pas nécessairement commutative:

$$x_i x_j \neq x_j x_i \quad (1.5)$$

Si elle l'est, $x_i x_j \neq x_j x_i$ 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 en s'il contient un nombre infini. Un groupe infini peut être discret ou contenu.

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 groupe :

Une application $f : (G, *) \rightarrow (G', *)$ est un homomorphisme [14] de groupes si pour tous les x et y dans G , on a :

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

-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 , avec x_i et x_j leurs éléments. 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 :

$$(x_i, y_k) (x_j, y_l) , \text{ où } x_i, x_j \in G_1 \text{ et } y_k, y_l \in G_2 \quad (1.7)$$

Lorsque l'ensemble des paires (x, y) muni de la multiplication forme un Groupe, dans ce cas ce groupe est nommé produit direct de G_1 avec G_2 et 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 :

$$UU^+=1 \quad (1.8)$$

Si l'ensemble des matrices M ($n \times n$) $\in U(n)$ telle que $\det M=1$, alors cet ensemble 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 orthogonale $O(n)$ est un ensemble des matrices M ($n \times n$) réelles vérifient :

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

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 de groupe $O(n)$ et $SO(n)$ est le même : $\frac{n(n-1)}{2}$

1.8. L'algèbre de Lie

a- Définition d'une L'algèbre :

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

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

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} ; noté $\mathfrak{g} \supset \mathfrak{h}$

1.10. Sous algèbre de Lie invariante :

Soit X un élément de l'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 un 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 structures :

Soit : $\{x_i : i = 1, 2, 3, \dots, n\}$ est une base de l'algèbre de Lie g . 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 structures de l'algèbre de Lie. Elles possèdent deux propriétés :

- $c_{ij}^k = -c_{ji}^k$
- $c_{ij}^m c_{km}^n + c_{jk}^m c_{im}^n + c_{ki}^m c_{im}^n = 0.$ (1.15)

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

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

1.14. La somme directe d'algèbre de Lie :

Soit les deux algèbres de Lie

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

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

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

Tel que : $\forall x_i, y_j \in \mathfrak{t}, [x_i, y_j] = 0$

Cette algèbre \mathfrak{t} est une algèbre de Lie de dimension $r=n+m$

Exemple :

$$SO(4) \sim SO(3) \oplus SO(3) \sim SU(2) \oplus SU(2) \tag{1.17}$$

Notons que notation d'une somme direct d'algèbre est par fois remplace 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) [14]

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

1.16. Théorème de Cartan :

Cartan utilis la forme de Killing pour déterminer l'algèbre de Lie semi simple par une autre manière comme suivant :

Si $\det g_{ij} \neq 0$ on dit que \mathfrak{g} est une 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 :

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

Telle que :

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

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

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

$$\bullet [E_\alpha, E_\beta] = N_{\alpha\beta} E_{\alpha+\beta} \quad (\text{si } \alpha+\beta \neq 0) \quad (1.20)$$

$$\bullet [E_\alpha, E_{-\alpha}] = \alpha H_\alpha$$

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 :

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

Si \mathfrak{g} est une algèbre de Lie semi simple (\mathfrak{g}^{-1} existe), alors l'opérateur invariant d'ordre 2 (opérateur de Casimir) prend la forme :

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

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 .

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

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 \hat{S} , l'action de l'opérateur \hat{S} sur la fonction arbitraire $f(z_i)$ est donnée par l'équation suivante :

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

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

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

On pose :

$$G_j^i \equiv z_j \frac{\partial f}{\partial z_i} \quad (1.28)$$

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 :

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

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 :

$$[b_\alpha, b_{\alpha'}^+] = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (1.30)$$

$$[b_\alpha, b_{\alpha'}] = [b_\alpha^+, b_{\alpha'}^+] = 0 \quad (1.31)$$

L'opérateur b_α est appelé l'opérateur d'annihilation et b_α^+ est appelé l'opérateur de création bosonique.

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 :

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

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

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

$$[C_n[U(n)], C_n'[U(n)]] = 0 \quad (1.37)$$

1.20. L'algèbre orthogonale :

1.20.1. Définition :

On considère les transformations orthogonales dans l'espace n -dimensions,

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

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 (1.36) 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 :

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

D'où on déduit que les operateurs

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

Sont les générateurs de 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 operateurs invariants de l'algèbre $SO(n)$:

Les operateurs invariants linéaires des algèbres $SO(n)$ sont égaux à zéro. Les operateurs 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 operateurs vérifient les relations de commutation suivantes :

$$\begin{aligned} [C_k[SO(n)], G_j^i] &= 0 \\ [C_n[SO(n)], C_n'[SO(n)]] &= 0 \end{aligned} \quad (1.46)$$

Chapitre 2

Les réalisations bosoniques des algèbres

$U(4)$ et $U_1(4) \otimes U_2(4)$

2-1-L'algèbre $U(4)$

2.1.1. Les générateurs de l'algèbre $U(4)$

L'algèbre $U(4)$ est une algèbre de Lie de rang 4 [18]. Elle peut être réalisée en termes d'opérateurs bosoniques de création et d'annihilation b_i^+, b_i, b_j^+, b_j qui vérifient la relation de commutation suivante :

$$[b_i, b_j^+] = \delta_{ij}, \quad [b_i, b_j] = [b_i^+, b_j^+] = 0, \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \quad (2.1)$$

On définit les opérateurs (p_{-1}^+, p_{-1}) et (s^+, s) par :

$$\begin{aligned} b_1^+ &\equiv p_{-1}^+, & b_2^+ &\equiv p_0^+, & b_3^+ &\equiv p_{+1}^+, & b_4^+ &\equiv s^+ \\ b_1 &\equiv p_{-1}, & b_2 &\equiv p_0, & b_3 &\equiv p_{+1}, & b_4 &\equiv s \end{aligned} \quad (2.2)$$

Les générateurs de l'algèbre $U(4)$ sont les operateurs bilinéaires G_i^j (operateurs indépendants)

$$G_i^j = b_i^+ b_j, \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \quad (2.3)$$

On peut montrer que les operateurs G_i^j vérifient les relations de commutation bosoniques suivantes :

$$[G_i^j, G_l^k] = G_i^l \delta_{jk} - G_k^j \delta_{il} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3, 4 \quad (2.4)$$

Les propriétés des opérateurs p^+ et s^+ sous la rotation peuvent être décrite par leur transformation sous l'opérateur \hat{R}

$$\hat{R}^{-1} p_m^+ \hat{R} = \sum_{m'} D_{m' m}^1(\theta_1, \theta_2, \theta_3) p_{m'}^+, \quad \hat{R}^{-1} s^+ \hat{R} = s^+ \quad (2.5)$$

Où θ_i sont les trois angles d'Euler

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

$$\hat{p}^{-1} p_m^+ \hat{p} = -p_m^+, \quad \hat{p}^{-1} s^+ \hat{p} = s^+ \quad (2.6)$$

Les relations (2.5) et (2.6) sont vérifiées par s^+ et p_m^+ et pas par s et p ; pour cette raison nous introduisons les operateurs suivants :

$$\tilde{p}_m \equiv (-)^{1+m} p_{-m}, \quad \tilde{s} \equiv s \quad (2.7)$$

Ces operateurs vérifient les relations (2.5) et (2.6).

A partir des operateurs (2.2), on définit des générateurs sous forme couplée

$$\mathcal{B}_\mu^{(\lambda)}(l, l') \equiv [b_l^+ \times \tilde{b}_{l'}]_\mu^\lambda = \sum_{mm'} \langle lm \, lm' | \lambda \mu \rangle b_{lm}^+ \tilde{b}_{l'm'} \quad (2.8)$$

Les operateurs $\mathcal{B}_\mu^{(\lambda)}(l, l')$ sont des combinaisons linéaires des G_i^j . À partir de l'expression

(2.8) on peut écrire les générateurs de l'algèbre $U(4)$ sous la forme :

$$\begin{aligned}
\mathcal{B}_0^{(0)}(1,1) &= [p^+ \times \tilde{p}]_0^0 & 1 & \quad (2.09) \\
\mathcal{B}_\mu^{(1)}(1,1) &= [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 & 3 & \\
\mathcal{B}_\mu^{(2)}(1,1) &= [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^2 & 5 & \\
\mathcal{B}_\mu^{(1)}(1,0) &= [p^+ \times \tilde{s}]_{(\mu)}^1 & 3 & \\
\mathcal{B}_\mu^{(1)}(0,1) &= [s^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 & 3 & \\
\mathcal{B}_0^{(0)}(0,0) &= [s^+ \times \tilde{s}]_{(0)}^0 & 1 &
\end{aligned}$$

La relation de commutation entre les générateurs $\mathcal{B}_\mu^{(\lambda)}(l, l')$ est comme suit :

$$\begin{aligned}
[\mathcal{B}_\mu^{(\lambda)}(l, l'), \mathcal{B}_{\mu'}^{(\lambda')}(l'', l''')] &= \sum_{\lambda'' \mu''} \sqrt{(2\lambda + 1)(2\lambda' + 1)} \langle \lambda \mu \lambda' \mu' | \lambda'' \mu'' \rangle \times \\
& [(-)^{\lambda'' + l + l'''} \left\{ \begin{matrix} \lambda & \lambda' & \lambda'' \\ l''' & l & l'' \end{matrix} \right\} \delta_{l' l''} \mathcal{B}_{\mu''}^{(\lambda'')} (l, l''') \times \\
& - (-)^{\lambda'' + l + l'''} \left\{ \begin{matrix} \lambda & \lambda' & \lambda'' \\ l'' & l' & l \end{matrix} \right\} \delta_{l l'''} \mathcal{B}_{\mu''}^{(\lambda'')} (l'', l')] & (2.10)
\end{aligned}$$

2.1.2. Les Chaines de sous algèbres de $U(4)$:

Les chaines qui nous intéressent dans notre travail doivent contenir l'algèbre du moment angulaire $SO(3)$. On a alors la forme générale suivante :

$$U(4) \supset G \supset SO(3) \quad (2.11)$$

a- Première chaine $G \equiv U(3)$:

$$U(4) \supset U(3) \supset SO(3) \quad (2.12)$$

Les générateurs des sous algèbres et leurs nombres [18] sont :

U(3) :

$$\hat{n}_p \equiv \sqrt{3}[p^+ \times \tilde{p}]_0^0 \quad 1$$

$$\hat{L}_\mu \equiv \sqrt{2}[p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 \quad 3$$

$$\hat{Q}_\mu \equiv [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^2 \quad 5 \quad (2.13)$$

$$SO(3): \quad [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 \quad 3$$

b-Deuxième chaine $G \equiv SO(4)$:

$$U(4) \supset SO(4) \supset SO(3) \quad (2.14)$$

Les générateurs des sous algèbres et leurs nombres sont :

$$SO(4): \quad \hat{L}_\mu = \sqrt{2}[p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 \quad 3$$

$$\hat{D}_\mu = i[p^+ \times \tilde{s} + s^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 \quad 3 \quad (2.15)$$

$$SO(3): \quad [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 \quad 3$$

L'opérateur dipolaire \widehat{D}_μ est une combinaison linéaire de deux générateurs G_i^j ; ces générateurs vérifient la relation de commutation (2.10).

C-Troisième chaîne $\mathbf{G} \equiv \overline{\mathbf{SO}(4)}$:

$$U(4) \supset \overline{SO(4)} \supset SO(3) \quad (2.16)$$

Les générateurs des sous algèbres et leurs nombre sont :

$$\begin{aligned} \overline{SO(4)} : \quad \widehat{L}_\mu &= \sqrt{2}[p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 && 3 \\ \widehat{D}'_\mu &= [p^+ \times \tilde{s} - s^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 && 3 \\ SO(3) : \quad & [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 && 3 \end{aligned} \quad (2.17)$$

L'opérateur dipolaire \widehat{D}'_μ est une combinaison linéaire antisymétrique de deux générateurs G_i^j . Ces générateurs vérifient la relation de commutation (2.10)

L'algèbre $SO(4)$ et $\overline{SO(4)}$ sont reliées par la loi de transformation suivante :

$$p_m^+ \rightarrow -ip_m^+ , \quad \tilde{p}_m \rightarrow \tilde{p}_m \quad (2.19)$$

Les propriétés de ces algèbres $SO(4)$ et $\overline{SO(4)}$ sont alors très semblables.

2.1.3. Les opérateurs invariants :

2.1.3.1 Les opérateurs invariants linéaires :

A partir de la relation (1.34) on peut construire les opérateurs invariants linéaires de l'algèbre $U(4)$ et de sous algèbres

$$C_1[U(4)] = \sum_{i=1}^4 G_i^i = \sum_m p_m^+ p_m + s^+ s = \hat{n}_p + \hat{n}_s = \hat{N} \quad (2.20)$$

$$C_1[U(3)] = \sum_{i=1}^3 G_i^i = \sum_m p_m^+ p_m = \hat{n}_p \quad (2.21)$$

2.1.3.2 Les operateurs invariants quadratiques:

a. l'algèbre U(3)

L'opérateur invariant quadratique de U(3) est :

$$C_2[U(3)] = \frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{2} \hat{L}^2 + \hat{Q}^2 \quad (2.22)$$

L'opérateur invariant quadratique de U(4) est :

$$C_2[U(4)] = \frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}^2 + \hat{D}^2 + \hat{D}'^2) + \hat{Q}^2 + \hat{n}_s^2 \quad (2.23)$$

On peut simplifier ces operateurs comme suit :

On sait qu'on ne peut pas coupler deux bosons p identique qu'ont un moment angulaire est égal à 1 c à d :

$$P_1^+ \tilde{P}_1 \equiv [p^+, p^+]^1 [\tilde{p}, \tilde{p}]^1 = -\hat{n}_p - \frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{4} \hat{L}^2 + \frac{1}{2} \hat{Q}^2 = 0 \quad (2.24)$$

A partir de l'équation (2.24), on trouve :

$$C_2[U(3)] - 2 P_1^+ \tilde{P}_1 = \hat{n}_p^2 + 2 \hat{n}_p \quad (2.25)$$

Alors on va réécrire l'opérateur invariant de U(3) comme une combinaison de \hat{n}_p et \hat{n}_p^2 :

$$C_2[U(3)] \mapsto \hat{n}_p (\hat{n}_p + 2) \quad (2.26)$$

Et la même manière pour $C_2[u(4)]$, à partir de l'équation (2.24), on trouve :

$$C_2[U(4)] \mapsto \hat{N} (\hat{N} + 3) \quad (2.27)$$

b. L'algèbre SO(4) :

On va déterminer maintenant les operateurs invariants quadratiques pour les algèbres SO(4).

On a la forme générale des operateurs invariants quadratiques de l'algèbre alternative $\overline{SO(4)}$ est :

$$C_2[\overline{SO(n)}] = \frac{1}{2} \sum_{ll'} \sum_{mm'} (-)^{l+m+l'+m'} b_{lm}^+ \tilde{b}_{l'm'} - b_{l'm'}^+ \tilde{b}_{lm} \times \\ (b_{l'-m'}^+ \tilde{b}_{l-m} - b_{l-m}^+ \tilde{b}_{l'-m'}) \quad (2.28)$$

On en déduit :

$$C_2[\overline{SO(4)}] = \hat{L}^2 + \hat{D}'^2 \quad (2.29)$$

La relation de transformation (2.19), nous conduit à l'expression d'opérateur invariant quadratique de SO(4)

$$C_2[SO(4)] = \hat{L}^2 + \hat{D}^2 \quad (2.30)$$

L'opérateur invariant quadratique de SO(3) est :

$$C_2[SO(3)] = \hat{L}^2 \quad (2.31)$$

2-2-L'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$

2.2.1. Les générateurs de l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$:

L'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$ est engendrée par les opérateurs bosoniques de création $p_{\rho m}^+, s_{\rho}^+$ et d'annihilation $p_{\rho m}, s_{\rho}$ où $\rho = 1, 2$.

Ces opérateurs satisfont la relation commutation :

$$\left[b_{\rho i}, b_{\rho' j}^+ \right] = \delta_{\rho\rho'} \delta_{ij}, \quad \rho, \rho' = 1, 2, \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \quad (2.32)$$

Où la notation suivante est introduite :

$$b_{\rho 1}^+ \equiv p_{\rho-1}^+, \quad b_{\rho 2}^+ \equiv p_{\rho 0}^+, \quad b_{\rho 3}^+ \equiv p_{\rho+1}^+, \quad b_{\rho 4}^+ \equiv s_{\rho}^+ \quad (2.33)$$

$$b_{\rho 1} \equiv p_{\rho-1}, \quad b_{\rho 2} \equiv p_{\rho 0}, \quad b_{\rho 3} \equiv p_{\rho+1}, \quad b_{\rho 4} \equiv s_{\rho}$$

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

$$G_{\rho i}^{\rho j} = b_{\rho i}^+ b_{\rho j}, \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \quad (2.34)$$

Ces opérateurs vérifient les relations des commutations bosoniques suivantes :

$$\left[G_{\rho i}^{\rho j}, G_{\rho' l}^{\rho' k} \right] = (G_{\rho i}^{\rho l} \delta_{jk} - G_{\rho' k}^{\rho' j} \delta_{il}) \delta_{\rho\rho'} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3, 4 \quad (2.35)$$

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

$$\left[G_i^j, G_l^k \right] = G_i^l \delta_{jk} - G_k^j \delta_{il} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3, 4 \quad (2.36)$$

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

$$\left[G_{1i}^{1j}, G_{2i}^{2j} \right] = 0 \quad (2.37)$$

Les deux relations (2.36) et (2.37) définissent le produit direct de deux algèbres différentes. Ce qui l'on note $U_1(4) \otimes U_2(4)$

Les propriétés des opérateurs p^+ et s^+ sous rotation et réflexion peuvent être décrite par leur transformation sous rotation \hat{R}

$$\hat{R}^{-1} p_{\rho m}^+ \hat{R} = \sum_{m'} D_{m' m}^1(\theta_1, \theta_2, \theta_3) p_{\rho m'}^+ , \quad \hat{R}^{-1} s_{\rho}^+ \hat{R} = s_{\rho}^+ \quad (2.38)$$

Où θ_i : sont les trois angles d'Euler

Et leur transformation sous réflexion \hat{P}

$$\hat{P}^{-1} p_{\rho m}^+ \hat{P} = -p_{\rho m}^+ , \quad \hat{P}^{-1} s_{\rho}^+ \hat{P} = s_{\rho}^+ \quad (2.39)$$

Les relations (2.38) et (2.39) sont vérifiées par s_{ρ}^+ et $p_{\rho m}^+$ et pas par s et p , pour cette raison nous introduisons les modifications suivantes :

$$\tilde{p}_{\rho m} \equiv (-)^{1+m} p_{\rho -m} , \quad \tilde{s}_{\rho} \equiv s_{\rho} \quad (2.40)$$

Qui satisfait les propriétés de transformation (2.39) et (2.38).

A partir de l'algèbre $U(4)$, on introduit les générateurs des sous algèbres $U_{\rho}(3)$ et $SO_{\rho}(4)$:

-le sous algèbre $U_{\rho}(3)$ a comme générateurs.

$$\begin{aligned} \hat{n}_{\rho p} &\equiv \sqrt{3} [p_{\rho}^+ \times \tilde{p}_{\rho}]_0^0 \\ \hat{L}_{\rho \mu} &\equiv \sqrt{2} [p_{\rho}^+ \times \tilde{p}_{\rho}]_{(\mu)}^1 \\ \hat{Q}_{\rho \mu} &\equiv [p_{\rho}^+ \times \tilde{p}_{\rho}]_{(\mu)}^2 \end{aligned} \quad (2.41)$$

- le sous algèbre $SO_{\rho}(4)$ a pour générateurs les operateurs suivants :

$$\widehat{D}_{\rho\mu} = i[p_{\rho}^{+} \times \tilde{s}_{\rho} + s_{\rho}^{+} \times \tilde{p}_{\rho}]_{(\mu)}^1 \quad (2.42)$$

$$\widehat{L}_{\rho\mu} = \sqrt{2}[p_{\rho}^{+} \times \tilde{p}_{\rho}]_{(\mu)}^1$$

-Et pour sous algèbre alternative $\overline{SO}_{\rho}(4)$ sont :

$$\widehat{L}_{\rho\mu} = \sqrt{2}[p_{\rho}^{+} \times \tilde{p}_{\rho}]_{(\mu)}^1$$

$$\widehat{D}'_{\mu} = [p_{\rho}^{+} \times \tilde{s}_{\rho} - s_{\rho}^{+} \times \tilde{p}_{\rho}]_{(\mu)}^1 \quad (2.43)$$

2.2.2. Chaîne des sous algèbres non couplées de $U_1(4) \otimes U_2(4)$:

Bien que la classification pour toutes les chaînes de sous algèbre de l'algèbre $U(4)$ soit simple, le problème correspondant au produit direct $U_1(4) \otimes U_2(4)$ est l'existence de plusieurs possibilités pour construire les chaînes des sous algèbres $U_1(4) \otimes U_2(4)$.

Nous commençons par présenter les deux chaînes suivantes :

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{U_1(3)}_{n_{p1}} \otimes \underbrace{U_2(3)}_{n_{p2}} \supset \underbrace{SO_1(3)}_{L_1} \otimes \underbrace{SO_2(3)}_{L_2} \quad (2.44)$$

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{SO_1(4)}_{\omega_1} \otimes \underbrace{SO_2(4)}_{\omega_2} \supset \underbrace{SO_1(3)}_{L_1} \otimes \underbrace{SO_2(3)}_{L_2} \quad (2.45)$$

Dans les deux chaînes (2.44) et (2.45) toutes combinaison de leurs nombres quantiques est absente, c'est-à-dire ces chaînes ne contiennent aucun couplage entre les sous algèbres $U_1(4) \otimes U_2(4)$.

2.2.3. Chaîne de sous algèbres couplées :

Soient les deux chaînes suivantes :

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{U_1(3)}_{n_{p1}} \otimes \underbrace{U_2(3)}_{n_{p2}} \supset \underbrace{SO_1(3)}_{L_1} \otimes \underbrace{SO_2(3)}_{L_2} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_L \quad (2.46)$$

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{SO_1(4)}_{\omega_1} \otimes \underbrace{SO_2(4)}_{\omega_2} \supset \underbrace{SO_1(3)}_{L_1} \otimes \underbrace{SO_2(3)}_{L_2} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_L \quad (2.47)$$

Les états de base de la chaine (2.46) sont :

$$|[N_1]n_{p1}L_1, [N_2]n_{p2}L_2; LM_L \rangle = \sum_{M_1M_2} \langle L_1M_1L_2M_2 | LM_L \rangle |[N_1]n_{p1}L_1M_1, [N_2]n_{p2}L_2M_2 \rangle \quad (2.48)$$

Et pour la chaine (2.47)

$$|[N_1]\omega_1L_1, [N_2]\omega_2L_2; LM_L \rangle = \sum_{M_1M_2} \langle L_1M_1L_2M_2 | LM_L \rangle |[N_1]\omega_1L_1M_1, [N_2]\omega_2L_2M_2 \rangle \quad (2.49)$$

L'algèbre $SO_{12}(3)$ est formée de la somme des générateurs de l'algèbre $SO_1(3)$ et $SO_2(3)$.

On peut facilement déterminer des autres chaines par l'addition des générateurs de sous algèbres de $U_1(4)$ a ceux de $U_2(4)$.

$$G_j^i = G_{1i}^{1j} + G_{2i}^{2j} \quad (2.50)$$

On introduit les différentes chaines qui incluent les sous algèbre $U_\rho(3)$ et $SO_\rho(4)$ par les deux schémas suivants :

$$\begin{array}{ccccc}
U_1(4) & & \otimes & & U_2(4) \\
\downarrow & \searrow a & & \swarrow a & \downarrow \\
SO_1(4) & & U_{12}(4) & & SO_2(4) \\
\downarrow & \searrow b & \downarrow & \swarrow b & \downarrow \\
SO_1(3) & & SO_{12}(4) & & SO_2(3) \\
\downarrow & \searrow c & \downarrow & \swarrow c & \\
& & SO_{12}(3) & &
\end{array}
\tag{2.51}$$

$$\begin{array}{ccccc}
U_1(4) & & \otimes & & U_2(4) \\
\downarrow & \searrow a & & \swarrow a & \downarrow \\
U_1(3) & & U_{12}(4) & & U_2(3) \\
\downarrow & \searrow b & \downarrow & \swarrow b & \downarrow \\
SO_1(3) & & U_{12}(3) & & SO_2(3) \\
\downarrow & \searrow c & \downarrow & \swarrow c & \\
& & SO_{12}(3) & &
\end{array}
\tag{2.52}$$

A partir de (2.50), on peut définir les générateurs des sous algèbre $U_{12}(3)$ et $SO_{12}(4)$

-Les générateurs du sous algèbre $U_{12}(3)$ sont

$$\hat{n}_p \equiv \hat{n}_{p1} + \hat{n}_{p2}, \quad \hat{L}_\mu \equiv \hat{L}_{1\mu} + \hat{L}_{2\mu}, \quad \hat{Q}_\mu \equiv \hat{Q}_{1\mu} + \hat{Q}_{2\mu}
\tag{2.53}$$

-Les générateurs du sous algèbre $SO_{12}(4)$:

$$\hat{L}_\mu \equiv \hat{L}_{1\mu} + \hat{L}_{2\mu}, \quad \hat{D}_\mu \equiv \hat{D}_{1\mu} + \hat{D}_{2\mu}
\tag{2.54}$$

Chapitre 3

Application de l'algèbre $U(4)$ à l'étude des molécules diatomiques

3.1. Modèle quantique classique :

Selon la mécanique quantique, l'énergie d'un objet ou d'un système confiné (c'est-à-dire dont la position est limitée à un domaine fini), ou encore soumis à des conditions périodiques, ne peut prendre que certaines valeurs prédéfinies. Ces valeurs discrètes, appelées niveaux d'énergie, sont reliées à des nombres quantiques. Dans le cas des spectres moléculaires les nombres quantiques v et l , sont associés respectivement à la vibration et à la rotation.

3.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

On considère une molécule diatomique composée de deux noyaux A et B, de masses M_A et M_B et N électrons [17]. Les coordonnées internucléaires seront dénotées par R , et on représente les vecteurs de position des électrons par (r_1, r_2, \dots, r_n) . L'équation de Schrödinger du système est :

$$[T_N + T_e + V]\psi(R; r_1 r_2 \dots r_N) = E\psi(R; r_1 r_2 \dots r_N) \quad (3.1)$$

Où : T_N est l'opérateur d'énergie cinétique du noyau.

T_e est l'énergie cinétique électronique.

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 \quad (3.2)$$

$$T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 \right) \quad (3.3)$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}, \quad \mu : \text{est la masse r\u00e9duite.} \quad (3.4)$$

L'\u00e9nergie potentielle V se compose de la somme des interactions de coulomb entre toutes les paires de particules.

On note Z_{Ae} , Z_{Be} la charge nucl\u00e9aire de A et B. L'\u00e9nergie potentielle est donn\u00e9e par l'expression suivante :

$$V(R; r_1 r_2 \dots \dots \dots r_N) = - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - R_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - R_B|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 R} \quad (3.5)$$

L'\u00e9quation de Schr\u00f6dinger pour les \u00e9lectrons mobiles dans le champ des noyaux fixes dans les positions R_A et R_B est :

$$(T_e + V)\Phi_q(R; r_1 r_2 \dots \dots \dots r_N) = E_q(R)\Phi_q(R; r_1 r_2 \dots \dots \dots r_N) \quad (3.6)$$

Les valeurs propres $E_q(R)$ et les fonctions d'onde Φ_q pour chaque \u00e9tat \u00e9lectronique q d\u00e9pendent de la coordonn\u00e9e internucl\u00e9aire R.

La fonction d'onde mol\u00e9culaire Ψ peut \u00eatre d\u00e9velopp\u00e9e sur les fonctions d'onde Φ_q sous la forme suivante :

$$\psi(R; r_1 r_2 \dots \dots \dots r_N) = \sum_q F_q(R) \Phi_q(R; r_1 r_2 \dots \dots \dots r_N) \quad (3.7)$$

Les coefficients du d\u00e9veloppement $F_q(R)$ sont des fonctions d'ondes qui repr\u00e9sentent le mouvement nucl\u00e9aire lorsque le syst\u00e8me \u00e9lectronique est \u00e0 l'\u00e9tat q.

On peut montre qu'elle v\u00e9rifie l'\u00e9quation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_q(R) - E \right] F_q(R) = 0 \quad (3.8)$$

3.1.2. La vibration-rotation des molécules diatomiques :

On a l'équation (3.8) est la forme de l'équation de Schrödinger pour une particule de masse μ , dans un potentiel $E_q(R)$. Si les électrons sont dans des états de moment cinétique orbital total nul alors $E_q(R)$ s'écrit seulement en fonction de la variable radiale R . La fonction d'onde $F_q(R)$ est le produit de la fonction angulaire qui dépend des angles polaire θ et Φ et d'une fonction radiale dépendante de R . Cette fonction angulaire est une fonction propre des opérateurs L^2 et L_z , avec les valeurs propres $L(L+1)\hbar^2$ et $M_L\hbar$ respectivement.

$$F_q(R) = R^{-1} f_{v,l}^q(R) Y_{l,M_l}(\theta, \Phi) \quad (3.9)$$

En remplaçant dans (3.8), on trouve que la fonction $F_q(R)$ satisfait l'équation radiale :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} \right) + E_q(R) - E_{q,v,l} \right] f_{v,l}^q(R) = 0 \quad (3.10)$$

On peut représenter le puits de potentiel par l'approximation parabolique :

$$E_q(R) = E_q(R_0) + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (3.11)$$

$$\text{Où } k = \left. \frac{d^2(E_q)}{dR^2} \right|_{R=R_0} \quad (3.12)$$

On sait que l'énergie totale est la somme de l'énergie électronique $E_q(R_0)$, l'énergie de vibration E_v et l'énergie de rotation E_r

$$E_{q,v,r} = E_q(R_0) + E_v + E_r \quad (3.13)$$

L'énergie de rotation E_r a la forme :

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} l(l+1) \\ &= \frac{\hbar^2}{2I_0} l(l+1) \\ &= \gamma l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \dots \end{aligned} \quad (3.14)$$

Où $I = \mu R_0^2$ est le moment d'inertie.

R_0 : La distance d'équilibre.

γ : est la constante de rotation.

L'énergie de vibration E_v vérifie l'équation :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0) - E_v \right] \psi_v = 0 \quad (3.15)$$

Et par conséquent a pour expression

$$E_v = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.16)$$

$$\text{Avec } \omega_0 = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \text{ et } \nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}.$$

On donne dans le tableau suivant les fréquences de vibration de quelques molécules.

La molécule	La fréquence de vibration cm^{-1}
H_2^+	2297
H_2	4395
O_2	1580
Cl_2	595
CO	2170
HCl	2990

Tableau 3.1- les fréquences de vibration de quelques molécules.

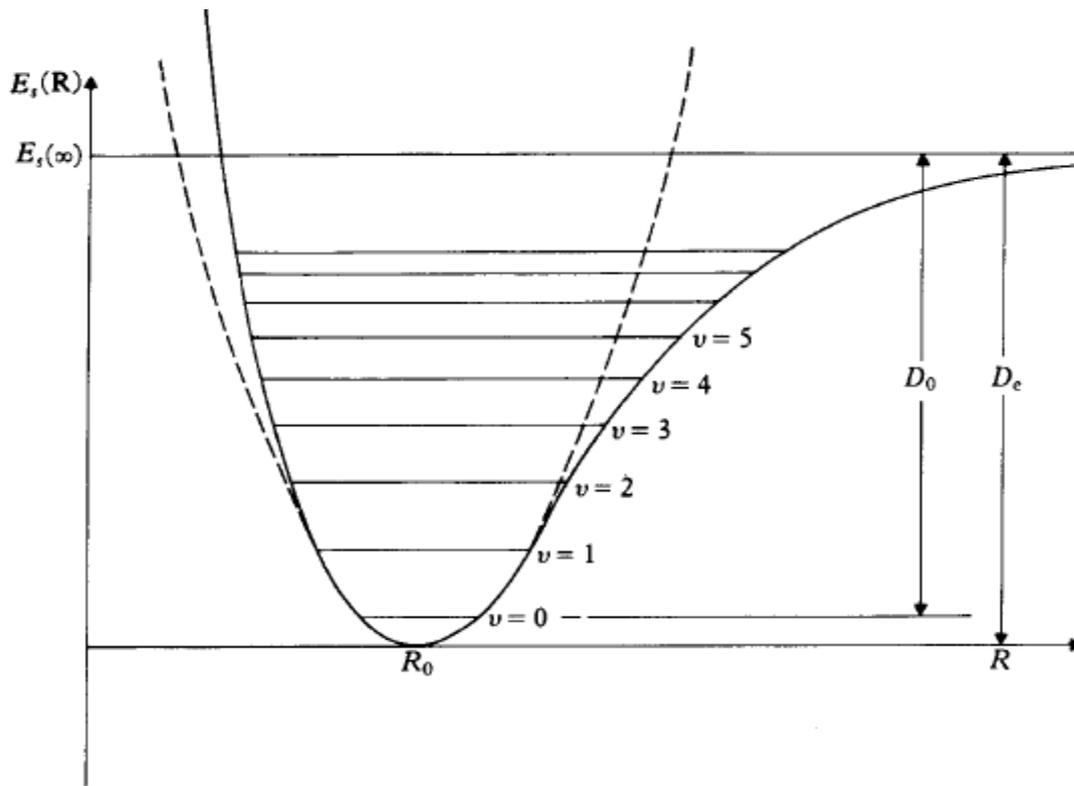


Figure 3.1-Les niveaux des énergies vibrations des molécules diatomiques.

A cause du comportement, à grande distance, de l'oscillateur harmonique on préfère représenter le puits de potentiel $E_s(R)$ par l'équation $E_s(R) = E_s(\infty) + V(R)$ [17]. Le potentiel $V(R)$ peut être décrit par plusieurs formes, parmi lesquelles le potentiel de Morse

$$V(R) = D_e [e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)}] \quad (3.17)$$

Les valeurs propres et les fonctions propres peuvent être obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger, avec les conditions au limite ;

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R_l(r) = 0 \quad , \quad \lim_{r \rightarrow 0} R_l(r) = 0$$

Pour le potentiel de Morse, si $l = 0$, les valeurs propres s'écrivent en fonction des nombres quantiques de vibration v .

$$E(v) = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (3.18)$$

β Le paramètre d'anharmonicité

Ce spectre décrit des vibration anharmonique. En règle générale, une molécule possèdera les deux mouvements à la fois. On peut admettre, en première approximation du moins, que ces deux mouvements sont indépendants. Cette simplification permet de supposer que les états d'énergie du système sont simplement la superposition des états d'énergie correspondant à la rotation et à la vibration. Dans ces conditions, comme pour le modèle classique de l'oscillateur tournant, l'énergie de la molécule sera égale à la somme des énergies associées à la vibration et à la rotation.

Si $l \neq 0$ les valeurs propres s'écrivent en fonction des nombres quantiques v et l

$$E(v, l) = \hbar\omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} l(l + 1). \quad (3.19)$$

Le spectre de vibration-rotation se présente sous forme de bandes rotationnelle $l = 1, 2, 3, \dots$ construites chacune sur un niveau vibrationnel. On obtient ainsi les bands $v = 0, 1, 2, \dots \dots$ Ce spectre est représenté dans la figure 3.2.

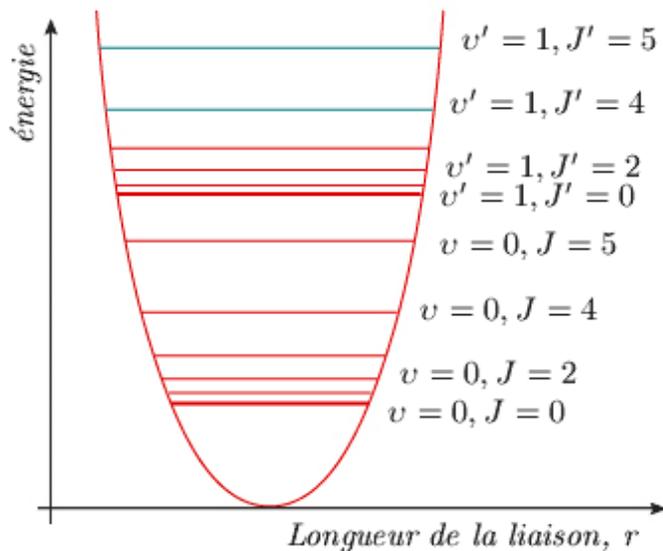


Figure 3.2-Niveaux d'énergie de vibration et de rotation.

Pour des vibrations harmoniques la différence d'énergie entre deux niveaux de même l appartenant à deux bandes successives est constante et égal à $\hbar\omega_0$. L'anharmonicité induit une décroissance de cette différence avec v .

3.1.3. 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 de formules empiriques. Pour les molécules diatomiques la formule convenable est l'expansion de Dunham [8]:

$$E(v, l) = \sum_{ij} y_{ij} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [l(l+1)]^j \quad (3.20)$$

Où :

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

Le développement ci-dessus tient compte de :

- L'anharmonicité des vibrations y_{n0} , $n > 1$.
- l'effet de stretching y_{0m} , $m > 1$.
- 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 :

$$E(v, l) = \hbar\omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right] + \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} l(l+1) - \alpha \left(v + \frac{1}{2}\right) l(l+1) - D l^2 (l+1)^2. \quad (3.21)$$

3.2. Modèle algébrique :

3.2.1. Hamiltonien général :

L'hamiltonien général [4] du modèle de vibron contient des termes à un et à deux corps de la forme :

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{ij} \epsilon_{ij} b_i^+ b_j + \sum_{ijkl} e_{ijkl} b_i^+ b_j^+ b_k b_l \quad (3.22)$$

E_0 est constante

ϵ_{ij} et e_{ijkl} sont des paramètres qui définissent les énergies d'un seul boson et les interactions entre les bosons.

On réécrit maintenant l'hamiltonien (3.22) en fonction des générateurs de l'algèbre U(4) [1]

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & E_0 + \epsilon_p \hat{n}_p + \epsilon_s \hat{n}_s + e_1 [[p^+ \times p^+]^0 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^0]_0^0 \\
& + e_1 [[p^+ \times p^+]^0 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^0]_0^0 + e_2 [[p^+ \times p^+]^2 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^2]_0^0 \\
& + e_3 [[p^+ \times p^+]^0 \times [\tilde{s} \times \tilde{s}]^0 + [s^+ \times s^+]^0 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^0]_0^0 \\
& + e_4 [[p^+ \times s^+]^1 \times [\tilde{p} \times \tilde{s}]^1]_0^0 + e_5 [[s^+ \times s^+]^0 \times [\tilde{s} \times \tilde{s}]^0]_0^0 \quad (3.23)
\end{aligned}$$

On pose $\hat{n}_s = \hat{N} - \hat{n}_p \mapsto N - \hat{n}_p$

On simplifie l'hamiltonien à

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & E_0 + \epsilon'_p \hat{n}_p \\
& + e'_1 [[p^+ \times p^+]^0 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^0]_0^0 + e'_2 [[p^+ \times p^+]^2 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^2]_0^0 \\
& + e_3 [[p^+ \times p^+]^0 \times [\tilde{s} \times \tilde{s}]^0 + [s^+ \times s^+]^0 \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^0]_0^0 \quad (3.24)
\end{aligned}$$

Où

$$E'_0 = E_0 + (\epsilon_s - e_5)N + e_5 N^2 \quad (3.25)$$

$$\epsilon'_p = \epsilon_p + \epsilon_s - \sqrt{\frac{1}{3}}e_4 + 2e_5 + \left(\sqrt{\frac{1}{3}}e_4 - 2e_5 \right) N$$

$$e'_1 = e_1 - \sqrt{\frac{1}{3}}e_4 + e_5$$

$$e'_2 = e_2 - \sqrt{\frac{5}{3}}e_4 + \sqrt{5}e_5$$

$$e'_3 = e_3$$

On peut exprimer l'hamiltonien du system en fonction des operateurs invariants du premier et du deuxième ordre de l'algèbre U(4)

$$\hat{H} = E_0'' + \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2 + \beta (\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \gamma \hat{L}^2 \quad (3.26)$$

Les valeurs propres de cet hamiltonien peuvent être déduites analytiquement et les deux symétries dynamique sont obtenues si certains paramètres de l'hamiltonien (3.26) sont égaux à zéro.

3.2.2. Les symétries dynamiques:

a- Les molécules non-rigides : La limite U (3)

La limite U(3) est obtenue lorsque $\beta=0$, alors l'hamiltonien de cette limite s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}_1 = E_0'' + \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2 + \gamma \hat{L}^2 \quad (3.27)$$

Cet hamiltonien contient seulement les operateurs invariants des algèbres U(3) et SO(3). Alors la chaine de cette limite est caractérisée par les nombres quantiques N, n_p et L

$$\underbrace{U(4)}_N \supset \underbrace{U(3)}_{n_p} \supset \underbrace{SO(3)}_L \quad (3.28)$$

Où :

N : est le nombre total de boson

n_p : est le nombre de boson p

L : est moment angulaire

Les vecteurs propres de \hat{H}_1 sont alors noté $|[N]n_pLM_L \rangle$.

Les valeurs propres des operateurs invariants $\hat{N}, \hat{n}_p, \hat{L}^2$ dans cette base sont données par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{N}|[N]n_pLM_L \rangle &= N|[N]n_pLM_L \rangle \\ \hat{n}_p|[N]n_pLM_L \rangle &= n_p|[N]n_pLM_L \rangle \\ \hat{L}^2|[N]n_pLM_L \rangle &= L(L+1)|[N]n_pLM_L \rangle \\ \hat{L}_0|[N]n_pLM_L \rangle &= M_L|[N]n_pLM_L \rangle \end{aligned} \quad (3.29)$$

A partir des équations (3.29), on peut écrire l'expression de l'énergie de la limite U(3) comme suit :

$$E_1(n_p, L) = E_0'' + \epsilon n_p + \alpha n_p^2 + \gamma L(L+1) \quad (3.30)$$

Où les valeurs de n_p sont donnés par :

$$n_p = 0, 1, 2, \dots, N. \quad (3.31)$$

Les valeurs du moment angulaire sont :

$$L = n_p, n_p - 2, \dots \dots \dots 1 \text{ ou } 0. \quad (3.32)$$

La limite U(3) décrit des molécules non rigides. Ceci est clair d'après le paramètre de la rigidité défini par :

$$\begin{aligned} \gamma_{rig} &= \frac{2E_r}{E_v} \\ &= \frac{2E(1^-, np=1)}{E(0^+, np=2)} \end{aligned} \quad (3.33)$$

qui est dans ce cas de l'ordre 1 (voir figure 3.3).

Le spectre de cette limite ressemble à celui d'un oscillateur harmonique tridimensionnel isotrope.

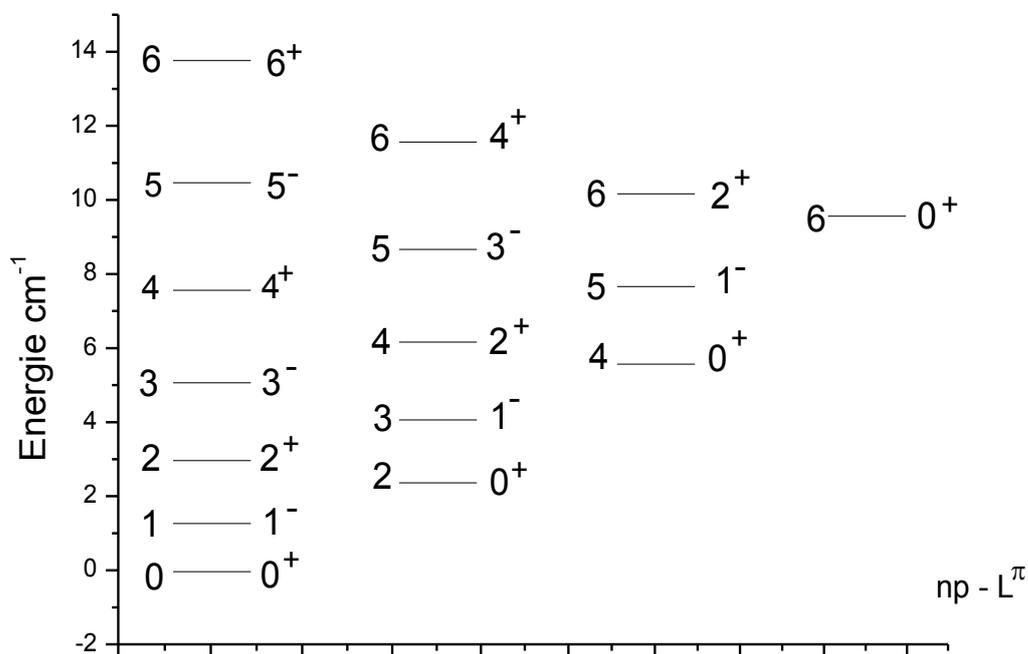


Figure 3.3- Le spectre de la limite U(3), avec $E_0'' = 0, \alpha = 0.1, \beta = 0, \epsilon = 1$ et $\gamma = 0.1$ pour $N=6$, et le parité $\pi = (-)^{np} = (-)^L$.

b- Les molécules rigides : La limite SO(4)

Cette limite est obtenue si $\alpha = \epsilon = 0$, alors l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_2 = E_0'' + \beta(\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \gamma\hat{L}^2 \quad (3.34)$$

Cet hamiltonien contient seulement les operateurs invariants des algèbres SO(4) et SO(3).

La chaine de cette limite est caractérisée par les nombres N, ω, L

$$\underbrace{U(4)}_{[N]} \supset \underbrace{SO(4)}_{\omega} \supset \underbrace{SO(3)}_L \quad (3.35)$$

Les valeurs propres de \hat{H}_2 sont noté $|[N]\omega LM_L \rangle$.

Les valeurs propres des operateurs invariants $\hat{N}, \hat{L}^2 + \hat{D}^2, \hat{L}^2$ dans cette base sont données par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{N}|[N]\omega LM_L \rangle &= N|[N]\omega LM_L \rangle \\ (\hat{L}^2 + \hat{D}^2)|[N]\omega LM_L \rangle &= \omega(\omega + 2)|[N]\omega LM_L \rangle \\ \hat{L}^2|[N]\omega LM_L \rangle &= L(L + 1)|[N]\omega LM_L \rangle \\ \hat{L}_0|[N]\omega LM_L \rangle &= M_L|[N]\omega LM_L \rangle \end{aligned} \quad (3.36)$$

Ces valeurs nous conduisent à la forme de l'expression d'énergie :

$$E_2(\omega, L) = E_0'' + \beta\omega(\omega + 2) + \gamma L(L + 1) \quad (3.37)$$

$$\text{Où : } \omega = N, N - 2, \dots \dots \dots 1 \text{ ou } 0. \quad (3.38)$$

$$L = 0, 1, 2 \dots \dots \dots \quad (3.39)$$

Cette limite décrit des molécules rigides car le paramètre de rigidité ici est :

$$\gamma_{rig} = \frac{\gamma}{N\beta} \ll 1 .$$

Ce spectre est représenté sur la figure (3.4).

Au lieu de ω , on introduit le nombre quantique ν par :

$$\nu = \frac{N}{2}(N - \omega) . \quad (3.40)$$

$$\omega = 0, 1, 2 \dots \dots \dots \frac{1}{2}(N - 1) \text{ ou } \frac{1}{2}N \quad (3.41)$$

Ce qui permet de réécrire E_2 sous la forme :

$$E_2 = E_0''' - 4(N + 2)\beta \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + 4\beta \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \gamma l(l + 1) . \quad (3.42)$$

Ce résultat est identique à celui donné par (3.19)

3.2.3. Etude du cas générale :

On sait que l'application des deux limites précédentes $U(3)$ et $SO(4)$ aux molécules diatomiques ont donné des résultats qui ne décrivent pas exactement toutes les molécules, et c'est pour cette raison qu'il faut améliorer ces calculs par deux méthodes :

1-L'ajout des opérateurs invariants d'ordre supérieurs à l'Hamiltonien de chaque limite $SO(4)$ et $U(3)$. Cette approche nous donne l'avantage de trouver analytiquement l'expression de l'énergie (le développement de Dunham) ; mais cette expression contient plusieurs paramètres libres.

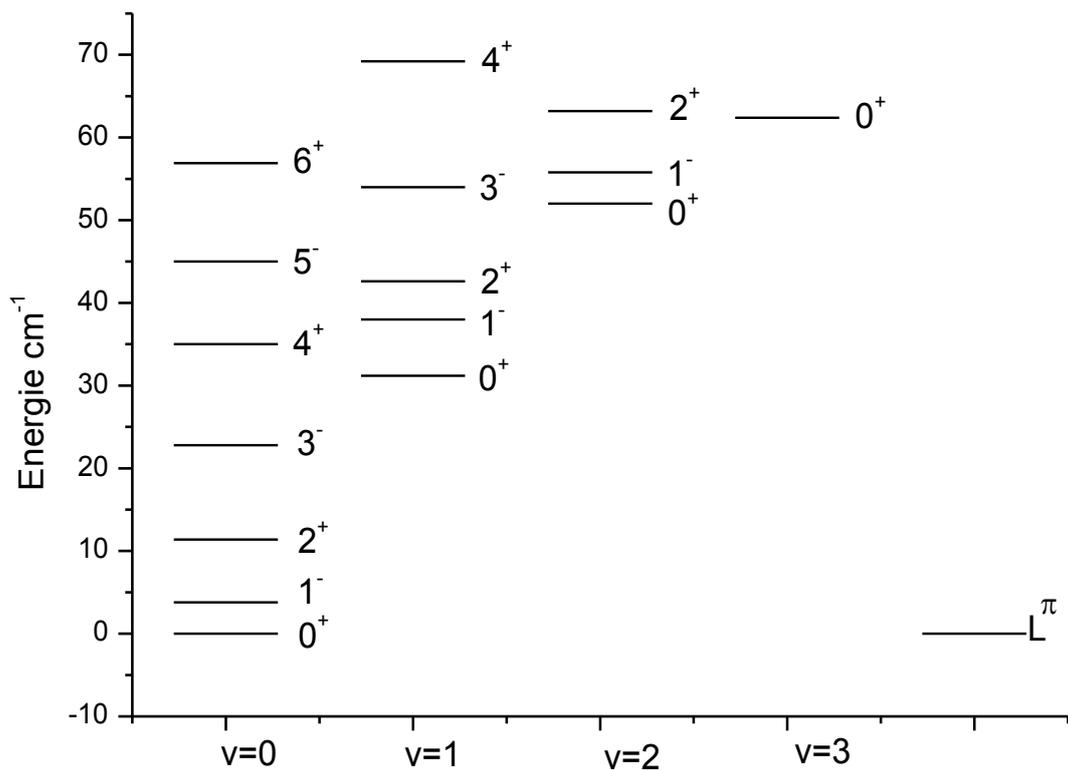


Figure 3.4- Le spectre de la limite SO(4) avec $E_0'' = 0, \alpha = 0, \beta = -1.3, \epsilon = 0$ et $\gamma = 1.9$

pour $N=6$. Les niveaux sont notés par $\nu = \frac{N}{2}(N - \omega)$ et la parité $\pi = (-)^{n_p} = (-)^L$.

2-La deuxième méthode consiste à traiter l'hamiltonien générale incluant les opérateurs invariants de la limite U(3) et de SO(4). Mais, dans ce cas, on ne peut trouver les solutions que numériquement.

On choisit maintenant une base parmi les deux bases précédentes. Notons que l'hamiltonien (3.30) a une partie diagonale et un autre non diagonale dans la base ci-dessus.

3.2.4. Méthode de diagonalisation l'hamiltonien \hat{H} :

Les éléments de la matrice de \hat{H} s'écrivent dans la base $|[N]\omega LM_L\rangle$.

$$\begin{aligned}
\langle [N]\omega'L'M'_L | \hat{H} | [N]\omega LM_L \rangle = \\
[\beta\omega(\omega + 2) + \gamma L(L + 1)] \delta_{\omega\omega'} \delta_{L'L} \delta_{M'_L M_L} \\
+ \langle [N]\omega'L'M'_L | \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2 | [N]\omega LM_L \rangle
\end{aligned} \quad (3.43)$$

On pose :

$$A_{\omega\omega' LL' M_L M'_L} = \langle [N]\omega'L'M'_L | \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2 | [N]\omega LM_L \rangle \quad (3.44)$$

Pour calculer ce terme on doit effectuer un changement de base.

Le changement de base entre les limite U(3) et SO(4) du modèle de vibron est définie par l'expression suivante :

$$|[N]\omega LM_L\rangle = \sum_{n_p} \langle [N]n_p L | [N]\omega L \rangle |[N]n_p LM_L\rangle \quad (3.45)$$

En remplaçant l'expression (3.45) dans l'expression (3.44), on obtient :

$$\begin{aligned}
A_{\omega\omega' LL' M_L M'_L} = \sum_{n_p n_p'} \langle [N]n_p L | [N]\omega L \rangle \langle [N]n'_p L' | [N]\omega' L' \rangle^* \\
\times \langle [N]n'_p L' M'_L | \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2 | [N]n_p LM_L \rangle
\end{aligned} \quad (3.46)$$

On sait que le terme $\epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2$ est diagonal dans la base $|[N]n_p LM_L\rangle$

$$\langle [N]n'_p L' M'_L | \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2 | [N]n_p LM_L \rangle = (\epsilon n_p + \alpha n_p^2) \delta_{n_p n_p'} \delta_{L'L} \delta_{M'_L M_L} \quad (3.47)$$

En remplaçant (3.47) dans l'expression $A_{\omega\omega' LL' M_L M'_L}$ on aura :

$$A_{\omega\omega'LL'M_L M_L'} = \sum_{np} \langle [N]n_p L | [N]\omega L \rangle \langle [N]n_p L | [N]\omega' L' \rangle^* \\ \times (\varepsilon n_p + \alpha n_p^2) \delta_{L'L} \delta_{M_L' M_L} \quad (3.48)$$

On peut montrer que les coefficients de changement de base peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$\langle [N]n_p L | [N]\omega L \rangle = \frac{B_{N\omega L}}{B_{n_p L} B'_{N n_p}} \times \sum_k (-)^k 2^{\omega-L-2k} \binom{\omega-k}{L+k} \binom{L+k}{k} \binom{\frac{N-\omega}{2}+k}{(n_p-L)/2} \quad (3.49)$$

Alors on peut écrire

$$A_{\omega\omega'} = \sum_{np} \frac{B_{N\omega L}}{B_{n_p L} B'_{N n_p}} \times \sum_k (-)^k 2^{\omega-L-2k} \binom{\omega-k}{L+k} \binom{L+k}{k} \binom{\frac{N-\omega}{2}+k}{(n_p-L)/2} \\ \times \frac{B'_{N\omega' L}}{B_{n_p L} B'_{N n_p}} \sum_{k'} (-)^{k'} 2^{\omega'-L-2k'} \binom{\omega'-k'}{L+k'} \binom{L+k'}{k'} \binom{\frac{N-\omega'}{2}+k'}{(n_p-L)/2} \\ \times (\varepsilon n_p + \alpha n_p^2) \quad (3.50)$$

où :

$$n_p = L, L+2, \dots, \dots, N. \quad (3.51)$$

$$k = \max\left(0, \frac{(-N+n_p+\omega-L)}{2}\right), \quad k' = \max\left(0, \frac{(-N+n_p+\omega'-L)}{2}\right) \quad (3.52)$$

$$B_{N\omega L} = (-)^{(N-\omega)/2} 2^L L! \left[\frac{8\pi(\omega+1)(\omega-L)!}{(N-\omega)!!(N+\omega+2)!!(\omega+L+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.53)$$

$$B_{n_p L} = (-)^{(n_p-L)/2} \left[\frac{4\pi}{(n_p-1)!!(n_p+L+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.54)$$

$$B'_{Nn_p} = \left[\frac{1}{(N-n_p)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.55)$$

On obtient finalement que l'expression générale des éléments de matrice sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \langle [N]\omega' L' M'_L | \hat{H} | [N]\omega L M_L \rangle = \\ [\beta\omega(\omega + 2) + \gamma L(L + 1)] \delta_{\omega\omega'} \delta_{L'L} \delta_{M'_L M_L} \\ + \sum_{np} \frac{B_{N\omega L}}{B_{npL} B'_{Nnp}} \times \sum_k (-)^k 2^{\omega-L-2k} \binom{\omega-k}{L+k} \binom{L+k}{k} \binom{\frac{N-\omega}{2}+k}{(np-L)/2} \\ \times \frac{B'_{N\omega L}}{B_{npL} B'_{Nnp}} \sum_{k'} (-)^{k'} 2^{\omega'-L-2k'} \binom{\omega'-k'}{L+k'} \binom{L+k'}{k'} \binom{\frac{N-\omega'}{2}+k'}{(np-L)/2} \\ \times (\varepsilon n_p + \alpha n_p^2) \delta_{L'L} \delta_{M'_L M_L} \end{aligned} \quad (3.56)$$

Il ya donc, en général un mélange d'états de nombre quantique v .

3.2.5. Calcul numérique :

Nous avons utilisé la programmation sous Mathematica 5 pour calculer les niveaux d'énergies de vibration-rotation des molécules diatomiques X-Y.

La première partie de programmation est l'écriture les éléments de matrice A ; en suite on diagonalise cette matrice pour trouver les valeurs propres, sachant que ces valeurs sont des expressions en fonction de quatre paramètres $\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon$.

On ce qui concerne la deuxième parte, on utilise la méthode d'optimisation par les moindres carrés, où on considère que les paramètres $\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon$ sont des variables (voir l'annexe 1).

Le meilleur fit aux données expérimentales est obtenue en minimisant :

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^n (E_i(\text{exp}) - E_i(\text{th}))^2 \quad (3.57)$$

traduisant l'écart quadratique entre les données expérimentales et les résultats théoriques. Finalement on remplace $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ dans les éléments de matrice pour obtenir les énergies théoriques.

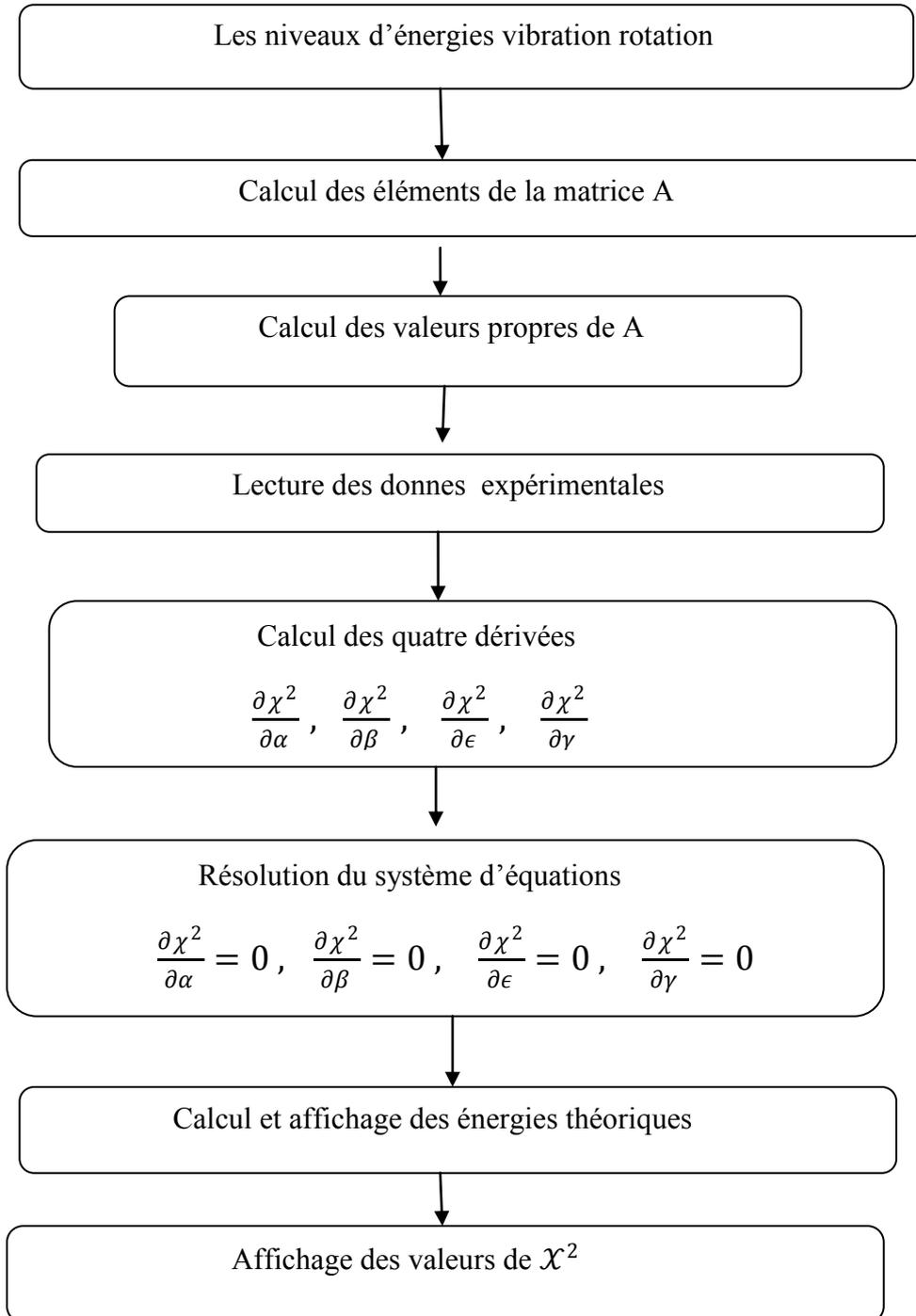


Figure3.5- L'organigramme d'optimisation des paramètres libres et du calcul des niveaux d'énergie.

3.2.6. Application à la molécule CO :

vib	L	Niveau d'énergie exper (cm-1)	Niveau d'énergie théo (cm-1)	$\Delta E(\text{cm-1})$	L - L'	Fréquence exper (MHz)	Fréquence théo (MHz)	$\Delta v \%$
0	0	0	0.015	0.015				
	1	3.844	3.842	0.002	1 - 0	115271.20	115260	0.009
	2	11.5311	11.526	0.005	2 - 1	230538	230520	0.007
	3	23.051	23.0483	0.002	3 - 2	345795.99	345669	0.036
	4	38.411	38.4128	0.001	4 - 3	461040.77	460935	0.022
	5	57.611	57.6174	0.006	5 - 4	576267.92	576138	0.022
	6	80.6497	80.6613	0.011	6 - 5	691473.090	691317	0.022
	7	107.527	107.544	0.017	7 - 6	806651.719	806481	0.021
	8	138.244	138.263	0.019	8 - 7	921799.711	921570	0.024
	9	172.799	172.819	0.020	9 - 8	$1.03691 \cdot 10^6$	$1.03667 \cdot 10^6$	0.022
	10	211.193	211.21	0.017	10 - 9	$1.15198 \cdot 10^6$	$1.15173 \cdot 10^6$	0.022
	11	253.426	253.434	0.008	11 - 10	$1.26701 \cdot 10^6$	$1.26671 \cdot 10^6$	0.023
	12	299.498	299.49	0.008	12 - 11	$1.38199 \cdot 10^6$	$1.38168 \cdot 10^6$	0.022
	13	349.408	349.376	0.032	13 - 12	$1.49692 \cdot 10^6$	$1.49657 \cdot 10^6$	0.023
	14	403.158	403.091	0.067	14 - 13	$1.61179 \cdot 10^6$	$1.61145 \cdot 10^6$	0.021
	15	464.455	460.746	3.709	15 - 14	-	$1.72964 \cdot 10^6$	-
1	0	-	2170.010	-				
	1	-	2173.82	-	1 - 0	114221.74	114300	0.068
2	0	-	4340.008	-				
	1	-	4343.8003	-	1 - 0	113172.41	113751	0.50

Table 3.1- L'énergie vibration-rotation et la fréquence pour la molécule CO.

Avec $N=15, \alpha = -0.000514 \text{ cm}^{-1}, \beta = 0.000011 \text{ cm}^{-1}, \epsilon = 0.0052 \text{ cm}^{-1}, \gamma = 1.92 \text{ cm}^{-1},$

$$\chi^2 = 13.29 \text{ cm}^{-1}.$$

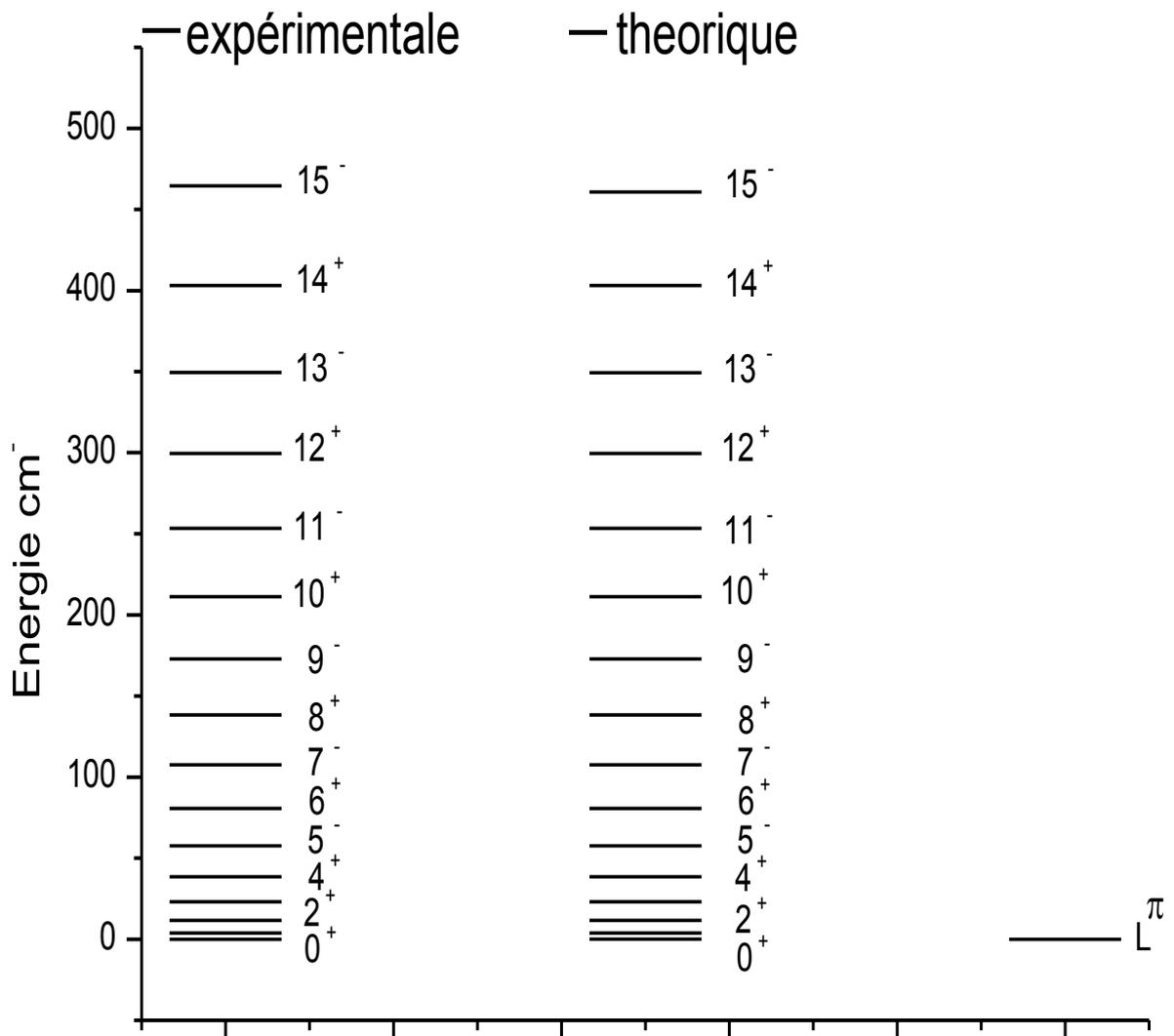


Figure 3.5- la première bande vibration-rotation pour la molécule CO.

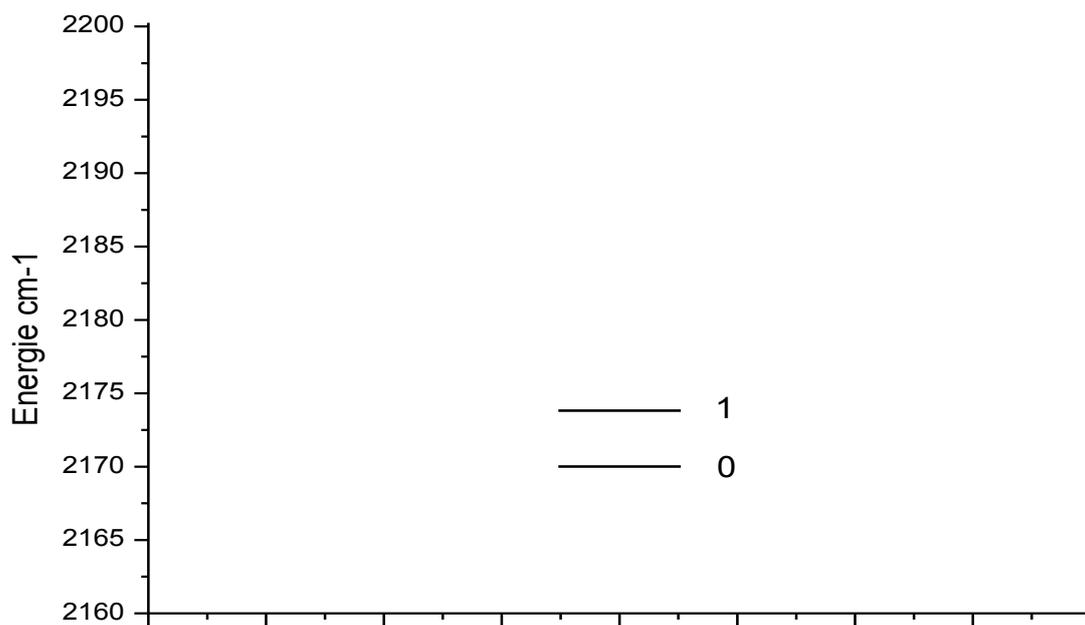


Figure 3.6- la deuxième bande vibration-rotation pour la molécule CO.

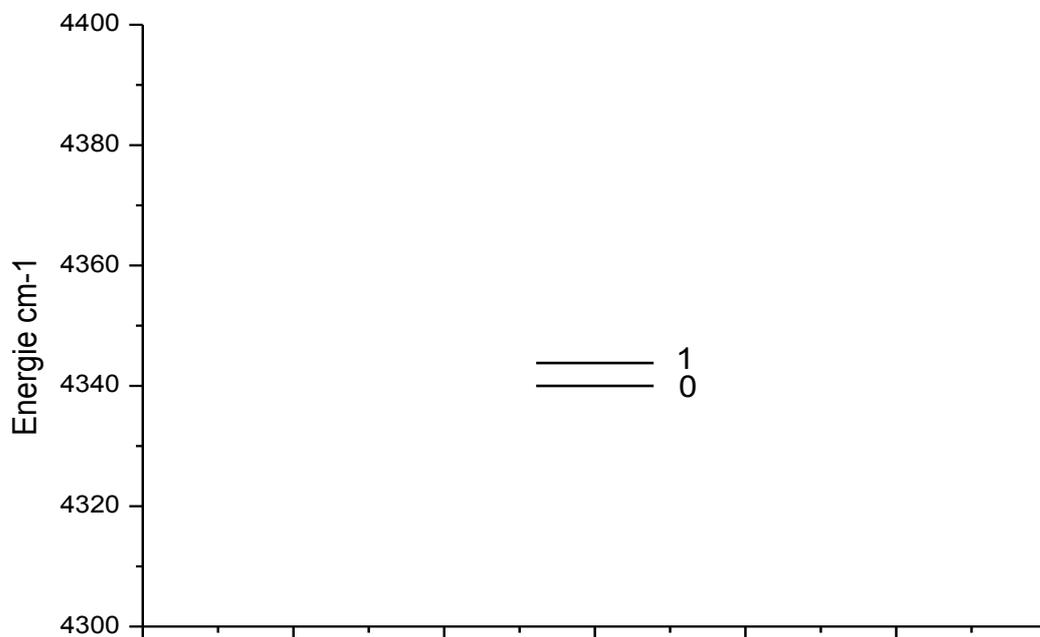


Figure 3.7- la troisième bande vibration-rotation pour la molécule CO.

On représente maintenant le poids statistique pour chaque valeur propre.

Niveaux cm^{-1}	Pourcentage du mélange d'états vibrationnels							
	$\nu = 0$	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 3$	$\nu = 4$	$\nu = 5$	$\nu = 6$	$\nu = 7$
0.015	0.57	0.22	0.06	0.08	0.02	0.014	0.0059	0.004
3.842	0.068	0.21	0.51	0.014	0.13	0.085	0	0
11.52	0.014	0.1	0.34	0.06	0.11	0.29	0	0
23.04	0.23	0.029	0.38	0.036	0.14	0.16	0	0
38.41	0.46	0.42	0.053	0.014	0.029	0	0	0
57.61	0.26	0.43	0.24	0.053	0	0	0	0
80.66	0.28	0.43	0.23	0	0	0	0	0
107.54	0.36	0.45	0.16	0	0	0	0	0
138.26	0.46	0.42	0.097	0	0	0	0	0
172.81	0.58	0.36	0.049	0	0	0	0	0
211.21	0.71	0.27	0.017	0	0	0	0	0
253.43	0.81	0.17	0	0	0	0	0	0
299.49	0.9	0.09	0	0	0	0	0	0
349.37	1	0	0	0	0	0	0	0
403.09	1	0	0	0	0	0	0	0
460.74	1	0	0	0	0	0	0	0
2170.1	0.61	0.27	0.079	0.17	0	0	0	0
2173.82	0	0	0.17	0.036	0.32	0.58	0	0
4340.008	0.012	0.13	0.31	0	0.10	0.005	0.18	0
4343.80	0	0.029	0.11	0.25	0.27	0.11	0	0

Tableau 3.2-pourcentage du mélange d'états vibrationnels.

Résultats :

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (3.1) et la figure (3.5). Les énergies vibration-rotation de la molécule CO sont calculées par l'expression d'énergie (3.61), sachant qu'on obtient un mélange de nombre quantique ν .

A partir de la comparaison entre les résultats expérimentaux et nos résultats a revoir théorique nous concluons que le modèle algébrique décrit bien la structure des molécules diatomique. A note que les états obtenues théoriquement ne sont pas purs (mélange de différents valeurs ν).

Chapitre 4

Application de l'algèbre $U_1(4) \otimes U_2(4)$ à l'étude des molécules Triatomiques

4.1. Model quantique classique:

Comme 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 des énergies doivent être calculés numériquement.

L'hamiltonien de la molécule triatomique à l'approximation de Born -Oppenheimer est :

$$H = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m_i} + V \quad (4.1)$$

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

On choisit les coordonnées de symétrie [14] :

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 - x_1), \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{6}}(x_1 + x_2 - 2x_3) \quad (4.2)$$

Les coordonnées non nécessaire sont les trois coordonnées du centre de masse est :

$$\vec{X} = \frac{m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2 + m_3 \vec{x}_3}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (4.4)$$

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

$$H = \frac{p_\rho^2}{2m_\rho} + \frac{p_\lambda^2}{2m_\lambda} + V(\rho, \lambda) \quad (4.5)$$

Le potentiel des molécules triatomiques dépend seulement de trois coordonnées scalaires r_1 , r_2 , et l'angle θ (Figure 4.1); les angles d'Euler α, β, γ caractérisent l'orientation dans l'espace de la molécule (figure 4.2).

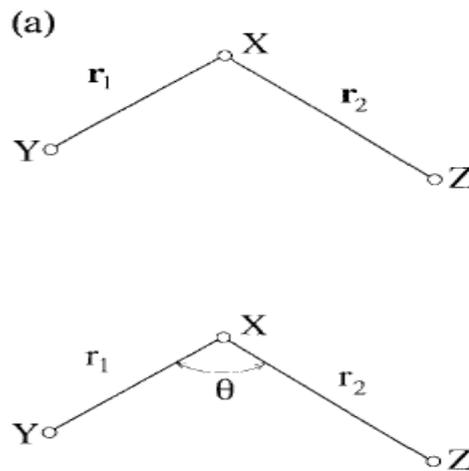


Figure 4.1- La représentation d'une molécule triatomique

$V(r_1, r_2, \theta)$ est la fonction de potentiel, \hat{T}_v l'opérateur de vibration, $\hat{T}_x, \hat{T}_y, \hat{T}_z$ d'opérateur de rotation et \hat{T}_{vr} de vibration-rotation. On écrit les operateurs différentiels dans l'espace de la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \theta; \alpha, \beta, \gamma)$.

$$\hat{H} = V(r_1, r_2, \theta) + \hat{T}_v + \hat{T}_x^2 + \hat{T}_y^2 + \hat{T}_z^2 + \hat{T}_{vr} \quad (4.6)$$

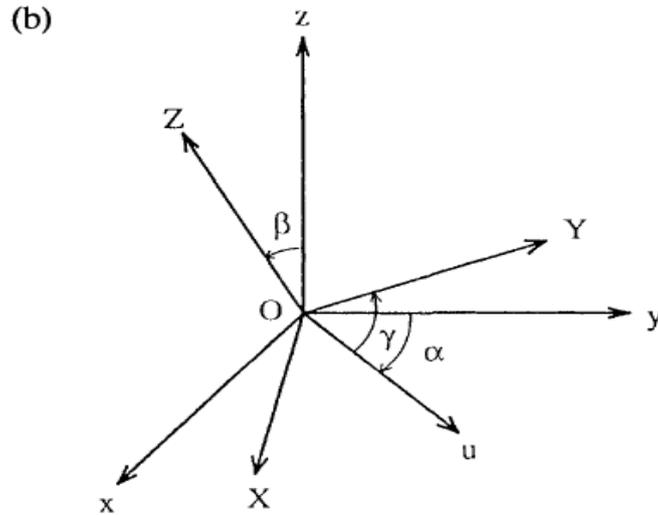


Figure 4.2- Les angles Euler de l'orientation dans l'espace de la molécule.

On peut calculer la fonction de potentiel $V(r_1, r_2, \theta)$ par la méthode ab-initio ou la méthode de Force-Field, [14].

$$V(r_1, r_2, \theta) = \sum_{k_1, k_2, k_3} f_{k_1 k_2 k_3} (r_1 - r_{1e})^{k_1} (r_2 - r_{2e})^{k_2} (\theta - \theta_e)^{k_3} \quad (4.7)$$

L'équation de Schrödinger est :

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \theta; \alpha, \beta, \gamma) = E\psi(r_1, r_2, \theta; \alpha, \beta, \gamma). \quad (4.8)$$

On peut trouver les solutions de l'équation de Schrödinger par le développement de la fonction d'onde ψ à la base suivante :

$$\psi(r_1, r_2, \theta; \alpha, \beta, \gamma) = \phi(r_1, r_2, \theta) D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma). \quad (4.9)$$

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 avec la fréquence ν .

L'énergie du mode normale est :

$$E_{\nu_i} = h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_{\nu_i} = \hbar\omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (4.10)$$

Où $\nu = 0, 1, 2, \dots$ *et* $\omega_i = 2\pi\nu_i$ (4.11)

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

$$E = \sum_i \hbar\omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (4.12)$$

4.2. Modèle algébrique :

4.2.1. L'hamiltonien du système :

Nous commençons cette partie avec une discussion brève de la forme générale de l'Hamiltonien de $U_1(4) \otimes U_2(4)$. Il doit être hermitique et invariant sous la rotation-réflexion, et cet hamiltonien [2] inclut les interactions à deux corps :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{12} \quad (4.13)$$

Où \hat{H}_1 *et* \hat{H}_2 sont les hamiltoniens associées à la liaison 1 et la liaison 2. leurs expressions sont donnés dans le chapitre 3.

V_{12} : décrit les interactions entre les liaisons

4.2.2. Les limites de U(3) :

Pour étudier ces limites il faut passer sur les trois route a, b, c dans le schéma (2.52).

a-La première chaine :

On considère que la première chaine est la route c, cette chaine est caractérisée par les nombres quantiques $N_\rho, n_{p\rho}, L_\rho, L$:

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{U_1(3)}_{n_{p1}} \otimes \underbrace{U_2(3)}_{n_{p2}} \supset \underbrace{SO_1(3)}_{L_1} \otimes \underbrace{SO_2(3)}_{L_2} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_L \quad (4.14)$$

Les règles de ramification de $n_{p\rho}, L_\rho$ et L sont données par la forme suivante :

$$n_{p\rho} = 0, 1, \dots \dots \dots N_\rho. \quad \text{et} \quad L_\rho = n_{p\rho}, n_{p\rho} - 2, \dots \dots \dots 1 \text{ ou } 0. \quad (4.15)$$

Le moment angulaire total est :

$$L = |L_1 - L_2|, |L_1 - L_2| + 1, \dots \dots \dots L_1 + L_2. \quad (4.16)$$

L'application de cette limite est un peu rare mais elle a une importance parce que :

- 1-est commode et pratique au traitement des calculs numériques.
- 2- ses règles de ramification sont connues.

b-La deuxième chaine :

On considère aussi la deuxième chaine (la route b dans le plan 2.52) et cette chaine est caractérisée par les nombres quantiques $N_\rho, n_{p\rho}, (n_p, n'_p)$ et L :

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{U_1(3)}_{n_{p1}} \otimes \underbrace{U_2(3)}_{n_{p2}} \supset \underbrace{U_{12}(3)}_{(n_p, n'_p)} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_{\kappa L} \quad (4.17)$$

L'hamiltonien diagonal dans cette base, peut être défini par les operateurs de Casimir (linéaire et quadratique) ; alors l'hamiltonien s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{1b} = & \epsilon_1 C_1[U_1(3)] + \epsilon_2 C_1[U_2(3)] + \alpha_1 C_2[U_1(3)] + \alpha_2 C_2[U_2(3)] + \\ & \alpha C_2[U_{12}(3)] + \gamma C_2[SO_{12}(3)] \end{aligned} \quad (4.18)$$

On réécrit cet hamiltonien sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{1b} = \tilde{\epsilon}_1 \hat{n}_{p1} + \tilde{\epsilon}_2 \hat{n}_{p2} + \alpha_1 \hat{n}_{p1}^2 + \alpha_2 \hat{n}_{p2}^2 + \alpha \left(\frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{2} \hat{L}^2 + \hat{Q}^2 \right) + \gamma \hat{L}^2 \quad (4.19)$$

Avec : $\tilde{\epsilon}_1 = \epsilon_p + 3\alpha$

L'expression de l'énergie s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{1b}(n_{p1}, n_{p2}, n_p, n'_p, L) = & \tilde{\epsilon}_1 n_{p1} + \tilde{\epsilon}_2 n_{p2} + \alpha_1 n_{p1}^2 + \alpha_2 n_{p2}^2 \\ & + \alpha [n_p(n_p + 2) + n_p'^2] + \gamma L[L + 1] \end{aligned} \quad (4.20)$$

Où :

$$\begin{aligned} (n_{p1}, 0) \otimes (n_{p2}, 0) = & (n_{p1} + n_{p2}, 0) \oplus (n_{p1} + n_{p2} - 1, 1) \oplus \dots \dots \\ & \dots \oplus \begin{cases} (n_{p1}, n_{p2}) & \text{si } n_{p1} \geq n_{p2} \\ (n_{p2}, n_{p1}) & \text{si } n_{p2} \geq n_{p1} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$L = \max(\lambda, \mu), \max(\lambda, \mu) - 2, \dots \dots, 1 \text{ ou } 0 \quad (4.22)$$

$$\text{Telle que : } \lambda = n_p - n'_p, \quad \mu = n'_p \quad (4.23)$$

c-Troisième chaine :

On étudie dans cette partie la route c. cette chaine est caractérisée par les nombres quantique $N_p, [h, h'], (n_p, n'_p)$ et L :

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{N_2} \supset \underbrace{U_{12}(4)}_{[h, h']} \supset \underbrace{U_{12}(3)}_{(n_p, n'_p)} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_{\kappa L} \quad (4.25)$$

L'hamiltonien de cette limite s'écrit :

$$\hat{H}_{1a} = \eta C_2[U_{12}(4)] + \epsilon C_1[U_{12}(3)] + \alpha C_2[U_{12}(3)] + \gamma C_2[SO_{12}(3)] \quad (4.25)$$

Ou explicitement

$$\begin{aligned} \hat{H}_{1a} = & \eta \left(\frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}^2 + \hat{D}^2 + \hat{D}'^2) + \hat{Q}^2 + \hat{n}_s^2 \right) + \epsilon \hat{n}_p \\ & + \alpha \left(\frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{2} \hat{L}^2 + \hat{Q}^2 \right) + \gamma \hat{L}^2 \end{aligned} \quad (4.27)$$

Les valeurs propres correspondantes de l'hamiltonien \hat{H}_{1b} sont :

$$\begin{aligned} E_{1a}(h, h', n_p, n'_p, L) = & \eta [h(h+3) + h'(h'+1)] + \epsilon (n_p + n'_p) + \\ & \alpha [n_p(n_p+2) + n_p'^2] + \gamma L(L+1) \end{aligned} \quad (4.28)$$

Sachant que :

$$\begin{aligned} [N_1] \otimes [N_1] = & [N_1 + N_2, 0] \oplus [N_1 + N_2 - 1, 1] \oplus \dots \dots \\ & \dots \oplus \begin{cases} [N_1, N_2] & si \quad N_1 \geq N_2 \\ [N_2, N_1] & si \quad N_2 \geq N_1 \end{cases} \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$h \geq n_p \geq h', \quad h' \geq n'_p \geq 0 \quad (4.30)$$

4.2.3. Les limites de SO(4) :

Pour déterminer les différentes chaines de ces limites, on étudie les trois routes a, b, c dans le schéma (2.51)

a-La première chaine :

En commence par présenter la route c dans (2.51).La chaine de cette limite contient un seule couplage entre les moments angulaires des algèbres $SO_\rho(3)$

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{SO_1(4)}_{\omega_1} \otimes \underbrace{SO_2(4)}_{\omega_2} \supset \underbrace{SO_1(3)}_{L_1} \otimes \underbrace{SO_2(3)}_{L_2} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_L \quad (4.31)$$

Les règles de ramifications de ω_ρ, L_ρ sont données par les équations suivantes :

$$\omega_\rho = N_\rho, N_\rho - 2, \dots \dots \dots 1 \text{ ou } 0. \quad (4.32)$$

$$L_\rho = 0, 1, \dots \dots \dots \omega_\rho. \quad (4.33)$$

On exprime l'hamiltonien de cette limite en fonction des operateurs invariants du premier et du deuxième ordre des sous algèbres $SO_\rho(4)$, $SO_\rho(3)$ et $SO_{12}(4)$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{2c} = & \beta_1 C_2[SO_1(4)] + \beta_2 C_2[SO_2(4)] + \gamma_1 C_2[SO_1(3)] + \gamma_2 C_2[SO_2(3)] + \\ & \gamma C_2[SO_{12}(3)] \end{aligned} \quad (4.34)$$

On réécrit cet hamiltonien comme suit :

$$\hat{H}_{2c} = \beta_1 (\hat{L}_1^2 + \hat{D}_1^2) + \beta_2 (\hat{L}_2^2 + \hat{D}_2^2) + \gamma_1 \hat{L}_1^2 + \gamma_2 \hat{L}_2^2 + \gamma \hat{L}^2 \quad (4.35)$$

On applique l'hamiltonien (4.35) sur l'état de base $[[N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L >$ pour trouver les valeurs propres. L'expression de l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{2c}(\omega_1, \omega_2, L_1, L_1, \omega) = \beta_1 \omega_1(\omega_1 + 2) + \beta_2 \omega_2(\omega_2 + 2) + \gamma_1 L_1(L_1 + 1) + \gamma_2 L_1(L_1 + 1) + \gamma L(L + 1) \quad (4.36)$$

b-Deuxième chaîne : les molécules linéaires :

On étudie la route b dans le schéma (2.51) qui détermine la base

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{SO_1(4)}_{\omega_1} \otimes \underbrace{SO_2(4)}_{\omega_2} \supset \underbrace{SO_{12}(4)}_{(\omega, \omega')} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_L \quad (4.37)$$

La règle de ramification de $SO_{12}(4) \supset SO_{12}(3)$ est

$$(\omega_1, 0) \otimes (\omega_2, 0) = \oplus_{\alpha\beta=0}^{\omega_{min}} (\omega_1 + \omega_2 - \alpha - \beta, -\alpha + \beta) \quad (4.38)$$

Avec $\omega_{min} = (\omega_1, \omega_2)$

$$L = |\omega'_1|, |\omega'_2| + 1, \dots \dots \dots \omega. \quad (4.39)$$

L'hamiltonien diagonal dans cette base est de la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{2b}^{lin} &= \beta_1 C_2[SO_1(4)] + \beta_2 C_2[SO_2(4)] + \beta C_2[SO_{12}(4)] + \gamma C_2[SO_{12}(3)] \\ &= \beta_1 (\hat{L}_1^2 + \hat{D}_1^2) + \beta_2 (\hat{L}_2^2 + \hat{D}_2^2) + \beta (\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \gamma \hat{L}^2 \end{aligned} \quad (4.40)$$

L'état de base à cette limite a une forme générale

$$|[N_1]\omega_1, [N_2]\omega_2; (\omega, \omega') LM_L \rangle \quad (4.41)$$

$$= \sum_{L_1 L_2} \left\langle \begin{matrix} (\omega_1, 0) \\ L_1 \end{matrix} \begin{matrix} (\omega_2, 0) \\ L_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega, \omega') \\ L \end{matrix} \right\rangle |[N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L \rangle$$

Le coefficient $\langle (\omega_1, 0)L_1 \otimes (\omega_2, 0)L_2 | (\omega, \omega')L \rangle$ est le facteur isoscalaire associé au $SO(4) \supset SO(3)$.

L'action de l'hamiltonien (4.40) sur l'état (4.41) nous donne l'expression de l'énergie pour les molécules linéaires :

$$\begin{aligned}
 E_{2b}(\omega_1, \omega_2, \omega, \omega', L) \\
 &= \beta_1 \omega_1 (\omega_1 + 2) + \beta_2 \omega_2 (\omega_2 + 2) + \beta [\omega (\omega + 2) + \omega'^2] \\
 &\quad + \gamma L (L + 1)
 \end{aligned} \tag{4.42}$$

$$\text{On a: } \quad \omega = \omega_1 + \omega_2 - \alpha - \beta, \quad \omega' = -\alpha + \beta \tag{4.43}$$

Et ω' est une valeur non négative $0 \leq \alpha \leq \beta \leq \omega_{min}$

On cherche maintenant la relation entre $(\omega_1, \omega_2, \omega, \omega')$ et les nombres quantiques (v_a, v_b^l, v_c) [14] :

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= N_1 - 2v_a, & \omega &= N_1 + N_2 - 2v_a - v_a - 2v_c. \\
 \omega_2 &= N_2 - 2v_c, & \omega' &= l.
 \end{aligned} \tag{4.44}$$

En remplaçant (4.44) dans (4.42) nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 E_{2b}(v_a, v_b^l, v_c, L) &= E'_0 - 4\beta_1 [(N_1 + 1)v_a - v_a^2] - 4\beta_2 [(N_2 + 1)v_c - v_c^2] \\
 &\quad - \beta [2(N_1 + N_2 + 1)(2v_a + v_b + 2v_c)] \\
 &\quad - (2v_a + v_b + 2v_c)^2 + l_b^2] + \gamma L (L + 1).
 \end{aligned} \tag{4.45}$$

c-Troisième chaine :

La deuxième chaine correspondante aux molécules linéaires triatomiques est la route c dans (2.51) avec les états de base définies par :

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{[N_2]} \supset \underbrace{U_{12}(4)}_{[h, h']} \supset \underbrace{SO_{12}(4)}_{\gamma(\omega, \omega')} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_{\tilde{L}} \quad (4.46)$$

L'hamiltonien diagonal dans cette chaine est :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{2a} &= \eta C_2[U_{12}(4)] + \beta C_1[SO_{12}(4)] + \gamma C_2[SO_{12}(3)] \\ &= \eta \left(\frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}^2 + \hat{D}^2 + \hat{D}'^2) \right) + \hat{Q}^2 + \hat{n}_s^2 + \beta (\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \gamma \hat{L}^2 \end{aligned} \quad (4.47)$$

Les états propres de l'hamiltonien \hat{H}_{1b} sont donnés par la forme générale suivante :

$$\begin{aligned} &|[N_1], [N_2]; [h, h'] \gamma(\omega, \omega') L M_L \rangle \\ &= \sum_{\omega_1 \omega_2} \sum_{L_1 L_2} \left\langle \begin{matrix} [N_1] & [N_2] \\ (\omega_1, 0) & (\omega_2, 0) \end{matrix} \middle| \begin{matrix} [h, h'] \\ \gamma(\omega, \omega') \end{matrix} \right\rangle \\ &\quad \left\langle \begin{matrix} (\omega_1, 0) & (\omega_1, 0) \\ L_1 & L_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega, \omega') \\ L \end{matrix} \right\rangle |[N_1] \omega_1 L_1, [N_2] \omega_2 L_2; L M_L \rangle \\ &= \sum_{\omega_1 \omega_2} \left\langle \begin{matrix} [N_1] & [N_2] \\ (\omega_1, 0) & (\omega_2, 0) \end{matrix} \middle| \begin{matrix} [h, h'] \\ \gamma(\omega, \omega') \end{matrix} \right\rangle |[N_1] \omega_1 L_1, [N_2] \omega_2 L_2; L M_L \rangle \end{aligned} \quad (4.48)$$

Le développement fait intervenir les facteurs isoscalaires associés à $U(4) \supset SO(4)$ et à $SO(4) \supset SO(3)$.

L'énergie est

$$E_{2a}(h, h', \omega, \omega', L) = \eta[h(h+3) + h'(h'+1)] + \alpha[\omega(\omega+2) + \omega'^2] + \gamma L(L+1) \quad (4.49)$$

Au lieu de (h, h', ω, ω') on introduit les nombre quantique (v_1, v_2^l, v_3) comme suit [14]

$$\begin{aligned} h &= N_1 + N_2 - v_2 - v_3, & \omega &= N_1 + N_2 - 2v_1 - v_2 - 2v_3 \\ h' &= v_2 + v_3, & \omega' &= l_2 \end{aligned} \quad (4.50)$$

En remplaçant (4.50) dans (4.49) nous obtenons :

$$\begin{aligned} E_{2a}(v_1, v_2^l, v_3) &= \eta[(N_1 + N_2 + 1)(v_1 + v_2) - (v_1 + v_2)^2] - \\ &\beta[2(N_1 + N_2 + 1)(2v_1 + v_2 + 2v_3) - (2v_1 + v_2 + 2v_3)^2 + l_2^2] \end{aligned} \quad (4.51)$$

4.2.4. L'hamiltonien général :

Dans la partie précédente nous avons exposé une étude globale des vibrations-rotations de différents types des molécules triatomiques, et nous avons vu aussi que les valeurs propres de l'hamiltonien (4.40) peuvent être déduites analytiquement. Dans cette partie nous proposons une étude de la forme générale qui contient presque tous les operateurs invariants des sous algèbres pour les toutes chaines précédentes.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \eta C_2[U_{12}(4)] + \beta_1 C_2[SO_1(4)] + \beta_2 C_2[SO_2(4)] + \beta C_2[SO_{12}(4)] \\ &+ \beta' C'_2[SO_{12}(4)] + \gamma C_2[SO_{12}(3)] \end{aligned} \quad (4.52)$$

En utilisant les expressions des casimirs on peut réécrire \hat{H} sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \eta \left(\frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}^2 + \hat{D}^2 + \hat{D}'^2) + \hat{Q}^2 + \hat{n}_s^2 \right) + \beta_1 (\hat{L}_1^2 + \hat{D}_1^2) \\ & + \beta_2 (\hat{L}_2^2 + \hat{D}_2^2) + \beta (\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \beta' |\hat{L} \cdot \hat{D}| + \gamma \hat{L}^2 \end{aligned} \quad (4.53)$$

On constate que l'hamiltonien (4.52) ne contient pas tous les operateurs invariants comme les operateurs de casimir de l'algebre $U(3)$ et les operateurs $C_2[SO_1(3)]$ et $C_2[SO_1(3)]$. Néanmoins on note que cette forme générale de l'hamiltonien contient toutes les symétries dynamiques importantes dans les différentes bases précédentes. En effet,

-Pour $\beta = 0$, nous décrivons les molécules linéaires triatomiques.

-Pour $\beta' = 2\beta$, nous décrivons en ce cas les molécules non linéaires (bent) triatomiques.

Notons aussi que l'opérateur de Casimir $C_2[U_{12}(4)]$ définit le mode normal, alors que l'opérateur invariant $C_2[SO_{12}(4)]$ détermine le mode local.

Choix de la base :

L'hamiltonien \hat{H} peut être diagonalisé numériquement dans une base parmi les bases que nous avons étudié dans chapitre 2, nous avons choisi la base associée à la chaîne suivante :

$$\underbrace{U_1(4)}_{[N_1]} \otimes \underbrace{U_2(4)}_{N_2} \supset \underbrace{SO_1(4)}_{\omega_1} \otimes \underbrace{SO_2(4)}_{\omega_2} \supset \underbrace{SO_{12}(4)}_{(\omega + \omega')} \supset \underbrace{SO_{12}(3)}_L \quad (4.54)$$

Sachant que tous les termes dans (4.52) (sauf le premier terme) sont diagonaux dans la base (4.39).

4.2.5. Diagonalisation de H :

Les éléments de matrice \hat{H} s'écrivent :

$$\langle [N_1]\omega_1, [N_2]\omega_2; (\omega, \omega') LM_L | \hat{H} | [N_1]\omega'_1, [N_2]\omega'_2; (\omega, \omega')' L'M'_L \rangle \quad (4.55)$$

$$[\beta_1 \omega_1 (\omega_1 + 2) + \beta_2 \omega_2 (\omega_2 + 2) + \beta [\omega (\omega + 2) + \omega'^2] + \gamma L (L + 1)]$$

$$\delta_{\omega_1 \omega'_1} \delta_{\omega_2 \omega'_2} \delta_{\omega \omega'} \delta_{\omega' \omega''} \delta_{LL'} \delta_{M_L' M_L}$$

$$+ \langle [N_1] \omega_1, [N_2] \omega_2; (\omega, \omega') LM_L | \eta C_2 [U_{12}(4)] | [N_1] \omega'_1, [N_2] \omega'_2; (\omega, \omega')' L' M'_L \rangle$$

On peut réécrire l'opérateur invariant sous une autre forme :

$$\begin{aligned} C_2 [U_{12}(4)] &= C_2 [U_1(4)] + C_2 [U_2(4)] \\ &+ \frac{1}{2} (C_2 [SO_{12}(4)] - C_2 [SO_1(4)] - C_2 [SO_2(4)]) \\ &+ 2 \left(\frac{1}{3} \hat{n}_{p1} \cdot \hat{n}_{p1} + \frac{1}{2} \hat{D}'_1 \cdot \hat{D}'_2 + \hat{Q}_1 \cdot \hat{Q}_2 + \hat{n}_{s1} \cdot \hat{n}_{s1} \right). \end{aligned} \quad (4.56)$$

On constate que l'opérateur invariant $C_2 [U_{12}(4)]$ contient des opérateurs diagonaux. On diagonalise le reste des opérateurs numériquement.

On pose :

$$B = \left(\frac{1}{3} \hat{n}_{p1} \cdot \hat{n}_{p1} + \frac{1}{2} \hat{D}'_1 \cdot \hat{D}'_2 + \hat{Q}_1 \cdot \hat{Q}_2 + \hat{n}_{s1} \cdot \hat{n}_{s1} \right) \quad (4.57)$$

$$\begin{aligned} &\langle [N_1] \omega_1, [N_2] \omega_2; (\omega, \omega') LM_L | B | [N_1] \omega'_1, [N_2] \omega'_2; (\omega, \omega')' L' M'_L \rangle \\ &= \sum_{L_1 L_2} \sum_{L'_1 L'_2} \left\langle \begin{matrix} (\omega_1, 0) & (\omega_2, 0) \\ L_1 & L_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega, \omega') \\ L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_1, 0)' & (\omega_2, 0)' \\ L'_1 & L'_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega, \omega')' \\ L' \end{matrix} \right\rangle \\ &\quad \times \langle [N_1] \omega_1 L_1, [N_2] \omega_2 L_2; LM_L | B | [N_1] \omega'_1 L'_1, [N_2] \omega'_2 L'_2; L' M'_L \rangle \quad (4.58) \\ &\langle [N_1] \omega_1, [N_2] \omega_2; (\omega, \omega') LM_L | B | [N_1] \omega'_1, [N_2] \omega'_2; (\omega, \omega')' L' M'_L \rangle \\ &= \sum_{L_1 L_2} \sum_{L'_1 L'_2} \left\langle \begin{matrix} (\omega_1, 0) & (\omega_1, 0) \\ L_1 & L_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega, \omega') \\ L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_1, 0)' & (\omega_1, 0)' \\ L'_1 & L'_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega, \omega')' \\ L' \end{matrix} \right\rangle \\ &\quad \times \left[\frac{1}{3} \langle [N_1] \omega_1 L_1, [N_2] \omega_2 L_2; LM_L | \hat{n}_{p1} \cdot \hat{n}_{p2} | [N_1] \omega'_1 L'_1, [N_2] \omega'_2 L'_2; L' M'_L \rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\frac{1}{2}\langle [N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L | \widehat{D}'_1 \cdot \widehat{D}'_2 | [N_1]\omega'_1 L'_1, [N_2]\omega'_2 L'_2; L'M'_L \rangle \\
& +\langle [N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L | \widehat{Q}_1 \cdot \widehat{Q}_2 | [N_1]\omega'_1 L'_1, [N_2]\omega'_2 L'_2; L'M'_L \rangle \\
& +\langle [N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L | \widehat{n}_{s1} \cdot \widehat{n}_{s1} | [N_1]\omega'_1 L'_1, [N_2]\omega'_2 L'_2; L'M'_L \rangle \quad (4.59)
\end{aligned}$$

Pour séparer ces operateurs, on applique le théorème de Wigner Eckart [15].

Le terme $\widehat{n}_{p1} \cdot \widehat{n}_{p1}$

$$\begin{aligned}
Y_1 &= \langle [N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L | \widehat{n}_{p1} \cdot \widehat{n}_{p1} | [N_1]\omega'_1 L'_1, [N_2]\omega'_2 L'_2; L'M'_L \rangle \\
&= \langle [N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L || \widehat{n}_{p1} \cdot \widehat{n}_{p2} || [N_1]\omega'_1 L'_1, [N_2]\omega'_2 L'_2; L'M'_L \rangle \delta_{L'L} \delta_{M'M} \\
&= \delta_{L'L} \delta_{M'M} (-1)^{L_2+L'_1+L} \left[\frac{(2L_1+1)(2L_2+1)}{1} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L'_1 & L'_2 & L \\ L_2 & L_1 & 0 \end{Bmatrix} \\
&\quad \times \langle \omega_1 L_1 || \widehat{n}_{p1} || \omega'_1 L'_1 \rangle \langle \omega_2 L_2 || \widehat{n}_{p2} || \omega'_2 L'_2 \rangle \quad (4.60)
\end{aligned}$$

Le terme $\widehat{D}'_1 \cdot \widehat{D}'_2$

$$\begin{aligned}
Y_2 &= \langle [N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L | \widehat{D}'_1 \cdot \widehat{D}'_2 | [N_1]\omega'_1 L'_1, [N_2]\omega'_2 L'_2; L'M'_L \rangle \\
&= \delta_{L'L} \delta_{M'M} \langle [N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L || \widehat{D}'_1 \cdot \widehat{D}'_2 || [N_1]\omega'_1 L'_1, [N_2]\omega'_2 L'_2; L'M'_L \rangle \\
&= \delta_{L'L} \delta_{M'M} (-1)^{L_2+1+L'_1+L} \left[\frac{(2L_1+1)(2L_2+1)}{3} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L'_1 & L'_2 & L \\ L_2 & L_1 & 1 \end{Bmatrix} \\
&\quad \times \langle \omega_1 L_1 || \widehat{D}'_1 || \omega'_1 L'_1 \rangle \langle \omega_2 L_2 || \widehat{D}'_2 || \omega'_2 L'_2 \rangle \quad (4.61)
\end{aligned}$$

Le terme $\widehat{Q}_1 \cdot \widehat{Q}_2$

$$\begin{aligned}
Y_3 &= \langle [N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L | \widehat{Q}_1 \cdot \widehat{Q}_2 | [N_1]\omega'_1 L'_1, [N_2]\omega'_2 L'_2; L'M'_L \rangle = \\
&= \delta_{L'L} \delta_{M'M} \langle [N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L || \widehat{Q}_1 \cdot \widehat{Q}_2 || [N_1]\omega'_1 L'_1, [N_2]\omega'_2 L'_2; L'M'_L \rangle \\
&= \delta_{L'L} \delta_{M'M} (-1)^{L_2+2+L'_1+L} \left[\frac{(2L_1+1)(2L_2+1)}{5} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L'_1 & L'_2 & L \\ L_2 & L_1 & 2 \end{Bmatrix} \\
&\quad \times \langle \omega_1 L_1 || \widehat{Q}_1 || \omega'_1 L'_1 \rangle \langle \omega_2 L_2 || \widehat{Q}_2 || \omega'_2 L'_2 \rangle \tag{4.62}
\end{aligned}$$

Les éléments de matrice réduite des générateurs d'algèbre U(4) dans la base SO(4) ou celle de U(3) sont données dans [13]. De plus pour les facteurs l'isoscalaire de $SO(4) \supset SO(3)$ voir [18].

Le terme $\hat{n}_{s1} \cdot \hat{n}_{s1}$

$$Y_4 = \langle [N_1]\omega_1 L_1, [N_2]\omega_2 L_2; LM_L | \hat{n}_{s1} \cdot \hat{n}_{s1} | [N_1]\omega'_1 L'_1, [N_2]\omega'_2 L'_2; L'M'_L \rangle \tag{4.63}$$

Le terme Y4 nécessite un développement supplémentaire faisant appel à une projection sur une base découplée (voir chapitre 2):

$$Y_4 = \sum_{M_1 M_2} \sum_{M'_1 M'_2} \langle L_1 M_1 L_2 M_2 | LM_L \rangle \langle L'_1 M'_1 L'_2 M'_2 | L'M'_L \rangle \tag{4.64}$$

$$\begin{aligned}
& [\langle [N_1]\omega_1 L_1 M_1 | [N_2]\langle \omega_1 \omega_2 L_2 M_2 | N_1 N_2 | [N_1]\omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle | [N_2]\omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle + \\
& \langle [N_1]\omega_1 L_1 M_1 | [N_2]\langle \omega_1 \omega_2 L_2 M_2 | N_1 n_{p_2} | [N_1]\omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle | [N_2]\omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle + \\
& \langle [N_1]\omega_1 L_1 M_1 | [N_2]\langle \omega_1 \omega_2 L_2 M_2 | N_2 n_{p_1} | [N_1]\omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle | [N_2]\omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle + \\
& \langle [N_1]\omega_1 L_1 M_1 | [N_2]\langle \omega_1 \omega_2 L_2 M_2 | n_{p_1} n_{p_2} | [N_1]\omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle | [N_2]\omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle]
\end{aligned}$$

Le terme $N_1 N_2$:

$$\begin{aligned}
& \langle [N_1] \omega_1 L_1 M_1 | [N_2] \langle \omega_1 \omega_2 L_2 M_2 | N_1 N_2 | [N_1] \omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle | [N_2] \omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle \\
& = N_1 N_2 \langle [N_1] \omega_1 L_1 M_1 | [N_1] \omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle \langle [N_2] \omega_2 L_2 M_2 | [N_2] \omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle \\
& = N_1 N_2 \delta_{\omega_1 \omega'_1} \delta_{L_1 L'_1} \delta_{M_1 M'_1} \delta_{\omega_2 \omega'_2} \delta_{L_2 L'_2} \delta_{M_2 M'_2} \quad (4.65)
\end{aligned}$$

Le terme $N_1 n_{p_2}$:

$$\begin{aligned}
& \langle [N_1] \omega_1 L_1 M_1 | \langle [N_2] \omega_2 L_2 M_2 | N_1 n_{p_2} | [N_1] \omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle | [N_2] \omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle \\
& = N_1 \langle [N_1] \omega_1 L_1 M_1 | [N_1] \omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle \langle [N_2] \omega_2 L_2 M_2 | n_{p_2} | [N_2] \omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle \\
& = N_1 \langle [N_1] \omega_1 L_1 M_1 | [N_1] \omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle \frac{1}{\sqrt{2L_2 + 1}} \langle L'_2 M'_2 0 0 | L_2 M_2 \rangle \langle \omega_2 L_2 | | \widehat{n}_{p_2} | | \omega'_2 L'_2 \rangle \\
& = N_1 \delta_{\omega_1 \omega'_1} \delta_{L_1 L'_1} \delta_{M_1 M'_1} \frac{1}{\sqrt{2L_2 + 1}} \langle L'_2 M'_2 0 0 | L_2 M_2 \rangle \langle \omega_2 L_2 | | \widehat{n}_{p_2} | | \omega'_2 L'_2 \rangle \quad (4.66)
\end{aligned}$$

Le terme $N_2 n_{p_1}$:

$$\begin{aligned}
& \langle [N_1] \omega_1 L_1 M_1 | \langle [N_2] \omega_2 L_2 M_2 | N_2 n_{p_1} | [N_1] \omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle | [N_2] \omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle \quad (4.67) \\
& = N_2 \langle [N_2] \omega_2 L_2 M_2 | [N_2] \omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle \langle [N_1] \omega_1 L_1 M_1 | n_{p_1} | [N_1] \omega'_1 L'_1 M'_1 \rangle \\
& = N_2 \langle [N_2] \omega_2 L_2 M_2 | [N_2] \omega'_2 L'_2 M'_2 \rangle \frac{1}{\sqrt{2L_1 + 1}} \langle L'_1 M'_1 0 0 | L_1 M_1 \rangle \langle \omega_1 L_1 | | \widehat{n}_{p_1} | | \omega'_1 L'_1 \rangle \\
& = N_2 \delta_{\omega_2 \omega'_2} \delta_{L_2 L'_2} \delta_{M_2 M'_2} \frac{1}{\sqrt{2L_1 + 1}} \langle L'_1 M'_1 0 0 | L_1 M_1 \rangle \langle \omega_1 L_1 | | \widehat{n}_{p_1} | | \omega'_1 L'_1 \rangle
\end{aligned}$$

En remplaçant les expressions de y_1, y_2, y_3, y_4 dans (4.55), on aura :

$$\begin{aligned}
& \langle [N_1]\omega_1, [N_2]\omega_2; (\omega, \omega') LM_L | \hat{H} | [N_1]\omega'_1, [N_2]\omega'_2; (\omega, \omega')' L' M'_L \rangle \\
& = [\beta_1 \omega_1 (\omega_1 + 2) + \beta_2 \omega_2 (\omega_2 + 2) + \beta [\omega (\omega + 2) + \omega'^2] + \gamma L (L + 1)] \\
& \quad \delta_{\omega_1 \omega'_1} \delta_{\omega_2 \omega'_2} \delta_{\omega \omega'} \delta_{\omega' \omega''} \delta_{LL'} \delta_{M_L' M_L} \\
& \quad + \eta [N_1 (N_1 + 3) + N_2 (N_2 + 3) + \frac{1}{2} (\omega (\omega + 2) + \omega'^2) - \omega_1 (\omega_1 + 2) \\
& \quad - \omega_2 (\omega_2 + 2)] \delta_{\omega_1 \omega'_1} \delta_{\omega_2 \omega'_2} \delta_{\omega \omega'} \delta_{\omega' \omega''} \delta_{LL'} \delta_{M_L' M_L} \\
& \quad + 2\eta \sum_{L_1 L_2} \sum_{L'_1 L'_2} \left\langle \begin{matrix} (\omega_1, 0) & (\omega_1, 0) \\ L_1 & L_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega, \omega') \\ L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_1, 0)' & (\omega_1, 0)' \\ L'_1 & L'_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega, \omega')' \\ L' \end{matrix} \right\rangle \\
& \quad \left[\frac{1}{3} (Y1) + \frac{1}{2} (Y2) + Y3 + Y4 \right] \tag{4.68}
\end{aligned}$$

4.2.6. Calcul numérique :

L'énergie de vibration rotation est calculée numériquement. En utilisant un programme sous Mathematica 5.

Pour calculer les niveaux d'énergie de vibration-rotations des molécules triatomiques, on utilise la méthode d'optimisation par les moindres carrés, où on considère que les paramètres $\beta_1, \beta_2, \beta, \gamma, \eta$ dans l'expression (4.55) sont des paramètres libres (figure 4.3).

Faute de moyens de calculs de performances élevées, nous n'avons pas pu appliquer nos résultats sur des données expérimentales. Cependant nous présentons un spectre typique obtenu par un choix des paramètres (figure 4.4). Les énergies et les vecteurs propres correspondants sont donnés dans le tableau (4.1).

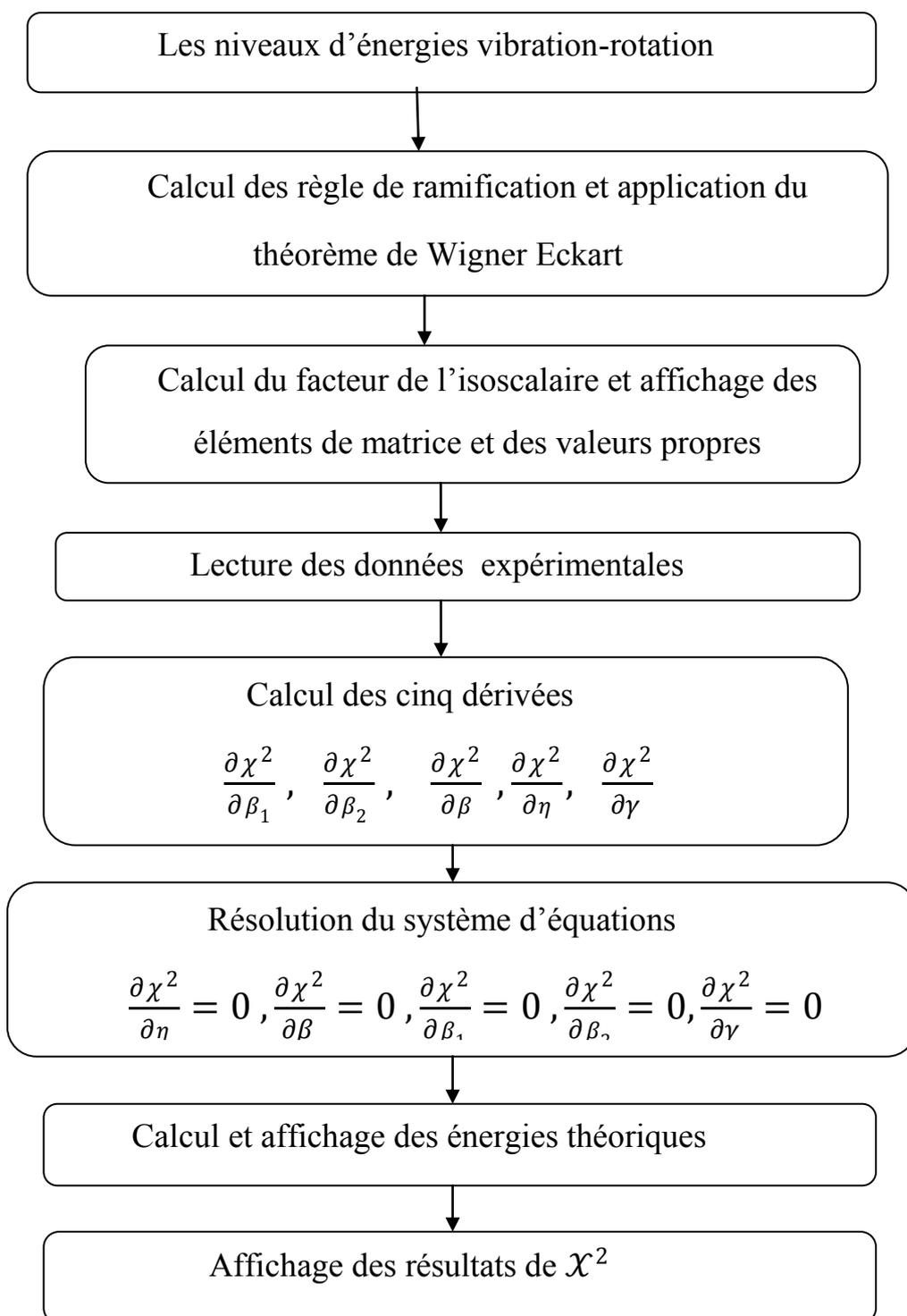


Figure 4.3- L'organigramme d'optimisation des paramètres libres pour les molécules triatomiques

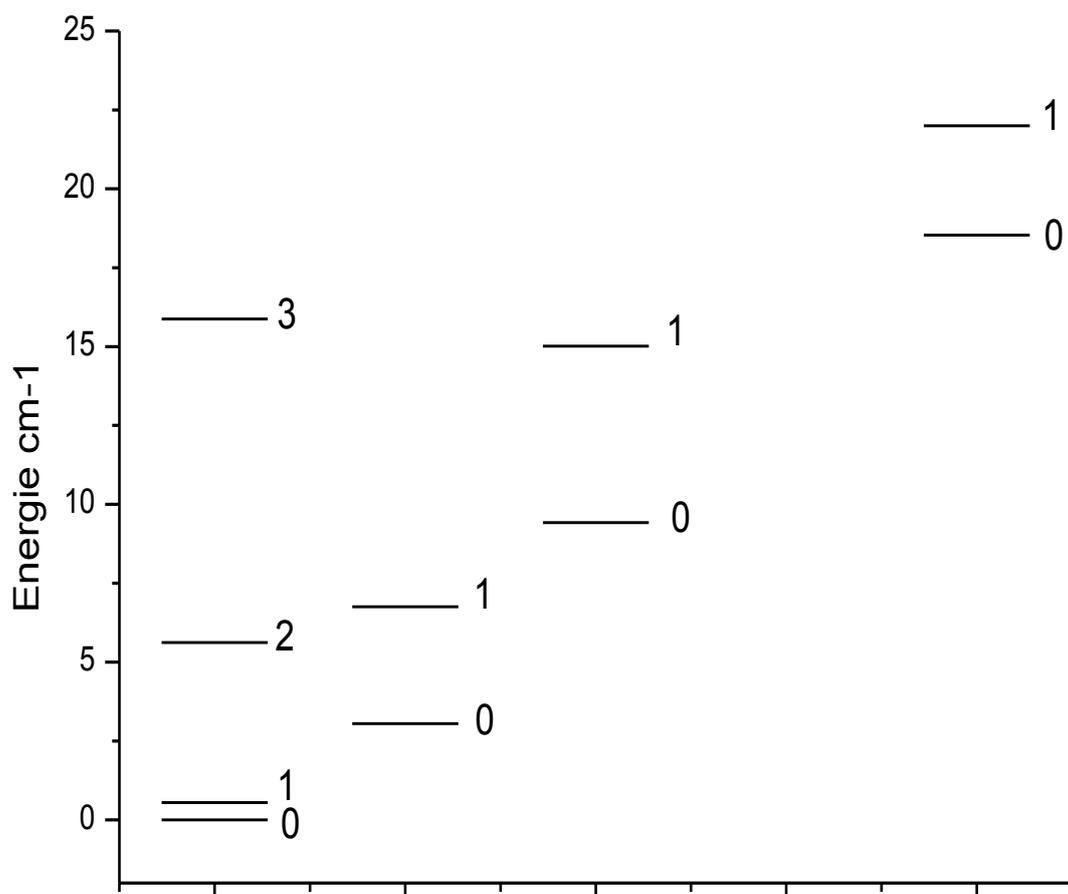


Figure.4.4- Le spectre de l'hamiltonien (4.50) pour $N=10$,

$$E_0'' = 0, \beta_1 = -1, \beta_2 = 0.25, \beta = -1, \gamma = 1.2, \eta = 1$$

Les vecteurs propres et leurs valeurs propres	22	18.53	15.87	15.01	9.42	0	0.55	6.75	5.62	3.05
$ [2][1]2\ 1\ (3,0)\ 0\rangle$	0	0	0	0	0	0.98	0	0.01	0	0
$ [2][1]2\ 1\ (3,0)\ 1\rangle$	0	0	0	0	0.28	0	0.54	0	0	0.17
$ [2][1]2\ 1\ (3,0)\ 2\rangle$	0	0	0	0.8	0	0	0	0	0.80	0
$ [2][1]2\ 1\ (3,0)\ 3\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$ [2][1]2\ 1\ (2,1)\ 1\rangle$	0	0	0	0	0.10	0	0.40	0	0	0.48
$ [2][1]2\ 1\ (2,1)\ 2\rangle$	0	0	0	0.19	0	0	0	0	0.19	0
$ [2][1]1\ 0\ (2,1)\ 0\rangle$	0	0	0	0	0	0.01	0	0.98	0	0
$ [2][1]1\ 0\ (2,1)\ 1\rangle$	0	0	1	0	0.60	0	0.05	0	0	0.33
$ [2][1]1\ 0\ (0,1)\ 0\rangle$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
$ [2][1]1\ 0\ (0,1)\ 1\rangle$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Table 4.1-les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants.

Conclusion et perspectives

Nous nous sommes concentrés dans ce travail sur l'application des algèbres de Lie à l'étude des molécules diatomiques et triatomiques.

Pour les molécules diatomiques nous avons diagonalisé l'hamiltonien général du model du vibron associes à l'algèbre $U(4)$ sur la base de la limite $SO(4)$, décrivant des molécules rigides. L'application aux données expérimentales de la molécule CO montre un bon accord, ce qui justifie à posteriori ce calcul.

Un résultat important obtenu est le mélange d'états vibrationnels (mélange de différent valeurs de ν) obtenu théoriquement. Ce mélange a un effet signification sur les probabilités de transition électromagnétiques.

Nous avons essayé d'étendre l'étude aux molécules triatomiques. Après avoir calculé les éléments de matrices de l'hamiltonien général nous avons essayé de l'appliquer aux données expérimentales. Cependant les moyens de calculs dont disposons sont insuffisants pour le faire. Nous nous somme alors contentés d'obtenir un spectre typique. Nous comptons améliorer nos résultats par l'introduction d'opérateurs invariants d'ordre supérieur et de recherche des moyens de calculs plus performants.

ANNEXES

Annexe 1

Le programme de diagonalisation pour les molécules diatomiques :

K. ZIADI-molécules diatomique ;

A=Array[g,{9,9}];MatrixForm[A];

n=8;

j=0;

For[y=n ,y≥8,y=y-2 ,

For[LL=0,LL≤y,LL=LL+1,

j++;

i=0;

For[w=n,w≥8,w=w-2,

For[L=0,L≤w,L=L+1 ,

i++;

If[L==LL,

For[np=L;p=0;v=0,np≤n,np=np+2 ,

a= Sum[(-1)^ k 2^w-L-2k Binomial[w-k,L+k]Binomial[L+k,k]

Binomial[(n-w)/2+k,(np-L)/2], {k,Max[{ 0,(-n+np+w-L)/2}),(w-L)/2,1}];

b=Sum[(-1)^ r 2^y-L-2r Binomial[y-r,L+r] Binomial[L+r,r]Binomial[(n-y)/2+r,(np-L)/2], {r,Max[{ 0,(-n+np+y-L)/2}),(y-L)/2,1}];

c = (-1)^((n-w)/2) (2^L) L! Sqrt[((8*3.14(w+1)(w-L)!)/ ((n-w)!!

(n+w+2)!!(w+L+1)!));

u = (-1)^((n-y)/2) (2^L) L! Sqrt[((8*3.14(y+1)(y-L)!)/((n-y)!!(n+y+2)!!(y+L+1)!))];

```
h=(-1)^((np-L)/2)^2 (4*3.14)/((np-L)!!(np+L+1)!!(n-np)!);
```

```
v=v+(((c*u)/h)*a*b*np*' +((c*u)/h)*a*b* np^2*α);
```

```
    p=p+ ((c*u)/h)*a*b(1*np+0.01*np^2);  
    ];
```

```
    If[i==j,g[i,j]=v+ γ* L(L+1)+β *w(w+2),g[i,j]=v],g[i,j]=0]
```

```
    ]  
  ]  
] ]
```

```
"***** calcul les elements de la matrice A *****" ;
```

```
A//MatrixForm
```

```
"*****les valeurs propres de A *****" ;
```

```
Eigenvalues[ A ]//MatrixForm;
```

```
"*****les vecteurs propres de A *****" ;
```

```
MatrixForm/@Chop[( {values, vectors}=Eigensystem[A] ) ]
```

```
"*****lecture des donnees experimental *****" ;
```

```
"tabexp={138.263,107.544,80.66,57.6174,38.4128,23.0483,11.5244,3.8415,0}";
```

```
"tabexp={3.8415,7.59,11.5,15.4,19.2,23.1,26.9,30.8 }";
```

```
"***** calcul les quatre equations *****";
```

```
For[i=1,i≤9,i++,
```

```
  tabres6[i]= Take[ Eigenvalues[ A ],{i,i,1}];  
  ]
```

```
equat1=0;equat2=0;equat3=0;equat4=0;
```

```

For[i=1,i≤9,i++,
tabequat1[i]=(Take[tabexp,{i,i,1}]-tabres6[ i ]) dα tabres6[ i ];
equat1=equat1+tabequat1[i];
tabequat2[i]=(Take[tabexp,{i,i,1}]-tabres6[ i ])* dβ tabres6[ i ];
equat2=equat2+tabequat2[i];
tabequat3[i]=(Take[tabexp,{i,i,1}]-tabres6[ i ])* dγ tabres6[ i ];
equat3=equat3+tabequat3[i];
tabequat4[i]=(Take[tabexp,{i,i,1}]-tabres6[ i ])* dε
equat4=equat4+tabequat4[i];
]
"***** affiche les quatre equations equat(i)*****";
equat1 ;
equat2;
equat3;
equat4;
"***** calcul et affiche les variable {α,β,γ,'} *****";
NSolve[ {equat1□0,equat2□0,equat3□0,equat4□0},{α,β, γ, ' } ]

"Find[ {equat1==0 , equat2==0 , equat3==0
,equat4==0},{ {α,2},{β,2},{γ,1},{',2}}] ";

```

Annexe 2

Le programme de diagonalisation pour les molécules triatomiques :

K. ZIADI-molécule triatomique

```
A=Array[c,{10,10}];MatrixForm[A];
```

```
n1=2;n2=1;
```

```
j=0;
```

```
"///// bra $\Xi$ [N1]w1,[N1]w1,(w ww)L M| ////////// ";
```

```
For[w1=n1,w1>=0,w1=w1-2,
```

```
For[w2=n2,w2>=0,w2=w2-2,
```

```
wm=Min[{w1,w2}];
```

```
For[ $\beta$ =0, $\beta$ ≤wm, $\beta$ = $\beta$ +1,
```

```
For[ $\alpha$ =0, $\alpha$ ≤ $\beta$ , $\alpha$ = $\alpha$ +1,
```

```
w=w1+w2- $\alpha$ - $\beta$ ;
```

```
ww=- $\alpha$ + $\beta$ ;
```

```
For[L=Abs[ww],L≤Abs[w],L=L+1,
```

```
j++;
```

```
i=0;
```

```
"///// cket |[N1]wt1,[N1]wt1,(wt,wwt)Lt Mt ∴. ////////// ";
```

```
For[wt1=n1,wt1>=0,wt1=wt1-2,
```

```
For[wt2=n2,wt2>=0,wt2=wt2-2,
```

```
wmt=Min[{wt1,wt2}];
```

```
For[st=0,st≤wmt,st=st+1,
```

```
For[rt=0,rt≤st,rt=rt+1,
```

```
wt=wt1+wt2-rt-st;
```

```
wwt=-rt+st;
```

For[Lt=Abs[wwt],Lt≤Abs[wt],Lt=Lt+1,i++;

g4=0 ;g2=0;g5=0;

For[L1=w1,L1≥0,L1=L1-1,

For[L2=w2,L2≥0,L2=L2-1,

For[Lt1=wt1,Lt1≥0,Lt1=Lt1-1,

For[Lt2=wt2,Lt2≥0,Lt2=Lt2-1,

"////////// np ////////////";

If[wt1≠0&&wt2≠0&& Abs[Lt1+Lt2]≥Lt≥Abs[Lt1-Lt2]&&

Abs[L1]≥Lt1≥Abs[L1]&&

Abs[L2]≥ Lt2≥Abs[L2]&&

Abs[L2+L1]≥Lt≥Abs[L2-L1],

np=KroneckerDelta[L ,Lt]*(-1)^ L2+0+Lt1+L*((2L1+1)(2L2+1)/(2*0+1))^0.5*

SixJSymbol[{Lt1,Lt2,Lt}, {L2,L1,0}]*

((n1-1)/2)+((n1+2)Lt1(Lt1+1))/(2wt1(wt1+2))*

KroneckerDelta[w1,wt1]KroneckerDelta[L1,Lt1]*

((n2-1)/2)+((n2+2)Lt2(Lt2+1))/(2wt2(wt2+2))*

KroneckerDelta[w2,wt2]KroneckerDelta[L2,Lt2],np=0];

If[Abs[Lt1+Lt2]≥Lt≥Abs[Lt1-Lt2]&&

Abs[L1]≥Lt1≥Abs[L1]&&

Abs[L2]≥ Lt2≥Abs[L2]&&

Abs[L2+L1]≥Lt≥Abs[L2-L1],

np1=KroneckerDelta[L ,Lt]*

$(-1)^{L2+0+Lt1+L}*((2L1+1)(2L2+1)/(2*0+1))^{0.5*}$
SixJSymbol[{Lt1,Lt2,Lt}, {L2,L1,0}]*
 $((n1-wt1)(n1+wt1+4)(wt1-Lt1+1)(wt1-Lt1+1+1)(wt1+Lt1+2)(wt1+Lt1+2+1))$
 $/(16(wt1+1)(wt1+1+1)(wt1+1+2)(wt1+2))^{0.5*}$
KroneckerDelta[w1+2 ,wt1]KroneckerDelta[L1,Lt1]*
 $((n2-wt2)(n2+wt2+4)(wt2-Lt2+1)(wt2-$
 $Lt2+1+1)(wt2+Lt2+2)(wt2+Lt2+2+1))/(16(wt2+1)(wt2+2)(wt2+3)(wt2+2))^{0.$
 $5*KroneckerDelta[w2 +2,wt2]KroneckerDelta[L2,Lt2],np1=0];$
"//////////////////// D //////////////////////////";
If[wt1≠0&&wt2≠0&& Abs[Lt1+Lt2]≥Lt≥Abs[Lt1-Lt2]&&
Abs[L1+1]≥Lt1≥Abs[L1-1]&&
Abs[L2+1]≥ Lt2≥Abs[L2-1]&&
Abs[L2+L1]≥Lt≥Abs[L2-L1],
d1=KroneckerDelta[L ,Lt]* $(-1)^{L2+1+Lt1+L}*((2L1+1)(2L2+1)/(2*1+1))^{0.5*}$
SixJSymbol[{Lt1,Lt2,Lt}, {L2,L1,1}]*(n1+2)(Lt1+1)
 $/(wt1(wt1+2))(((wt1-Lt1)(wt1+Lt1+2)(Lt1+1))/(2Lt1+3))^{0.5*}$
 $((n2+2)(Lt2+1)/(wt2(wt2+2)))^*$
 $((wt2-Lt2)(wt2+Lt2+2)(Lt2+1))/(2Lt2+3))^{0.5*}$
KroneckerDelta[w1-1,wt1]KroneckerDelta[L1,Lt1]
KroneckerDelta[w2-1,wt2]KroneckerDelta[L2,Lt2],d1=0];
If[Abs[Lt1+Lt2]≥Lt≥Abs[Lt1-Lt2]&&
Abs[L1+1]≥Lt1≥Abs[L1-1]&&
Abs[L2+1]≥ Lt2≥Abs[L2-1]&&

$$\begin{aligned}
& \text{Abs}[L2+L1] \geq Lt \geq \text{Abs}[L2-L1], \\
& d2 = \text{KroneckerDelta}[L, Lt] * (-1)^{L2+1+Lt1+L} * ((2L1+1)(2L2+1)/(2*1+1))^{0.5} \\
& * \text{SixJSymbol}[\{Lt1, Lt2, Lt\}, \{L2, L1, 1\}] * ((-1)^{((n1-wt1)(n1+wt1+4)} \\
& (wt1-Lt1+1)(wt1-Lt1+1+1) (wt1-Lt1+1+2)(wt1+Lt1+2)Lt1) \\
& / (4(wt1+1)(wt1+1+1)(wt1+1+2)(wt1+2) \\
& (2Lt1-1))^{0.5} * \text{KroneckerDelta}[w1+2, wt1] \text{KroneckerDelta}[L1-1, Lt1] * \\
& (-1)^{((n2-wt2)(n2+wt2+4)(wt2-Lt2+1)(wt2-Lt2+1+1)(wt2- \\
& Lt2+1+2)(wt2+Lt2+2)Lt2) / (4(wt2+1)(wt2+1+1)(wt2+1+2)(wt2+2)(2Lt2- \\
& 1))^{0.5} * \text{KroneckerDelta}[w2+2, wt2] \text{KroneckerDelta}[L2-1, Lt2] + \\
& (-1)^{((n1-wt1)(n1+wt1+4)(wt1-Lt1+1) \\
& (wt1+Lt1+2)(wt1+Lt1+2+1)(wt1+Lt1+2+2)(Lt1+1)) / (4(wt1+1)(wt1+1+1)(wt1+ \\
& 1+2)(wt1+2)(2Lt1+3))^{0.5} * \text{KroneckerDelta}[w1+2, wt1] \\
& \text{KroneckerDelta}[L1+1, Lt1] * \\
& (-1)^{((n2-wt2)(n2+wt2+4)(wt2-Lt2+1)(wt2+Lt2+2) \\
& (wt2+Lt2+2+1)(wt2+Lt2+2+2)(Lt2+1)) / (4(wt2+1)(wt2+1+1)(wt2+1+2) \\
& (wt2+2)(2Lt2+3))^{0.5} * \text{KroneckerDelta}[w2+2, wt2] \\
& \text{KroneckerDelta}[L2+1, Lt2], d2=0];
\end{aligned}$$

"////////// Q //////////";

$$\begin{aligned}
& \text{If}[wt1 \neq 0 \& \& wt2 \neq 0 \& \& \text{Abs}[Lt1+Lt2] \geq Lt \geq \text{Abs}[Lt1-Lt2] \& \& \\
& \text{Abs}[L1+2] \geq Lt1 \geq \text{Abs}[L1-2] \& \& \\
& \text{Abs}[L2+2] \geq Lt2 \geq \text{Abs}[L2-2] \& \& \\
& \text{Abs}[L2+L1] \geq Lt \geq \text{Abs}[L2-L1], \\
& q1 = \text{KroneckerDelta}[L, Lt] * (-1)^{L2+2+Lt1+L} * ((2L1+1)(2L2+1)/(2*2+1))^{0.5}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{SixJSymbol}[\{Lt1, Lt2, Lt\}, \{L2, L1, 2\}] * ((n1+2)(1+(Lt1(Lt1+1)/(wt1(wt1+2)))) * \\
& ((Lt1(Lt1+1)/(6(2Lt1-1)(2Lt1+3))))^{0.5} \\
& * \text{KroneckerDelta}[w1, wt1] \text{KroneckerDelta}[L1, Lt1] \\
& *(n2+2)(1+(Lt2(Lt2+1)/(wt2(wt2+2)))) * \\
& ((Lt2(Lt2+1)/(6(2Lt2-1)(2Lt2+3))))^{0.5} * \\
& \text{KroneckerDelta}[w2, wt2] \text{KroneckerDelta}[L2, Lt2] + (n1+2) (((wt1-Lt1-1) \\
& (wt1-Lt1-1+1)(wt1+Lt1+2)(wt1+Lt1+2+1)(Lt1+1)(Lt1+2)) / (4wt1^2) \\
& ((wt1+2)^2(2Lt1+3)(2Lt1+5)))^{0.5} * \text{KroneckerDelta}[w1, wt1] \\
& \text{KroneckerDelta}[L1+2, Lt1] * (n2+2) (((wt2-Lt2-1)(wt2-Lt2-1+1) \\
& (wt2+Lt2+2)(wt2+Lt2+2+1)(Lt2+1)(Lt2+2)) / (4wt2^2) \\
& ((wt2+2)^2(2Lt2+3)(2Lt2+5)))^{0.5} * \text{KroneckerDelta}[w2, wt2] \\
& \text{KroneckerDelta}[L2+2, Lt2], q1=0]; \\
& \text{If}[\text{Abs}[Lt1+Lt2] \geq Lt \geq \text{Abs}[Lt1-Lt2] \&\& \\
& \quad \text{Abs}[L1+2] \geq Lt1 \geq \text{Abs}[L1-2] \&\& \\
& \quad \text{Abs}[L2+2] \geq Lt2 \geq \text{Abs}[L2-2] \&\& \\
& \quad \text{Abs}[L2+L1] \geq Lt \geq \text{Abs}[L2-L1], \\
& \quad q2 = \text{KroneckerDelta}[L, Lt] * (-1)^{L2+2+Lt1+L} * ((2L1+1)(2L2+1)/(2*2+1))^{0.5} * \\
& \text{SixJSymbol}[\{Lt1, Lt2, Lt\}, \{L2, L1, 2\}] * (((n1-wt1)(n1+wt1+4)(wt1-Lt1+1) \\
& (wt1-Lt1+1+1)(wt1-Lt1+1+2)(wt1-Lt1+1+3)Lt1 \\
& (Lt1-1)) / (16(wt1+1)(wt1+1+1)(wt1+1+2)(wt1+2)(2Lt1-3) \\
& (2Lt1-1)))^{0.5} * \text{KroneckerDelta}[w1+2, wt1] \text{KroneckerDelta}[L1-2, Lt1] * \\
& (((n2-wt2)(n2+wt2+4)(wt2-Lt2+1)(wt2-Lt2+1+1)(wt2-Lt2+1+2) \\
& (wt2-Lt2+1+3)Lt2(Lt2-1)) / (16(wt2+1)(wt2+1+1)(wt2+1+2)(wt2+2) * \\
& (2Lt2-3)(2Lt2-1)))^{0.5} * \text{KroneckerDelta}[w2+2, wt2]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{KroneckerDelta}[L2-2,Lt2]+(((n1-wt1)(n1+wt1+4)(wt1-Lt1+1) \\
& (wt1-Lt1+1+1)(wt1+Lt1+2)(wt1+Lt1+2+1)Lt1(Lt1+1)) \\
& /(24(wt1+1)(wt1+1+1)(wt1+1+2)(wt1+2) \\
& (2Lt1-1)(2Lt1+3)))^{0.5} \text{KroneckerDelta}[w1+2,wt1] \text{KroneckerDelta}[L1,Lt1]^* \\
& (((n2-wt2)(n2+wt2+4)(wt2-Lt2+1)(wt2-Lt2+1+1) \\
& (wt2+Lt2+2)(wt2+Lt2+2+1)Lt2(Lt2+1)) \\
& /(24(wt2+1)(wt2+1+1)(wt2+1+2)(wt2+2)(2Lt2- \\
& 1)(2Lt2+3)))^{0.5} \text{KroneckerDelta}[w2+2,wt2] \text{KroneckerDelta}[L2,Lt2]+ \\
& (((n1-wt1)(n1+wt1+4)(wt1+Lt1+2)(wt1+Lt1+2+1) \\
& *(wt1+Lt1+2+2)(wt1+Lt1+2+3)(Lt1+1)(Lt1+2))/(16(wt1+1)(wt1+1+1)(wt1+1+ \\
& 2)(wt1+2)(2Lt1+3)(2Lt1+5)))^{0.5} \text{KroneckerDelta}[w1+2,wt1] \text{KroneckerDelta}[\\
& L1+2,Lt1]^* (((n2-wt2)(n2+wt2+4)(wt2+Lt2+2)(wt2+Lt2+2+1) \\
& (wt2+Lt2+2+2)(wt2+Lt2+2+3)(Lt2+1)(Lt2+2))/(16(wt2+1) \\
& (wt2+1+1)(wt2+1+2)(wt2+2)(2Lt2+3)(2Lt2+5)))^{0.5} * \\
& \text{KroneckerDelta}[w2+2,wt2] \text{KroneckerDelta}[L2+2,Lt2], q^2=0];
\end{aligned}$$

"***** Isoscalaire *****";

$$\begin{aligned}
& \text{If}[\text{Abs}[w1/2-w1/2] \leq L1 \leq \text{Abs}[w1/2+w1/2] \&\& \\
& \quad \text{Abs}[L2-L] \leq L1 \leq \text{Abs}[L2+L] \&\& \\
& \quad \text{Abs}[w2/2-w2/2] \leq L2 \leq \text{Abs}[w2/2+w2/2] \&\& \\
& \quad \text{Abs}[w1/2-w2/2] \leq (w-ww)/2 \leq \text{Abs}[w1/2+w2/2] \&\& \\
& \quad \text{Abs}[(w+ww)/2-(w-ww)/2] \leq L \leq \text{Abs}[(w+ww)/2+(w-ww)/2] \&\& \\
& \quad \text{Abs}[w1/2-(w+ww)/2] \leq w2/2 \leq \text{Abs}[w1/2+(w+ww)/2],
\end{aligned}$$

$$z1 = \text{Sqrt}[(w+ww+1)(w-ww+1)(2L1+1)(2L2+1)]^*$$

$$\text{Sum}[(-1)^{2k} (2k+1) ^*$$

```

SixJSymbol[ {w1/2,w1/2,L1} , {L2,L,k} ]
*SixJSymbol[ {w2/2,w2/2,L2} , {w1/2,k,(w-ww)/2} ]*
SixJSymbol[ {(w+ww)/2,(w- ww)/2,L} , {k,w1/2,w2/2} ],
{k,Min[ {Abs[w1/2+L],
Abs[w1/2+L2],Abs[w2/2+(w-ww)/2} ]},Max[ {Abs[w1/2-L],Abs[w1/2-
L2],Abs[w2/2-(w-ww)/2} ]},1 } ],z1=0] ;

If[Abs[wt1/2-wt1/2]≤Lt1≤Abs[wt1/2+wt1/2]&&
Abs[Lt2-Lt]≤Lt1≤Abs[Lt2+Lt]&&
Abs[wt2/2-wt2/2]≤Lt2≤Abs[wt2/2+wt2/2]&&
Abs[wt1/2-wt2/2]≤(wt-wwt)/2≤Abs[wt1/2+wt2/2]&&
Abs[(wt+wwt)/2-(wt-wwt)/2]≤Lt≤Abs[(wt+wwt)/2+(wt-wwt)/2]&&
Abs[wt1/2-(wt+wwt)/2]≤wt2/2≤Abs[wt1/2+(wt+wwt)/2],

z2=Sqrt[(wt+wwt+1)(wt-wwt+1)(2Lt1+1)(2Lt2+1) ]*
Sum[(-1)^2k (2k+1) * *
SixJSymbol[ {wt1/2,wt1/2,Lt1} , {Lt2,Lt,kt} ]
*SixJSymbol[ {wt2/2,wt2/2,Lt2} , {wt1/2,kt,(wt-wwt)/2} ]*
SixJSymbol[ {(wt+wwt)/2,(wt-wwt)/2,Lt} ,
{kt,wt1/2,wt2/2} ], {kt,Min[ {Abs[wt1/2+Lt],Abs[wt1/2+Lt2],
Abs[wt2/2+(wt-wwt)/2} ]},Max[ {Abs[wt1/2-Lt],Abs[wt1/2-Lt2],
Abs[wt2/2-(wt-wwt)/2} ]},1 } ],z2=0];

"////////// ns1*ns2 ////////////";

For[m1=-L1;g1=0,m1≤L1,m1=m1+1,
For[m2=-L2,m2≤L2,m2=m2+1,
For[mt1=-Lt1,mt1≤Lt1,mt1=mt1+1,

```

For[$mt_2 = -Lt_2, mt_2 \leq Lt_2, mt_2 = mt_2 + 1,$

If[$wt_2 \neq 0 \&\& mt_2 == m_2 \&\& Lt_2 == L_2 \&\& Abs[L_1 + L_2] \geq L \geq Abs[L_1 - L_2] \&\& L \geq (m_1 + m_2) \geq -L \&\& Abs[Lt_1 + Lt_2] \geq Lt \geq Abs[Lt_1 - Lt_2] \&\& Lt \geq (mt_1 + mt_2) \geq -Lt,$
 $f_1 = \text{ClebschGordan}[\{L_1, m_1\}, \{L_2, m_2\}, \{L, m_1 + m_2\}]$
 $\text{ClebschGordan}[\{Lt_1, mt_1\}, \{Lt_2, mt_2\}, \{Lt, mt_1 + mt_2\}] * n_1 *$
 $\text{KroneckerDelta}[w_1, wt_1] \text{KroneckerDelta}[L_1, Lt_1] *$
 $\text{KroneckerDelta}[m_1, mt_1] (1/\text{Sqrt}[2L_2 + 1]) *$
 $\text{ClebschGordan}[\{Lt_2, mt_2\}, \{0, 0\}, \{L_2, m_2\}] *$
 $((n_2 - 1)/2) + ((n_2 + 2)Lt_2(Lt_2 + 1)) / (2wt_2(wt_2 + 2)) *$
 $\text{KroneckerDelta}[w_2, wt_2] \text{KroneckerDelta}[L_2, Lt_2], f_1 = 0];$

If[$mt_2 == m_2 \&\& Lt_2 == L_2 \&\& Abs[L_1 + L_2] \geq L \geq Abs[L_1 - L_2] \&\&$
 $L \geq (m_1 + m_2) \geq -L \&\& Abs[Lt_1 + Lt_2] \geq Lt \geq Abs[Lt_1 - Lt_2] \&\& Lt \geq (mt_1 + mt_2) \geq -Lt,$
 $f_2 = \text{ClebschGordan}[\{L_1, m_1\}, \{L_2, m_2\}, \{L, m_1 + m_2\}]$
 $\text{ClebschGordan}[\{Lt_1, mt_1\}, \{Lt_2, mt_2\}, \{Lt, mt_1 + mt_2\}] * n_1 *$
 $\text{KroneckerDelta}[w_1, wt_1] \text{KroneckerDelta}[L_1, Lt_1] *$
 $\text{KroneckerDelta}[m_1, mt_1] (1/\text{Sqrt}[2L_2 + 1]) *$
 $\text{ClebschGordan}[\{Lt_2, mt_2\}, \{0, 0\}, \{L_2, m_2\}] * ((n_2 - wt_2)(n_2 + wt_2 + 4)$
 $(wt_2 - Lt_2 + 1)(wt_2 - Lt_2 + 1 + 1)(wt_2 + Lt_2 + 2)(wt_2 + Lt_2 + 2 + 1))$
 $/ (16(wt_2 + 1)(wt_2 + 2)(wt_2 + 3)(wt_2 + 2))^{0.5} *$
 $\text{KroneckerDelta}[w_2 + 2, wt_2] \text{KroneckerDelta}[L_2, Lt_2], f_2 = 0];$

$f_3 = f_2 + f_1;$

If[$wt_1 \neq 0 \&\& mt_1 == m_1 \&\& Lt_1 == L_1 \&\& Abs[L_1 + L_2] \geq L \geq Abs[L_1 - L_2] \&\&$
 $L \geq (m_1 + m_2) \geq -L \&\& Abs[Lt_1 + Lt_2] \geq Lt \geq Abs[Lt_1 - Lt_2] \&\&$
 $Lt \geq (mt_1 + mt_2) \geq -Lt,$

$f_5 = \text{ClebschGordan}[\{L_1, m_1\}, \{L_2, m_2\}, \{L, m_1 + m_2\}]$

$ClebschGordan[\{Lt1,mt1\},\{Lt2,mt2\},\{Lt,mt1+mt2\}]^*n2*KroneckerDelta[w2,wt2]KroneckerDelta[L2,Lt2]^*KroneckerDelta[m2,mt2](1/Sqrt[2L1+1])^*$
 $ClebschGordan[\{Lt1,mt1\},\{0,0\},\{L1,m1\}]^*$
 $((n1-1)/2)+((n1+2)Lt1(Lt1+1))/(2wt1(wt1+2))^*$
 $KroneckerDelta[w1,wt1]KroneckerDelta[L1,Lt1],f5=0];$

$If[mt1==m1 \&\& Lt1==L1 \&\& Abs[L1+L2] \geq L \geq Abs[L1-L2] \&\& L \geq (m1+m2) \geq -L \&\& Abs[Lt1+Lt2] \geq Lt \geq Abs[Lt1-Lt2] \&\& Lt \geq (mt1+mt2) \geq -Lt,$
 $f6=ClebschGordan[\{L1,m1\},\{L2,m2\},\{L,m1+m2\}]$
 $ClebschGordan[\{Lt1,mt1\},\{Lt2,mt2\},\{Lt,mt1+mt2\}]^*n2^*$
 $KroneckerDelta[w2,wt2]KroneckerDelta[L2,Lt2]^*$
 $KroneckerDelta[m2,mt2](1/Sqrt[2L1+1])^*$
 $ClebschGordan[\{Lt1,mt1\},\{0,0\},\{L1,m1\}]^*$
 $((n1-wt1)(n1+wt1+4)(wt1-Lt1+1)(wt1-Lt1+1+1)(wt1+Lt1+2)(wt1+Lt1+2+1))$
 $/(16(wt1+1)(wt1+1+1)(wt1+1+2)(wt1+2)))^0.5^*$
 $KroneckerDelta[w1+2,wt1]KroneckerDelta[L1,Lt1],f6=0];$

$f7=f5+f6;$

$If[Abs[L1+L2] \geq L \geq Abs[L1-L2] \&\& L \geq (m1+m2) \geq -L \&\& Abs[Lt1+Lt2] \geq Lt \geq Abs[Lt1-Lt2] \&\& Lt \geq (mt1+mt2) \geq -Lt,$
 $f9=ClebschGordan[\{L1,m1\},\{L2,m2\},\{L,m1+m2\}]$
 $ClebschGordan[\{Lt1,mt1\},\{Lt2,mt2\},\{Lt,mt1+mt2\}]^*n2^*$
 $KroneckerDelta[w2,wt2]KroneckerDelta[L2,Lt2]$
 $KroneckerDelta[m2,mt2]^*n1*KroneckerDelta[w1,wt1]$
 $KroneckerDelta[L1,Lt1]KroneckerDelta[m1,mt1],f9=0];$

$g1=g1+2(-f3-f7+f9);$

$]]]];$

```

g2=g2+g1*z1*z2*t;

g4=g4+z1*z2*2((4/3)(np+np1)+(q1+q2)+(1/2)(d1+d2))*t ;
g5=g5+z1*z2*2((4/3)(np+np1)+(q1+q2)+(1/2)(d1+d2))*t;
]
]
]];
v2=g5+g2;
v1=p1*w1(w1+2)+p2*w2(w2+2)+p*(w(w+2)+ww^2)+y*L(L+1)+(1/2)t
((w(w+2)+ww^2)-w1(w1+2)-w2(w2+2))+t*(n1(n1+3)+n2(n2+3));
If[i==j,c[i,j]=v1+N[v2],c[i,j]=N[v2]];
]]]]]]]]]]

```

A //MatrixForm

MatrixForm/@Chop[({values,vectors}=Eigensystem[A])]

"***** lecture des donnees experimental *****" ;

tabexp={100,90,85,70,50,45,37,25,20,18,12,5,0 };

"***** calcul les quatre equations *****";

For[i=1,i<=13,i++,

tabres6[i]= Take[Eigenvalues[A],{i,i,1}];

]

equat1=0;equat2=0;equat3=0, equat4=0, equat5=0;

For[i=1,i >=13,i++,

tabequat1[i]=(Take[tabexp, {i,i,1}]-tabres6[i])*dt

```

equat1=equat1+tabequat1[i];
tabequat2[i]=(Take[tabexp, {i,i,1}]-tabres6[ i ])*dt
equat2=equat2+tabequat2[i];
tabequat3[i]=(Take[tabexp, {i,i,1}]-tabres6[ i ])*dt
equat3=equat3+tabequat3[i];
tabequat4[i]=(Take[tabexp, {i,i,1}]-tabres6[ i ])*dt
equat1=equat4+tabequat4[i];
tabequat5[i]=(Take[tabexp, {i,i,1}]-tabres6[ i ])*dt
equat5=equat5+tabequat5[i];
]
"***** affiche les quatre équations equat(i)*****";
equat1 ;
equat2;
equat3;
equat4;
equat5;
"***** calcul et affiche les variable {α,β,γ,'} *****";
NSolve[{equat1□0,equat2□0,equat3□0,equat4□0,equat5}, {t,p,p1, p2,y}]

"FindRoot[{equat1==0 , equat2==0 , equat3==0 ,equat4==0,equat5==0},
{{t,2},{p,2},{p1,1},{p2,2},{y,2}}] ";

```

Bibliographies

- [1] F.Iachello, Chim. Phys. Lett.78 (1980) 581.
- [2] O.S.Van Roosmalen and A.E.L Dieperink, Chim. Phys. Lett.85 (1981) 32.
- [3] J. Pliva ,Journal of Molecular Structure 517 (2000) 235–245.
- [4] S.K. Kim , I.L. Cooper and R.D. Levine, Chim. Phys. Lett. 106(1986) 1-9.
- [5] S. Kuyucak and M.K. Roberts, Chim. Phys. Lett. 238 (1995) 371-377.
- [6] O.S.Van Roosmalen , R.D. Levine and A.E.L Dieperink, Chim. Pys. Lett.101 (1983) 512.
- [7] A.Leviatan and M.W.Kirson, Ann.phys.188 (1988) 142.
- [8] F. Pan and X. Zhang and J.P. Draayer . Phys.Lett. 316 (2003) 84.
- [9] F.Iachello and S.Oss. Journal of Molecular Structure 142 (1990) 85.
- [10] A.Mengoni and T.Shirai,Journal of Molecular Structure 162 (1993) 246.
- [11] Yujun Zheng and Shiliang Ding, Phys.Lett. 256 (1999) 197.
- [12]F.Iachello and S.Oss. Journal of Molecular Structure.146 (1991) 56.
- [13] A.Frank and P.V. Isacker, algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics, John wiley (1994).
- [14] F.Iachello and R. D. Levine, Algebraic theory of Molecules, Donald G.Truhlar. (1995).
- [15] L. C. Biedenharn and J. D. Louck, Angular Momentum in Quantum Physics, Gian-Carlo Rota.(1981)
- [16] L. C. Biedenharn and J. D. Louck, The Racah-Wigner Algebra in Quantum Theory, Gian-Carlo Rota.(1981).
- [17] B.H.Brandsden and C.J.Joachain, Physisc of atoms and molecules, John wiley and Sons,Inc.(1990).
- [18] F. Iachello, Lie Algebras and Applications, Springer (2006).

[19] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I Spectra of Diatomic Molecules* D. Van Nostrand Company, INC. (1950).

[20] B.G. Wybourne, *Symmetry Principles and Atomic Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, (1970).

[21] Y. Kosmann-Schwarzbach, *Groupes et Symétries*, École Polytechnique Palaiseau (2006).

[22] B.C. Hall, *Lie Groups, Lie Algebras, and Representations an elementary Introduction*, Springer (2004).

[23] J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, John Wiley and sons.Ltd (2004).

Résumé

Le travail de ce mémoire est une application des algèbres de Lie à l'étude des molécules diatomiques et triatomiques. Il est principalement basé sur les algèbres $U(4)$ et $U_1(4) \otimes U_1(4)$ (couplage de deux algèbres $U(4)$).

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 exposons les différentes définitions et propriétés.

En suite, on détaille la réalisation bosonique des algèbres $U(4)$ et $U_1(4) \otimes U_1(4)$ et on construit les générateurs des sous-algèbres constituant les chaînes correspondantes. Les énergies des limites $U(3)$ et $SO(4)$ sont données analytiquement.

Finalement nous appliquons la forme générale de l'hamiltonien du modèle de vibron (basé sur $U(4)$) pour la description des niveaux vibration-rotation des molécules diatomiques et triatomiques. Ces niveaux sont calculés numériquement.

Pour comparer ces calculs avec les données expérimentales nous avons développé un programme de fit sous Mathematica 5. Les résultats obtenus améliorent les calculs théoriques.

Abstract:

The work of this dissertation is an application Lie Algebras for diatomic and polyatomic molecules study. It is principally based on the algebras $U(4)$ and Algebra $U_1(4) \otimes U_1(4)$.

In a first step we present the basic notions concerning the group theory with a particular interest to Lie groups and algebras. Hence, we give the different definitions and properties.

Then we detail the bosonic realization of $U(4)$ and $U_1(4) \otimes U_1(4)$ and we construct the generators of the sub-algebras constituting all the chains. The energies of the two limits $U(3)$ and $SO(4)$ that are given analytically.

Finally we apply the general form the vibron-model Hamiltonian (based on $U(4)$) to describe the vibration – notation levels of diatomic and triatomic molecules. These levels are calculates numerically.

In order to compare theses calculations with experimental data, we have developed a fit program under Mathematica 5. The obtained results improve theoretical calculation.

الخلاصة

هذه المذكرة هي عبارة عن تطبيق لجبر Lie في دراسة الجزيئات ثنائية وثلاثية الذرات . إنه يعتمد أساسا على الجبرين $U(4)$ و $U_1(4) \otimes U_1(4)$.

في البداية قدمنا بعض المفاهيم الأساسية لنظرية الزمر حيث أولينا اهتماما خاصا لزمر وجبر Lie . وهكذا فقد أعطينا مختلف التعاريف والخصائص المتعلقة بها.

بعد ذلك فصلنا التحقيق الوبزوني للجبرين $U(4)$ و $U_1(4) \otimes U_2(4)$ و أنشأنا مولدات الجبر-الفرعي التي تكون كل السلاسل. كما أعطيت ، بشكل تحليلي ، الطاقات المرفقة بالحالتين الخاصتين $U(3)$ و $SO(4)$.

في النهاية طبقنا الشكل العام للهملتوني نموذج vibron (المؤسس على $U(4)$) من أجل وصف المستويات الطاقوية اهتزاز- دوران للجزيئات ثنائية و ثلاثية الذرات . مستويات الطاقة هاته قمنا بحسابها رقميا . من اجل مقارنة هذه الحسابات مع نتائج التجربة انجزنا برنامجا تحت Mathematica 5 . النتائج التي تحصلنا عليها تحسن الحسابات النظرية.