

République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique
Université El- Hadj Lakhdar- Batna

Ecole Doctorale De Physique Chimie Théorique Chimie Informatique

Mémoire

Présenté à

La faculté des Sciences – Département de Sciences de la matière

Pour obtenir

Le diplôme de Magister

En Chimie

Option : Physique Chimie Théorique Chimie Informatique

Par

BABES Khatir

THÈME

ETUDE ALGEBRIQUE DES SPECTRES ELECTRONIQUES MOLECULAIRES

Devant le jury composé de :

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

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire a été effectué au sein du laboratoire de physique nucléaire et astrophysique du département de Physique de l'Université de Batna, sous la direction de Monsieur Abdelhamid BOULDJEDRI professeur à l'université de Batna, membre de l'Ecole Doctorale de Physique Chimie Théorique Chimie Informatique.

J'adresse mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, professeur **Abdelhamid BOULDJEDRI**, qui a toujours montré de l'enthousiasme pour mon travail sur le sujet de l'étude algébrique des spectres moléculaires, pour m'avoir confié ce travail et assurer l'encadrement et Je suis très reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordée, ses conseils judicieux, sa patience, sa disponibilité surtout les week-end et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur **M. A. DIBI** qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire et surtout pour ce qu'il donne à l'institut de Chimie à l'université de Batna. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je suis reconnaissant à Melle **O. OUAMERALI**, professeur à l'USTHB de m'avoir honoré de sa présence en étant membre de jury. Je la remercie très respectueusement d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également, Mme **N. OUDDAI**, professeur à l'Université de Batna pour ses conseils, ses interventions, sa patience et ses encouragements et aussi son acceptation d'être membre du jury et examiner ce mémoire.

Mes remerciements sont adressés également à tous les enseignants de l'Ecole Doctorale de Physique Chimie Théorique Chimie Informatique qui ont contribué à ma formation.

Pour leur amitié jamais démentie, pour leurs soutien moral et leurs encouragements constants, je remercie mes amies : A. DEKHIRA, K. ZIADI, R. BOUREGAA, N. DAAMOUCHE, M et K BABESSE, S. MIHOUBI, B. H.S, M.BOUSSEBAA et M. CHEHILI, et d'autres.

Je suis particulièrement reconnaissant à ma mère, mes frères et mes sœurs, ma petite et ma grande famille qui ne ménagent aucun effort pour me soutenir.

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre 1</i>	3
Les groupes et les algèbres	3
1.1. groupes	3
1.2. Sous groupe	4
1.3. Groupe fini, groupe infini et ordre du groupe	4
1.4. Groupe discret et groupe contenu	4
1.5. Homomorphisme et isomorphisme	5
1.6. Produit de groupe	5
1.7. Représentation de groupe	6
1.8. Classification des groupes de matrices régulières continues	6
1.9. Les groupes orthogonaux	8
1.10. Groupe symplectique	9
1.11. Le groupe de Lie	9
1.12. Le groupe de Lie compact	10
1.13. Algèbre	10
1.14. Base de l'algèbre	10
1.15. Changement de base	10
1.16. Algèbre de Lie	11
1.17. Sous-algèbre de Lie	11
1.18. Sous-algèbre de lie invariante (idéale)	12
1.19. Algèbre de Lie simple	12
1.20. Algèbre de Lie semi simple	12
1.21. Somme direct des algèbres de Lie	12
1.22. Constantes de structure de Lie	12
1.23. Operateurs(Casimirs) invariants	13
1.24. Forme de Killing	13
1.25. Théorème de Cartan	14
1.26. Base de Cartan Weyl	14
1.27. Représentation d'une algèbre	14
1.28. Représentation équivalentes	15
1.29. Représentation irréductible	15
1.30. Réalisation de l'algèbre de lie	16
1.31. Réalisation matricielle	16

1.32. Réalisation différentielle	17
1.33. Réalisation bosonique	18
1.34. Réalisation fermionique	23
1.35. L'algèbre $U(2)$ fermionique	23
1.36. L'algèbre $U(2)$ Fermionique-bosonique	24
1.37. Les limites de symétrie	25
1.37.1 -La sous chaine (1)	25
1.37.2-La sous chaine (2)	25
1.37.3-La sous chaine (3)	26
1.37.4-La sous chaine (4)	26
Chapitre 2	27
Molécules diatomiques	27
2.1- Généralités sur les molécules diatomiques	27
2.2- Approximation de Born-Oppenheimer	27
2.3- Energie de la molécule diatomique	28
2.3.1- Hamiltonien d'une molécule diatomique	28
2.3.2- Equation électronique	30
2.3.3- Niveaux d'énergie de vibration approximation de Morse	33
2.3.4- Niveaux d'énergie de rotation	34
2.3.5- L'expansion de Dunham	35
2.4- Classification des états électroniques	36
2.4.1- Moment angulaire orbital $\vec{L}$	36
2.4.2- Moment angulaire de spin $\vec{S}$	37
2.4.3- Moment angulaire total des électrons $\vec{\Omega}$	37
2.4.4- Propriétés de symétrie de la fonction d'onde électronique	38
2.5- Transitions Électroniques. Règles de Sélection	39
2.6- Les règles de sélection pour les molécules diatomiques	39
2.7. Traitement algébrique des spectres de rotation-vibration	40
2.7.1. - L'algèbre $U(4)$	40
2.7.2 - Hamiltonien général	44
2.7.3.- Les Chaîne de sous algèbre $U(4)$	45
2.7.4 - Première chaîne $G \equiv U(3)$	45
2.7.5 - Deuxième chaîne $G \equiv SO(4)$	46
2.7.6 - Troisième chaîne $G \equiv \overline{SO(4)}$	47
2.8 - Les operateurs invariants	47
2.9- L'Hamiltonien du système	50
2.10 - La limite $U(3)$ (Les molécules non-rigides)	50

2.11 - La limite $SO(4)$ (Les molécules rigides)	52
Chapitre 3	53
Application de l'algèbre $U^B(4) \otimes U^F(8)$ à l'étude des molécules	53
3.1- Introduction	53
3.2- L'algèbre $U(8) = G^e$	54
3.2.1-Hamiltonien de L'algèbre $U(8)$	55
3.3-Fonction d'onde de $U^e(8)$	56
3.4-Les sous chaines	57
3.4.1-La sous chaine 1	57
3.4.2-la sous chaine 2	57
3.5-L'algèbre $U^b(4) \otimes U^e(8)$	57
3.6-Les limites de symétrie	59
3.6.1-La limite $SO(4)$	59
3.6.2-La limite $U(3)$	60
3.7-L'Hamiltonien	61
3.8-Classification électronique dans une molécule diatomique	61
3.8.1-Les états Σ	62
3.8.2-Les états $\Lambda \neq 0$ et $\tau' \neq 0$	62
3.9. Brisure de symétrie $SO(4)$	63
3.9.1 L'Hamiltonien général $\hat{H}$	63
3.9.2. La méthode de diagonalisation de $\hat{H}$	64
3.10. Calcul numerique	70
3.11. Validation du programme	72
3.12. Résultats	72
Conclusion générale	76
Annexe	78
Bibliographie	88

Liste des abréviations utilisées

GL(n) : Groupe Linéaire d'ordre **n**

U(n) : Groupe Unitaire d'ordre **n**.

SO(n) : Groupe Spécial Orthogonal d'ordre **n**.

SU(n) : Groupe Spécial Unitaire d'ordre **n**.

SL(n) : Groupe Spécial Lineaire d'ordre **n**.

ECOC: Ensemble Complets des Opérateurs qui Commutent.

INTRODUCTION

Les méthodes algébriques ont pu devenir une alternative aux techniques de résolutions classiques de la physique quantique, utilisées dans le traitement des systèmes microscopiques. Depuis son introduction il y a un peu plus d'un siècle, par Sophus Lie, l'algèbre de Lie, s'est fortement développée et a été appliquée à des systèmes physiques et chimiques complexes.

A moyen de l'algèbre $u(4)$, Les molécules diatomiques ont été étudiées à travers le modèle du vibron en modes collectifs rotationnel et vibrationnel utilisant les limites du modèle des atomes unifiés pour les molécules légères comme celui des atomes indépendants pour celle lourdes.

L'Hamiltonien d'une molécule diatomique peut être décrit par une algèbre bosonique $U(4)$ ayant deux chaînes de sous algèbres qui sont $U(4) \supset U(3) \supset SO(3)$ et $U(4) \supset SO(4) \supset SO(3)$ [1]. et on l'écrit en fonction des opérateurs invariants de l'une des deux chaînes précédentes ; pour décrire les propriétés électroniques (moment orbital et celui du spin) des molécules, on utilise une algèbre fermionique qu'on peut trouver analytiquement ses valeurs propres. la limite $U(3)$ décrit le spectre de vibration qui n'est pas le cas pour toutes les molécules, mais la limite $SO(4)$ nous conduit à un spectre similaire au potentiel de Morse et c'est pour cette raison qu'elle est appropriée à la description de spectre vibration-rotation-électronique des molécules.

Dans le premier chapitre, a été faite une introduction aux idées essentielles et structures mathématiques des différentes bases de la théorie des groupes distinguant la différence entre l'algèbre et le groupe, rappelant quelques définitions dans l'algèbre de Lie comme la constante de structure, les opérateurs invariants et le produit direct ; a été donnée aussi la définition des deux types algébriques orthogonal et unitaire en faisant ressortir la distinction entre les deux. Dans une deuxième partie, on discute une algèbre $U(2)$ bosonique qui est le noyau des constructions algébriques, ses sous-chaînes, branchings et casimirs invariants, une étude algébrique avec l'introduction d'une algèbre fermionique $U^F(2)$, une algèbre bosonique-fermionique $U^B(2) \otimes U^F(2)$.

Dans le deuxième chapitre, nous allons parler des généralités sur l'étude quantique d'une molécule diatomique et sa structure, spectroscopie, Hamiltonien, le spectre énergétique en tenant compte des propriétés électroniques puis l'algèbre $U(4)$ pour calculer les énergies propres

et les comparer avec celles obtenues avec les autres méthodes.

Un troisième chapitre qui va être objet d'une application du couplage d'algèbre bosonique-fermionique sur une molécule diatomique avec étude des sous chaines pour traiter ses spectres de vibration-rotation-électronique. Ensuite, on présente l'application de l'algèbre $U^B(4) \otimes U^F(8)$ et on définit l'Hamiltonien correspondant de toutes les bases, en même temps on définit dans notre travail les différentes applications pour chaque type de limite quelles que soient les molécules.

Nous allons écrire l'Hamiltonien dans sa forme générale c'est à dire qui contient les casimirs invariants des deux limites pour obtenir des résultats théoriques proches de l'expérimental .Nous allons utiliser l'une des deux bases et diagonaliser numériquement la partie non diagonale de l'Hamiltonien général, L'optimisation des paramètres sera calculée par l'utilisation du langage de programmation « Mathematica 8.0 » et les courbes ont été tracées par « Origin 8 ».

Chapitre 1

LES GROUPE ET LES ALGEBRES

1.1 Groupes

Définition :

On appelle **groupe** $(G, \bullet)$; tout ensemble non vide G muni d'une loi de composition interne $\bullet$, et qui vérifie les trois propriétés suivantes :

- o La loi $\bullet$ est associative dans G , c'est-à-dire ; $\forall x, y, z \in G$:

$$x \bullet (y \bullet z) = (x \bullet y) \bullet z \quad (1.1)$$

- o Il existe un *élément neutre* $e \in G$ c'est-à-dire ; pour

$$x \bullet e = e \bullet x = x \quad (1.2)$$

- o tout élément x de G admet un *symétrique* x^{-1} dans G vérifiant:

$$x \bullet x^{-1} = x^{-1} \bullet x = e \quad (1.3)$$

Si de plus la loi $\bullet$ est commutative dans G ; c'est-à-dire ; pour tout $x_1, x_2 \in G$ nous avons $x_1 \bullet x_2 = x_2 \bullet x_1$, on parle de groupe *commutatif* ou *abelien*.

1.2 Sous-groupe

Definition :

On appelle le groupe $(H, \bullet)$ un sous groupe de $(G, \bullet)$ si , en plus de la même loi de composition interne $\bullet$; H est un sous-ensemble de G et on le note $(H \subset G)$. Par abus d'écriture on note un groupe $(G, \bullet)$ par G seulement.

1.3 Groupe fini, groupe infini et ordre du groupe

On appelle **ordre** du groupe G , et on le note $|G|$, le nombre des éléments de G (mathématiquement on l'appelle **Cardinal** du groupe).

Si $|G| < \infty$, on dit que G est un groupe fini, sinon (G comporte un nombre infini d'élément), il est un groupe infini.

On dit que l'**élément** x d'un groupe G est d'**ordre infini** si le sous-groupe $\langle x \rangle$ (qu'on note conventionnellement $\langle x \rangle$) est un groupe infini. Sinon, on dit que x est d'**ordre fini** et son ordre (cardinal) est l'ordre du groupe $\langle x \rangle$.

1.4 Groupe discret et groupe continu :

Si les éléments d'un groupe sont dénombrables, on parle de **groupe dénombrable** ou **discret** sinon le **groupe** est **continu** :

- 1) Le groupe $G=\{1,-1\}$ muni de la multiplication normale est un groupe abélien d'ordre 2.
- 2) L'ensemble constitué de l'élément neutre $\{e\}$ est un sous-groupe trivial

De même pour G , ces deux groupes sont des *sous-groupes* **impropres** de G et tout autre sous-groupe de G est **propre**.

- 3) Les groupes $(\mathbb{R}, +)$ et $(\mathbb{C}, +)$ sont des groupes abéliens infinis.
- 4) L'ensemble des matrices carrées de rang n , dans ce cas, l'élément neutre est la matrice unité $n \times n$, l'inverse de chaque matrice est obtenue par un calcul classique.

1.5 L'homomorphisme et l'isomorphisme

Un **homomorphisme** de groupes ou morphisme de deux groupes $(G, \bullet)$ et $(G', \circ)$ est une application ϕ entre ces deux groupes qui respecte la structure des groupes, c'est à dire:

$$\begin{aligned} \phi: G &\rightarrow G' \\ \forall x, y \in G, \phi(x \bullet y) &= \phi(x) \circ \phi(y) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Un **isomorphisme** est un homomorphisme bijectif (injectif et surjectif), c'est - à -dire ; si nous avons deux groupes $(G, \bullet)$ et $(G', \circ)$:

$$\begin{aligned} \forall x \in G ; \quad \exists ! x' \in G' \quad \text{tel que :} \quad \begin{aligned} \phi: G &\rightarrow G' \\ \phi(x) &= x' \end{aligned} \end{aligned}$$

Autrement dit, tout élément y de G admet un antécédent et un seul dans G' par l'application ϕ .

Un **monomorphisme** est un homomorphisme injectif, un **endomorphisme** est un homomorphisme dont l'ensemble d'arrivée est égal à l'ensemble de départ et un **automorphisme** est un endomorphisme bijectif.

1.6 Produit de groupes

Si pour chaque deux éléments x_1 et x_2 de groupes G_1 et G_2 respectivement on considère l'ensemble des paires (x_1, x_2) , pour chaque produit de deux paires de G et G' on obtient:

$$(x_1, x_2)(x'_1, x'_2), \text{ où } x_1, x'_1 \in G_1 \text{ et } x_2, x'_2 \in G_2 \quad (1.5)$$

Nous avons un groupe G , on parle alors de groupe produit direct de G_1 avec G_2 et on le note $G_1 \otimes G_2$.

1.7 Représentation de groupe

Une représentation R d'un groupe de Lie G dans un espace vectoriel complexe non réduit à zéro V , est un homomorphisme de G dans V , groupe des isomorphismes de V dans lui-même. L'espace V est appelé l'espace de représentation de R .

Si V est de dimension finie n , on dit que la représentation est de dimension finie n .

Si $V = \mathbb{C}^n$, la représentation est dite **matricielle**.

Si $V = L^2(G, d_g g)$ ou $d_g g$ est une mesure invariante à gauche, la représentation **régulière à gauche**, notée g , est définie par : $(g_g f)(x) = f(g^{-1}x)$. On définit pareille une représentation régulière à droite, notée d .

Une représentation est dite **fidèle** si l'application est injective. Une représentation est dite **irréductible** si V et 0 sont ses seuls sous-espaces invariants.

Si V est muni d'un produit scalaire hermitien, pour lequel toute l'application est unitaire, la représentation est dite **unitaire**.

1.8 Classification des groupes de matrices régulières continues

Groupe général linéaire $GL(n, \mathbb{C})$: des matrices complexes d'ordre n . Ces matrices sont inversibles (donc le déterminant est non nul), de même pour $GL(n, \mathbb{R})$. $GL(n, \mathbb{C})$: de dimension n^2 et $n^2 - 1$, les générateurs de $GL(n, \mathbb{C})$ sont des matrices complexes arbitraires.

Groupe linéaire spéciale $SL(n, \mathbb{C})$: des matrices $n \times n$. C'est le groupe $GL(n, \mathbb{C})$ ou $\mathbb{R}$ avec le condition $|A| = +1$: pour $SL(n)$.

L'ordre du groupe r est :

$$SL(n, \mathbb{C}), \quad r = 2(n^2 - 1),$$

$$SL(n, \mathbb{R}), \quad r = n^2 - 1$$

les générateurs de $SL(n, \mathbb{C})$ sont des matrices de trace nulle.

Groupe unitaire $U(n)$ est comme $GL(n)$ déjà vu avec la Condition: $A^+ A = I$ ou $|\det| = 1$,
 A^+ est la matrice conjuguée hermétique de A .

$$U(n) : r = n^2$$

$$U(p, q) : r = n^2, \quad n = p + q$$

Cette dernière relation est écrite quand nous avons sur la diagonale un nombre d'éléments p de signe positif et q de signe négatif ; les groupes $U(n)$ sont complexes, pour cela on peut omettre le champs . Ils laissent invariant les quantités : $\sum_i^n Z_i Z_i^*$ pour tous $Z_j \in U(n)$ et

$$-\sum_{i=1}^p Z_i Z_i^* + \sum_{i=p+1}^q Z_i Z_i^* \text{ pour } U(p, q) .$$

Avec Z_i et son conjugué Z_i^* , sont des éléments complexes des matrices représentatives de $U(n)$.

i et j sont des nombres entiers positifs, avec :

$$1 \leq i \leq n, 1 \leq j \leq n \text{ et } 2 \leq i + j \leq n .$$

le groupe spécial unitaire : $SU(n)$ est un sous groupe de $U(n)$ représenté par la matrice « A »
 ,qui vérifie $A^+ A = I$ ou $|\det A| = 1$, le rang de $SU(n)$, est : $r = n^2 - 1$.

Soit $A(p, q)$ une matrice diagonale qui est p fois (-1) et q fois (+1) sur sa diagonale , le groupe $SU(p, q)$ est l'ensemble de toutes les matrices « A » de dimension $n \times n$ qui satisfont :

$$\det A = 1, \text{ ou } |AA^+| = 1 \quad r = n^2 - 1$$

$$U^+ A(p, q) = A(p, q) U = A(p, q) .$$

U et son adjoint $U^\dagger$ sont des opérateurs unitaire arbitraire.

Les générateurs du groupe $SU(n)$ sont des matrices H qui vérifient :

$$H^\dagger A(p, q) = A(p, q) H$$

C'est-à-dire des matrices hermitiques et de trace nulle.

1.9 Les groupes orthogonaux

C'est l'ensemble des matrices $U(n)$ qui vérifient : $A^t A = 1$ ou $\det A = \pm 1$. Ou A^t est la matrice transposée de A ; Généralement, elles sont réelles :

$$\text{l'ordre de } O(n) \text{ est } O(n) : r = \frac{1}{2} n(n-1)$$

elles laissent invariante la quantité $\sum_{i=1}^n x_i^2$

$$O(p, q), \quad r = \frac{1}{2} n(n-1)$$

qui laissent invariante la quantité $\sum_{i=1}^p x_i^2 - \sum_{j=p+1}^q x_j^2$

x_i et x_j sont les éléments de la matrice A .

Cas particulier : le groupe orthogonal spécial $SO(n)$

$A^t A = 1$ et $\det A = +1$, A^t est la matrice transposée de A .

L'ordre r de groupe :

$$SO(n, \mathbb{C}) : r = n(n-1) \quad (1.6)$$

$$SO(n, \mathbb{R}) : r = \frac{1}{2}n(n-1) \quad (1.7)$$

$$SO(p, q, \mathbb{C}) : r = n(n-1) ; \quad (1.8)$$

$$SO(p, q, \mathbb{R}) : r = \frac{1}{2}n(n-1) \quad (1.9)$$

avec n est la dimension de A et $n = p+q$.

1.10 Groupe symplectique

$$sp(2n, \mathbb{C}) : r = 2n(2n+1) \quad (1.10)$$

laisse invariante la quantité : $\sum_{i=1}^n (n_i y_i^1 - y_i x_i^1)$

OU $X(x_i, x_i^1)$ et $Y(y_i, y_i^1)$

1.11 Le groupe de Lie :

C'est un groupe G muni d'une structure différentiable ($c = x \bullet y$; c, x, y des éléments différentiables), avec $x, y, c \in G$, c'est à dire que les coordonnées de « c » sont des coordonnées de celles de « x » et de « y ».

En physique, la plupart des groupes de Lie qu'on rencontre sont des groupes matriciels, autrement dit des sous-groupes de $GL(n; \mathbb{R})$ et $GL(n; \mathbb{C})$; ce sont les groupes classiques.

Il ne faudrait toutefois pas en déduire que tout groupe de Lie soit isomorphe à un sous-groupe linéaire, bien que cela soit vrai pour les groupes de Lie compacts.

1.12 Le groupe de Lie compact :

C'est un morphisme de groupe de Lie sur un espace vectoriel (réel ou complexe) qui laisse *invariante* une structure euclidienne et hermitique.

1.13 Algèbre :

Une algèbre est un espace vectoriel muni d'une loi de composition qui vérifie :

$$(g, f) \rightarrow gf$$

qui est associative, bilinéaire et avec un élément neutre

1.14 Base de l'algèbre :

On qualifie de base d'un espace vectoriel ; une famille de vecteurs linéairement indépendants de cet espace c'est-à-dire qu'aucun des vecteurs ne peut être déduit de la combinaison des autres et tout vecteur de l'espace se décompose de façon unique en une combinaison linéaire de vecteurs de cet espace vectoriel.

1.15 Changement de base :

La base dans un espace vectoriel n'est pas unique. Il peut donc passer de l'expression d'un vecteur dans une base donnée à celle dans une autre base pour faciliter les calculs.

L'image d'un vecteur d'une base d'espace vectoriel E par celle d'un autre espace vectoriel F est donnée par l'application ϕ :

$$\phi(x) = \phi\left(\sum \alpha_i e_i\right) = \sum \alpha_i \phi(e_i) = \sum \alpha_i f_i \quad (1.11)$$

$$e_i \in E \text{ et } f_i \in F.$$

α_i est un nombre réel.

Cette propriété est fondamentale quand on utilise les matrices comme représentants des applications linéaires dans une base.

Si l'image d'une base par une application linéaire est une base, alors l'application linéaire est bijective. Cela définit de manière unique un changement de base. La matrice associée est alors dite matrice de passage

1.16 Algèbre de Lie:

C'est une algèbre des commutateurs (crochet de Lie) $[x_\mu, x_\nu]$ d'un espace vectoriel E sur un corp K qui vérifie $\forall x_i \in E (i = 1, 2, 3..)$:

$$[x_\mu, x_\nu] = \sum_{\rho} C_{\mu\nu}^{\rho} x_{\rho} \quad (1.12)$$

- 1) L'opération « [,] » est bilinéaire et $C_{\mu\nu}^{\rho}$ est une constante de structure de Lie.
- 2) L'opération est antisymétrique : $[x_\mu, x_\nu] = -[x_\nu, x_\mu]$
- 3) L'opération vérifie l'identité de Jacobi:

$$[x_\mu, [x_\nu, x_\rho]] + [x_\nu, [x_\rho, x_\mu]] + [x_\rho, [x_\mu, x_\nu]] = 0 \quad (1.13)$$

1.17 Sous-algèbre de Lie:

On dit que l'algèbre A' est une sous algèbre de l'algèbre de Lie A munie de la loi « [,] », tout sous espace vectoriel A' de A munie de la mme loi. on note : $A \supset A'$.

1.18 Sous-algèbre de Lie invariante(ideale) :

On dit que la sous-algèbre A' de l'algèbre A munie de la loi $[,]$ est invariante ou idéale si :

$$\forall x \in A, \forall y \in A' : [x, y] \in A'$$

A' est une algèbre abélienne si la relation de commutation $[Y, Y] = 0$ est vérifiée .

1.19 Algèbre de Lie simple :

On appelle algèbre de Lie simple toute algèbre de Lie qui n'est pas commutative et n'a pas de sous algèbre idéale(invariante).

1.20 Algèbre de Lie semi simple :

On dit qu'une algèbre de Lie est semi simple si elle n'a pas de sous algèbre invariante commutative (le crochet de Lie n'est toujours pas nul). d'où le théorème de Cartan pour qu'une algèbre de Lie A soit semi-simple il faut que : $\det A \neq 0$.

1.21 Somme direct des algèbres de Lie :

Soit deux algèbres de Lie A et A' avec $A = \{x_i, (i=1,2,\dots,n)\}$, $A' = \{y_j, (j=1,2,\dots,m)\}$; On appelle algèbre somme directe de A et A' , l'algèbre S qui s'écrit : $S = A \oplus A' = \{x_i, y_j\}$, avec $[x_i, y_j] = 0$. Sa dimension est $n+m$.

1.22 Constantes de structure de Lie :

Pour tout élément x_i de l'algèbre de Lie A , la loi interne s'écrit:

$$[X_\mu, X_\nu] = C_{\mu\nu}^\rho X_\rho \quad (1.14)$$

Les coefficients $C_{\mu\nu}^\rho$ sont des tenseurs d'ordre-3, s'appellent les **constantes de structure de Lie** ;elles vérifient les propriétés [7,8] :

$$C_{\mu\nu}^{\rho} = -C_{\nu\mu}^{\rho} \quad \text{et} \quad C_{\mu\nu}^{\rho} C_{\rho\sigma}^{\tau} + C_{\nu\sigma}^{\rho} C_{\rho\mu}^{\tau} + C_{\sigma\mu}^{\rho} C_{\rho\nu}^{\tau} = 0 \quad (1.15)$$

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

1.23 Opérateurs(Casimirs) invariants :

On peut construire des opérateurs (applications linéaires) invariants C_I ; pour toute algèbre de Lie A , ils sont définis comme des opérateurs qui commutent avec tous les éléments de l'algèbre : $[C_I, x_a] = 0, \forall x_a \in A$, I et « a » des nombres naturels.

Si A est une algèbre de Lie semi simple c-à-d A^{-1} existe, on peut définir la relation suivante :

$$C_2 = g_{ij} x_i x_j$$

x_i, x_j des éléments de A .

g_{ij} tenseur d'ordre deux.

C_2 est un opérateur invariant d'ordre 2 de A et se nomme l'opérateur de CASIMIR, Sachant que : g_{ij} sont les éléments de la matrice A^{-1} .

Ces Casimir sont des puissances de C_I (C_1 : linéaire, C_2 : quadratique,...).

Le rang d'une algèbre est le nombre de casimirs invariants. En mécanique classique les C_s sont associés aux constantes de mouvement.

1.24 Forme de Killing :

Les tenseurs qu'on peut former à partir des constantes de structure de Lie, s'appellent les tenseurs métriques ou forme de Killing :

$$g_{\mu\nu} = g_{\nu\mu} = c_{\mu\rho}^{\sigma} c_{\nu\sigma}^{\rho} \quad (1.16)$$

1.25 Théorème de Cartan :

Cartan a utilisé la formule de Killing pour définir l'algèbre de Lie semi simple A utilisant la condition suivante :

Si $\det g_{ij} \neq 0$ on dit que A est semi simple.

1.26 Base de Cartan Weyl:

Soit l'algèbre de Lie semi simple A de rang r (ordre fini) avec :

$$A = \{H_i, E_\alpha\} \text{ avec } i = 1, 2, \dots, r \text{ et } \alpha = 1, 2, \dots, \frac{r-1}{2}.$$

Les H_i et les E_α qui sont de A, vérifient :

$$\begin{aligned} [H_i, H_j] &= 0 ; \quad [H_i, E_\alpha] = \alpha_i E_\alpha, \text{ et} \\ [E_\alpha, E_\beta] &= \begin{cases} N_{\alpha\beta} E_{\alpha+\beta} & \text{si } \alpha + \beta \neq 0 \\ \alpha_i H_i & \text{si } \alpha = -\beta \end{cases} \end{aligned} \quad (1.17)$$

forment une la base de Cartan Weyl.

$N_{\alpha\beta}$: tenseurs d'ordre deux , β et α des entiers.

1.27 Représentation d'une algèbre

Une représentation d'un groupe peut être établie par un espace vectoriel munie d'une base quelconque dont tous les éléments sont transformés linéairement, par chaque opération de groupe en un élément du même espace. donc chaque opération de symétrie, peut être représentée par la matrice de cette transformation linéaire. l'espace vectoriel constitue un espace de représentation dans lequel cette base est la base de la représentation [4].

On peut associer une algèbre à une base formée de l'ensemble de ses opérateurs invariants (nombres quantiques).

Une algèbre de Lie semi-simple de rang ℓ peut être représentée par ℓ opérateurs invariants indépendants C_i ($i = 1, 2, 3 \dots \ell$), et H_i invariants qui commutent entre eux et commutent avec les ℓ opérateurs C_i [5].

Pour former une base complète on doit ajouter, $(r-3\ell)/2$ opérateurs additionnels O_j pour avoir un ensemble complet des opérateurs qui commutent (ECOC) [10,11] :

$$\{C_1, C_2, \dots, C_\ell, O_1, O_2, \dots, O_{(r-3\ell)/2}, H_1, H_2, \dots, H_\ell\}$$

En mécanique quantique la base s'écrit :

$$|j\tau m\rangle = |j_1, j_2, \dots, j_\ell, \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{(r-3\ell)/2}, m_1, m_2, \dots, m_\ell\rangle \quad (1.18)$$

Où j_i est un vecteur propre de C_i , τ_i de celui de O_i et m_i de l'opérateur H_i .

1.28 Représentations équivalentes

Deux représentations R et R' d'espaces V et V' sont dites équivalentes s'il existe un isomorphisme linéaire U de V dans V' tel que :

$$\forall a \in G, \quad R'(a) = UR(a)U^{-1}. \quad (1.19)$$

U^{-1} est l'opérateur inverse de U .

Un changement de base pour deux matrices représentant une même application linéaire, implique donc que V et V' ont la même dimension.

1.29 Représentation irréductible

On dit que la représentation R d'espace V est irréductible s'il n'existe pas de sous-espace invariant non banal par rapport aux transformations du groupe. Sinon, dans une base bien choisie, toutes les matrices de la représentation R peuvent prendre la même forme diagonale par blocs :

$$R(a) = \begin{pmatrix} R_1(a) & \dots & 0 \\ \vdots & R_2(a) & \vdots \\ 0 & \dots & R_n(a) \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

$R_i(a)$ sont des matrices de $R(a)$.

1.30 Réalisation de l'algèbre de Lie

On peut réaliser une algèbre de Lie par plusieurs voies, on se basant sur les relations de commutation de $GL(n) \approx U(n)$:

$$[E_{km}, E_{st}] = \delta_{sm} E_{kt} - \delta_{kt} E_{sm} \quad (1.21)$$

avec : $k, s, t, m = 1 \dots n$.

E_{ij} sont des éléments de l'algèbre A représentant $U(n)$.

Et δ est le symbol de Cronecker.

1.31 Réalisation matricielle

L'algèbre des matrices est une algèbre de Lie, on pose pour la relation (1.21)

$$E_{km} = \overbrace{\left\{ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right\}}^k, \text{ qui sont des matrices } n \times n \text{ pour l'algèbre}$$

avec k est le nombre de lignes et m le nombre de colonnes. Chaque élément E_{km} est une matrice $n \times n$ avec m^{eme} rang et K^{eme} colonne est égal a un, et nul ailleurs (pour $[u(n)]$ et $[gl(n)]$)

Pour la matrice de $SO(n)$ on pose :

$$L_{km} = E_{km} - E_{mk} \quad (1.22)$$

Elle est peut utilisée, et sa forme complexe est utilisée en mécanique quantique.

Pour l'algèbre symplectique $SP(2n)$, on introduit les matrice $2n \times 2n$

$$K.m = 1, 2 \dots n, n+1 \dots 2n.$$

$$SP(n) \approx Su(n).$$

1.32. Réalisation différentielle

De même que pour la réalisation matricielle, ici l'opérateur différentiel est appliqué sur des fonctions dérivables $f(n)$ des coordonnées x tel que :

$$E_{KM} = X_{km} = [X_{ik}, X_{mn}] = \Delta_{km} X_{in} - \Delta_{in} X_{mk}. \quad (1.23)$$

on génère $U(n)$ par $x_i \delta / \delta x_j = X_{ij}$ et de même pour $Su(n)$.

Pour la sous algèbre de Lie $SU(n)$: les (n^2-1) éléments X_{ij} ($i \neq k = 1, 2 \dots \dots n$) et X'_{ij} ($i = 1, 2 \dots \dots n$) génèrent $SU(n)$ tel que :

$$X'_{ij} = X_{ij} \frac{1}{n} \sum_j X_{ij} \quad (1.24)$$

L'algèbre orthogonale $SO(n)$:

les L_{ij} génèrent l'algèbre $SO(n)$ utilisant :

$$L_{ij} = x_i \delta / \delta x_j - x_j \delta / \delta x_i \quad \text{avec} \quad i < j = 1, \dots, n. \quad (1.25)$$

On obtient :

$$[L_{ij}, L_{kl}] = \Delta_{jk} L_{hl} + \Delta_{il} L_{ik} - \Delta_{jl} L_{ik} - \Delta_{ik} L_{jl} . \quad (1.26)$$

les L_{ij} sont les opérateurs moment angulaire pour l'algèbre $so(n; m)$.

1.33. Réalisation bosonique

Une autre voie pour décrire un système physique est l'introduction des opérateurs de création b et d'annihilation b^+ dans la construction des algèbres qu'y correspondent, l'espace associée s'appelle espace de configurations ; leur application est de plus en plus étendu exemple ; l'oscillateur harmonique , spèctre nucléaire et moléculaire...).

Soit $g = \{b_\alpha, \alpha = 1, n\}$ un ensemble d'opérateurs bosoniques qui vérifie :

$$[b_\alpha, b_\alpha^+] = \delta_{\alpha\alpha'}, [b_\alpha, b_{\alpha'}] = [b_\alpha^+, b_{\alpha'}^+] = 0 \quad (1.27)$$

Pour l'algèbre $u(n) \approx gl(n, k)$.

On définit les n^2 éléments de groupe : $G_{\alpha\beta} = b_\alpha^+ b_\beta, \alpha, \beta = 1, \dots, n$, qui vérifient:

$$[G_{\alpha\beta}, G_{\gamma\delta}] = \Delta_{\beta\delta} G_{\alpha\gamma} - \Delta_{\alpha\delta} G_{\beta\gamma} \quad (1.28)$$

Pour étudier la structure des algèbres on doit:

- 1) Enumérer toutes les sous algèbres et leurs branching.
- 2) Construire toutes les bases de chaque chaines
- 3) Construire tous les invariants et chercher leurs valeurs propres.

L'algèbre $u(1)$:

Elle est décrite par un seul opérateur b qui vérifie $[b, b^+] = 1$

l'opérateur $U = b^+ b$ est le seul élément de l'algèbre .

si $|N\rangle$ est une base de l'algèbre on l'écrit :

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} b^{+N} |0\rangle \text{ avec } b^+ |N\rangle = \sqrt{N+1} |N+1\rangle \quad b|0\rangle = 0$$

$$b|N\rangle = \sqrt{N} |N-1\rangle$$

U est le seul generateur du groupe avec $N|N\rangle = N|N\rangle$
 N : valeur propre

L'algèbre $u(2)$:

Les 4 éléments de l'algèbre sont :

$$G_i^j = b_i^+ b_j, i, j = 1, 2 \quad (1.28)$$

a) les chaines de sous-algèbre sont 2 :

a-1) $U(1) \supset U(2)$, la sous algèbre $U(1)$ déjà vue :

$$n_1 = 0, 1, \dots, N$$

$$\hat{N} = b_1^+ b_1 + b_2^+ b_2 = \hat{N}_1 + \hat{N}_2$$

$[\hat{N}, G_i^j] = 0 \Rightarrow \hat{N}$ est un opérateur invariant de $U(N)$.

$$G_1(U(2)) = \hat{N} \quad (1.29)$$

Les puissances de $\hat{N}$ commutent avec les G_i^j et donc, l'opérateur invariant (casimir) quadratique est :

$$C_2(U(2)) = \hat{N}(\hat{N} + 2) \quad (1.30)$$

La base est : $|n_1, n_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2!}} (b_2^+)^{n_2} (b_1^+)^{n_1} |0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{(N-n_1)! n_1!}} (b_2^+)^{N-n_1} (b_1^+)^{n_1} |0\rangle$

a-2) Sous algèbre $U(2) \supset SO(2)$

Définissons :

$$\begin{cases} J_x = b_1^+ b_2 + b_2^+ b_1 \\ J_y = b_2^+ b_1 - b_1^+ b_2 \\ J_z = \frac{1}{2}(b_1^+ b_1 - b_2^+ b_2) \\ N = b_2^+ b_2 + b_1^+ b_1 \end{cases} \quad (1.31)$$

Les opérateurs J_x, J_y, J_z décrivent l'algèbre $SO(2)$ dans la Chaîne $U(2) \supset SO(2)$ avec $[J_x, J_y] = J_z$.

le casimir est :

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \frac{1}{4} \hat{N}(\hat{N} + 2)$$

le branching: $J_z = -J, -J+1, \dots, J$ avec $J = \frac{N}{2}$

la base sera construite à partir de J et J_z comme [3] :

$$|J, J_z\rangle \equiv \sqrt{\frac{1}{(J+J_z)(J-J_z)}} (b_2^+)^{J+J_z} (b_1^+)^{J-J_z} |0\rangle \quad (1.32)$$

Sous-algèbre $U(2) \supset SO(2)$:

Définissons :

$$\begin{aligned} f_i &= b_1^+ b_2, f_- = b_2^+ b_1, \\ \Rightarrow f_x &= f_+ + f_-, f_y = \frac{1}{2i} [f_+ - f_-] \\ f_x &= \frac{1}{2}(b_2^+ b_2 - b_1^+ b_1) \text{ et } \hat{N} = b_2^+ b_2 + b_1^+ b_1 \end{aligned} \quad (1.33)$$

L'opérateur invariant est :

$$\begin{aligned} f^2 &= f_x^2 + f_y^2 + f_z^2 = f_- f_+ + f_z(f_z + 1) = C_2 \\ [f^2, f_{\pm}] &= [f^2, f_z] = 0 \end{aligned} \quad (1.34)$$

$$F^2 = C_2(SU(2)) = \frac{1}{4} C_2(U(2)) = \frac{1}{4} u(u+2) \quad (1.35)$$

Utilisons le branching de la chaîne : $U(2) \supset SU(2) \supset SO(2)$

$$\begin{aligned} M &= \pm m, \pm(m-2) + \dots \pm 1 \text{ ou } 0 \\ \Rightarrow f_z &= -f, -f+1, \dots, f-1, f \\ N &: \text{paire ou impaire.} \end{aligned}$$

La base est alors :

$$|f; f_z\rangle = \sqrt{\frac{1}{(f+f_z)(f-f_z)}} (b_2^+)^{f-f_z} (b_2^-)^{f+f_z} |0\rangle \quad (1.36)$$

l'algèbre $U(3): n \geq 3$

Nous introduisons une autre forme de l'algèbre de Lie construite à partir des éléments $G_{\alpha\beta}$ par un changement de base[8], les opérateurs qui se transforment sous $SO(3)$ comme des opérateurs tensoriels vont construire la forme de Racah.

La forme de Racah :

Les $b_{e,n}^+$ et $b_{e,m}$ sont des opérateurs de créations et d'annihilations :

Avec

$$\begin{aligned} [b_{l,m}, b_{l',n}^+] &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \\ [b_{l,m}, b_{l',m'}] &= [b_{l,m}^+, b_{l',m'}^+] = 0 \end{aligned}$$

Les $b_{l,m}$ sont des tenseurs d'ordre l .

On définit $\tilde{b}_{l,m}$ pour des raisons de symétrie ,qui est de la forme :

$$\tilde{b}_{l,m} = (-)^{l-m} b_{l,-m} \quad (1.37)$$

Le produit bilinéaire couplé des opérateurs β_N^λ , Ou λ est le moment angulaire et N sa projection sur l'axe (z)

$$\beta_N^{(\lambda)}(l,l') = [b_l^+ + \tilde{b}_{l'}]^{(\lambda)} = \sum_{m,m'} \langle l_m l_{m'} | \lambda \mu \rangle b_{lm}^+ \tilde{b}_{l'm'} \quad (1.38)$$

β_N^λ est une combinaison linéaire des éléments de groupe G_i^j et génère l'algèbre $U(n)$ pour $n \geq 3$.

Avec : $|l-l'| \leq \lambda \leq l+l'$ et $\langle l_m l_{m'} | \lambda \mu \rangle$ est un coefficient de Clebch -Gordon.

Les relations de commutation pour les $B_N^{(\lambda)}$ sont :

$$\begin{aligned} [B_N^{(\lambda)}(l,l'), B_N^{(\lambda')}(l'',l'')] &= \sum_{\lambda''N''} \sqrt{(2\lambda+1)(2\lambda'+1)} \langle \lambda N \lambda' N' | \lambda'' N'' \rangle \\ &\times \left[(-1)^{\lambda''+l+l'} \left\{ \begin{matrix} \lambda \lambda'' \lambda'' \\ l''' l' l' \end{matrix} \right\} \delta_{l'l''} B_{N''}^{(l''')}(l,l'') \right] \\ &- (-1)^{\lambda+\lambda'+l'+l''} \left\{ \begin{matrix} \lambda \lambda' \lambda'' \\ l''' l' l \end{matrix} \right\} \delta_{l'''l''} B_{N''}^{(\lambda'')}(l'',l') \end{aligned} \quad (1.39)$$

ou $\langle \lambda N \lambda' N' | \lambda'' N'' \rangle$ est un coefficient de Clebch -Gordon et $\left\{ \begin{matrix} \lambda \lambda'' \lambda'' \\ l''' l' l \end{matrix} \right\}$ sont les coefficients 6j de Wigner.

Les $\beta_N^{(\lambda)}$ forment une algèbre connue sous le nom: forme de Racah.

1.34. Réalisation fermionique

Les opérateurs de création a^+ et d'annihilation ' a ' peuvent aussi décrire les algèbres fermioniques.

Soit $g = \{a_\alpha, \alpha = 1, n\}$ un ensemble d'opérateurs fermioniques qui vérifie :

$$\{a_\sigma, a_\tau^+\} \equiv a_\sigma a_\tau^+ + a_\tau^+ a_\sigma = \delta_{\sigma\tau}, \quad \{a_\sigma^+, a_\tau^+\} = \{a_\sigma, a_\tau\} = 0 \quad (1.40)$$

1.35. L'algèbre U(2) fermionique:

L'algèbre U(2) peut décrire un système fermionique, les opérateurs fermioniques de création a^+ et d'annihilation « a » qui satisfont les relations de commutations:

$$\{a_\sigma, a_\tau^+\} \equiv a_\sigma a_\tau^+ + a_\tau^+ a_\sigma = \delta_{\sigma\tau}, \quad \{a_\sigma^+, a_\tau^+\} = \{a_\sigma, a_\tau\} = 0$$

décrivent une algèbre fermionique $U^F(2)$. ses générateurs fermioniques sont définis comme:

$$G_\sigma^\tau \equiv a_\tau^+ a_\sigma, \quad \sigma, \tau = \pm 1/2 \quad (1.41)$$

Ils vérifient les relations de commutations:

$$[G_\sigma^\tau, G_\beta^\gamma] = G_\sigma^\gamma \delta_{\tau\beta} - G_\beta^\tau \delta_{\sigma\gamma} \quad \sigma, \tau, \beta, \gamma = \pm 1/2 \quad (1.42)$$

Les chaînes de sous algèbre:

$$\begin{array}{ccc} U^F(2) & \supset & SU^F(2) \supset SU^F(2) \equiv \hat{S}_z \\ \downarrow & & \downarrow \quad \downarrow \\ [1^M] & & s \quad \mu \end{array} \quad (1.43)$$

De même que pour $U^B(2)$ on passe de $SO^F(2)$ à $\overline{SO}^F(2)$ nous aurons:

$$|[1,1]1\rangle = a_{+\frac{1}{2}}^+ a_{-\frac{1}{2}}^+ |0\rangle \quad (1.44)$$

$$\begin{aligned} |[1,0]\frac{1}{2}\mu\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} (a_{+\frac{1}{2}}^+ - i a_{-\frac{1}{2}}^+)^{\frac{1}{2}-\mu} \\ &= (a_{+\frac{1}{2}}^+ + i a_{-\frac{1}{2}}^+)^{\frac{1}{2}+\mu} |0\rangle, \quad \mu = \pm \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.45)$$

2)- la sous chaine:

$$\begin{array}{ccc} U^F(2) \supset U^F(1) \equiv \hat{n} - & & \\ \downarrow & \downarrow & \\ [1^M] & n_- & \end{array} \quad (1.46)$$

Les états propres:

$$|[1^M, 0]n_-\rangle = |[1, 0]n_-\rangle = (a_{+\frac{1}{2}}^+)^{1-n_-} (a_{-\frac{1}{2}}^+)^{n_-} |0\rangle, \quad n_- = 0, 1 \quad (1.47)$$

1.36. L'algèbre $U(2)$ Fermionique-bosonique :

Les deux algèbres $U^B(2)$ et $U^F(2)$ sont isomorphes [9], [3].

Les générateurs de l'algèbre $U(2)$ seront de la forme:

$$G_{B+\frac{1}{2}}^{B+\frac{1}{2}} \equiv s^+ s, \quad G_{B+\frac{1}{2}}^{B-\frac{1}{2}} \equiv s^+ t, \quad G_{B-\frac{1}{2}}^{B+\frac{1}{2}} \equiv t^+ s, \quad G_{B-\frac{1}{2}}^{B-\frac{1}{2}} \equiv t^+ t, \quad (1.48)$$

$$G_{F\sigma}^{F\tau} \equiv a_\sigma^+ a_\tau, \quad G, \tau = \pm \frac{1}{2} \quad (1.49)$$

avec $[G^B, G^F] = 0$

L'ensemble de ces générateurs définit l'algèbre $U^B(2) \times U^F(2)$ qui est une algèbre dynamique du système combiné boson-Fermion.

1.37. Les limites de symétrie

Les sous algèbres de la chaîne $U^B(2) \times U^F(2)$ sont:

1.37.1 La sous chaîne (1) :

$$\begin{array}{ccccccccc}
 U^B(2) \otimes U^F(2) & \supset & U^B(1) & \supset & U^F(1) & \supset & U^{BF}(1) \\
 \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 [N] & & [1^M] & & n_t & & n_- & & n = n_t + n_-
 \end{array} \quad (1.50)$$

La base qui correspond à cette chaîne est :

$$\left| [N]n_t, [1^M]n_-; n \equiv n_t + n_- \right\rangle \equiv \left| [N]n_t \right\rangle \left| [1^M]n_- \right\rangle \quad (1.51)$$

Avec : $\hat{n} \equiv \hat{n}_t + \hat{n}_-$

1.37.2 La sous chaîne (2) :

$$\begin{array}{ccccccccc}
 U^B(2) \otimes U^F(2) & \supset & SO^B(2) & \supset & SO^F(2) & \supset & SO^{BF}2 \\
 \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 [N] & & [1^M] & & \mu_b & & \mu_f & & \mu_b + \mu_f
 \end{array} \quad (1.52)$$

La base est :

$$\left| [N]n_t, [1^M]\mu_f; \mu \equiv \mu_b + \mu_f \right\rangle \equiv \left| [N]\mu_b \right\rangle \left| [1^M]\mu_f \right\rangle \quad (1.53)$$

Avec :

$$\hat{K}_z \equiv \hat{J}_z + \hat{S}_z \quad (1.54)$$

1.37.3 La sous chaine (3) :

$$\begin{array}{ccccccc}
 U^B(2) \otimes U^F(2) & \supset & U^{BF}(2) & \supset & U^{BF}(1) & & \\
 \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 [N] & & [1^M] & & [h; h'] & & n
 \end{array} \tag{1.55}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Avec :} \quad h &\equiv \frac{1}{2}(N + M + 2k), \\
 h' &= \frac{1}{2}(N + M - 2k) \\
 h &\geq n \geq h' \\
 k &= |j - s|, |j - s| + 1, \dots, j + s, \mu = -k, -k + 1, \dots, k
 \end{aligned}$$

$$\text{La base est :} \quad |j\sigma_b\rangle = \frac{(s^+)^{j+\sigma_b} (t^+)^{j-\sigma_b}}{\sqrt{(j-\sigma_b)!(j+\sigma_b)!}} |0\rangle \tag{1.56}$$

$$\text{Avec :} \quad \begin{cases} |J - S| \leq K \leq |J + S| \\ h \geq n \geq h' \end{cases}$$

1.37.4 La sous chaine (4) :

$$\begin{array}{ccccccc}
 U^B(2) \otimes U^F(2) & \supset & U^{BF}(2) & \supset & SO^{BF}(2) & & \\
 \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 [N] & & [1^M] & & [h; h'] & & \mu
 \end{array} \tag{1.57}$$

La base est :

$$|[N]n_t, [1^M]\mu_f; \mu \equiv \mu_b + \mu_f\rangle \equiv |[N]\mu_b\rangle |[1^M]\mu_f\rangle \tag{1.58}$$

Chapitre 2

MOLECULES DIATOMIQUES

2.1. Généralités sur les molécules diatomiques

Le système le plus simple pour illustrer plusieurs propriétés moléculaires est le cas des molécules diatomiques. En effet, la seule coordonnée interne est la distance internucléaire R . On fait souvent l'approximation harmonique qui consiste à considérer qu'au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre R_e l'énergie potentielle externe (celle induite par le système électronique) varie de façon quadratique.

Les molécules diatomiques sont des molécules constituées uniquement de deux atomes, soit de même ou de différents éléments chimiques. Si une molécule diatomique est composée de deux atomes du même élément, comme par exemple H_2 et O_2 , elle est dite mononucléaire, sinon, on parle de molécule hétéronucléaire, comme par exemple avec le LiH ou BeH .

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

La description d'une molécule est plus complexe que celle d'un atome isolé mais heureusement le problème est simplifié par le fait que les électrons ont une masse beaucoup plus petite que celle des noyaux alors que les forces électrostatiques auxquelles sont soumises toutes ces particules chargées sont du même ordre de grandeur.

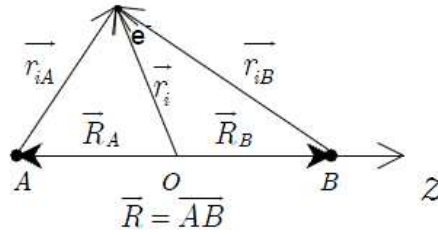
Il en résulte que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. On peut donc étudier le mouvement des électrons comme si les noyaux étaient fixes, formant une « configuration nucléaire ». C'est la définition de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Lorsqu'on détermine les énergies possibles E_n d'un tel système, on trouve les termes électroniques. Contrairement à ce qui se passe dans un atome, ce ne sont pas des valeurs définies mais des fonctions des paramètres définissant la configuration nucléaire. On inclut généralement dans E_n , l'énergie électrostatique d'interaction entre les noyaux. E_n représente en fait l'énergie de la molécule pour une configuration de noyaux immobiles. Dans une molécule diatomique, le seul paramètre de configuration nucléaire est la distance R entre les deux noyaux. On a alors des fonctions $E_n(R)$ appelées « fonctions potentiels (adiabatiques [15], [19]) ».

2.3. Energie de la molécule diatomique

2.3.1- Hamiltonien d'une molécule diatomique

Pour expliciter la démarche associée à la séparation de Born-Oppenheimer, nous considérons une molécule diatomique de noyaux A et B, de masses respectives M_A et M_B , comportant n électrons d'indice i.



L'Hamiltonien du système est de la forme :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} \quad (2.1)$$

$$T_N = \frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta \vec{R}_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta \vec{R}_B \quad \text{Énergies cinétiques des noyaux} \quad (2.2)$$

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_{\vec{r}_i} \quad \text{Énergie cinétique des électrons} \quad (2.3)$$

$$V_{NN} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad \text{Répulsion électrostatique des noyaux} \quad (2.4)$$

$$V_{eN} = \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{r}_i|} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_B - \vec{r}_i|} \quad \text{Attractions électrostatiques électrons-noyaux} \quad (2.5)$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Répulsion électrostatique entre les électrons} \quad (2.6)$$

Ou :

R_A et R_B les coordonnées des deux noyaux.

M_A et M_B les masses des deux noyaux.

m_e masse de l'électron.

Z_A et Z_B les nombres de masse de A et B.

r_i et r_j coordonnées des électrons.

Δ est l'opérateur Laplacien calculé par rapport aux coordonnées du vecteur donné en indice. Comme dans le cas d'un atome, il est possible de séparer le mouvement du centre des masses de la molécule et le mouvement relatif des particules qui la constituent en se plaçant dans le référentiel lié au centre de masse. En négligeant la masse des électrons devant celles des noyaux, c'est-à-dire en confondant le centre des masses de la molécule avec celui des noyaux, on peut omettre dans l'opérateur énergie cinétique des noyaux T_N le terme représentant l'énergie cinétique du mouvement de leur centre de masse (constante pour une molécule isolée) et ne garder que le terme de l'énergie cinétique du mouvement relatif des deux noyaux. Celui-ci est décrit dans le référentiel lié au centre de masse par une particule fictive de masse égale à la masse réduite des noyaux [17] :

$$\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (2.7)$$

Et de position définie par le vecteur $\vec{R} = \vec{AB} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$ dirigé du noyau A vers le noyau B.

L'opérateur T_N se réduit alors à :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \Delta_{\vec{R}} \quad (2.8)$$

L'équation de Schrödinger satisfaite par la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, R)$ qui décrit la molécule est de la forme suivante :

$$[T_N + T_e + V(\vec{r}_i, R)] \Psi(\vec{r}_i, R) = E \Psi(\vec{r}_i, R) \quad (2.9)$$

$$\text{Où } V(\vec{r}_i, R) = V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} \quad (2.10)$$

V_{NN} est l'énergie potentielle décrivant l'interaction noyau-noyau.

V_{eN} est l'énergie potentielle qui décrit l'interaction électron-noyau

V_{ee} est l'énergie potentielle décrivant l'interaction électron-électron

Nous verrons ci-dessous que l'énergie E contiendra trois contributions, électronique E_{el} , vibrationnelle E_{vib} et rotationnelle E_{rot} :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.11)$$

Et la fonction d'onde Ψ sera sous la forme d'un produit de trois facteurs :

$$\Psi(\vec{r}_i, R) = \Psi_{vib}(R) \Psi_{rot}(\theta, \varphi) \Psi_{el}(\vec{r}_i, R) \quad (2.12)$$

2.3.2- Equation électronique

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux étant considérés comme fixes, on peut écrire l'équation de Schrödinger du mouvement électronique à l'aide d'un Hamiltonien électronique :

$$H_{el}(\vec{r}_i, R) = T_e + V(\vec{r}_i, R) \quad (2.13)$$

T_e : énergie cinétique des électrons

V : énergie potentielle

L'équation aux valeurs propres du l'Hamiltonien électronique s'écrit comme :

$$H_{el}(\vec{r}_i, R) \chi(\vec{r}_i, R) = \varepsilon(\vec{r}_i, R) \chi(\vec{r}_i, R) \quad (2.14)$$

Nous avons pris la séparation : $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = \sum_n F_n(\vec{R}) \chi(\vec{r}_i, \vec{R})$

$\chi(r_i, R)$: fonction d'onde électronique

$F_n(r_i, R)$: fonction d'onde nucléaire.

Cette équation est analogue à celle qui décrit un atome, sauf que le potentiel $V(\vec{r}_i, R)$ n'est plus à symétrie centrale mais à symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire appelé Oz qui peut être pris comme axe de quantification.

Les fonctions $\chi_n(\vec{r}_i, R)$ forment une base complète dite « base adiabatique » qu'on peut choisir orthonormée. Une fonction d'onde de la molécule $\Psi(\vec{r}_i, R)$ peut, dans le cas le plus général, se développer sur cette base comme :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = \sum_n F_n(\vec{R}) \chi(\vec{r}_i, \vec{R}) \quad (2.15)$$

Cependant nous nous limiterons dans toute la suite à l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, qui consiste à réduire le développement ci-dessus à un seul terme électronique. Autrement dit, on cherchera une fonction sous la forme du produit d'une fonction nucléaire par une seule fonction électronique :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = F_n(\vec{R})\chi_n(\vec{r}_i, \vec{R}) \quad (2.16)$$

Où $\chi(\vec{r}_i, \vec{R})$ est une solution particulière de l'équation (2.14).

Si on reporte $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R})$ dans l'équation de Schrödinger (2.9) de la molécule, on a :

$$\sum_n [T_N + T_e + V(\vec{r}_i, R) - E] F_n(R) \chi_n(\vec{r}_i, R) = 0 \quad \text{Avec} \quad [T_e + V] \chi_n(\vec{r}_i, R) = \varepsilon_n(R) \chi_n(\vec{r}_i, R) \quad (2.17)$$

ε_n la solution (énergie) de la partie électronique

Projetée à gauche sur $\langle \chi_{n'} |$, on a pour chaque $n'=1, 2, \dots, N$ (nombre de termes dans le développement) :

$$\left[\sum_n \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots \chi_{n'}^*(R, \vec{r}_i) T_n F_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{r}_i, R) \right] + [\varepsilon_n(R) - E] F_n(\vec{R}) = 0 \quad (2.18)$$

Ce qui donne un système de N équations couplées pour les fonctions nucléaires $F_n(\vec{R})$

$$\begin{aligned} T_n F_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{r}_i, R) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 [F_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{r}_i, R)] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} [F_n(\vec{R}) \nabla_{\vec{R}}^2 \chi_n(\vec{r}_i, R) + 2 \nabla_{\vec{R}}^2 F_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{r}_i, R) + \chi_n(\vec{r}_i, R) \nabla_{\vec{R}}^2 F_n(\vec{R})] \end{aligned} \quad (2.19)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger la variation des $\chi_n(\vec{r}_i, R)$ avec R , donc de négliger $\nabla_{\vec{R}}^2 \chi_n(\vec{r}_i, R)$ devant $\nabla_{\vec{R}}^2 F_n(\vec{R})$ On a alors :

$$T_n F_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{r}_i, R) \approx \chi_n(\vec{r}_i, R) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 F_n(\vec{R}) \right] = \chi_n(\vec{r}_i, R) T_n F_n(\vec{R}) \quad (2.20)$$

Les équations sont découplées et la somme en n se réduit à un seul terme. C'est l'approximation adiabatique.

L'équation de Schrödinger complète de la molécule, tenant compte de la forme (2.16) de la fonction d'onde, s'écrit dans cette approximation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \Delta_{\vec{r}_i} + V(\vec{r}_i, R) \right] F_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{r}_i, R) = E F_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{r}_i, R) \quad (2.21)$$

Ou :

$\chi(r_i, R)$: fonction d'onde électronique

$F_n(r_i, R)$: fonction d'onde nucléaire.

Si l'on admet que la fonction électronique $\chi_n(\vec{r}_i, R)$ est lentement variable avec les coordonnées nucléaires, on peut négliger l'action de l'opérateur Laplacien nucléaire sur $\chi_n(\vec{r}_i, R)$ et en tenant compte de (2.14), on obtient l'équation suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \chi_n(\vec{r}_i, R) \Delta_R F_n(\vec{R}) + F_n(\vec{R}) \varepsilon_n(R) \chi_n(\vec{r}_i, R) = E F_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{r}_i, R) \quad (2.22)$$

La fonction $\chi_n(\vec{r}_i, R)$ est en facteur dans les deux membres de l'équation et peut être éliminée ; la fonction nucléaire $F_n(\vec{R})$ satisfait à l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \Delta_R + \varepsilon_n(R) \right] F_n(\vec{R}) = E F_n(\vec{R}) \quad (2.23)$$

Dans cette équation, l'énergie électronique $\varepsilon_n(R)$ apparaît comme une énergie potentielle (ou potentiel) pour le mouvement relatif des noyaux repéré par le vecteur $\vec{R}$. Comme ce potentiel ne dépend que du module de $\vec{R} = (R, \theta, \psi)$, le mouvement relatif des noyaux est représenté par celui d'une particule fictive de masse μ_{AB} , égale à la masse réduite des deux noyaux dans un potentiel central.

2.3.3. Niveaux d'énergie de vibration (approximation de Morse)

Les atomes d'une molécule diatomique vibrent autour de leur position d'équilibre. En première approximation, la quantification des niveaux vibrationnels est effectuée par le modèle de l'oscillateur harmonique dont l'énergie s'exprime par la relation suivante :

$$E_{vib} = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.24)$$

Où :

h est la constante de Planck

v est le nombre quantique de vibration, et ν la fréquence de vibration définie par :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.25)$$

Avec k , la constante de raideur de la liaison chimique et μ la masse réduite.

L'approximation de la quantification de l'énergie de vibration des molécules par modèle de l'oscillateur harmonique est justifiée pour les petits nombres quantiques de vibration.

Les états stationnaires d'un potentiel de Morse ont les valeurs propres :

$$E(v) = h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{\left[h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right)\right]^2}{4D_e} \quad (2.26)$$

Où v est le nombre quantique vibrationnel, et ν_0 une fréquence, qui est mathématiquement reliée à la masse de la particule, m , et aux constantes de Morse D_e par :

$$\nu_0 = \frac{a}{2\pi} \sqrt{2D_e / m} \quad (2.27)$$

Tandis que la différence entre deux niveaux d'énergie vibrationnels successifs de l'oscillateur harmonique quantique est égale à $h\nu_0$, elle décroît lorsque v croît pour l'oscillateur de Morse. En effet ;

$$E(v+1) - E(v) = h\nu_0 - (v+1) \frac{(h\nu_0)^2}{2D_e} \quad (2.28)$$

Ce qui correspond à l'anharmonicité des molécules réelles. C'est une bonne approximation de la structure vibrationnelle réelle dans les molécules diatomiques ne pivotant pas. En fait, les spectres moléculaires réels sont généralement donnés par la formule suivante [24] :

$$E_v/hc = w_e(v + \frac{1}{2}) - w_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 \quad (2.29)$$

Où les constantes w_e et $w_e x_e$ peuvent être directement liés aux paramètres du potentiel de Morse.

2.3.4. Niveaux d'énergie de rotation

Une molécule diatomique possède un troisième mode de stockage de l'énergie interne : la rotation. Le modèle du rotateur rigide conduit à l'expression de la quantification de l'énergie en fonction du nombre quantique de rotation J :

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (2.30)$$

Où h est la constante de Planck, et $I = \mu r^2$ le moment d'inertie. La molécule étant étirée lors de sa rotation, il faut tenir compte de la distorsion centrifuge, ce qui conduit à exprimer l'énergie de rotation comme un développement en $J(J+1)$. De plus, du fait du couplage entre la rotation et la vibration, chaque coefficient de ce développement dépend du nombre quantique de vibration v :

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.31)$$

Où $F_v(J)$ est le terme spectral de rotation exprimé en cm^{-1} $E_{rot} = hcF_v(J)$ et :

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \\ D_v &= D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Où B_e , D_e , β_e et α_e sont des constantes spectroscopiques données dans [20].

2.3.5. L'expansion de Dunham :

Le spectre vibration-rotation expérimental des molécules est décrit par des formules empiriques. Les termes d'énergie des molécules diatomiques peuvent être décrits par une formule qui est l'expansion de Dunham [17] [19]:

$$E(v, l) = \sum_{ij} y_{ij} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [l(l+1)]^j \quad (2.33)$$

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

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 $i \neq 0, j \neq 0$.

Un cas particulier pour décrire la spectroscopie moléculaire est la formule simplifiée de (2.33) :

$$\begin{aligned} E(v, l) &= \hbar \omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - \beta \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right] + \left(\hbar^2 / 2\mu r_e^2 \right) l(l+1) \\ &\quad - \alpha \left(v + \frac{1}{2}\right) l(l+1) - D l^2 (l+1)^2 \end{aligned} \quad (2.34)$$

L'énergie potentielle de la molécule peut s'écrire comme la somme de l'énergie potentielle de la molécule non-tournante (potentiel de Morse) et de l'énergie de rotation :

$$U(r, J) = D_e \left(1 - \exp \left(-\frac{2\beta(r - r_e)}{r_e} \right) \right)^2 + \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1) \quad (2.35)$$

Dans cette expression, D_e représente la profondeur du puits de potentiel, r est la distance entre les noyaux, r_e leur distance à l'équilibre. Lorsque J augmente, le puits de potentiel de la fonction $U(r, J)$ diminue jusqu'à disparaître. J_{max} est donc la valeur pour laquelle la molécule se dissocie par rotation.

2.4. Classification des états électroniques

Une molécule diatomique possède plusieurs états électroniques d'où une classification semblable à celle utilisée pour les atomes [21] [22].

Les différents moments angulaires intervenant dans la molécule diatomique sont :

Le moment angulaire orbital $\vec{L}$

Le moment angulaire de spin $\vec{S}$

Le moment de rotation des noyaux $\vec{N}$ qui est toujours perpendiculaire à l'axe passant par les deux noyaux.

2.4.1- Moment angulaire orbital $\vec{L}$

Les molécules diatomiques présentent un axe de symétrie de révolution qui est l'axe internucléaire. La projection du moment angulaire orbital des électrons sur cet axe est une constante du mouvement (Figure 2.1). $\vec{L}$ est la résultante de tous les vecteurs moments cinétiques et L_z est sa composante sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique M_L peut prendre $(2L+1)$ valeurs différentes.

$$\vec{L}^2 \text{ et } L_z \text{ ont pour valeurs propres } \hbar^2 L(L+1) \text{ Et } M_L = -L, -L+1, \dots, +L \quad (2.36)$$

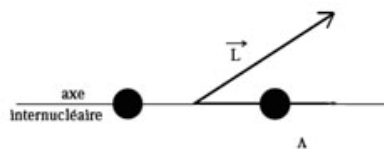


Figure 2.1 : Représentation du moment angulaire orbital [20].

En spectroscopie moléculaire il est d'usage de remplacer M_L par Λ qui est la projection du moment angulaire orbital $\vec{L}$ sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique Λ peut prendre les valeurs 0, 1, 2,..., L. On désigne les états correspondants aux valeurs de Λ par des lettres grecques majuscules.

Λ	0	1	2	3
Etats	Σ	Π	Δ	Φ

Tableau 2.1 : Dénomination des états électroniques suivant les valeurs de Λ .

A l'exception de l'état Σ , tous les états sont dégénérés deux fois car $|M_L|$ peut prendre deux valeurs $+\Lambda$ et $-\Lambda$.

2.4.2. Moment angulaire de spin $\vec{S}$

La structure multiplet de la molécule est due au spin des électrons dont la résultante est $\vec{S}$. Le nombre quantique S est entier ou demi-entier suivant le nombre d'électrons (pair ou impair).

$\vec{S}^2$ et sa projection selon l'axe (oz) S_z ont respectivement comme valeurs propres $\hbar^2 S(S+1)$ et $\hbar \Sigma$ tel que :

$$-S \leq \Sigma \leq S \quad (2.37)$$

Cas où $\Lambda \neq 0$: Il y a un champ magnétique interne résultant du mouvement orbital des électrons dont la direction est suivant l'axe internucléaire. La composante du moment angulaire de spin sur cet axe est une constante du mouvement Σ (analogue à M_s pour les atomes). Elle est la projection du spin $\vec{S}$ sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique Σ peut prendre $2S+1$ valeurs telles que $\Sigma = -S, -S+1, \dots, S$.

Cas où $\Lambda = 0$: Il n'y a pas de champ magnétique interne résultant du mouvement orbital des électrons d'où Σ n'est pas défini.

2.4.3. Moment angulaire total des électrons $\vec{\Omega}$:

Le moment angulaire total des électrons autour de l'axe internucléaire est $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{S}$.

$\vec{\Lambda}$ et $\vec{\Sigma}$ ont la même direction (axe internucléaire) d'où Ω est un nombre quantique tel que

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \quad (2.38)$$

Deux cas sont à considérer suivant l'état singulet ou multiplet de l'état électronique :

Cas où $\Lambda \neq 0$: Σ peut prendre $2S+1$ valeurs différentes donc Ω peut prendre $2S+1$ valeurs différentes pour un Λ donné. A partir de là on peut exprimer l'énergie électronique d'un terme multiplet par $T_e = T_0 + A\vec{\Lambda}\vec{\Sigma}$. T_0 est l'énergie électronique lorsque l'on néglige le spin, A est la constante de couplage, Λ est la projection du moment électronique orbital sur l'axe internucléaire et Σ la projection du spin résultant sur cet axe. Les niveaux d'énergie d'un même terme multiplet moléculaire avec $\Lambda \neq 0$ sont équidistants.

Cas où $\Lambda = 0$: L'état est singulet.

En spectroscopie, on indique l'état électronique de la molécule de la manière suivante :

$$\text{Lettre}^{2S+1}[\Lambda]_{\Omega} \quad (2.39)$$

La « Lettre » symbolise un état électronique d'énergie T_e . On utilise une lettre latine. Par convention, X représente l'état fondamental et normalement, $A, B, C, \dots, a, b, \dots$ les états d'énergies supérieures. On utilise la lettre majuscule pour des états de même multiplicité que X , et des lettres minuscules pour des états de multiplicité différentes de X . Cette convention n'est pas toujours respectée notamment pour la molécule N_2 .

2.4.4. Propriétés de symétrie de la fonction d'onde électronique.

Tout plan contenant l'axe internucléaire est un plan de symétrie. Considérons une symétrie par rapport à un plan de symétrie pour un état électronique non dégénéré c'est-à-dire un état Σ , si la fonction de cet état se transforme suivant:

$$\Psi \rightarrow +\Psi \text{ Alors on note l'état } \Sigma_+$$

$$\Psi \rightarrow -\Psi \text{ Alors on note l'état } \Sigma_-$$

Maintenant si les deux noyaux de la molécule ont même charge alors le champ dans lequel se déplacent les électrons admet un centre de symétrie. Considérons la transformation suivante :

$$X_k \rightarrow -X_k; Y_k \rightarrow -Y_k; Z_k \rightarrow -Z_k$$

et si la fonction d'onde se transforme suivant :

$\Psi \rightarrow +\Psi$ Alors la fonction d'onde est dite paire et on note l'état avec la lettre g en indice.

$\Psi \rightarrow -\Psi$ Alors la fonction d'onde est dite impaire et on note l'état avec la lettre u en indice.

(g = gerade, u = ungerade). Par exemple, l'état électronique $^3\Pi_u$ est triplet ($2S+1=3$), $\Lambda=1$, et la fonction d'onde de cet état électronique est dite impaire.

2.5. Transitions Électroniques. Règles de Sélection

D'une manière générale, les écarts entre niveaux électroniques sont dans des domaines d'énergie plus grand que ceux des fondamentales des modes de vibrations. S'il l'on regarde dans une région allant du proche infrarouge aux plus hautes énergies, on peut voir les transitions électroniques plus ou moins intenses selon la symétrie des états qu'elles mettent en jeu. En spectroscopie d'absorption, on peut tirer partie assez facilement des mesures d'intensité, qui peuvent contenir des informations supplémentaires comme la nature des transitions impliquées. L'intensité de ces pics dépend de la probabilité de la transition électronique associée. Pour avoir une estimation de ces probabilités on se fie aux règles dites de sélection.

2.6. Les règles de sélection pour les molécules diatomiques

Pour les molécules diatomiques on peut définir un moment angulaire orbital sous la forme d'un nombre quantique Λ , puisque les symétries $D_{\infty h}$ et $C_{\infty v}$ comprennent des axes de rotation d'ordre infini. Ainsi, les σ , π , δ , etc . . . sont des appellations d'orbitales dont le moment angulaire λ est 0, 1, 2, etc La résultante de ces moments angulaires orbitaux permet de définir le nombre quantique Λ pour un état donné. On nomme ces états de la même façon que les orbitales mais avec des majuscules : Σ , Π , Δ La première règle de sélection permet des transitions pour lesquelles $\Delta\Lambda = 0$ et ± 1 . Ainsi, on verra les transitions $\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Sigma \rightarrow \Pi$ mais pas $\Sigma \rightarrow \Delta$. La deuxième règle porte sur la multiplicité de spin. Seules les transitions entre des états de même spin sont permises : $\Delta S = 0$.

2.7. Traitement algébrique des spectres de rotation-vibration

2.7.1. L'algèbre U (4)

Introduisons Les opérateurs de création b^+ et d'annihilation « b » qui satisfont les relations de commutations habituelles des bosons :

$$[b_i, b_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad [b_i, b_j] = [b_i^\dagger, b_j^\dagger] = 0 \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \quad (2.40)$$

Avec l'utilisation de la notation suivante :

$$\begin{aligned} b_1^\dagger &\equiv p_{-1}^\dagger, & b_2^\dagger &\equiv p_0^\dagger, & b_3^\dagger &\equiv p_{+1}^\dagger, & b_4^\dagger &\equiv s^\dagger \\ b_1 &\equiv p_{-1}, & b_2 &\equiv p_0, & b_3 &\equiv p_{+1}, & b_4 &\equiv s \end{aligned} \quad (2.41)$$

L'ensemble des opérateurs bilinéaires :

$$G_i^j \equiv b_i^\dagger b_j, \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \quad (2.42)$$

Qui satisfont les relations de commutation

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

Les G_i^j sont les générateurs de l'algèbre U (4).

Les propriétés de rotation et de réflexion de p^+ et de s^+ peuvent être récapitulées en donnant leur transformation sous rotation $\hat{R}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ caractérisé par les trois angles θ d'Euler :

$$\hat{R}^{-1} p_m^\dagger \hat{R} = \sum_{m'} D_{m'm}^l(\theta_1, \theta_2, \theta_3) p_{m'}^\dagger, \quad \hat{R}^{-1} s^\dagger \hat{R} = s^\dagger \quad (2.43)$$

Aussi bien que leur transformation sous la réflexion $\hat{P}$:

$$\hat{P}^{-1} p_m^\dagger \hat{P} = -p_m^\dagger, \quad \hat{P}^{-1} s^\dagger \hat{P} = s^\dagger \quad (2.44)$$

Ces relations de transformation concernent les opérateurs p^+ et s^+ de création et non pas pour ceux d'annihilation. Ces derniers, se transforment généralement comme opérateurs tensoriels sphériques, avec les modifications :

$$\tilde{p}_m \equiv (-)^{1+m} p_{-m}, \quad \tilde{s} \equiv s \quad (2.45)$$

$\tilde{p}_m$ et $\tilde{s}$ Satisfont la propriété de transformation (2.43).

Comme l'invariance de rotation est d'importance centrale dans le modèle de vibrons, il est utile d'écrire les G_i^j de l'algèbre $U(4)$ sous une forme différente, tel qu'ils se transforment aussi en tant que tenseurs sphériques sous rotation. Utilisons des coefficients standard de Clebsch-Gordan, en couplant les opérateurs de création et ceux modifiés d'annihilation $b_{lm}^\dagger$ et $\tilde{b}_{lm}$ aux opérateurs bilinéaires avec un moment angulaire défini λ et sa projection μ sur l'axe de z . Nous définissons :

$$B_\mu^{(\lambda)}(l, l') \equiv [b_l^\dagger \times \tilde{b}_{l'}]_\mu^{(\lambda)} = \sum_{mm'} \langle lm l'm' | \lambda \mu \rangle b_{lm}^\dagger \tilde{b}_{l'm'} \quad (2.46)$$

Les opérateurs $B_\mu^{(\lambda)}(l, l')$ sont des combinaisons linéaires de G_i^j et donc génèrent la même algèbre $U(4)$. Dans la forme de tenseurs couplés la plupart des générateurs de l'algèbre $U(4)$ ont une interprétation physique simple. Par exemple, nous trouvons

$$B_0^{(0)}(1,1) = [p^\dagger \times \tilde{p}]_0^{(0)} = \sum_m \langle 1m 1 - m | 00 \rangle p_m^\dagger \tilde{p}_{-m} = \sqrt{\frac{1}{3}} \sum_m p_m^\dagger p_m \quad (2.47)$$

Tel que l'opérateur « nombre de bosons » est donné par :

$$\hat{n}_p = \sum_m p_m^\dagger p_m = \sqrt{3} [p^\dagger \times \tilde{p}]_0^{(0)} \quad (2.48)$$

Pour les sous-algèbres d' $U(4)$; les générateurs $B_\mu^{(\lambda)}(l, l')$ seront écrits dans leurs formes explicites :

$$\begin{aligned} B_0^{(0)}(1,1) &= [p^\dagger \times \tilde{p}]_0^{(0)} \\ B_\mu^{(1)}(1,1) &= [p^\dagger \times \tilde{p}]_\mu^{(1)} \\ B_\mu^{(2)}(1,1) &= [p^\dagger \times \tilde{p}]_\mu^{(2)} \\ B_\mu^{(1)}(1,0) &= [p^\dagger \times \tilde{s}]_\mu^{(1)} \\ B_\mu^{(1)}(0,1) &= [s^\dagger \times \tilde{p}]_\mu^{(1)} \\ B_0^{(0)}(0,0) &= [s^\dagger \times \tilde{s}]_0^{(0)} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Dans le cadre du modèle de vibrons, les 16 générateurs d'U (4) peuvent être construites par plusieurs possibilités de chaînes de sous-algèbres, cependant, nous sommes seulement intéressés par les sous-algèbres qui contiennent le S0(3) (l'algèbre des moments angulaires). Cette restriction est nécessaire afin de construire les bases qui ont L le moment angulaire comme nombre quantique. Les composants L_μ de l'opérateur de moment angulaire sont parmi les générateurs dans (2.49) et peuvent être aisément identifiés des principes généraux : ils doivent former un opérateur tensoriel du rang 1 et avoir une parité positive. Seuls les générateurs $[p^\dagger \times \tilde{p}]_\mu^{(1)}$ dans (2.48) remplissent les deux conditions, ce qui implique que L_μ est proportionnel à $[p^\dagger \times \tilde{p}]_\mu^{(1)}$. afin de trouver le coefficient de proportionnalité, les relations de commutation de SU(2) satisfaites par L_μ :

$$[\hat{L}_0, \hat{L}_{\pm 1}] = \pm \hat{L}_{\pm 1}, \quad [\hat{L}_{-1}, \hat{L}_{+1}] = \hat{L}_0 \quad (2.50)$$

Devraient être comparé à celles valides pour les opérateurs $[p^\dagger \times \tilde{p}]_\mu^{(1)}$, nous trouvons :

$$[[p^\dagger \times \tilde{p}]_{-1}^{(1)}, [p^\dagger \times \tilde{p}]_{+1}^{(1)}] = \sqrt{\frac{1}{2}} [p^\dagger \times \tilde{p}]_0^{(1)} \quad (2.51)$$

Où nous avons employé les valeurs explicites (2.49) pour les coefficients de Clebch-Gordan apparaissant dans l'expression (2.43). La comparaison avec le dernier commutateur dans (2.51) montre :

$$\hat{L}_\mu = \sqrt{2} B_\mu^{(1)}(1,1) = \sqrt{2} [p^\dagger \times \tilde{p}]_\mu^{(1)} \quad (2.52)$$

Ces relations de commutation satisfaites par l'opérateur $\hat{L}_\mu$ sont identiques à celles satisfaites par le $\hat{J}_\mu$ déjà vue dans le chapitre I, et par conséquent les deux ensembles d'opérateurs génèrent la même algèbre de Lie. Le fait que nous nous référons à un ensemble comme S0(3) et à l'autre comme le SU(2) doit se faire avec les moments angulaires qui sont considérés dans les deux cas. Dans U (4) seulement les valeurs modèles de moment angulaire de nombre entier se produisent, tandis que dans l'application du nombre entier et du demi-entier du chapitre I, ces moments angulaires sont possibles.

On peut obtenir Les relations de commutation entre les générateurs $B_\mu^{(\lambda)}(l,l')$. Puisqu'il sera utile dans tout ce chapitre, le résultat général est :

$$\begin{aligned}
\left[B_{\mu}^{(\lambda)}(l, l'), B_{\mu'}^{(\lambda')}(l'', l''') \right] &= \sum_{\lambda'' \mu''} \sqrt{(2\lambda+1)(2\lambda'+1)} \langle \lambda \mu \lambda' \mu' | \lambda'' \mu'' \rangle \\
&\times \left[(-1)^{\lambda''+l+l'} \left\{ \begin{matrix} \lambda \lambda'' \lambda''' \\ l''' l' l \end{matrix} \right\} \delta_{l'l'} B_{\mu''}^{(\lambda'')}(l, l''') \right] \\
&- (-1)^{\lambda+\lambda'+l'+l''} \left\{ \begin{matrix} \lambda \lambda' \lambda'' \\ l'' l' l \end{matrix} \right\} \delta_{ll''} B_{\mu''}^{(\lambda'')}(l'', l')
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Où $\langle \lambda \mu \lambda' \mu' | \lambda'' \mu'' \rangle$ sont les coefficients de Clebch-Gordan, déjà vue, et le symbole entre accolades est un coefficient 6j de Wigner.

Les chaînes de sous algèbre de U (4) invariantes sous rotation :

$$U(4) \supset G \supset SO(3) \tag{2.54}$$

Remplaçant les opérateurs $B_{\mu}^{(\lambda)}(l, l')$ dans (2.42) et omettant $s^{\dagger}$ et $\tilde{s}$ on trouve :

$$\begin{aligned}
\hat{n}_p &\equiv \sqrt{3} [p^{\dagger} \times \tilde{p}]_0^{(0)} & 1 \\
\hat{L}_{\mu} &\equiv \sqrt{2} [p^{\dagger} \times \tilde{p}]_{\mu}^{(1)} & 3 \\
\hat{Q}_{\mu} &\equiv [p^{\dagger} \times \tilde{p}]_{\mu}^{(2)} & 5
\end{aligned} \tag{2.55}$$

Qui génèrent l'algèbre U (3). la chaîne suivante des algèbres est établie :

$$\begin{array}{cccc}
U(4) & \supset & U(3) & \supset & SO(3) & \supset & SO(2) \\
| & & | & & | & & | \\
[N] & & n_p & & L & & M_L
\end{array} \tag{2.56}$$

la représentation de U (4) est totalement symétrique.

Une deuxième chaîne de sous-algèbre SO(4) peut être construite a partir de :

$$\begin{aligned}
\hat{L}_\mu &\equiv \sqrt{2} [p^\dagger \times \tilde{p}]_\mu^{(1)} & 3 \\
\hat{D}_\mu &\equiv i [p^\dagger \times \tilde{s} + s^\dagger \times \tilde{p}]_\mu^{(1)} & 3
\end{aligned} \tag{2.57}$$

En suivant la structure:

$$\begin{array}{cccc}
U(4) & \supset & SO(4) & \supset & SO(3) & \supset & SO(2) \\
| & & | & & | & & | \\
[N] & & \omega & & L & & M_L
\end{array} \tag{2.58}$$

2.7.2. Hamiltonien général de l'algèbre U(4):

L' Hamiltonien général de model vibron a un et deux corps s'écrit :

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{ij} e_{ij} b_i^\dagger b_j + \sum_{ijkl} e_{ijkl} b_i^\dagger b_k b_l \tag{2.59}$$

E_0 Est une constante.

e_{ij} et e_{ijkl} sont des paramètres reliés aux énergies d'un seul boson et les interactions entre deux corps respectivement.

L'Hamiltonien (2.59) s'écrit sous la forme détaillée en fonction des opérateurs de créations et d'annihilation :

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & E_0 + e_p \hat{n}_p + e_s \hat{n}_s + e_1 \left[[p^\dagger \times p^\dagger]^{(0)} \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^{(0)} \right]_0^{(0)} + e_2 \left[[p^\dagger \times p^\dagger]^{(2)} \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^{(2)} \right]_0^{(0)} \\
& + e_3 \left[[p^\dagger \times p^\dagger]^{(0)} \times [\tilde{s} \times \tilde{s}]^{(0)} + [s^\dagger \times s^\dagger]^{(0)} \times [\tilde{p} \times \tilde{p}]^{(0)} \right]_0^{(0)} \\
& + e_4 \left[[p^\dagger \times s^\dagger]^{(1)} \times [\tilde{p} \times \tilde{s}]^{(1)} \right]_0^{(0)} + e_5 \left[[s^\dagger \times s^\dagger]^{(0)} \times [\tilde{s} \times \tilde{s}]^{(0)} \right]_0^{(0)}
\end{aligned} \tag{2.60}$$

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

On remplace dans l'Hamiltonien on aura :

$$\begin{aligned}\hat{H} = & E'_0 + e'_p \hat{n}_p + e'_1 \left[\left[p^+ \times p^+ \right]^{(0)} \times \left[\tilde{p} \times \tilde{p} \right]^{(0)} \right]_0^{(0)} + e'_2 \left[\left[p^+ \times p^+ \right]^{(2)} \times \left[\tilde{p} \times \tilde{p} \right]^{(2)} \right]_0^{(0)} \\ & + e'_3 \left[\left[p^+ \times p^+ \right]^{(0)} \times \left[\tilde{s} \times \tilde{s} \right]^{(0)} + \left[s^+ \times s^+ \right]^{(0)} \times \left[\tilde{p} \times \tilde{p} \right]^{(0)} \right]_0^{(0)}\end{aligned}\quad (2.61)$$

$$\begin{aligned}E'_0 &= E_0 + (e_s - e_5)N + e_5 N^2 \\ e'_p &= e_p - e_s - \sqrt{\frac{1}{3}}e_4 + 2e_5 + \left(\sqrt{\frac{1}{3}}e_4 - 2e_5 \right)N\end{aligned}$$

Où

$$\begin{aligned}e'_1 &= e_1 - \sqrt{\frac{1}{3}}e_4 + e_5 \\ e'_2 &= e_2 - \sqrt{\frac{5}{3}}e_4 + \sqrt{5}e_5 \\ e'_3 &= e_3\end{aligned}$$

2.7.3. Les Chaines de sous algèbre U(4) :

Pour trouver les chaines qui nous intéressent dans cette partie qui doivent contenir l'algèbre d'un moment angulaire SO(3).

On a la forme générale suivante :

$$U(4) \supset G \supset SO(3) \quad (2.62)$$

2.7.4. Première chaine $G \equiv U(3)$

$$U(4) \supset U(3) \supset SO(3) \supset SO(2) \quad (2.63)$$

Les éléments de sous algèbres et leurs nombres correspondants sont :

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

$$\begin{aligned}
& \hat{L}_\mu \equiv \sqrt{2} [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 & 3 \\
& \hat{Q}_\mu \equiv [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^2 & 5 \\
\text{SO(3):} & [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 \\
\text{SO(2):} & [p^+ \times \tilde{p}]_0^1
\end{aligned} \tag{2.64}$$

$$\begin{array}{cccc}
\text{U(4)} & \supset & \text{U(3)} & \supset & \text{SO(3)} & \supset & \text{SO(2)} \\
| & & | & & | & & | \\
[\text{N}] & & n_p & & L & & M_L
\end{array} \tag{2.65}$$

n_p : est le nombre de boson p.

L : est le moment angulaire

M_L : La projection de L sur l'axe z

2.7.5. Deuxième chaine $G \equiv \text{SO(4)}$

$$\text{U(4)} \supset \text{SO(4)} \supset \text{SO(3)} \supset \text{SO(2)} \tag{2.66}$$

Les éléments de sous algèbre et leurs nombres sont :

$$\begin{aligned}
\text{SO(4):} & \hat{L}_\mu = \sqrt{2} [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 & 3 \\
& \hat{D}_\mu = i [p^+ \times \tilde{s} + s^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 & 3 \\
\text{SO(3):} & [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 & 3 \\
\text{SO(2):} & [p^+ \times \tilde{p}]_0^1 & 1
\end{aligned} \tag{2.67}$$

Où L l'opérateur dipôle $\hat{D}_\mu$ est une combinaison linéaire entre les deux générateurs G_i^j , ces générateurs vérifient la relation de commutation.

$$\begin{array}{ccccccc}
\text{U(4)} & \supset & \text{SO(4)} & \supset & \text{SO(3)} & \supset & \text{SO(2)} \\
\underbrace{[\text{N}]} & & \underbrace{\omega} & & \underbrace{L} & & \underbrace{M_L}
\end{array} \tag{2.68}$$

2.7.6 - Troisième chaîne $G \equiv \overline{SO(4)}$

$$U(4) \supset SO(4) \supset \overline{SO(4)} \supset SO(2) \quad (2.69)$$

Les éléments de sous algèbre pour cette chaîne et leurs nombre sont :

$$\begin{array}{lll} \overline{SO(4)} : & \hat{L}_\mu = \sqrt{2}[p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 & 3 \\ & \hat{D}'_\mu = [p^+ \times \tilde{s} - s^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 & 3 \\ SO(3): & [p^+ \times \tilde{p}]_{(\mu)}^1 & 3 \\ SO(2) : & [p^+ \times \tilde{p}]_0^1 & 1 \end{array} \quad (2.70)$$

L'opérateur de dipôle $\hat{D}'_\mu$ est une combinaison linéaire antisymétrique entre les deux générateurs G_i^j , ces générateurs vérifient la relation de commutation standard de Lie.

$$\underbrace{U(4)}_{[N]} \supset \underbrace{\overline{SO(4)}}_{\omega} \supset \underbrace{SO(3)}_L \supset \underbrace{SO(2)}_{M_L} \quad (2.71)$$

Les générateurs de l'algèbre $SO(4)$ et $\overline{SO(4)}$ sont reliés par la loi de la transformation suivante :

$$p_m^+ \rightarrow -ip_m^+ , \quad \tilde{p}_m \rightarrow \tilde{p}_m \quad (2.72)$$

Et leurs propriétés sont très semblables.

2.8 - Les opérateurs invariants

a- Les opérateurs invariants linéaires :

On construit les opérateurs linéaires de l'algèbre $U(4)$:

$$C_1[U(n)] \equiv \sum_{i=1}^n G_i^i \quad (2.73)$$

Qui commutent avec tous les générateurs de l'algèbre U(4) :

$$\left[\sum_{i=1}^n G_i^i, G_k^r \right] = \sum_{i=1}^n G_k^i \delta_{ir} - \sum_{i=1}^n G_i^r \delta_{ik} = G_k^r - G_k^r = 0 \quad (2.74)$$

Pour n=3 (ordre 1):

$$C_1[U(3)] = \sum_{i=1}^3 G_i^i = \sum_m p_m^t p_m = \hat{n}_p \quad (2.75)$$

L'opérateur invariant linéaire de U(3) est $\hat{n}_p$

Pour n=4 :

$$C_1[U(n)] = \sum_{i=1}^3 G_i^i = \sum_m p_m^t p_m - s^t s = \hat{n}_p + \hat{n}_s = \hat{N} \quad (2.76)$$

b- Les opérateurs invariants quadratiques :

1 - Les algèbres U(n) :

On définit les opérateurs invariants quadratiques par:

$$C_2[U(n)] \equiv \sum_{ij=1}^n G_i^j G_j^i \quad (2.77)$$

Ils commutent avec tous les générateurs de U(4) :

$$\left[\sum_{i=1}^n G_i^j G_j^i, G_k^r \right] = 0 \quad (2.78)$$

Pour simplifier les calculs des opérateurs invariants quadratiques, on prend la relation suivante :

$$\sum_{ll'} \sum_{mm'} b_{lm}^t b_{l'm'}^i, b_{lm} b_{lm} = \sum_{ll'} \sum_{mm'} (-)^{l+m+l'+m'} b_{lm}^t \bar{b}_{l'-m'} b_{l'm}^t \bar{b}_{l-m} \quad (2.79)$$

Où : l et l' sont les valeurs du moment angulaire bosonique.

2 - l'algèbre U(4)

Pour n=3; L'opérateur invariant quadratique de U(3) est :

$$C_2[U(3)] = \sum_{\lambda} [p^t \times \bar{p}]^{\lambda} \cdot [p^t \times \bar{p}]^{\lambda} = \frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{2} \hat{L}^2 + \hat{Q}^2 \quad (2.80)$$

Pour n=4 ; L'opérateur invariant quadratique de U(4) s'écrit:

$$C[U(4)] = \frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}^2 + \hat{D}^2 + \hat{D}'^2) + \hat{Q}^2 + \hat{n}_s^2 \quad (2.81)$$

On peut simplifier les opérateurs, car on ne peut pas coupler deux bosons identiques p qui ont un moment angulaire égal à un :

$$P_1^+ \tilde{P}_1 \equiv [p^+, p^+]^1 [\tilde{p}, \tilde{p}]^1 = -\hat{n}_p - \frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{4} \hat{L}^2 + \frac{1}{2} \hat{Q}^2 \quad (2.82)$$

De l'équation (2.81), on trouve :

$$C_2[U(3)] - 2 P_1^+ \tilde{P}_1 = \hat{n}_p^2 + 2 \hat{n}_p \quad (2.83)$$

L'opérateur invariant de U(3) peut s'écrire sous une combinaison de $\hat{n}_p$ et $\hat{n}_p^2$:

$$C_2[U(3)] \mapsto \hat{n}_p (\hat{n}_p + 2) \quad (2.84)$$

De même pour $C_2[u(4)]$, on trouve :

$$C_2[U(4)] \mapsto \hat{N} (\hat{N} + 3) \quad (2.85)$$

3 -L'algèbre SO(4) :

On peut Calculer maintenant les opérateurs invariants quadratiques pour les algèbres SO(4) qui ont la même forme générale des opérateurs invariants quadratiques de l'algèbre alternative $\overline{SO(4)}$:

$$C_2[\overline{SO(n)}] = \frac{1}{2} \sum_{ll'} \sum_{mm'} (-)^{l+m+l'+m'} b_{lm}^+ \tilde{b}_{l'm'} - b_{l'm'}^+ \tilde{b}_{lm} \times (b_{l'-m'}^+ \tilde{b}_{l-m} - b_{l-m}^+ \tilde{b}_{l'-m'}) \quad (2.86)$$

Pour n=4 :

$$C_2[\overline{SO(4)}] = \hat{L}^2 + \hat{D}^2 \quad (2.87)$$

Où : l, l' = 0, 1

De la relation de transformation (2.87):

$$C_2[SO(4)] = \hat{L}^2 + \hat{D}^2 \quad (2.88)$$

Pour n=3 :

$$C_2[SO(3)] = \hat{L}^2 \quad (2.89)$$

2.9. L'Hamiltonien du système

L'Hamiltonien du système s'écrit en fonction des opérateurs invariants du premier et du deuxième ordre de l'algèbre U(4) comme:

$$\hat{H} = E_0'' + \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2 + \beta (\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \gamma \hat{L}^2 \quad (2.90)$$

Ses valeurs propres peuvent être déduites analytiquement et les deux symétries dynamiques sont obtenues si certains paramètres de l'Hamiltonien (2.86) sont supposé égaux à zéro.

2.10 - La limite U (3) - Les molécules non-rigides

Dans la forme de l'Hamiltonien On pose $\beta=0$ on aura La limite U(3) :

$$\hat{H}_1 = E_0'' + \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2 + \gamma \hat{L}^2 \quad (2.91)$$

Il contient seulement l'opérateur invariant de l'algèbre U(3) et SO(4).alors la chaine de cette limite est caractérisée par les nombres quantiques N, $\hat{n}_p$, L :

$$\underbrace{U(4)}_N \supset \underbrace{U(3)}_{n_p} \supset \underbrace{SO(3)}_L \quad (2.92)$$

Si on applique cet Hamiltonien sur l'état de base de l'algèbre U(3) qui est $|[N]n_pLM_L\rangle$, les valeurs propres des opérateurs invariants $\hat{N}$, $\hat{n}_p$, $\hat{L}^2$ dans cette base sont données par les équations suivantes :

$$\hat{N}|[N]n_pLM_L\rangle = N|[N]n_pLM_L\rangle \quad (2.93)$$

$$\hat{n}_p|[N]n_pLM_L\rangle = n_p|[N]n_pLM_L\rangle \quad (2.94)$$

$$\hat{L}^2|[N]n_pLM_L\rangle = l(l+1)|[N]n_pLM_L\rangle \quad (2.95)$$

$$\hat{L}_0|[N]n_pLM_L\rangle = M_L|[N]n_pLM_L\rangle \quad (2.96)$$

L'expression de l'énergie de la limite U(3) s'écrit à partir des équations 2.93-96 comme suit:

$$E_1(n_p, L) = E_0'' + \epsilon n_t + \alpha n_t^2 + \gamma L(L+1) \quad (2.97)$$

Où les valeurs de n_p s'écrivent : $n_p = 0, 1, 2, \dots, N$

Et : $L = n_p, n_p - 2, \dots, \dots, 1$ ou 0 .

Le paramètre de la rigidité est définit :

$$\gamma_{\text{rig}} = \frac{2E_r}{E_v} \quad (2.98)$$

Lorsque $\gamma_{\text{rig}} = 1$, on dit que cette limite étudie les molécules non-rigides .

En remplace l'expression d'énergie, on trouve :

$$\gamma_{\text{rig}} = \frac{\epsilon + \alpha + 2\beta}{\epsilon + 2\alpha} \approx 1 \quad (2.99)$$

2.9. La limite SO(4) - Les molécules rigides :

Elle est obtenue en posant $\alpha = \epsilon = 0$ dans l'Hamiltonien alors on aura :

$$\hat{H}_2 = E_0'' + \beta (\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \gamma \hat{L}^2 \quad (2.100)$$

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

$$\underbrace{U(4)}_{[N]} \supset \underbrace{SO(4)}_{\omega} \supset \underbrace{SO(3)}_L \quad (2.101)$$

limite SO(4) est utilisée pour décrire les molécules diatomiques rigides.

On applique cet Hamiltonien sur l'état de base de cette limite $|[N]\omega LM_L\rangle$, Les valeurs propres des opérateurs invariants $\hat{N}, \hat{L}^2 + \hat{D}^2, \hat{L}^2$ dans cette base seront :

$$\hat{N}|[N]\omega LM_L\rangle = N|[N]\omega LM_L\rangle \quad (2.102)$$

$$(\hat{L}^2 + \hat{D}^2)|[N]\omega LM_L\rangle = \omega(\omega + 2)|[N]\omega LM_L\rangle \quad (2.103)$$

$$\hat{L}^2|[N]\omega LM_L\rangle = L(L + 1)|[N]\omega LM_L\rangle \quad (2.104)$$

$$\hat{L}_0|[N]\omega LM_L\rangle = M_L|[N]\omega LM_L\rangle \quad (2.105)$$

On obtient la forme générale de l'expression d'énergie :

$$E_2 = E_0'' + \beta\omega(\omega + 2) + \gamma L(L + 1) \quad (2.106)$$

Où : $\omega = N, N - 2, \dots, 1$ ou 0 .

$L = 0, 1, 2, \dots$

$\hat{L}_{1\mu}, \quad \hat{D}_\mu \equiv \hat{D}_{1\mu} + \hat{D}_{-1\mu}$

Chapitre 3

APPLICATION DE L'ALGÈBRE $U^B(4) \otimes U^F(8)$ AUX MOLECULES DIATOMIQUES

3.1. Introduction

On a vu au chapitre 2 que l'algèbre $U^B(4)$ peut décrire une molécule diatomique sans tenir compte de spin (ou $s=0$) (vibration et rotation), on va utiliser une approche algébrique permettant de décrire les propriétés spectroscopiques, le modèle est l'algèbre $U^B(4) \times U^F(8)$ ou $U^F(8)$ est une algèbre fermionique qui décrit les degrés de liberté électroniques (spin et moment angulaire).

La fonction d'onde du modèle moléculaire s'écrit :

$$\psi = \sum_n \psi_n^{rv} \psi_n^e \quad (3.1)$$

ψ_n^{rv} : Fonction d'onde rotation-vibration de la molécule.

Pour une molécule diatomique ψ_n^{rv} est décrite par $U(4)$ bosonique.

Pour une molécule triatomique $U(4) \otimes U(4)$ bosonique.

ψ_n^e : Fonction d'onde décrivant l'état électronique, elle peut être décrite par une algèbre unitaire G^e . (Indice 'e' : électronique).

On considère les états électroniques 2s-2p c'est-à-dire $l = 0, 1$ pour lesquels ψ_n^e est décrite par $G^e = U(8) = U(2 \times n^2)$, où le facteur 2 est la prise en compte du spin de l'électron et n est le nombre quantique principal, on considère la limite des atomes unifiés : elle est régie par un ensemble d'atomes placés autour d'un centre commun, utilisés pour décrire les molécules légères.

3.2. L'algèbre $U(8) \equiv G^e$:

On associe a chaque niveau électronique les opérateurs de création $a_{nlm,\sigma s}^+$ et annihilation $a_{nlm,\sigma s}$ ou n, l, m, s et σ sont les nombres quantiques des états, ces opérateurs vérifient les relations d'anticommutation :

$$\begin{aligned} \left\{ a_{lm,1/2\sigma}, a_{l'm',1/2\sigma}^+ \right\} &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'} \\ \left\{ a_{lm,1/2\sigma}, a_{l'm',1/2\sigma'} \right\} &= \left\{ a_{lm,1/2\sigma}^+, a_{l'm',1/2\sigma'}^+ \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Pour $n=2 \Rightarrow l=1, 0$; on aura 64 produit bilinéaire décrivant l'algèbre $U^e(8)$.

Les générateurs hermétiques de $U^e(8)$ sont :

$$\begin{aligned} \left[a_{0,1/2}^+ \times \tilde{a}_{0,1/2} \right]_{0,M_s}^{(0,S)} & 4 \\ \left[a_{1,1/2}^+ \times \tilde{a}_{1,1/2} \right]_{M_L,M_s}^{(L,S)} & 36 \\ \left[a_{1,1/2}^+ \times \tilde{a}_{0,1/2} - a_{0,1/2}^+ \times \tilde{a}_{1,1/2} \right]_{M_L,M_s}^{(1,S)} & 12 \\ i \left[a_{1,1/2}^+ \times \tilde{a}_{0,1/2} + a_{0,1/2}^+ \times \tilde{a}_{1,1/2} \right]_{M_L,M_s}^{(1,S)} & 12 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Où :

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{l} + \vec{l}' \\ \vec{S} &= \vec{s} + \vec{s}' \end{aligned}$$

On introduit l'opérateur covariant :

$$\tilde{a}_{lm,1/2\sigma} = (-1)^{l+m+1/2+\sigma} a_{l-m,1/2-\sigma} \quad (3.4)$$

Qui se transforme comme a^+ sous rotation.

Si on pose ' $S=0$ ' ; on aura la sous algèbre $U^e(4)$ dont les (16) générateurs s'écrivent

$$\begin{aligned} \left[a_{0,1/2}^+ \times \tilde{a}_{0,1/2} \right]_{0,0}^{(0,0)} & 1 \\ \left[a_{1,1/2}^+ \times \tilde{a}_{1,1/2} \right]_{M_L,0}^{(L,0)} & 9 \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} & \left[a_{1,1/2}^+ \times \tilde{a}_{0,1/2} - a_{0,1/2}^+ \times \tilde{a}_{1,1/2} \right]_{M_L,0}^{(1,0)} & 3 \\ & \left[a_{1,1/2}^+ \times \tilde{a}_{0,1/2} + a_{0,1/2}^+ \times \tilde{a}_{1,1/2} \right]_{M_L,0}^{(1,0)} & 3 \end{aligned}$$

De même les trois opérateurs

$$\sum_l \sqrt{\frac{1}{2}(2l+1)} \left[a_{l,1/2}^\dagger \times \tilde{a}_{l,1/2} \right]_{0,M_S}^{(0,1)} \quad (3.6)$$

Génèrent le spin total de la sous algèbre $SU(2)$ de $U(8)$.

On aura donc :

$$U^e(8) \supset U^e(4) \otimes SU^e(2) \quad (3.7)$$

Qui correspond à :

$$\Psi^e = \Psi_{orbital}^e \Psi_{spin}^e$$

3.2.1 L' Hamiltonien de l'algèbre U(8):

Il s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}^{rv} + \hat{H}^e + \hat{V}^{rv-e} \quad (3.8)$$

$\hat{H}^{rv}$: Hamiltonien bosonique de rotation vibration de la molécule.

$\hat{H}^e$: Hamiltonien électronique, pour $n=2$ il s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H}^e = & \eta_0 \left[a_{0,1/2}^\dagger \times \tilde{a}_{0,1/2} \right]^{(0,0)0} \\ & + \eta_1 \left[a_{1,1/2}^\dagger \times \tilde{a}_{1,1/2} \right]^{(0,0)0} + \rho_1 \left[a_{1,1/2}^\dagger \times \tilde{a}_{1,1/2} \right]^{(1,1)0} \\ & + \sum_{l_i LS} \eta_{l_i L_i}^{LS} \left[\left[a_{l_1,1/2}^\dagger \times a_{l_2,1/2}^\dagger \right]^{(L,S)} \times \left[\tilde{a}_{l_3,1/2} \times \tilde{a}_{l_4,1/2} \right]^{(L,S)} \right]^{(0,0)0} \\ & + \sum_{l_i L_i S_i} \rho_{l_i L_i S_i}^{L_i S_i L_2 S_2 S_3} \left[\left[a_{l_1,1/2}^\dagger \times a_{l_2,1/2}^\dagger \right]^{(L_1, S_1)} \times \left[\tilde{a}_{l_3,1/2} \times \tilde{a}_{l_4,1/2} \right]^{(L_2, S_2)} \right]^{(S_3, S_3)0} \end{aligned} \quad (3.9)$$

$\hat{V}^{rv-e}$ Interaction boson-fermion (décrit les excitations électroniques)[1],[14]

$$\hat{V}^{rv-e} = \sum_k \alpha_k \hat{T}_{rv}^{(k)} \cdot \hat{T}_e^{(k)} \quad (3.10)$$

$$\alpha_k = \sum_i C_i \alpha_{i l_1 l_2 l_3 l_4}^L \quad (3.11)$$

$\hat{T}_{rv}^{(k)}$ et $\hat{T}_e^{(k)}$ sont des multipôles (k=1 monopôle, k=2 : quadripôle.....).

La structure de V^{rv-e} est dominée par le dipôle K=1 et quadripôle K=2 [3]:

$$\alpha_1 \hat{D}_{rv} \cdot \hat{D}_e + \alpha'_1 \hat{L}_{rv} \cdot \hat{L}_e \quad \text{Et} \quad \alpha_2 \hat{Q}_{rv} \cdot \hat{Q}_e \quad (3.12)$$

Où :

$$\begin{aligned} D_{rv} &= i [P^+ \times \tilde{S} + S^+ \times \tilde{P}]_{\mu}^{(1)} \\ L_{rv} &= \sqrt{2} [P^+ \times \tilde{P}]_{\mu}^{(1)} \\ Q_{rv} &= [P^+ \times \tilde{P}]_{\mu}^{(2)} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Pour rechercher les valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien, on a besoin de construire les états de base utilisant les algèbres dynamiques des systèmes moléculaires :

$$\begin{array}{cc} U^{rv}(4) \otimes U^e(8) & \\ | & | \\ [N] & [1^M] \end{array} \quad (3.14)$$

3.3. Fonction d'onde de $U^e(8)$

On considère la limite de M électrons sans interactions dans la limite des atomes à centre commun (unifiées) qui contient la limite $SO^e(4)$ qui contient- elle même $SO^e(3)$ le moment orbital angulaire.

La chaîne $SO^e(4) \supset SO^e(3)$:

$$U(8) \supset U^e(4) \otimes SU^e(2) \supset SO^e(4) \otimes SU^e(2) \supset SO^e(3) \otimes SU^e(2) \supset SO^e(2) \otimes U^e(1) \quad (3.15)$$

$$\begin{array}{cccccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ [1^M] & S & (\tau_1, \tau_2) & S & L_e & S & M_e & M_s \end{array}$$

Avec : $M = h + h'$

$$S = (h - h') / 2 \quad \text{Pour } SU^e(2)$$

Dans la décomposition $U(8) \supset U(4) \otimes U(2)$ on doit respecter l'antisymétrie de $U^e(8)$.

Pour $M=1$ à 8 on parle des électrons dans l'état $2S - 2P$ c'est-à-dire la couche L .

3.4 Les sous chaines de $U^e(8)$

3.4.1 La chaine (1):

$$\begin{array}{ccccccc} U(4) & \supset & SO(4) & \supset & SO(3) & \supset & SO(2) \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ [1^M] & & (\tau_1, \tau_2) & & L & & M_L \end{array} \quad (3.16)$$

On utilise l'isomorphisme $SO(4) \simeq SU(2) \otimes SU(2)$ pour trouver les coefficients de couplage et les représentations. La base est :

$$|[1^M](\tau_1, \tau_2) L_e M_e S M_s \rangle \quad (3.17)$$

Avec : $\tau_1 = j + j'$ et $\tau_2 = j - j'$

3.4.2 La sous chaine (2) :

$$\begin{array}{ccccccc} U(4) & \supset & U(3) & \supset & SO(3) & \supset & SO(2) \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ [1^M] & & (h_1, h_2, h_3) & & L & & M_L \end{array} \quad (3.18)$$

Elle est similaire à celle déjà vue dans le chapitre 2 pour les bosons [1].

3.5 L'algèbre $U^b(4) \otimes U^e(8)$:

On construit la chaine :

$$\begin{array}{ccccccccccc} U^{rv}(4) \otimes U^e(8) & \supset & U^{rv}(4) \otimes U^e(4) \otimes SU^e(2) & \supset & SO^{rv}(4) \otimes SO^e(4) \otimes SU^e(2) & \supset & SO(4) \otimes & & & & \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \\ [N] & [1^M] & [N] & & S & (\omega, 0) & (\tau_1, \tau_2) & S & (\sigma_1, \sigma_2) & & \\ SU^e(2) \supset SO(3) \otimes SU^e(2) & \supset & SU(2) & & & & & & & & \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & & & & & & & \\ S & L & S & J & & & & & & & \end{array} \quad (3.19)$$

Les générateurs de cette algèbre seront donnés par le Tableau (3.1)[2]:

Algèbre	ordre	casimirs invariants	valeurs propres
Fermion			
$U^e(8)$	1	$\hat{M} \equiv \hat{n}_\sigma + \hat{n}_\pi$	M
	2	$\sum_{ll'\lambda\sigma} (-)^{l+l'} A^{(\lambda,\sigma)}(l, l') : A^{(\lambda,\sigma)}(l, l')$	$M(9 - M)$
$U^e(4)$	1	$\hat{M}$	M
	2	$2 \sum_{ll'\lambda} (-)^{l+l'} A^{(\lambda,0)}(l, l') . A^{(\lambda,0)}(l, l')$	$6M - \frac{1}{2}M^2 - 2S(S + 1)$
$U^e(3)$	1	$\hat{n}_\pi$	n_π
	2	$2 \sum_\lambda A^{(\lambda,0)}(1,1) . A^{(\lambda,0)}(1,1)$ $= \frac{1}{3}\hat{n}_\pi^2 + \frac{1}{2}\hat{L}_e^2 + \hat{Q}_e^2$	$h^2 + h'^2 + h''^2$ $-2h - 2h''$
$SO^e(4)$	2	$\hat{l}_e^2 + \hat{D}_e^2$	$\tau_e(\tau_e + 2) + \tau_e'^2$
$SO^e(3)$	2	$\hat{l}_e^2$	$l_e(l_e + 1)$
$SO^e(2)$	2	$\hat{S}_e^2$	$s(s + 1)$
Boson-Fermion			
$U(4)$	1	$\hat{M} + \hat{N}$	$M + N$
	2	$C_2[U^{rv}(4)] + C_2[U^e(4)]$ $-\sqrt{8} \sum_{ll'\lambda} (-)^{l+l'} B^{(\lambda)}(l, l') . A^{(\lambda,0)}(l', l)$	$h^2 + h'^2 + h''^2 + h'''^2$ $+3h + h' - h'' - 3h'''$
$SO(4)$	2	$(\hat{L}_{rv} + \hat{L}_e)^2 + (\hat{D}_{rv} + \hat{D}_e)^2$	$\sigma_1(\sigma_1 + 2) + \sigma_2^2$
$U(3)$	1	$\hat{n}_p + \hat{n}_\pi$	$n_p + n_\pi$
	2	$\frac{1}{3}(\hat{n}_p + \hat{n}_\pi)^2 + \frac{1}{2}(\hat{L}_{rv} + \hat{L}_e)^2 + (\hat{D}_{rv} + \hat{D}_e)^2$	$h(h + 2) + h'^2 - h''(h'' + 2)$
$SO(3)$	2	$\hat{L}^2 \equiv (\hat{L}_{rv} + \hat{L}_e)^2$	$L(L + 1)$
$SO(2)$	2	$\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2$	$J(J + 1)$

Tableau 3.1 : invariants de casimir dans le model $U^{rv}(4) \otimes U^e(8)$ [2,3]

Le produit scalaire double (:) est défini comme :

$$A^{(\lambda,\sigma)} : A^{(\lambda,\sigma)} = \sum_{\mu\nu} (-)^{\mu+\nu} A_{\mu,\nu}^{(\lambda,\sigma)} A_{-\mu,-\nu}^{(\lambda,\sigma)} \quad (3.20)$$

L'état est donc :

$$\begin{aligned} & \left| [N](w,0), [1^M](\tau_1, \tau_2)(\sigma_1, \sigma_2) LSJM_J \right\rangle \\ &= \sum_{L_{rv} L_e} \sum_{M_{rv} M_e} \sum_{M_L M_S} \left\langle \begin{pmatrix} (w,0) & (\tau_1, \tau_2) \\ L_{rv} & L_e \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} (\sigma_1, \sigma_2) \\ L \end{pmatrix} \right\rangle \times \langle L_{rv} M_{rv} \quad L_e M_e | L M_L \rangle \langle L M_L \quad S M_S | J M_J \rangle \\ & \times \left| [N] w l m \right\rangle \left| [1^M](\tau_1, \tau_2) l_e m_e ; S M_S \right\rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

Avec les branchings :

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{1}{2} |w - \tau_1 - \tau_2| + \frac{1}{2} |w - \tau_1 + \tau_2| + \alpha + \beta \\ \sigma_2 &= \frac{1}{2} |w - \tau_1 - \tau_2| - \frac{1}{2} |w - \tau_1 + \tau_2| + \alpha - \beta \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \alpha &= 0, 1, \dots, \min(w, \tau_1 + \tau_2) \\ \beta &= 0, 1, \dots, \min(w, \tau_1 - \tau_2) \\ L &= |\sigma_2|, |\sigma_2| + 1, \dots, \sigma_1 \end{aligned} \quad (3.23)$$

3.6. Les limites de symétrie

3.6.1. La limite SO(4) :

On considère la chaîne :

$$\begin{array}{ccccccccccc} U^{rv}(4) & \otimes & U^e(8) & \supset & U^{rv}(4) & \otimes & U^e(4) & \otimes & SU^e(2) & \supset & SO^{rv}(4) & \otimes & SO^e(4) & \otimes & SU^e(2) & \supset & SO(4) & \otimes \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & \\ [N] & & [1^M] & & [N] & & S & & (\omega, 0) & & (\tau_1, \tau_2) & & S & & (\sigma_1, \sigma_2) & & & \\ SU^e(2) & \supset & SO(3) & \otimes & SU^e(2) & \supset & SU(2) & & & & & & & & & & & \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & & & & & & & & & & \\ S & & L & & S & & J & & & & & & & & & & & \end{array}$$

La base correspondante est $\left| [N](w,0)[1^M](\tau_1, \tau_2)(\sigma_1, \sigma_2) LSJM_J \right\rangle$

L'Hamiltonien de la limite SO(4) s'écrit dans cette base:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{SO(4)} = & \beta_{rv} C_2[SO^v(4)] + \beta_e C_2[SO^e(4)] + \beta C_2[SO(4)] \\ & + \gamma_L \hat{L}^2 + \gamma_S \hat{S}^2 + \gamma_J \hat{J}^2\end{aligned}\quad (3.24)$$

Il a pour valeurs propres dans la base (3,21) pour la symétrie dynamique SO(4) :

$$\begin{aligned}\hat{E}_{SO(4)}(w, \tau_1, \tau_2, \sigma_1, \sigma_2, L, S, J) = & \beta_{rv} w(w+2) + \beta_e [\tau_1(\tau_1+2) + \tau_2^2] + \beta [\sigma_1(\sigma_1+2) + \sigma_2^2] \\ & + \gamma_L L(L+1) + \gamma_S S(S+1) + \gamma_J J(J+1)\end{aligned}\quad (3.25)$$

Avec les règles de branchings (3.22), (3.23) et (3.24).

3.6.2 La limite U(3) :

On construit la base :

$$\begin{aligned}U^{rv}(4) \otimes U^e(8) & \supset U^{rv}(4) \otimes U^e(4) \otimes SU^e(2) \\ \uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow \\ [N] \quad [1^M] \quad [N] \quad S \\ \supset U^{rv}(3) \otimes U^e(3) \otimes SU^e(2) & \supset U(3) \otimes SU^e(2) \\ \uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow \quad \uparrow \\ (w, 0) \quad (h_1, h_2, h_3) \quad S \quad (h, h', h'') \quad S \\ \supset SO(3) \otimes SU^e(2) & \supset SU(2) \\ \uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow \\ L \quad S \quad J\end{aligned}\quad (3.26)$$

La réduction $U(3)$ résulte du couplage de vibration-rotation $U^{rv}(3)$ avec celui $U^e(3)$ électronique qui décrit les molécules homonucléaires.

3.7 L'Hamiltonien de la limite U(3)

$$\hat{H}_{U(3)} = \beta_{rv} c_2[U^B(3)] + \beta_2 c_2[U^F(3)] + \beta_1 c_2[U^{BF}(3) + \gamma_L L^2 + \gamma_S S^2 + \gamma_J J^2 + \beta_{2rv} c_1[U(3)] + \beta_{2e} c_1[U(3)] + \beta_2[U(3)] \quad (3.27)$$

Et donc :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{U(3)} = & \beta_{rv} \hat{n}_p + \beta_{rv} \hat{n}_p^2 + \beta_{1e} \hat{n}_\pi + \beta_{2e} \left(\frac{1}{3} \hat{n}_\pi^2 + \frac{1}{2} \hat{L}_e^2 + \hat{Q}_e^2 \right) + \beta_1 (\hat{n}_p + \hat{n}_\pi) \\ & + \beta_2 \left(\frac{1}{3} (\hat{n}_p + \hat{n}_\pi)^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}_{rv} + \hat{n}_e)^2 + (\hat{Q}_{rv} + \hat{Q}_e)^2 \right) \\ & + \gamma_L \hat{L}_e^2 + \gamma_S \hat{S}^2 + \gamma_J \hat{J}^2 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Les valeurs propres s'écrivent :

$$\begin{aligned} E_{U(3)}(n_\pi, n_p, h, h', L, S, J) = & \beta_{rv} n_p + \beta_{rv} n_p^2 + \beta_{1e} n_\pi + \beta_{2e} (-2h - 2h'') + \beta_2 (h(h+1) + h''^2) + \beta_1 (n_\pi + n_p) \\ & + \beta_2 (h(h+2) + h'^2 + h''(h'-2)) + \gamma_L L(L+1) + \gamma_S S(S+1) + \gamma_J J(J+1) \end{aligned} \quad (3.29)$$

3.8. Classification électronique dans une molécule diatomique

En mécanique quantique, on décrit une molécule diatomique par le ket $|\nu \Lambda L S J M_J\rangle$

Les relations entre les nombres quantiques de cette base et ceux de l'algèbre de Lie sont :

$$\nu = \frac{1}{2}(N - w) \quad (3.30)$$

N : est le nombre maximal de vibration (bosons) présent dans un état électronique.

Les nombres quantiques L, S, J, M_J sont communs entre les deux études.

$$|\sigma_2| \leq L \leq \sigma_1 \quad (3.31)$$

Pour $\Lambda = |\sigma_2|$ On aura :

$$(\sigma_1, 0) \equiv \Sigma, \quad (\sigma_1, \pm 1) \equiv \Pi, \quad (\sigma_1, \pm 2) \equiv \Delta \dots \quad (3.32)$$

La relation entre σ dans Λ^σ et la partie π est comme la réflexion par rapport au plan est équivalente à une réversion (rotation par un angle π par rapport à l'axe perpendiculaire).

Donc :

$$\sigma = \pi (-)^L \quad (3.33)$$

Donc l'effet de rotation est un facteur de phase.

3.8.1. Les états Σ :

a) Si $\tau_2 = \sigma_2 = 0$ on aura :

$$\left| [N](w,0), [1^M](\tau_1,0); (\sigma_1,0) LSJM_J \right\rangle = \begin{cases} {}^{2S+1}\Sigma^+, & \alpha : \text{pair} \\ {}^{2S+1}\Sigma^-, & \alpha : \text{impair} \end{cases} \quad (3.34)$$

Avec : $\alpha = w + \sigma_1 + \delta$

b) Si $\tau_2 \neq 0$ et $\sigma_1 = 0$ nous construisons :

$$\begin{aligned} \psi_\Sigma^\pm = & \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\left| [N](w,0), [1^M](\tau_1,\tau_2); (\sigma_1,0) LSJM_J \right\rangle \right. \\ & \left. \pm \left| [N](w,0), [1^M](\tau_1,-\tau_2); (\sigma_1,0) LSJM_J \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Et donc :

$$\psi_\Sigma^\pm = \begin{cases} {}^{2S+1}\Sigma^\pm, & \alpha : \text{pair} \\ {}^{2S+1}\Sigma^\mp, & \alpha : \text{impair} \end{cases}$$

3.8.2 Les états $\Lambda \neq 0$ et $\sigma_2 \neq 0$:

On considère :

$$\begin{aligned} \psi_\Lambda^\pm = & \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\left| [N](w,0), [1^M](\tau_1,\tau_2); (\sigma_1,\sigma_2) LSJM_J \right\rangle \right. \\ & \left. \pm \left| [N](w,0), [1^M](\tau_1,-\tau_2); (\sigma_1,\sigma_2) LSJM_J \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (3.36)$$

On aura :

$$\psi_{\Lambda}^{\pm} = \begin{cases} 2S+1 \Lambda^{\pm}, & \alpha : \text{pair} \\ 2S+1 \Lambda^{\mp}, & \alpha : \text{impair} \end{cases} \quad (3.37)$$

Ce qui coïncide avec la classification standard.

σ_1, τ_1, τ_2 Sont reliés à σ .

3.9. Brisure de symétrie SO(4) :

Bien que la symétrie dynamique SO(4) a donnée quelques résultats du spectres qui ont été observés expérimentalement, elle est incapable de reproduire quantitativement les spectres des molécules heteronucleaires, il est nécessaire d'inclure des termes d'interaction supplémentaires en brisant la symétrie SO(4), pour en faire, en doit tenir compte des termes de la symétrie U(3).

On suppose l'Hamiltonien général qui comtiens les générateurs des deux symétries et on le diagonalise dans la base SO(4).

Les résultats expérimentaux obtenus par la symétrie dynamique O(4) [7].

3.9.1 L'Hamiltonien général $\hat{H}$:

L'Hamiltonien général s'écrit sous la forme:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \beta_{2rv} \hat{n}_p + \beta_{1rv} \hat{n}_p^2 + \epsilon_e \hat{n}_f + \beta_{rv} C_2 [SO^v(4)] + \beta_e C_2 [SO^e(4)] + \beta C_2 [SO(4)] \\ & + k_e \left(\frac{1}{3} \hat{n}_\pi^2 + \frac{1}{2} \hat{L}_e^2 + \hat{Q}_e^2 \right) + k \left(\frac{1}{3} (\hat{n}_p + \hat{n}_f)^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}_{rv} + \hat{L}_e)^2 + (\hat{Q}_{rv} + \hat{Q}_e)^2 \right) + \gamma_L \hat{L}^2 + \gamma_s \hat{S}^2 + \gamma_J \hat{J}^2 \end{aligned} \quad (3.38)$$

Si on néglige les termes a petit effet sur les calcules [2,7]on aura :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \beta_{rv} C_2 [SO^{rv}(4)] + \epsilon_e \hat{n}_f + \beta_e C_2 [SO^e(4)] + k_e \hat{Q}_e^2 + \gamma_e \hat{L}_e^2 \\ & + \beta C_2 [SO(4)] + k \hat{Q}_{rv} \hat{Q}_e + \gamma \hat{L}_{rv} \hat{L}_e + \gamma_L \hat{L}^2 + \gamma_s \hat{S}^2 + \gamma_J \hat{J}^2 \end{aligned} \quad (3.39)$$

On pose :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 = & \beta_{rv} C_2 [SO^{rv}(4)] + \beta_e C_2 [SO^e(4)] + \gamma_e \hat{l}_e^2 \\ \text{Avec :} \quad & + \beta C_2 [SO(4)] + \gamma_L \hat{L}^2 + \gamma_s \hat{S}^2 + \gamma_J \hat{J}^2 \end{aligned} \quad (3.41)$$

$\hat{H}_1$: est la partie diagonale de $\hat{H}$ dans la base SO(4).

$$\hat{H}_2 = \varepsilon_e \hat{n}_f + k_e \hat{Q}_e^2 + k \hat{Q}_{rv} \hat{Q}_e + \gamma \hat{L}_{rv} \hat{L}_e \quad (3.42)$$

$\hat{H}_2$: Est La partie non diagonale de $\hat{H}$ dans la base (3.19) .

L' Hamiltonien $\hat{H}$ contient presque tous les opérateurs invariants pour décrire le spectre électronique des molécules diatomiques.

3.9.2. La méthode de diagonalisation de $\hat{H}$:

On choisit maintenant une base parmi les deux bases précédentes soit la base SO(4):

$$|[N] \omega [1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J \rangle \quad (3.43)$$

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

$$\begin{aligned} & \left\langle [N] \omega [1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J \right| \hat{H} \left| [N] \omega [1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \right\rangle \\ &= \left\langle [N] \omega [1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J \right| \hat{H}_1 \left| [N] \omega [1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \right\rangle \\ &+ \left\langle [N] \omega [1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J \right| \hat{H}_2 \left| [N] \omega [1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \right\rangle \end{aligned} \quad (3.44)$$

Ou :

$$\begin{aligned}
& \langle [N] \omega [1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{H}_1 | [N] \omega [1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \\
& = [\beta_b \omega (\omega + 2) + \beta_e [\tau_3 (\tau_3 + 2) + \tau_4^2] + \beta [\sigma_3 (\sigma_3 + 2) + \sigma_4^2] + \\
& + \gamma_e l_e (l_e + 1) + \gamma_S S (S + 1) + \gamma_J J (J + 1)] \delta_{\tau_1 \tau_3} \delta_{\tau_2 \tau_4} \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4}
\end{aligned} \quad (3.45)$$

Pour calculer les valeurs propres de $\hat{H}_2$ on doit effectuer un changement de base et on applique le théorème de Wigner-Eckart[15] :

$$\left\langle \begin{matrix} (\omega_1, \omega'_1) & (\omega_2, \omega'_2) \\ l_1 & l_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega, \omega') \\ l \end{matrix} \right\rangle = \begin{bmatrix} (\omega_1 + \omega'_1)/2 & (\omega_2 + \omega'_2)/2 & (\omega + \omega')/2 \\ (\omega_1 - \omega'_1)/2 & (\omega_2 - \omega'_2)/2 & (\omega - \omega')/2 \\ l_1 & l_2 & l \end{bmatrix} \quad (3.46)$$

Le terme [] est le symbole 9j de Wigner.

$$\begin{bmatrix} r_1 & r_2 & r \\ r'_1 & r'_2 & r' \\ l_1 & l_2 & l \end{bmatrix} = \sqrt{(2r+1)(2r'+1)(2l_1+1)(2l_2+1)} \begin{Bmatrix} r_1 & r_2 & r \\ r'_1 & r'_2 & r' \\ l_1 & l_2 & l \end{Bmatrix} \quad (3.47)$$

L'Hamiltonien H_2 s'écrit :

$$\begin{aligned}
& \langle [N] \omega [1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{H}_2 | [N] \omega [1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \\
& = \sum_{l_e} \left\langle \begin{matrix} (\omega, 0) & (\tau_3, \tau_4) \\ l & l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\sigma_3, \sigma_4) \\ L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega, 0) & (\tau_1, \tau_2) \\ l & l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\sigma_1, \sigma_2) \\ L \end{matrix} \right\rangle \times \\
& \langle [1^M] (\tau_1, \tau_2) l_e m_e | \hat{H}_2 | [1^M] (\tau_3, \tau_4) l_e m_e \rangle
\end{aligned} \quad (3.48)$$

Où : $\left\langle \begin{matrix} 0 & () \\ l_f & l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} () \\ l_g \end{matrix} \right\rangle$ sont des coefficients de couplage (isoscalaires)[6].

On pose Pour l'opérateur invariant $\langle \hat{n}_f \rangle$ [3] :

$$\begin{aligned}
& \langle [N] \omega[1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{n}_f | [N] \omega[1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \\
&= \sum_{l_e} \left\langle \begin{matrix} (\omega, 0) (\tau_3, \tau_4) \\ l \quad l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\sigma_3, \sigma_4) \\ L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega, 0) (\tau_1, \tau_2) \\ l \quad l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\sigma_1, \sigma_2) \\ L \end{matrix} \right\rangle \times \\
& \left[-\frac{3}{\sqrt{2}} \left\langle [1^M] (\tau_1, \tau_2) \middle| T_e^{(00)} \middle| [1^M] (\tau_3, \tau_4) \right\rangle \delta_{(\tau_1, \tau_3)} \delta_{(\tau_2, \tau_4)} \right. \\
& \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} \left\langle \begin{matrix} ((\tau_3, \tau_4) (2, 0)) \\ l_e \quad 0 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\tau_1, \tau_2) \\ l_e \end{matrix} \right\rangle \left\langle [1^M] (\tau_1, \tau_2) \middle| T_e^{(20)} \middle| [1^M] (\tau_3, \tau_4) \right\rangle \right]
\end{aligned} \tag{3.49}$$

Pour l'opérateur invariant $\langle \hat{Q}_e^2 \rangle$ [3]:

$$\begin{aligned}
& \langle [N] \omega[1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{Q}_e^2 | [N] \omega[1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \\
&= 2 \sum_{l_e} \sum_{l_e''} (-)^{l_e + l_e''} \sqrt{\frac{(2l_e'' + 1)}{(2l_e + 1)}} \left\langle \begin{matrix} (\omega, 0) (\tau_3, \tau_4) \\ l \quad l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\sigma_3, \sigma_4) \\ L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega, 0) (\tau_1, \tau_2) \\ l \quad l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\sigma_1, \sigma_2) \\ L \end{matrix} \right\rangle \times \\
& \sum_{(\tau_5, \tau_6)} \left\langle \begin{matrix} (\tau_3, \tau_4) (2 \ 0) \\ l_e \quad 2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\tau_5, \tau_6) \\ l_e'' \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\tau_5, \tau_6) (2 \ 0) \\ l_e'' \quad 2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\tau_3, \tau_4) \\ l_e \end{matrix} \right\rangle \\
& \times \left\langle [1^M] (\tau_1, \tau_2) \middle| T_e^{(20)} \middle| [1^M] (\tau_5, \tau_6) \right\rangle \left\langle [1^M] (\tau_5, \tau_6) \middle| T_e^{(20)} \middle| [1^M] (\tau_3, \tau_4) \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.50}$$

Pour le terme $\langle \hat{L}_{rv}, \hat{L}_e \rangle$ [3].

$$\begin{aligned}
& \langle [N] \omega[1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{L}_{rv} \hat{L}_e | [N] \omega[1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \\
&= \frac{1}{2} L(L+1) \delta_{(\sigma_1, \sigma_2)(\sigma_3, \sigma_4)} - \frac{1}{2} \sum_{l_e} [l_e(l_e + 1) + l(l + 1)] \\
& \times \left\langle \begin{matrix} (\omega, 0) (\tau_3, \tau_4) \\ l \quad l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\sigma_3, \sigma_4) \\ L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega, 0) (\tau_1, \tau_2) \\ l \quad l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\sigma_1, \sigma_2) \\ L \end{matrix} \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.51}$$

Pour le terme $\langle \hat{Q}_{rv} \cdot \hat{Q}_e \rangle$ [3]:

$$\begin{aligned}
& \langle [N] \omega [1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{Q}_{rv} \hat{Q}_e | [N] \omega [1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \\
&= -\sqrt{2} \sum_{\substack{l_e \\ l_e'}} \left\langle \begin{pmatrix} \omega & 0 \\ l & l_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_3 & \sigma_4 \\ L & L \end{pmatrix} \right\rangle \left\langle \begin{pmatrix} \omega' & 0 \\ l' & l_e' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ L & L \end{pmatrix} \right\rangle \\
&\quad \times \left\langle \begin{pmatrix} \omega & 0 \\ l & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega' & 0 \\ l' & l' \end{pmatrix} \right\rangle \left\langle \begin{pmatrix} \tau_3 & \tau_4 \\ l_e & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_1 & \tau_2 \\ l_e' & l_e' \end{pmatrix} \right\rangle \\
&\quad \times \langle [N] (\omega', 0) \| T_{rv}^{(20)} \| [N] (\omega, 0) \rangle \langle [1^M] (\tau_1, \tau_2) \| T_e^{(20)} \| [1^M] (\tau_3, \tau_4) \rangle \\
&\quad \times \sum \sum \langle l_e L, m_e m_e \rangle \langle l_e' L, m_e' m_e' \rangle \langle SLJ, \sigma m_L \rangle \langle l l L, m m \rangle^2 \\
&\quad \times \langle l 2 l', m_e \mu \rangle \langle l_e 2 l_e', m_e - \mu \rangle
\end{aligned} \tag{3.52}$$

Les expressions explicites des éléments de matrices réduites qui contiennent les tenseurs $T_{L,m}^{(\tau_i, \tau_j)}$ ($T_e^{(20)}$, $T_{rv}^{(20)}$, $T_e^{(00)}$ et $T_{rv}^{(00)}$) qui apparaissent dans le calcul s'écrivent [3]:

$$\langle [N] \omega \| T_{rv}^{(20)} \| [N] \omega \rangle = \frac{N+2}{2} \tag{3.53}$$

$$\left. \begin{aligned}
& \langle [1](10) \| T_e^{(00)} \| [1](10) \rangle = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \\
& \langle [1^7](10) \| T_e^{(00)} \| [1^7](10) \rangle = -\frac{7}{2\sqrt{2}} \\
& \langle [1^2](\tau_1 \tau_2) \| T_e^{(00)} \| [1^2](\tau_1 \tau_2) \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \\
& \langle [1^6](\tau_1 \tau_2) \| T_e^{(00)} \| [1^6](\tau_1 \tau_2) \rangle = -\frac{3}{\sqrt{2}} \\
& \langle [1^3](\tau_1 \tau_2) \| T_e^{(00)} \| [1^3](\tau_1 \tau_2) \rangle = -\frac{3}{2\sqrt{2}} \\
& \langle [1^5](\tau_1 \tau_2) \| T_e^{(00)} \| [1^5](\tau_1 \tau_2) \rangle = -\frac{5}{2\sqrt{2}} \\
& \langle [1^4](\tau_1 \tau_2) \| T_e^{(00)} \| [1^4](\tau_1 \tau_2) \rangle = -\sqrt{2}
\end{aligned} \right\} \tag{3.54}$$

De même pour $T_e^{(20)}$ [3] :

$$\langle [1](10) \| T_e^{(20)} \| [1](10) \rangle = -\frac{3\sqrt{2}}{4} \quad \langle [1^7](10) \| T_e^{(20)} \| [1^7](10) \rangle = \frac{3\sqrt{2}}{4}$$

$$\langle [1^2](\tau_1\tau_2) \| T_e^{(20)} \| [1^2](\tau_3\tau_4) \rangle:$$

$$\begin{array}{c}
(\tau_3\tau_4) \\
(00) \quad (20) \quad (11) \quad 1,-1 \\
(\tau_1\tau_2) \quad \begin{pmatrix} (00) & (20) & (11) & 1,-1 \\ (00) & \begin{pmatrix} 0 & -\frac{3}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ (20) & \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\sqrt{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ (11) & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} \end{pmatrix} \\ (1,-1) & \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix}
\end{array} \tag{3.55}$$

$$\langle [1^6](\tau_1\tau_2) \| T_e^{(20)} \| [1^6](\tau_3\tau_4) \rangle = -\langle [1^2](\tau_1\tau_2) \| T_e^{(20)} \| [1^2](\tau_3\tau_4) \rangle$$

$$\langle [1^3](\tau_1\tau_2) \| T_e^{(20)} \| [1^3](\tau_3\tau_4) \rangle, \quad S = \frac{1}{2}$$

$$\begin{array}{c}
(\tau_3\tau_4) \\
(10) \quad (21) \quad (2,-1) \\
(\tau_1\tau_2) \quad \begin{pmatrix} (10) & (21) & (2,-1) \\ (10) & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \sqrt{2} & -\sqrt{2} \end{pmatrix} \\ (21) & \begin{pmatrix} -1 & -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}} & -1 \end{pmatrix} \\ (2,-1) & \begin{pmatrix} 1 & -1 & -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}} \end{pmatrix} \end{pmatrix}
\end{array} \tag{3.56}$$

$$\langle [1^3](10) \| T_e^{(20)} \| [1^3](10) \rangle = \frac{3}{2\sqrt{2}}, \quad S = \frac{3}{2}$$

(3.57)

$$\langle [1^5](\tau_1\tau_2) \| T_e^{(20)} \| [1^5](\tau_3\tau_4) \rangle = -\langle [1^3](\tau_1\tau_2) \| T_e^{(20)} \| [1^3](\tau_3\tau_4) \rangle$$

$$\begin{aligned}
& \langle [1^8](\tau_1 \tau_2) \| T_e^{(20)} \| [1^4](\tau_3 \tau_4) \rangle \\
& \quad \begin{array}{c} (\tau_3 \tau_4) \\ (00) \quad (11) \quad (1,-1) \quad (20) \quad (22) \quad (2,-1) \end{array} \\
& \quad \begin{array}{c} (\tau_1 \tau_2) \\ (00) \\ (11) \\ (1,-1) \\ (20) \\ (22) \\ (2,-1) \end{array} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & 1 & -1 & 0 & -\sqrt{\frac{5}{3}} & -\sqrt{\frac{5}{3}} \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.58)
\end{aligned}$$

Ou les tenseurs $T_{L'M'}^{(\tau_1 \tau_2)}$ s'écrivent sous la forme [3]:

$$\begin{aligned}
& \left\langle (\tau''_1 \tau''_2)_{LM} \left| T_{L'M'}^{(\tau_1 \tau_2)} \right| (\tau_1 \tau_2)_{LM} \right\rangle \\
& = \left\langle (\tau_1 \tau_2)_L \quad (\tau_1 \tau_2)_{L'} \left| (\tau''_1 \tau''_2)_{L''} \right\rangle \times C(LL'L;MM'M) \left\langle (\tau''_1 \tau''_2) \left| T^{(\tau_1 \tau_2)} \right| (\tau_1 \tau_2) \right\rangle
\end{aligned}$$

Avec : $C(LL'L;MM'M)$ sont des coefficients de Clebsh Gordon

On remplace les expressions (3.49), (3.50), (3.51) et (3.52) par leurs valeurs dans l'expression de $\hat{H}_2$ On aura l'énergie de la partie non diagonale de $\hat{H}$.

Les éléments de la matrice totale s'écrivent donc :

$$\begin{aligned}
& \langle [N] \omega[1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{H} | [N] \omega[1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \\
& = [\beta_b \omega(\omega + 2) + \beta_e [\tau_3(\tau_3 + 2) + \tau_4^2] + \beta [\sigma_3(\sigma_3 + 2) + \sigma_4^2] + \gamma_e l_e(l_e + 1) \\
& + \gamma_s S(S + 1) + \gamma_J J(J + 1)] \delta_{\tau_1 \tau_3} \delta_{\tau_2 \tau_4} \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} + \\
& + \varepsilon_e \langle [N] \omega[1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{n}_f | [N] \omega[1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \\
& + k_e \langle [N] \omega[1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{Q}_\pi^2 | [N] \omega[1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \\
& + k \langle [N] \omega[1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{L}_v \hat{L}_e | [N] \omega[1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \\
& + \gamma \langle [N] \omega[1^M] (\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) L S J M_J | \hat{Q}_v \hat{Q}_e | [N] \omega[1^M] (\tau_3, \tau_4) (\sigma_3, \sigma_4) L S J M_J \rangle \quad (3.59)
\end{aligned}$$

Pour les transitions entre états elles sont résumées dans le tableau :

$O(4)$ and $U(3)$ dynamical symmetries		$O(4)$	$U(3)$
$\Delta S = 0$			$\Delta h_1 = \pm 1$ or $\Delta h_2 = \pm 1$ or $\Delta h_3 = \pm 1$
$1L = 0, \pm 1$	$L = 0 \nleftrightarrow L' = 0$	$\Delta \omega = 0$	$\Delta H_1 = \pm 1$
			or
$\Delta J = 0, \pm 1$	$J = 0 \nleftrightarrow J' = 0$	$\Delta \tau_1 = 0$	$\Delta H_2 = \pm 1$
			or
Parity $+$	$\leftrightarrow -$	$\Delta \tau_2 = 0$	$\Delta H_3 = \pm 1$
$+$	$\nleftrightarrow +$		
$-$	$\nleftrightarrow -$	$\Delta A = 0, \pm 1$	$\Sigma \nleftrightarrow \Delta$
			$g \leftrightarrow g$
			$u \leftrightarrow u$
			$g \nleftrightarrow u$
A		B	C
			D

Figure 3.1 : Tableau décrivant les transitions électromagnétiques (règle de Hund).

3.10. Calcul numérique

Le programme, cité en annexe, a été développé en utilisant l'environnement de programmation « Mathematica 8.0.0 » qui est spécialisé dans calcul scientifique et technique,

Ce programme est résumé schématiquement par l'organigramme de la figure 3.2 et se compose de deux blocs fonctionnels: le bloc des paramètres de structure de la molécule et celui de calcul.

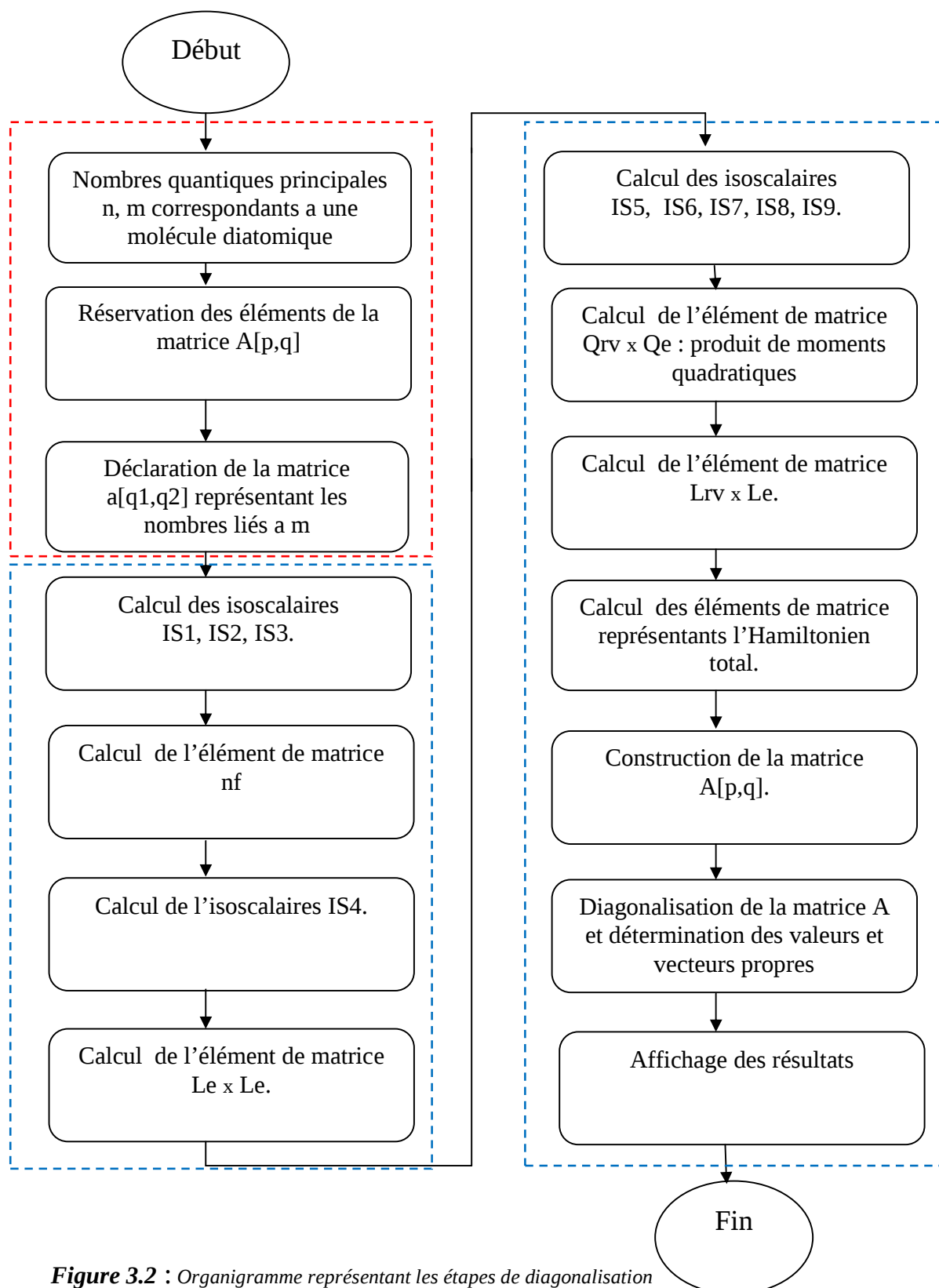


Figure 3.2 : Organigramme représentant les étapes de diagonalisation

Le premier bloc on présente l'ensemble des paramètres requis pour lancer le calcul. Ces paramètres représentent les nombres quantiques qui correspondent à la structure de la molécule diatomique étudiée, la matrice réservée aux éléments représentant les niveaux énergétiques et la matrice contenant les moments liés à la structure électronique.

Dans le bloc de calcul, qui est constitué de vingt six boucles imbriquées, le programme évalue les neufs isoscalaires à partir des symboles de Wigner, les éléments de la matrice énergie, diagonalise la matrice A et détermine les valeurs et vecteurs propres des niveaux d'énergie.

3.11. Validation du programme

L'étape de validation du programme est fondamentale. Cette opération consiste à effectuer des tests sur deux molécules diatomiques. Ces tests seront portés sur le calcul des niveaux électroniques d'énergie des molécules LiH et BeH.

Notre programme de calcul a donné des résultats pour les énergies en accord avec ceux déjà calculés théoriquement pour la limite SO(4) et moins concluante pour celle U(3) [2].

Pour améliorer les résultats nous avons procédé à diagonaliser l'Hamiltonien général du modèle associées à l'algèbre $U^{rv}(4) \otimes U^e(8)$ sur la base de la limite SO(4) décrivant des molécules diatomiques.

Les résultats obtenus de l'énergie sont des spectres typiques qui spectroscopiquement sont en accord avec les résultats théoriques, ce qui justifie a posteriori ce calcul.

3.12. Résultats:

L'étape ultime de notre calcul concerne la diagonalisation de l'Hamiltonien général c'est-à-dire qui contient les opérateurs des deux limites. La base de la limite SO(4) a été choisie pour cette opération.

L'application a porté sur les deux molécules de la couche sp, LiH et BeH dont les données expérimentales concernant leur structure sont disponibles dans la littérature.

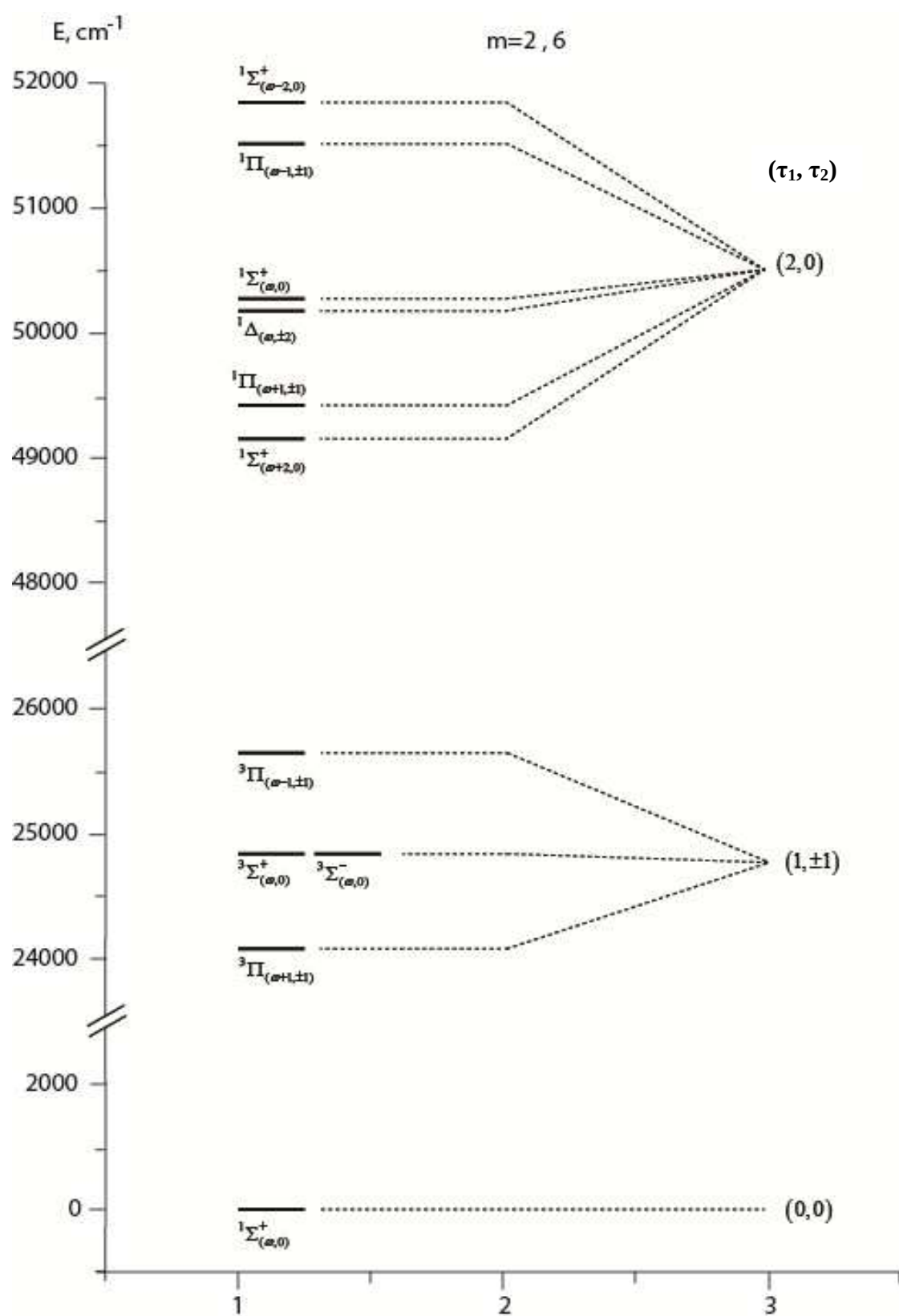
Habituellement, les paramètres libres de l'Hamiltonien sont obtenus moyennant un fit par les moindres carrés. Vu la nature numérique de la diagonalisation, ce fit augmente l'exigence en matière de performance techniques des ordinateurs à utiliser pour ces calculs. De plus la taille de la matrice à diagonaliser augmente rapidement avec le nombre de bosons N.

La dernière partie de notre programme a été de diagonaliser la matrice pour avoir les valeurs propres de l'Hamiltonien.

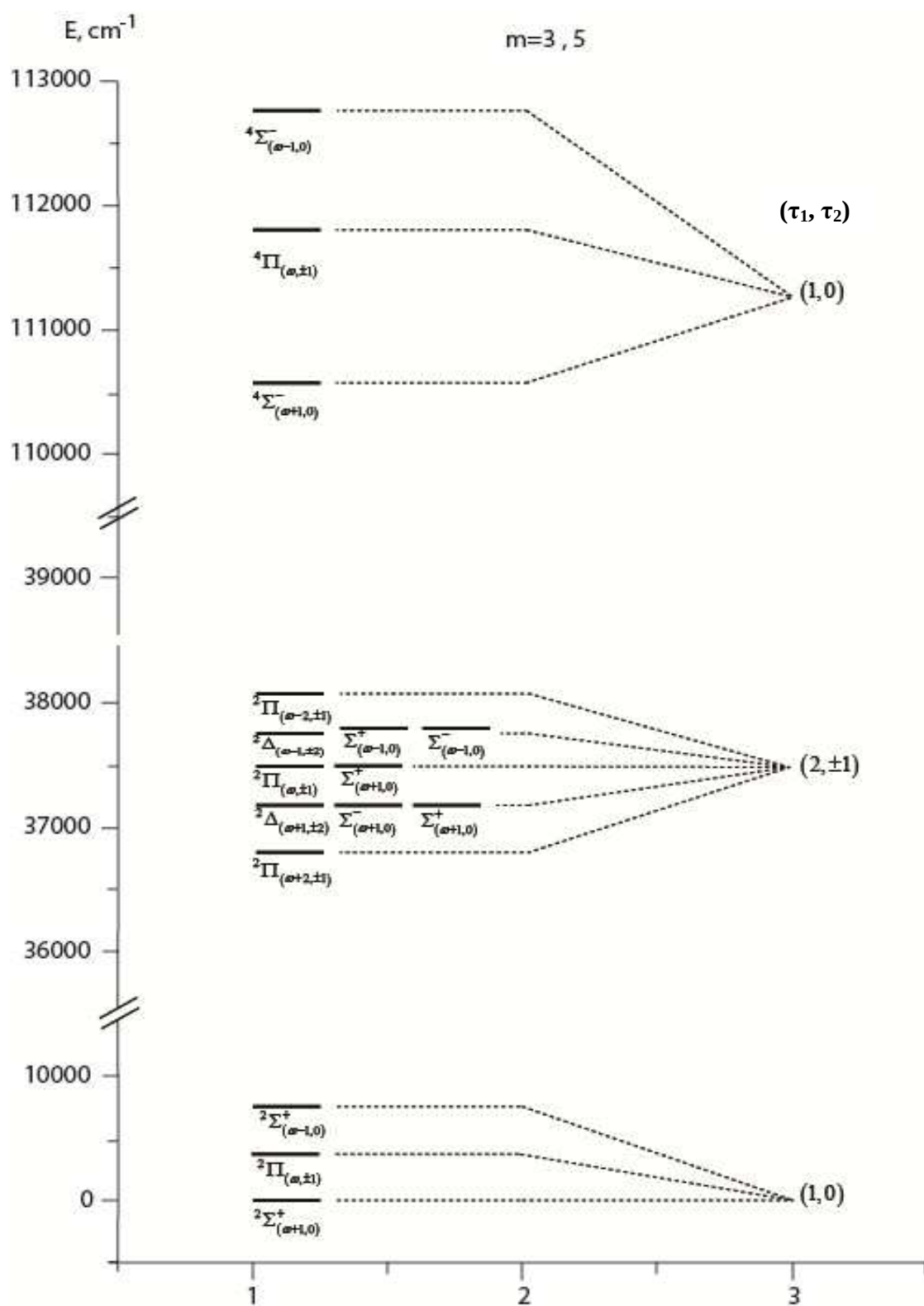
Nous avons déduit les valeurs des paramètres libres de l'Hamiltonien pour le calcul par l'extrapolation des résultats obtenu sur les deux limites.

Les essais de diagonalisation ont montrées qu'on ne peut pas dépasser $N=1$ avec les moyens technique dont nous disposons. Même avec ce cas simple il faut un temps de calcul de 19 heures pour $\text{LiH}(m=2)$ et 180 heures pour $\text{BeH}(m=3)$.

Vu ces contraintes technique nous nous somme limités à représenter un spectre qualitatif simple de la couche sp (Figures).



Structure schématique d'un spectre électronique pour une molécule à deux et six électrons



Structure schématique d'un spectre électronique pour une molécule à trois et cinq électrons

CONCLUSION GENERALE

Dans notre travail, nous avons présenté une approche algébrique de la spectroscopie pour le modèle collectifs moléculaire, et nous discutés les techniques algébriques et illustrés ses applications par des compilations de résultats pour les molécules diatomiques en se basant sur la composition de deux algèbres de Lie.

Dans le premier chapitre de ce mémoire nous avons commencé par se familiariser avec la notion générale de groupes, sous groupe, algèbre, sous algèbre, propriétés des algèbres et des groupes et des opérations et des définitions utilisées pour le travail, puis on a défini une partie de ces algèbres qui est celle de Lie ses propriétés ses sous chaines nous avons fini la première partie par définir l'algèbre de base $U(2)$ bosonique qui est le noyau de la théorie des groupes, ses sous chaines, ses branchings, puis celle fermionique et concluant par la somme direct des deux algèbres.

Dans le deuxième chapitre, nous avons parler, dans la première partie, des généralités sur la structure moléculaire des molécules diatomiques, sa spectroscopie et les règles de transitions entre états énergétiques, et l'ordre de grandeur des spectre électronique, rotationnel et vibrationnel pour le potentiel de Morse, dans une deuxième partie on a introduit l'algèbre $U(4)$ puis ses sous algèbres celle de $U(3)$ et $SO(4)$, leurs branchings et sous algèbres utiles pour l'application.

Dans le chapitre trois, nous avons fais une application de l'algèbre de Lie $U(4)$ bosonique fois $U(8)$ fermionique qui est adéquat pour la description des spectres électroniques vibrationnel rotationnel des molécules diatomique qui ont un nombre quantique principal égal a deux($n=2$), ce qui correspond a la couche $2s2p$, la méthode consiste a écrire l'Hamiltonien et d'autre observables en deuxième quantification, c'est-à-dire, en fonction des opérateurs de création et d'annihilation, cette algèbre est composée de deux algèbres, une bosonique décrivant le model de vibron vue au chapitre 2 et une fermionique basée sur le model des molécules unifiées, nous avons décrit les sous chaine $SO(4)$ associée au molécules heteronucleaires et $U(3)$ associée a celles homonucléaire.

Le programme de calcul que nous avons développé a donné des résultats en accord avec ceux déjà calculés théoriquement par Frank et Lemus[3] pour la base $SO(4)$ et moins concluante pour la limite $U(3)$.

Pour améliorer les résultats nous avons procédé à diagonaliser l'Hamiltonien général du modèle associé à l'algèbre $U^{rv}(4) \otimes U^e(8)$ sur la base de la limite $SO(4)$ décrivant des molécules diatomiques montre un bon accord,

Les résultats obtenus de l'énergie sont des spectres typiques qui spectroscopiquement ont été en accord avec les résultats théoriques, ce qui justifie a posteriori ce calcul.

Nous avons calculé le spectre énergétique pour le cas $m=2$ (LiH) et $m=3$ (BeH) pour $m=2$ le temps de calcul était de 19 heures, et pour $m=3$ environ 180 heures.

Nous avons pris pour les deux cas $N=1$, défaut de moyen de calcul on n'a pas pu prendre N plus grand.

ANNEXE

```

A=Array[g,{50,50}];MatrixForm[A];

n=1;
 $\gamma$  =0;Ke =1300; $\epsilon$ e =42000;K1=-800;
 $\beta$ rv =158; $\beta$ e =6400; $\beta$ =-171; $\gamma$ e=7.5; $\gamma$ s=0; $\gamma$ j=14.97;

j1=0;
For[w1=n,w1 $\geq$ 0,w1=w1-2,

a={_ {
{1, 1/2, 1, 0},
{2, 1, 1, 1},
{2, 1, 1, -1},
{2, 0, 0, 0},
{2, 0, 2, 0}
}_});
For[i=2,i $\leq$ 5,i++,
s2=Take[a,{i},{2}];
q1=Take[a,{i},{3}];
q2=Take[a,{i},{4}];

Evaluate[ff/@{i}]=q1;
q=ff[i];

Evaluate[zz/@{i}]=q;
 $\tau$ 1=zz[i];

Evaluate[tt/@{i}]=q2;
q5=tt[i];

Evaluate[yy/@{i}]=q5;
 $\tau$ 2=yy[i];

Evaluate[rr/@{i}]=s2;
s1=rr[i];

Evaluate[uu/@{i}]=s1;
s11=uu[i];

For[ $\alpha$ 1=0, $\alpha$ 1 $\leq$ Min[w1, $\tau$ 1+ $\tau$ 2], $\alpha$ 1= $\alpha$ 1+1,

For[ $\beta$ 1=0, $\beta$ 1 $\leq$ Min[w1, $\tau$ 1- $\tau$ 2], $\beta$ 1= $\beta$ 1+1 ,

```

```

σ1= 1/2 Abs[w1-τ1-τ2]+1/2 Abs[w1-
τ1+τ2]+α1+β1 ;
σ2= 1/2 Abs[w1-τ1-τ2]-1/2 Abs[w1-τ1+τ2]
+α1-β1 ;

For[L11=Abs[σ2], L11≤σ1 ,L11=L11+1,

For[J11=Abs[L11-s11], J11≤L11+s11, J11=J11+1,

j1++;
i1=0;

For[w=n, w≥0, w=w-2,

a1=(_{
{1, 1/2, 1, 0},
{2, 1, 1, 1},
{2, 1, 1, -1},
{2, 0, 0, 0},
{2, 0, 2, 0}
}_);

s12=Take[a1,{k},{2}];
q3=Take[a1,{k},{3}];
q4=Take[a1,{k},{4}];

Evaluate[ff/@{k}]=q3;
q6=ff[k];

Evaluate[zz/@{k}]=q6;
τ3=zz[k];

Evaluate[tt/@{k}]=q4;
q7=tt[k];

Evaluate[yy/@{k}]=q7;
τ4=yy[k];

Evaluate[rr/@{i}]=s12;
s13=rr[i];

Evaluate[uu/@{k}]=s13;
s=uu[k];

For[α11=0, α11≤Min[w, τ3+τ4], α11=α11+1,

For[β11=0, β11≤Min[w, τ3-τ4], β11=β11+1 ,

```

```

σ3= 1/2 Abs[w-τ3-
τ4]+1/2 Abs[w-τ3+τ4]+α11+β11 ;
σ4= 1/2 Abs[w-τ3-
τ4]-1/2 Abs[w-τ3+τ4]+α11-β11 ;
For[L=Abs[σ4], L≤σ3, L=L+1,
For[J=Abs[L-s], J≤L+s, J=J+1, i1++;

```

```

"Print[τ1, τ2, τ3, τ4, σ1, σ2, σ3, σ4, L, J, s]"

```

```

If[τ1 0&&τ2 0&&τ3 2&&τ4 0, T=-3/√2 ]

```

```

If[τ1 2&&τ2 0&&τ3 0&&τ4 0, T=-1/√2 ]

```

```

If[τ1 2&&τ2 0&&τ3 2&&τ4 0, T=-√2 ]

```

```

If[τ1 1&&τ2 1&&τ3 1&&τ4 -1, T=√3 2 ]

```

```

If[τ1 1&&τ2 -1&&τ3 1&&τ4 1, T=√3 2 , T=0];

```

```

For[L1=0; sum2=0; QE QE=0; QRVQE=0, L1≤w, L1++,

```

```

For[L2=Abs[τ4]; nf=0; LE2=0, L2≤τ3, L2++,

```

```

For[L5=0, L5≤w, L5++,

```

```

For[L4=0, L4≤w1, L4++,

```

```

For[L6=0, L6≤w1, L6++,

```

```

If[ 0≤L1≤w&&

```

```

Abs[L2-L]≤L1≤Abs[L2+L]&&

```

```

Abs[(τ1+τ2)/2-(τ1-τ2)/2]≤L2≤Abs[(τ1+τ2)/2+(τ1-
τ2)/2]&&

```

```

Abs[w/2-(τ1-τ2)/2]≤(σ1-σ2)/2≤Abs[w/2+(τ1-
τ2)/2]&&

```

```

Abs[(σ1-σ2)/2-(σ1+σ2)/2]≤L≤Abs[(σ1-
σ2)/2+(σ1+σ2)/2]&&

```

```

Abs[(σ1+σ2)/2-
w/2]≤(τ1+τ2)/2≤Abs[(σ1+σ2)/2+w/2],

```

```

IS1=Sqrt[(σ1+σ2+1)(σ1-σ2+1)(2L1+1)(2L2+1) ]
*Sum[(-1)2*x (2*x+1)*

```

```

SixJSymbol[{w/2, w/2, L1}, {L2, L , x} ]

```

```

*SixJSymbol[{(τ1+τ2)/2, (τ1-τ2)/2, L2}, {w/2, x, (σ1-σ2)/2}

```

```

]*SixJSymbol[{(σ1+σ2)/2, (σ1-
σ2)/2, L}, {x, w/2, (τ1+τ2)/2}], {x, Max[{Abs[w/2-L], Abs[L2-
w/2], Abs[(τ1+τ2)/2-(σ1-
σ2)/2]}], Min[{Abs[w/2+L], Abs[L2+w/2], Abs[(τ1+τ2)/2+(σ1-σ2)/2]}], 1
}], IS1=0] ;

```

```

If[ 0≤L1≤w&&
Abs[L2-L]≤L1≤Abs[L2+L]&&
Abs[(τ3+τ4)/2-(τ3-τ4)/2]≤L2≤Abs[(τ3+τ4)/2+(τ3-
τ4)/2]&&
Abs[w/2-(τ3-τ4)/2]≤(σ3-σ4)/2≤Abs[w/2+(τ3-
τ4)/2]&&
Abs[(σ3-σ4)/2-(σ3+σ4)/2]≤L≤Abs[(σ3-
σ4)/2+(σ3+σ4)/2]&&
Abs[(σ3+σ4)/2-
w/2]≤(τ3+τ4)/2≤Abs[(σ3+σ4)/2+w/2],
IS2=Sqrt[(σ3+σ4+1)(σ3-σ4+1)(2L1+1)(2L2+1) ]
*Sum[(-1)2*x (2*x+1)*
SixJSymbol[{w/2,w/2,L1},{L2,L ,x} ]
*SixJSymbol[{(τ3+τ4)/2,(τ3-τ4)/2,L2},{w/2,x,(σ3-σ4)/2}
]*SixJSymbol[{(σ3+σ4)/2,(σ3-
σ4)/2,L},{x,w/2,(τ3+τ4)/2}],{x,Max[{Abs[w/2-L],Abs[L2-
w/2],Abs[(τ3+τ4)/2-(σ3-
σ4)/2]}],Min[{Abs[w/2+L],Abs[L2+w/2],Abs[(τ3+τ4)/2+(σ3-σ4)/2]}],1
}],IS2=0] ;

```

```

If[Abs[(τ3+τ4)/2-(τ3-τ4)/2]≤L2≤(τ3+τ4)/2+(τ3-
τ4)/2&&
Abs[1-(τ3-τ4)/2]≤(τ1-τ2)/2≤1+(τ3-τ4)/2&&
Abs[(τ1+τ2)/2-(τ1-τ2)/2]≤L2≤(τ1+τ2)/2+(τ1-
τ2)/2&&
Abs[(τ1+τ2)/2-(τ3+τ4)/2]≤1≤(τ1+τ2)/2+(τ3+τ4)/2,

```

```

IS3=Sqrt[(τ1+τ2+1)(τ1-τ2+1)(2L2+1)]*Sum[(-1)2*x
(2*x+1)*SixJSymbol[{(τ3+τ4)/2,(τ3-
τ4)/2,L2},{0,L2,x}]*SixJSymbol[{1,1,0},{(τ3-τ4)/2,x,(τ1-
τ2)/2}]*SixJSymbol[{(τ1+τ2)/2,(τ1-
τ2)/2,L2},{x,(τ3+τ4)/2,1}],{x,Max[{Abs[(τ3+τ4)/2-L2],Abs[(τ3-
τ4)/2],Abs[1-(τ1-τ2)/2]}],Min[{Abs[(τ3+τ4)/2+L2],Abs[(τ3-
τ4)/2],Abs[1+(τ1-τ2)/2]}],1}],IS3=0];

```

```

nf=nf+IS1*IS2*((-3/√2)(-1/√2
)KroneckerDelta[τ1,τ3]KroneckerDelta[τ2,τ4]+(√32)IS3*T);

```

```

If[ 0≤L1≤w&&
Abs[L2-L]≤L1≤Abs[L2+L]&&

```

```

Abs[(τ3+τ4)/2-(τ3-τ4)/2]≤L2≤Abs[(τ3+τ4)/2+(τ3-
τ4)/2]&&
Abs[w/2-(τ3-τ4)/2]≤(σ1-σ2)/2≤Abs[w/2+(τ3-
τ4)/2]&&
Abs[(σ1-σ2)/2-(σ1+σ2)/2]≤L≤Abs[(σ1-
σ2)/2+(σ1+σ2)/2]&&
Abs[(σ1+σ2)/2-
w/2]≤(τ3+τ4)/2≤Abs[(σ1+σ2)/2+w/2],

IS4=Sqrt[(σ1+σ2+1)(σ1-σ2+1)(2L1+1)(2L2+1) ]
*Sum[(-1)2*x (2*x+1)*
SixJSymbol[{w/2,w/2,L1},{L2,L ,x} ]
*SixJSymbol[{(τ3+τ4)/2,(τ3-τ4)/2,L2},{w/2,x,(σ1-σ2)/2}
]*SixJSymbol[{(σ1+σ2)/2,(σ1-
σ2)/2,L},{x,w/2,(τ3+τ4)/2}],{x,Max[{Abs[w/2-L],Abs[L2-
w/2],Abs[(τ3+τ4)/2-(σ1-
σ2)/2]}],Min[{Abs[w/2+L],Abs[L2+w/2],Abs[(τ3+τ4)/2+(σ1-σ2)/2]}],1
}],IS4=0] ;

LE2=LE2+L2(L2+1)*IS2*IS4;
sum2=sum2+1/2 (L2(L2+1)+L1(L1+1))*IS2*IS4;

a2=(_{
{1, 1/2, 1, 0},
{2, 1, 1, 1},
{2, 1, 1, -1},
{2, 0, 0, 0},
{2, 0, 2, 0}
}_);

For[p=2;SOM4=0,p≤5,p++,
q8=Take[a2,{p},{3}];
q9=Take[a2,{p},{4}];

Evaluate[ff/@{p}]=q8;
q10=ff[p];

Evaluate[zz/@{p}]=q10;
τ5=zz[p];

Evaluate[tt/@{p}]=q9;
q11=tt[p];

Evaluate[yy/@{p}]=q11;
τ6=yy[p];

```

```
"Print[τ1, τ2, τ3, τ4, σ1, σ2, σ3, σ4, L, J, s]
Print[τ5, τ6]";
```

```
If[τ1 0&&τ2 0&&τ5 2&&τ6 0, T1=-3/√2 ]
If[τ1 2&&τ2 0&&τ5 0&&τ6 0, T1=-1/√2 ]
If[τ1 2&&τ2 0&&τ5 2&&τ6 0, T1=-√2 ]
If[τ1 1&&τ2 1&&τ5 1&&τ6 -1, T1=√3 2 ]
If[τ1 1&&τ2 -1&&τ5 1&&τ6 1, T1=√3 2 , T1=0];
```

```
If[τ5 0&&τ6 0&&τ3 2&&τ4 0, T2=-3/√2 ]
If[τ5 2&&τ6 0&&τ3 0&&τ4 0, T2=-1/√2 ]
If[τ5 2&&τ6 0&&τ3 2&&τ4 0, T2=-√2 ]
If[τ5 1&&τ6 1&&τ3 1&&τ4 -1, T2=√3 2 ]
If[τ5 1&&τ6 -1&&τ3 1&&τ4 1, T2=√3 2 , T2=0];
```

```
If[Abs[(τ3+τ4)/2-(τ3-τ4)/2]≤L2≤(τ3+τ4)/2+(τ3-τ4)/2&&
Abs[2-L5]≤L2≤2+L5&&
Abs[1-(τ3-τ4)/2]≤(τ5-τ6)/2≤1+(τ3-τ4)/2&&
Abs[(τ5-τ6)/2-(τ5+τ6)/2]≤L5≤(τ5-
τ6)/2+(τ5+τ6)/2&&
Abs[(τ5+τ6)/2-(τ3+τ4)/2]≤1≤(τ5+τ6)/2+(τ3+τ4)/2,
IS5=Sqrt[(τ5+τ6+1)(τ5-τ6+1)(2L2+1)5 ] *Sum[(-
1)2*x (2*x+1)*
SixJSymbol[{(τ3+τ4)/2, (τ3-τ4)/2, L2}, {2, L5 , x}
] *SixJSymbol[{1, 1, 2}, {(τ3-τ4)/2, x, (τ5-τ6)/2}
]*SixJSymbol[{(τ5+τ6)/2, (τ5-
τ6)/2, L5}, {x, (τ3+τ4)/2, 1}], {x, Max[{Abs[(τ3+τ4)/2-L5], Abs[2-(τ3-
τ4)/2], Abs[1-(τ5-τ6)/2]}], Min[{Abs[(τ3+τ4)/2+L5], Abs[2+(τ3-
τ4)/2], Abs[1+(τ5-τ6)/2]}], 1 }], IS5=0] ;
```

```
If[Abs[(τ5-τ6)/2-(τ5+τ6)/2]≤L5≤(τ5-τ6)/2+(τ5+τ6)/2&&
Abs[2-L2]≤L5≤Abs[2+L2]&&
Abs[1-(τ5-τ6)/2]≤(τ1-τ2)/2≤1+(τ5-τ6)/2&&
Abs[(τ1+τ2)/2-(τ1-τ2)/2]≤L2≤(τ1+τ2)/2+(τ1-
τ2)/2&&
Abs[(τ5+τ6)/2-(τ1+τ2)/2]≤1≤(τ5+τ6)/2+(τ1+τ2)/2,
IS6=Sqrt[(τ1+τ2+1)(τ1-τ2+1)(2L5+1)5 ] *Sum[(-
1)2*x (2*x+1)*
```

```

SixJSymbol[{(τ5+τ6)/2, (τ5-τ6)/2, L5}, {2, L2, x}
] *SixJSymbol[{1, 1, 2}, {(τ5-τ6)/2, x, (τ1-τ2)/2}
]*SixJSymbol[{(τ1+τ2)/2, (τ1-
τ2)/2, L2}, {x, (τ5+τ6)/2, 1}], {x, Max[{Abs[(τ5+τ6)/2-L2], Abs[2-(τ5-
τ6)/2], Abs[1-(τ1-τ2)/2]}], Min[{Abs[(τ5+τ6)/2+L2], Abs[2+(τ5-
τ6)/2], Abs[1+(τ1-τ2)/2]}], 1}], IS6=0] ;

```

```

If[ 0≤L4≤w1&&
Abs[L6-L]≤L4≤Abs[L6+L]&&
Abs[(τ1+τ2)/2-(τ1-τ2)/2]≤L6≤Abs[(τ1+τ2)/2+(τ1-
τ2)/2]&&
Abs[w1/2-(τ1-τ2)/2]≤(σ1-σ2)/2≤Abs[w1/2+(τ1-
τ2)/2]&&
Abs[(σ1-σ2)/2-(σ1+σ2)/2]≤L≤Abs[(σ1-
σ2)/2+(σ1+σ2)/2]&&
Abs[(σ1+σ2)/2-
w1/2]≤(τ1+τ2)/2≤Abs[(σ1+σ2)/2+w1/2],

```

```

IS7=Sqrt[(σ1+σ2+1)(σ1-σ2+1)(2L4+1)(2L6+1)]
*Sum[(-1)2*x (2*x+1)*
SixJSymbol[{w1/2, w1/2, L4}, {L6, L, x}]
*SixJSymbol[{(τ1+τ2)/2, (τ1-τ2)/2, L6}, {w1/2, x, (σ1-σ2)/2}
]*SixJSymbol[{(σ1+σ2)/2, (σ1-
σ2)/2, L}, {x, w1/2, (τ1+τ2)/2}], {x, Max[{Abs[w1/2-L], Abs[L6-
w1/2], Abs[(τ1+τ2)/2-(σ1-
σ2)/2]}], Min[{Abs[w1/2+L], Abs[L6+w1/2], Abs[(τ1+τ2)/2+(σ1-
σ2)/2]}], 1}], IS7=0] ;

```

```

If[ 0≤L1≤w&&
Abs[2-L4]≤L1≤Abs[2+L4]&&
Abs[w/2-1]≤w1/2≤Abs[w/2+1]&&
0≤L4≤w1&&
Abs[w/2-w1/2]≤1≤Abs[w/2+w1/2],
IS8=Sqrt[(w1+1)(w1+1)(2L1+1)(5)] *Sum[(-1)2*x
(2*x+1)*

```

```

SixJSymbol[{w/2, w/2, L1}, {2, L4, x}]*SixJSymbol[{1, 1, 2}, {w/2, x, w1/2}
]*SixJSymbol[{w1/2, w1/2, L4}, {x, w/2, 1}], {x, Max[{Abs[w/2-L4], Abs[2-
w/2], Abs[1-
w1/2]}], Min[{Abs[w/2+L4], Abs[2+w/2], Abs[1+w1/2]}], 1}], IS8=0] ;

```

```

If[Abs[(τ3-τ4)/2-(τ3+τ4)/2]≤L1≤(τ3-
τ4)/2+(τ3+τ4)/2&&
Abs[2-L6]≤L1≤Abs[2+L6]&&

```

```

Abs[1-(τ3-τ4)/2]≤(τ1-τ2)/2≤1+(τ3-τ4)/2&&
Abs[(τ1+τ2)/2-(τ1-τ2)/2]≤L6≤(τ1+τ2)/2+(τ1-
τ2)/2&&
Abs[(τ3+τ4)/2-(τ1+τ2)/2]≤1≤(τ3+τ4)/2+(τ1+τ2)/2,
IS9=Sqrt[(τ1+τ2+1)(τ1-τ2+1)(2L1+1)5 ] *Sum[( -
1)2*x (2*x+1)*
SixJSymbol[{(τ3+τ4)/2,(τ3-τ4)/2,L1},{2,L6 ,x}
] *SixJSymbol[{1,1,2},{(τ3-τ4)/2,x,(τ1-τ2)/2}
]*SixJSymbol[{(τ1+τ2)/2,(τ1-
τ2)/2,L6},{x,(τ3+τ4)/2,1}],{x,Max[{Abs[(τ3+τ4)/2-L6],Abs[2-(τ3-
τ4)/2],Abs[1-(τ1-τ2)/2]}],
Min[{Abs[(τ3+τ4)/2+L6],Abs[2+(τ3-
τ4)/2],Abs[1+(τ1-τ2)/2]}],1 }],IS9=0] ;

For[m=-L1;som3=0,m≤L1,m++,
For[me=-L2,me≤L2,me++,
For[m1=-L4,m1≤L4,m1++,
For[me1=-L6,me1≤L6,me1++,
For[ms=-s,ms≤s,ms++,
For[μ=-2,μ≤2,μ++,

If[-L≤m+me≤L&&-L≤m1+me1≤L&&Abs[L1-
L2]≤L≤Abs[L1+L2]&&Abs[L4-L6]≤L≤Abs[L4+L6]&&-J≤ms+m+me≤J&&Abs[L1-
2]≤L4≤Abs[L1+2]&&-L4≤m+μ≤L4&&Abs[L2-2]≤L6≤Abs[L2+2]&&-L6≤me-μ≤L6,

X=ClebschGordan[{L1,m},{L2,me},{L,m+me}]ClebschGordan[{L4,m1},{L6
,me1},{L,m1+me1}]ClebschGordan[{s,ms},{L,m+me},{J,ms+m+me}]Clebsc
hGordan[{s,ms},{L,m+me},{J,ms+m+me}]ClebschGordan[{L1,m},{2,μ},{L
4,m+μ}]

ClebschGordan[{L2,me},{2,-μ},{L6,me-μ}],X=0];

som3=som3+(-1)μ*x;

]

If[w1==1,X3=0,X3=1/2 \[Sqrt]1/(w1-1) ((n-w1+2)(n+w1+2)(w1+1))KroneckerDelta[w-2,w1]];

QRVQE=QRVQE-√2 IS2*IS7*IS8*IS9*T*((n+2)/2 KroneckerDelta[w1,w]+1/2 \[Sqrt](((n-
w1)(n+w1+4)(w1+1))/(w1+3))KroneckerDelta[w+2,w1]+X3)*som3;

]]]]];

SOM4=SOM4+IS5*IS6*T1*T2;

];

```

```

QEQE= QEQE+(-1)L2+L5  $\sqrt{\frac{2 L5 \cdot 1}{2 L2 \cdot 1}}$  IS2*IS1*SOM4;

]]]]]]];

LRVLE=1/2
L(L+1)*KroneckerDelta[σ1,σ3]KroneckerDelta[σ2,σ4]-sum2;
E1=γ
*N[LRVLE]+Ke *N[ QEQE]+εe *N[nf]+K1 *N[QRVQE];
E2=(βrv w(w+2)+βe (τ3(τ3+2)+τ42)+β(σ3(σ3+2)+σ42)+γe
L(L+1)+γs s(s+1)+γj
J(J+1))*KroneckerDelta[τ1,τ3]*KroneckerDelta[τ2,τ4]*KroneckerDelta
[σ1,σ3]*KroneckerDelta[σ2,σ4];

If[i1 j1,g[i1,j1]=E1+E2,g[i1,j1]=E1];
Print["(",j1,"",i1,"",E2];

]]]]]]]]]]]]
A//MatrixForm
Eigenvalues[A]//MatrixForm;
MatrixForm/@Chop[{values,vectors}=Eigensystem[A]]]

```

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Iachello, Lie Algebras and Applications, Springer (2006).
- [2] A.Frank and P.V. Isacker, algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics, John wiley (1994).
- [3] R. Lemus, A. Frank, An algebraic model for molecular electronic excitations in diatomic molecules, Ann. Phy. 206(1991) 122-192.
- [4] J. Pliva, *J. Mol. Struct.* 517 (2000) 235–245.
- [5] S.K. Kim , I.L. Cooper and R.D. Levine, Chim. Pys. Lett. 106(1986) 1-9.

- [6] S. Kuyucak and M.K. Roberts, *Chim. Pys. Lett.* 238 (1995) 371-377.
- [7] O.S.Van Roosmalen , R.D. Levine and A.E.L Dieperink, *Chim. Pys. Lett.*101 (1983) 512.
- [8] A.Leviathan and M.W.Kirson, *Ann.phys.*188 (1988) 142.
- [9] F. Pan and X. Zhang and J.P. Draayer . *Phys.Lett.* 316 (2003) 84.
- [10] F.Iachello and S.Oss. *J. Mol. Struct* 142 (1990) 85-107.
- [11] A.Mengoni and T.Shirai, *J. Mol. Struct* 162 (1993) 246.
- [12] Yujun Zheng and Shiliang Ding, *Phys.Lett.* 256 (1999) 197.
- [13] F.Iachello and S.Oss. , *J. Mol. Struct.*146 (1991) 56-78.
- [14] O.S.Van Roosmalen and A.E.L Dieperink, *Chim. Pys. Lett.*85 (1981) 32.
- [15] F.Iachello and R. D. Levine, *Algebraic theory of Molecules*, Oxford University Press. (1995).
- [16] L. C. Biedenharn and J. D. Louck, *Angular Momentum in Quantum Physics*, Gian-Carlo Rota.(1981)
- [17] L. C. Biedenharn and J. D. Louck, *The Racah-Wigner Algebra in Quantum Theory*, Gian-Carlo Rota.(1981).
- [18] B.H.Brandsden and C.J.Joachain, *Physisc of atoms and molecules*, John wiley and Sons,Inc.(1990).
- [19] F.Iachello, *Chim. Pys. Lett.*78 (1980) 581.
- [20] G. Herzberg , *Molecular Spectra and Molecular Structure, I Spectra of Diatomic Molecules* D. Van Nostrad Company, INC. (1950).
- [21]B.G.Wybourne, *Symmetry Principles and Atomic Spectroscopy*, Wiley- Interscience, New York,(1970).
- [22] Y. Kosmann-Schwarzbach, *Groupes et Symétries*, École Polytechnique Palaiseau (2006).
- [23] B.C. Hall, *Lie Groups, Lie Algebras and Representations: an elementary Introduction*, Springer (2004).

[24] J.M. Hollas, Modern spectroscopy, John wiley and sons.Ltd (2004).

RESUME

Dans ce mémoire nous avons appliqué l'algèbre de Lie pour le traitement des propriétés électroniques des molécules diatomiques. L'étude est principalement basée sur l'algèbre $U(4)$ et le couplage entre les deux algèbres $U^B(4)$ et $U^F(8)$, couplage entre algèbres bosonique et fermionique.

Nous avons appliqué la forme générale de l'Hamiltonien pour la description des niveaux de vibration-rotation-électroniques des molécules diatomiques. La diagonalisation est réalisée par projection sur la base de la limite

SO(4). L'énergie totale a été calculée numériquement grâce à un programme que nous avons développé sous « Mathematica 8.0.0 ».

ABSTRACT

Through the present thesis we have made an application of the Lie algebra for the investigation of the electronic properties of diatomic molecules. it is mainly based on the algebra $U(4)$ and the coupling between the two algebras $U^B(4)$ et $U^F(8)$, coupling between bosonic and fermionic algebras.

We have applied the général form of the Hamiltonian in order to describe the vibration-rotation-electronic levels related to the diatomic molecules.

A diagonalization opération have been realized using the projection on the base of SO(4) limit.

The total energy is numerically calculated using the computational software “Mathematica 8.0.0”.

ملخص

من خلال هذه الأطروحة قمنا بانجاز احد تطبيقات جبر لي من اجل دراسة جزيئات ثنائية الذرة من حيث الخصائص الالكترونية. يركز التطبيق أساسا على الجبر $U(4)$ و الوصل بين الجبرين $U^F(8) \supset U^F(4) \otimes SU^F(2)$ ، أي الوصل بين الجبرين البوزوني و الفرميوني.

قمنا بتطبيق الشكل العام للهاملتوني من اجل وصف المستويات الاهتزازية-الدورانية-الالكترونية للجزيئات ثنائية الذرة. التقطير انجز بالاسقاط على قاعدة النهاية $SO(4)$. قيم الطاقة الكلية حسبت رقميا بواسطة

الاصدار الثامن من برنامج ماتيماتيكا Mathematica 8.0.0

