



HAL
open science

Etude algébrique des molécules pyramidales dans des états vibrationnels très excités

Laurent Pluchart

► **To cite this version:**

Laurent Pluchart. Etude algébrique des molécules pyramidales dans des états vibrationnels très excités. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Bourgogne, 2005. Français. NNT : . tel-00008701

HAL Id: tel-00008701

<https://theses.hal.science/tel-00008701>

Submitted on 7 Mar 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

THÈSE

présentée par :

PLUCHART LAURENT

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

ETUDE ALGÈBRIQUE DES MOLÉCULES PYRAMIDALES DANS DES ÉTATS VIBRATIONNELS TRÈS EXCITÉS

Soutenue le 11 février 2005, devant la commission d'examen composée de :

Jean Demaison	Directeur de Recherche - PhLAM - Lille	Rapporteur, Président du Jury
Laurent Wiesenfeld	Chargé de Recherche - LAOG - Grenoble	Rapporteur
Jean-Claude Cortet	Professeur - IMB - Dijon	Examineur
Olivier Faucher	Professeur - LPUB - Dijon	Examineur
Vincent Boudon	Chargé de Recherche - LPUB - Dijon	Examineur
Françoise Michelot	Professeur - LPUB - Dijon	Directrice de thèse
Claude Leroy	Maitre de Conférences - LPUB - Dijon	Co-directeur de thèse

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE (L.P.U.B.)
UNITÉ MIXTE DE RECHERCHE N°5027 ASSOCIÉE AU C.N.R.S.
B.P. 47870 - 21078 DIJON - FRANCE

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

THÈSE

présentée par :

PLUCHART LAURENT

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

ETUDE ALGÈBRIQUE DES MOLÉCULES PYRAMIDALES DANS DES ÉTATS VIBRATIONNELS TRÈS EXCITÉS

Soutenue le 11 février 2005, devant la commission d'examen composée de :

Jean Demaison	Directeur de Recherche - PhLAM - Lille	Rapporteur, Président du Jury
Laurent Wiesenfeld	Chargé de Recherche - LAOG - Grenoble	Rapporteur
Jean-Claude Cortet	Professeur - IMB - Dijon	Examineur
Olivier Faucher	Professeur - LPUB - Dijon	Examineur
Vincent Boudon	Chargé de Recherche - LPUB - Dijon	Examineur
Françoise Michelot	Professeur - LPUB - Dijon	Directrice de thèse
Claude Leroy	Maitre de Conférences - LPUB - Dijon	Co-directeur de thèse

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE (L.P.U.B.)
UNITÉ MIXTE DE RECHERCHE N°5027 ASSOCIÉE AU C.N.R.S.
B.P. 47870 - 21078 DIJON - FRANCE

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne. Je tiens à remercier les directeurs successifs : Messieurs les Professeurs Hubert Berger et Jean-Paul Champion.

Je remercie également Monsieur le Professeur Michel Loëte, pour m'avoir accueilli aussi chaleureusement au sein du DEA dont il avait la charge, ainsi que pour ses qualités humaines. Je remercie aussi Monsieur le Professeur Guy Millot, qui lui a succédé, pour son efficacité et ses compétences.

Je remercie vivement l'ensemble des membres du Jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à cette étude :

- Messieurs J. Demaison et L. Wiesenfeld qui ont accepté de rapporter ce travail.
- Messieurs J. C. Cortet, O. Faucher et V. Boudon qui ont accepté d'examiner ce travail.
- Madame F. Michelot et Monsieur C. Leroy qui ont dirigé cette thèse.

Ces quatre dernières années ont été un réel plaisir à vivre, tant scientifiquement qu'humainement. Ceci est en grande partie dû à Monsieur Claude Leroy. Je tiens à exprimer par ces quelques mots, toute ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur Claude Leroy, et ceci pour plusieurs raisons. La première d'entre elles, est bien évidemment d'avoir accepté de prendre le risque de m'encadrer en thèse, chose difficile pour bien des raisons, la principale étant que, lors de notre première rencontre (fin septembre 2000) je ne savais rien sur la théorie des hamiltoniens dynamiques et des structures algébriques. En outre, il a toujours fait preuve à mon égard, d'une grande patience, attendant que je progresse à mon propre rythme. Dès le premier jour de notre rencontre, il a toujours su trouver les instants à consacrer à mes interminables séances de questions, auxquelles il se prêtait bien volontiers. C'est toujours avec un véritable plaisir que je lui demande d'éclairer mes lanternes (quelle patience). De plus, il a su voir, comprendre, et encourager mon goût pour cette "nouvelle" physique. Mais, le plus agréable, est sans doute que nos relations ont réussi à dépasser le stade professionnel. Et comment ne pas le remercier pour les très sympathiques soirées pragoises!! Je lui souhaite d'être le plus heureux possible au sein de ses proches : Manon, Thibault et Yevgenya.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Madame Françoise Michelot pour avoir accepté d'être ma directrice de thèse. Sa disponibilité permanente et ses conseils ont été de précieux atouts pour mener à terme ce travail. De plus, nos diverses discussions sur les groupes, algèbres et bien d'autres choses me laisseront des souvenirs très agréables.

Je me dois de remercier aussi les différents doctorants que j'ai eu la chance de rencontrer. Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans l'aide initiatique de deux d'entre eux. Tout d'abord Lilian Féjard, par ses observations et remarques critiques sur les méthodes d'ajustements. Puis Michaël Rey, pour sa collaboration informatique, en particulier pour le programme boson, qui n'aurait jamais pu voir le jour dans d'aussi brefs délais. Les enseignements m'ont permis de découvrir et surtout d'apprécier un homme bien : Franck Belhache. J'espère qu'il trouvera autant de bonheur dans sa vie professionnelle que celui qu'il a su trouver auprès de sa femme Yannick. Comment ne pas dire un grand merci à Eric Jourdanneau et à Wilfried Raballand. En effet, mes deux compères partagent pleinement mon goût immodéré des bonnes choses!! Mon vingt-huitième anniversaire en sera à tout jamais un exemple : raviolis, raviolis, etc. Il me serait difficile de ne pas associer Vincent Renard à ces plaisirs gastronomiques. Je souhaite également une bonne continuation à Nikolay Sanzharov pour la suite de sa thèse.

Il me serait difficile de citer tous les doctorants qui ont contribué à mon quotidien, mais j'adresse une pensée toute particulière à notre regretté Hadda Benaïcha.

Lors de ces quatre dernières années passées au LPUB, j'ai bénéficié des précieux conseils et remarques de Vincent Boudon, Christian Wenger et Sébastien Mertes.

Pour terminer, j'aimerais profiter de cette occasion pour exprimer mes sentiments à mes parents et à ma fiancée Carole, sans qui ce travail n'aurait pas abouti : merci à tous.

Oh cher lecteur, je crois que le moment est venu pour que, toi et moi, nous fassions la même chose : tourner la page !!

A mes parents, pour leurs perpétuels encouragements.

A toi Carole, qui comprend et apprécie tant d'autres choses.

“Dans le service de la vérité, il est plus important de la chercher que de l’avoir trouvée.”

André Siegfried.

Table des matières

1	Introduction	19
1.1	Contexte et travail	19
1.1.1	Contexte	19
1.1.2	Travail	19
2	Généralités : pourquoi utiliser des groupes unitaires ?	21
2.1	Introduction	21
2.2	Le groupe $U(n)$ comme groupe de dégénérescence de l'oscillateur isotrope de dimension n	21
2.3	Dégénérescence d'un oscillateur de dimension n dans un état p	23
2.3.1	Première méthode : analyse du vecteur d'état	23
2.3.2	Deuxième méthode : dénombrement	24
2.3.3	Cas particulier : $n = 3$	25
3	Etude élémentaire des groupes unitaires	27
3.1	Introduction	27
3.2	Eléments sommaires sur les groupes de Lie	27
3.2.1	Définition des générateurs d'un groupe de Lie	27
3.2.2	Paramétrisation exponentielle ou représentation exponentielle.	28
3.2.3	Inverse d'un élément	29
3.2.4	Constantes de structure	29
3.2.5	Principales propriétés des constantes de structure	31
3.3	Définitions et vocabulaire	32
3.3.1	Groupe de Lie compact	32
3.3.2	Le rang d'un groupe de Lie	32
3.3.3	Groupe abélien	32
3.3.4	Sous-groupe	33
3.3.5	Sous-groupe invariant (ou idéal)	33
3.3.6	Groupe simple	33
3.3.7	Groupe semi-simple	34
3.4	Le critère de Cartan	34
3.4.1	La forme de Killing ou tenseur métrique	34
3.4.2	Critère de Cartan	35
3.4.3	Application au groupe des rotations spatiales $SO(3)$	35
3.5	Les opérateurs invariants ou opérateurs de Casimir	36
3.5.1	Définition	36
3.5.2	Théorème de Racah	36
3.5.3	Rang du groupe unitaire $U(n)$	38
3.6	Passage du groupe unitaire $U(n)$ à son sous-groupe spécial unitaire $SU(n)$	38
3.6.1	Définition du passage	38
3.6.2	Conséquences	39
3.6.3	Contraintes sur les paramètres du groupe $U(n)$ lors du passage $U(n) \rightarrow SU(n)$	39
3.7	Etude des représentations unitaires : méthode de G-Z	40

3.7.1	Les états de G-Z	40
3.7.2	Conventions sur les notations	41
3.7.3	Notion de poids d'un état ou d'un diagramme de G-Z	41
3.7.4	Application à la série de Clebsch-Gordan des R.I. de $U(n)$	42
3.7.5	Éléments matriciels des générateurs E_{ij}	43
3.7.6	Les représentations totalement symétriques	44
3.7.7	Interprétation physique des composantes du poids	45
3.7.8	Intérêt physique des représentations totalement symétriques	46
3.7.9	Expression des tenseurs de $U(n)$ dans la chaîne canonique associée	46
3.7.10	Relation entre les opérateurs invariants pour un oscillateur	50
4	Utilisation de la chaîne $U(4) \supset U(3) \supset S(3) \simeq C_{3v}$	53
4.1	Introduction	53
4.2	Choix d'une chaîne de groupe	54
4.3	Présentation et conséquences	55
4.3.1	Les molécules XY_3 de symétrie C_{3v}	56
4.4	Symétrisation des kets et des générateurs	58
4.4.1	Introduction et généralités	58
4.4.2	Processus de symétrisation des kets et des générateurs dans $S(p)$	59
4.4.3	Détermination des kets symétrisés dans C_{3v}	60
4.4.4	Symétrisation des générateurs dans C_{3v}	60
4.5	Modèle algébrique du Hamiltonien	61
4.5.1	Introduction	61
4.5.2	Le concept de symétrie dynamique	61
4.5.3	Hamiltonien d'élongation des molécule XY_3 non planes	62
4.6	Confrontation théorie - expérience : stibine SbH_3 et arsine AsH_3	65
4.6.1	Rappel et résultats sur la molécule de stibine SbH_3	65
4.6.2	Interprétation des résultats	67
4.6.3	Rappel et résultats sur la molécule d'arsine AsH_3	68
4.6.4	Interprétation des résultats	71
4.6.5	Ajustement à 12 données expérimentales	71
4.6.6	Ajustement à 17 données expérimentales	73
4.6.7	Ajustement à 21 données expérimentales	75
5	Introduction du groupe $K(3)$	77
5.1	Introduction	77
5.2	Etude du groupe $K(3)$	78
5.2.1	Définition	78
5.2.2	Etude des R.I. du groupe $K(3)$	78
5.3	Réduction de la représentation $[n, 0^2]$ de $U(3)$ dans $K(3)$	85
5.3.1	Introduction	85
5.4	Etude algébrique de la chaîne $K(3) \supset S(3) \supset C_{3v}$	90
5.4.1	Produit élargi de représentations de $S(p)$	90
5.4.2	Application aux R.I. de $K(3)$	92
5.5	Recherche d'opérateurs caractérisant les états $(n_1 n_2 n_3) (f_w w)$	95
5.6	Modèle algébrique du Hamiltonien	96
5.6.1	Hamiltonien d'ordre zéro	96
5.6.2	Hamiltonien d'ordre un	97
5.6.3	Hamiltonien d'ordre deux	99
5.7	Résultat sur la molécule d'arsine	101
5.7.1	Comparaison théorie - expérience	101
5.7.2	Analyse des résultats	103

5.8	Résultat sur la molécule de stibine	104
5.8.1	Comparaison théorie - expérience	104
5.8.2	Analyse des résultats	106
6	Le couplage élongation-pliage des molécules XY_3 pyramidales	121
6.1	Préliminaires informatiques	121
6.1.1	Le modèle physique	121
6.1.2	Aspects informatiques	122
6.1.3	Architecture	122
6.1.4	Description et explication	123
7	Conclusion et perspectives	143
7.1	Conclusion	143
7.2	Perspectives	145
7.2.1	L'effet tunnel	145
7.2.2	La rotation algébrique	146
7.2.3	Détermination de familles de potentiel à partir des Hamiltoniens algébriques	146
A	Etat symétrisés dans le chaîne $U(4) \supset U(3) \supset K(3) \supset S(3) \simeq C_{3v}$	147
A.1	Etats symétrisés du type : $n_1 = n_2 = n_3 \equiv n$	147
A.2	Etats symétrisés du type : $n_1 = n_2 \equiv n$ et $n_3 \equiv n'$	147
A.3	Etats symétrisés du type : $n_1 \neq n_2 \neq n_3$	147
B	Générateurs symétrisés dans le groupe moléculaire C_{3v}	149
B.1	Premier ensemble : générateurs symétrisés qui ne dépendent que des opérateur de poids	149
B.2	Deuxième ensemble : générateurs symétrisés diagonaux au sein de la représentation totalement symétrique $[n, 0, 0]$ de $U(3)$	149
B.3	Troisième ensemble : générateurs symétrisés non-diagonaux au sein de la représentation totalement symétrique $[n, 0, 0]$ de $U(3)$	149
C	Détermination du caractère d'un élément de $U(3)$	151
D	La méthode des moindres carrés non-linéaires	155
D.1	Description générale de la méthode	155
D.2	La méthode de Levenberg-Marquardt	155

Table des figures

2.1	Dégénérescence $\mathcal{N}(n, p)$ d'un état énergétique $E(n, p)$ avec $p \leq 29$ et $n \leq 10$	24
2.2	Nombre d'états énergétiques $N(n, n_q)$ avec $n_q \leq 29$ et $n \leq 10$	25
2.3	Nombre d'états physiques d'un oscillateur triplement dégénéré avec $n_q \leq 29$	26
4.1	Symétries C_{3v} d'une molécule XY_3	56
5.1	Schéma des énergies théoriques pour une molécule XY_3 non planaire, pour $N \geq 4$. . .	95
6.1	Architecture du programme informatique.	122

Liste des tableaux

4.1	Table de caractères du groupe C_{3v}	56
4.2	Action des éléments du groupe C_{3v} sur les atomes Y.	56
4.3	Définition de la représentation d'élongation Γ_e	57
4.4	Définition de la représentation de pliage Γ_p	57
4.5	Fréquences fondamentales de diverses molécules XY_3	57
4.6	Situations physiques possibles pour les molécules XY_3	57
4.7	Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule de stibine SbH_3 pour $n \leq 12$	67
4.8	Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule d'arsine AsH_3 pour $n \leq 12$ avec 21 données expérimentales.	69
4.9	Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule d'arsine AsH_3 pour $n \leq 12$ avec 12 données expérimentales.	71
4.10	Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule d'arsine AsH_3 pour $n \leq 12$ avec 17 données expérimentales.	73
5.1	Exemple de la méthode de Horie, avec $W = S(2) \oplus S(1)$	80
5.2	Table de multiplication $\{c_m c_m^{-1}\}$ du groupe symétrique $S(3)$	85
5.3	Table de caractères du groupe semi-continu $K(3)$	86
5.4	Table de caractères de $S(3) \simeq C_{3v}$	92
5.5	Décomposition des R.I. de $K(3)$ dans $C_{3v} \approx S(3)$	94
5.6	Décomposition des R.I. de $K(3)$ dans $C_{3v} \approx S(3)$ qui contiennent $A_1 \approx \{300\}$	94
5.7	Représentations Γ induites dans $C_{3v} \approx S(3)$ par la base $ n_i n_j n_k \rangle$	95
5.8	Effet typique des molécules pyramidales.	99
5.9	Comparaison de l'écart $E_{(1\ 0\ 0)1A_1} - E_{(1\ 0\ 0)1E_1}$ pour diverses molécules de symétrie C_{3v}	100
5.10	Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule d'arsine AsH_3 pour $n \leq 12$	102
5.11	Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule de stibine SbH_3 pour $n \leq 12$	106

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte et travail

1.1.1 Contexte

Depuis plusieurs années, l'intérêt planétologique croissant de certaines molécules telles le méthane CH_4 , l'ammoniac NH_3 , ou plus récemment l'arsine AsH_3 [1] (détectées dans l'atmosphère des planètes géantes) mais aussi la physique des semi-conducteurs (par exemple pour la stibine SbH_3), ont nécessité la recherche de modèles pour les études vibrationnelles en spectroscopie moléculaire afin de reproduire le mieux possible les données expérimentales (énergie, intensité, etc.). De nombreux formalismes ont été proposés. On trouve des modèles basés sur des calculs *ab initio* [2, 3], mais surtout sur des formalismes tensoriels [4]. Il existe aussi, l'approche "standard" proposée depuis de nombreuses années par Wilson *et al.* [5].

Il y a environ une vingtaine d'années, sous l'impulsion de Iachello *et al.* [6], divers formalismes algébriques (issus des travaux des nucléaristes) ont été proposés. Par exemple, le modèle des vibrons [7, 8], dans lequel on associe à chaque liaison le groupe unitaire $U(2)$; le groupe dynamique étant construit comme le produit direct des différents groupes $U(2)$ relatifs aux différentes coordonnées internes. Ces formalismes algébriques, dont les bases mathématiques sont issues de la théorie des groupes et des algèbres [9, 10, 11], présentent malgré leur aspect abstrait, les trois principaux intérêts suivants :

- ils sont facilement applicables à différents systèmes moléculaires (molécules diatomiques, triatomiques [7], etc.),
- ils permettent de ne pas présupposer de forme particulière au potentiel intramoléculaire,
- enfin, ils permettent d'écrire un Hamiltonien moléculaire avec peu de paramètres.

Le formalisme que nous utiliserons dans la suite, appelé formalisme unitaire $U(p+1)$, a été introduit à l'origine par Michelot et Moret-Bailly [12]. Ces auteurs proposent d'étudier séparément les mouvements de vibration et de rotation moléculaire. Ce formalisme propose de choisir le groupe unitaire $U(p+1)$ comme groupe dynamique caractéristique d'un système à p degrés de liberté. Ainsi Leroy [13] a étudié les modes d'élongation des molécules tétraédriques XY_4 dans des états vibrationnels très excités; puis dans un second temps, Boujut [14] s'est intéressé aux modes de pliage de ces mêmes molécules.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressé aux modes vibrationnels très excités des molécules tétra-atomiques XY_3 . Nous présenterons les différentes étapes de la construction des Hamiltoniens vibrationnels, rendant compte des propriétés d'élongation et de pliage de ces molécules.

1.1.2 Travail

Dans le deuxième chapitre, concernant les généralités, nous montrerons pourquoi nous utiliserons le groupe de Lie unitaire $U(n)$ dans la description d'un ensemble de n oscillateurs identiques. En particu-

lier, nous rappellerons que le groupe de dégénérescence d'un ensemble de n oscillateurs identiques est $U(n)$. De plus, le nombre d'états physiques d'un oscillateur p fois dégénéré dans un état énergétique à n quanta, est exactement la dimension d'une représentation totalement symétrique $[n, 0^{p-1}]$ de $U(p)$

$$C_{n+p-1}^n = \dim [n, 0^{p-1}]. \quad (1.1)$$

L'utilisation des groupes continus requiert certaines notions propres aux groupes de Lie. C'est pourquoi dans le troisième chapitre, nous effectuerons un rappel des principales propriétés et caractéristiques des groupes de Lie; et nous porterons une attention toute particulière aux cas des groupes unitaires. Nous présenterons la notion d'état de Gelfand-Zetlin (G-Z) [15] et de poids associé, ainsi que le lien existant avec les états locaux moléculaires que nous utiliserons par la suite. De plus, nous présenterons la notion de représentation totalement symétrique d'un groupe unitaire, ainsi que sa dimension.

Le cadre mathématique dans lequel se situe ce travail étant défini, nous particulariserons (chapitre 4) notre formalisme aux cas des molécules XY_3 non planes. Dans le cadre du formalisme $U(p+1)$, nous serons amenés à exposer la méthode de construction d'un Hamiltonien vibrationnel relatif à un ensemble de trois oscillateurs identiques reposant sur la chaîne de groupes :

$$U(4) \supset U(3) \supset S(3) \simeq C_{3v}. \quad (1.2)$$

Une application aux molécules de stibine et d'arsine sera alors entreprise, en vue de valider notre modèle. Dans notre démarche, nous avons volontairement traité des molécules ne présentant que très peu d'effet tunnel. La barrière de potentiel, des molécules de stibine et d'arsine, est si importante que nous pouvons omettre cet effet.

Dans le cinquième chapitre, nous introduirons un groupe supplémentaire intermédiaire $K(3)$ dans la chaîne (1.2) :

$$U(4) \supset U(3) \supset K(3) \supset S(3) \simeq C_{3v}. \quad (1.3)$$

Ce "nouveau" groupe $K(3)$ nous fournira des étiquettes supplémentaires pour classer les niveaux d'énergie. Les valeurs propres de ses invariants distinguent alors les états locaux de la molécule. C'est pourquoi nous lui donnerons le nom de groupe des répartitions énergétiques. Nous montrerons alors comment ces nouvelles étiquettes clarifient le passage du groupe continu $U(3)$ au groupe discret $S(3)$:

$$U(3) \supset K(3) \supset S(3). \quad (1.4)$$

Ce groupe a été introduit en physique moléculaire par Leroy [13, 16], et il s'est inspiré d'un formalisme similaire utilisé en physique nucléaire [17].

Dans le sixième chapitre, nous avons étudié, pour les molécules XY_3 non planes, le couplage des modes vibrationnels d'élongation avec ceux de pliage. Nous présenterons la construction d'un opérateur algébrique de couplage de ces différents degrés de liberté, ainsi que la confrontation de ce modèle avec des données expérimentales. L'étude que nous conduirons reposera sur la chaîne de groupes :

$$(U_e(4) \supset U_e(3) \supset K_e(3) \supset S_e(3) \simeq C_{3v}) \otimes (U_p(4) \supset U_p(3) \supset K_p(3) \supset S_p(3) \simeq C_{3v}) \supset C_{3v}. \quad (1.5)$$

Nous montrerons alors, comment l'introduction du nombre quantique de polyade $K = 2n_e + n_p$ (où n_e et n_p représentent les nombres vibrationnels totaux d'élongation et de pliage) nous permet une modélisation informatique du problème, tout particulièrement dans le processus de diagonalisation de la matrice hamiltonienne.

Enfin, nous clôturerons ce travail en exposant quelles sont les différentes perspectives que l'on peut lui apporter.

Chapitre 2

Généralités : pourquoi utiliser des groupes unitaires ?

2.1 Introduction

Nous allons examiner un résultat essentiel dans la compréhension de notre démarche (physique et mathématique) adoptée pour l'étude et la description des modes vibrationnels des molécules XY_3 non planes.

En effet, dans une vision habituelle du problème de l'étude des modes vibrationnels des molécules, ceux-ci sont décrits comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques ou anharmoniques attachés aux $3n - 6$ différents degrés de liberté vibrationnels de la molécule envisagée¹. Puis, dans l'approche quantique de ce problème, on examinera les opérateurs correspondants à ces divers oscillateurs et leurs interactions.

On va dans la section suivante justifier l'utilisation que nous ferons des groupes de Lie unitaires. En effet, on va montrer que le groupe de dégénérescence d'un oscillateur isotrope de dimension n est le groupe unitaire d'ordre n , que nous noterons $U(n)$. Ce résultat essentiel a été découvert indépendamment par Demkov [18, 19] et par Hill et Jauch [20]. Cependant, c'est l'exposé de Baker que nous utiliserons ici [21].

2.2 Le groupe $U(n)$ comme groupe de dégénérescence de l'oscillateur isotrope de dimension n

Le Hamiltonien d'un oscillateur isotrope de dimension n , admet comme groupe de dégénérescence le groupe unitaire $U(n)$ d'ordre n .

En mécanique classique, les modes vibrationnels des molécules sont décrits comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques ou anharmoniques attachés aux différents degrés de liberté de la molécule. Le passage à la mécanique quantique peut s'opérer en quantifiant les variables physiques décrivant ces oscillateurs et leurs interactions.

Ainsi, en mécanique classique, on associe la fonction hamiltonienne \mathcal{H} suivante

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^n h_k = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \frac{P_k^2}{m} + m\omega^2 q_k^2 \quad (2.1)$$

puis en quantifiant, on obtient

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \frac{\hat{P}_k^2}{m} + m\omega^2 \hat{q}_k^2. \quad (2.2)$$

¹On entend par degrés de liberté, les six possibilités de mouvements élémentaires suivants :

- les trois élongations des liaisons L_1, L_2, L_3 ,
- les trois variations des angles inter-liaisons $\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{13}$ où α_{ij} est l'angle de pliage entre les liaisons L_i et L_j .

En posant

$$\hat{\mathcal{P}}_k = \frac{\hat{P}_k}{\sqrt{m\hbar\omega}} \quad \text{et} \quad \hat{\mathcal{Q}}_k = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{q}_k \quad (2.3)$$

on réécrit le Hamiltonien comme

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{k=1}^n \left(\hat{\mathcal{P}}_k^2 + \hat{\mathcal{Q}}_k^2 \right). \quad (2.4)$$

avec $[\hat{\mathcal{Q}}_k, \hat{\mathcal{P}}_k] = i\mathbb{I}$, l'expression quantique du Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ est :

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{k=1}^n \left[\left(\hat{\mathcal{Q}}_k - i\hat{\mathcal{P}}_k \right) \left(\hat{\mathcal{Q}}_k + i\hat{\mathcal{P}}_k \right) + 1 \right] = \hbar\omega \sum_{k=1}^n \left[\left(\frac{\hat{\mathcal{Q}}_k - i\hat{\mathcal{P}}_k}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{\hat{\mathcal{Q}}_k + i\hat{\mathcal{P}}_k}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{2} \right]. \quad (2.5)$$

On peut poser :

$$\begin{cases} \hat{a}_k^\dagger = \frac{\hat{\mathcal{Q}}_k - i\hat{\mathcal{P}}_k}{\sqrt{2}} & : \text{opérateur de création d'un quantum pour l'oscillateur } k \\ \hat{a}_k = \frac{\hat{\mathcal{Q}}_k + i\hat{\mathcal{P}}_k}{\sqrt{2}} & : \text{opérateur d'annihilation d'un quantum pour l'oscillateur } k \end{cases} \quad (2.6)$$

cette forme d'écriture nous permet de donner la forme suivante au Hamiltonien quantique $\hat{\mathcal{H}}$ de n oscillateurs isotropes

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \sum_{k=1}^n \left[\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \frac{1}{2} \right] = \hbar\omega \sum_{k=1}^n \left[\hat{n}_k + \frac{1}{2} \right] = \hbar\omega \left[\left(\sum_{k=1}^n \hat{n}_k \right) + \frac{n}{2} \right] \quad (2.7)$$

avec l'opérateur $\hat{n}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k$ qui est l'opérateur nombre de quanta de l'oscillateur k . On vérifie également les trois relations de commutation :

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_l] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_l^\dagger] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{a}_k, \hat{a}_l^\dagger] = \delta_{kl}. \quad (2.8)$$

Pour que le groupe unitaire $U(n)$ soit un groupe d'invariance de ce système constitué de n oscillateurs isotropes, il suffit de montrer que pour tout élément quelconque \mathcal{U} de $U(n)$, on a

$$[\mathcal{U}, \hat{\mathcal{H}}] = 0 \quad \iff \quad \mathcal{U}^{-1} \hat{\mathcal{H}} \mathcal{U} = \hat{\mathcal{H}} \quad (2.9)$$

Ainsi, choisissons un élément quelconque du groupe $U(n)$, c'est-à-dire une transformation unitaire \mathcal{U} de dimension n , que nous représenterons par une matrice carrée $n \times n$ notée \mathbf{U} . Comme cette transformation n'affecte que les opérateurs (elle laisse les scalaires invariants), on peut écrire qu'à la suite de l'action de cette transformation unitaire on a :

$$\begin{cases} \hat{a} \xrightarrow{\mathcal{U}} \hat{a}' = \mathbf{U} \hat{a} \\ \hat{a}^\dagger \xrightarrow{\mathcal{U}} \hat{a}'^\dagger = (\mathbf{U} \hat{a})^\dagger = \hat{a}^\dagger \mathbf{U}^\dagger = \hat{a}^\dagger \mathbf{U}^{-1} \end{cases} \quad (2.10)$$

il nous reste à vérifier que l'expression du Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ avant la transformation unitaire \mathcal{U} est bien égale à celle $\hat{\mathcal{H}}' = \mathcal{U}^{-1} \hat{\mathcal{H}} \mathcal{U}$ après la transformation considérée. On a

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hbar\omega \sum_{k=1}^n \left[\hat{a}_k'^\dagger \hat{a}_k' + \frac{1}{2} \right] = \hbar\omega \left[\hat{a}'^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right] = \hbar\omega \left[\hat{a}^\dagger \mathbf{U}^{-1} \mathbf{U} \hat{a} + \frac{1}{2} \right] \quad (2.11)$$

comme $\mathbf{U}^{-1} \mathbf{U} = \mathbb{I}_n$, on obtient alors

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hbar\omega \left[\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right] = \hbar\omega \sum_{s=1}^n \left(\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s + \frac{1}{2} \right) = \hat{\mathcal{H}} \quad (2.12)$$

soit $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}}$. Ce qui démontre bien que l'action d'une transformation unitaire quelconque, d'ordre n , laisse le Hamiltonien de n oscillateurs isotropes (ou d'un oscillateur n fois dégénéré) invariant.

2.3 Dégénérescence d'un oscillateur de dimension n dans un état p

On cherche la dégénérescence, notée $\dim E(n, p)$, de l'état énergétique $E(n, p)$

$$E(n, p) = \hbar\omega \left(p + \frac{n}{2} \right) = \hbar\omega \left(\sum_{i=1}^n n_i + \frac{n}{2} \right) \quad (2.13)$$

d'un oscillateur de dimension n qui se trouve dans un état $|p\rangle$ tel que $\sum_{i=1}^n n_i = p$.

2.3.1 Première méthode : analyse du vecteur d'état

Dans cette première méthode, nous suivrons l'exposé proposé par Pétrachène et Trifonov [22], qui consiste à remarquer que les fonctions d'onde de ce système se transforment comme les composantes d'un tenseur symétrique de rang p dans un espace de dimension n . En effet, notons par $\Psi_{n_1 \dots n_n}^{[n]}$ la fonction d'onde de ce système relative à cet état énergétique $E(n, p)$. Cette fonction s'écrit

$$\Psi_{n_1 \dots n_n}^{[n]} = \frac{1}{\sqrt{\prod_{i=1}^n n_i!}} \prod_{i=1}^n (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} \Psi_{0 \dots 0}^{[n]} \quad (2.14)$$

où $\Psi_{0 \dots 0}^{[n]}$ est la fonction de l'état fondamental. Mais comme l'ordre d'application des opérateurs \hat{a}_i^\dagger n'intervient pas, ces fonctions $\Psi_{n_1 \dots n_n}^{[n]}$ se transforment donc, sous l'action de transformations unitaires, comme les composantes $T_{j_1 \dots j_p}^{[n]}$ d'un tenseur symétrique de rang p dans un espace de dimension n . Ceci signifie que la transformation s'effectue sur les composantes de ce tenseur symétrique. En vertu de la symétrie du tenseur, on peut toujours disposer les indices $j_1 \dots j_p$ dans l'ordre croissant

$$j_1 \leq j_2 \leq \dots \leq j_p \quad \implies \quad j_1 < j_2 + 1 < \dots < j_p + p - 1 \quad (2.15)$$

c'est-à-dire qu'en posant $i_k \equiv j_k + k - 1$ on obtient alors la série d'inégalités strictes qui suit

$$i_1 < i_2 < \dots < i_p. \quad (2.16)$$

Les p nombres i_k sont alors tous distincts, et peuvent prendre toutes les valeurs entières comprises entre 1 et $n + p - 1$. Le nombre $\mathcal{N}(n, p)$ de composantes indépendantes d'un tenseur symétrique est donc

$$\mathcal{N}(n, p) = \mathbf{C}_{n+p-1}^p = \frac{(n+p-1)!}{p!(n-1)!} \quad (2.17)$$

Enfin, d'après le théorème de Wigner (1927)², on sait que la multiplicité de la dégénérescence d'un niveau d'énergie est égale à la dimension de la représentation correspondante. Comme dans notre cas, la représentation considérée est celle qui se réalise sur les composantes indépendantes d'un tenseur symétrique (de rang p dans un espace de dimension n), cela implique nécessairement que la dimension $\dim E(n, p)$, de l'état énergétique $E(n, p)$ vaut $\mathcal{N}(n, p)$:

$$\dim E(n, p) = \mathbf{C}_{n+p-1}^p = \frac{(n+p-1)!}{p!(n-1)!} \quad (2.18)$$

Cette relation est un cas particulier de la formule de Weyl [25].

²Pour une démonstration complète de ce théorème, on pourra, par exemple, consulter les trois références [9, 22, 23] et [24]. On trouvera dans ces mêmes références les principales conséquences et applications de ce théorème à la physique et tout particulièrement à la mécanique quantique.

2.3.2 Deuxième méthode : dénombrement

Une autre possibilité de raisonnement est possible. Cette dernière est beaucoup plus intuitive que la précédente, car elle est basée sur la notion de dénombrement. Comme on a la condition

$$\sum_{i=1}^n n_i = p \quad (2.19)$$

cela signifie que l'on cherche tous les n -uplets (n_1, \dots, n_n) différents qui satisfont à cette condition.

Or, il y a autant de suites distinctes (n_1, \dots, n_n) de n nombre entiers (positifs ou nuls) de somme égale à p qu'il y a de combinaisons avec répétition de n objets p à p [26].

Ceci implique que le nombre de n -uplets (n_1, \dots, n_n) différents qui satisfont à la condition (2.19) vaut $\mathcal{N}(n, p)$. En d'autres termes, on retrouve bien le résultat trouvé avec la première méthode.

On peut représenter graphiquement cette fonction dégénérescence, on obtient alors la Fig. 1.1.

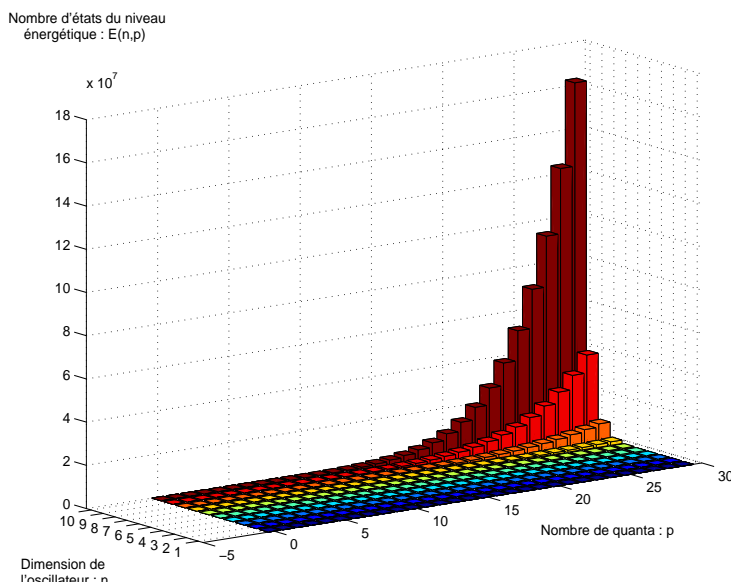


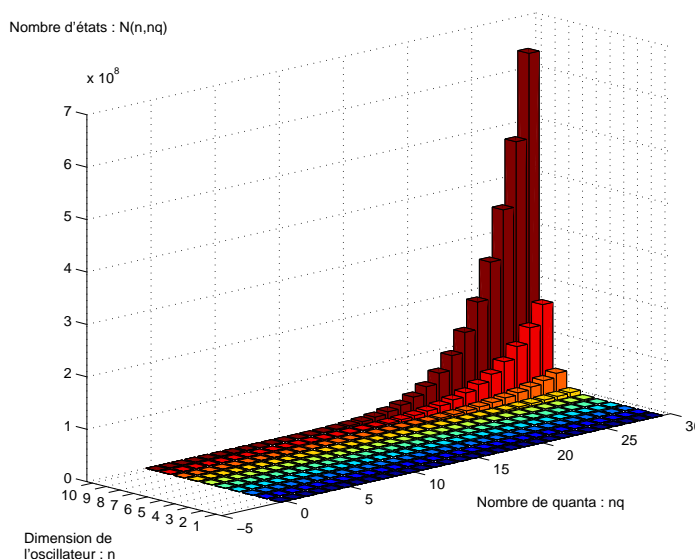
FIG. 2.1 – Dégénérescence $\mathcal{N}(n, p)$ d'un état énergétique $E(n, p)$ avec $p \leq 29$ et $n \leq 10$.

Lorsque nous souhaiterons travailler numériquement jusqu'à un certain nombre n_q de quanta particulier, il nous faudra alors tenir compte d'un nombre $N(n, n_q)$ d'états physiques qui est

$$N(n, n_q) = \sum_{p=0}^{n_q} \mathcal{N}(n, p) = \sum_{p=0}^{n_q} C_{n+p-1}^p = \sum_{p=0}^{n_q} \frac{(n+p-1)!}{p!(n-1)!} = \frac{(n+n_q)!}{n!n_q!} \quad (2.20)$$

On peut représenter graphiquement cette fonction nombre d'états $N(n, n_q)$, et on obtient alors la Fig. 2.2.

On constate que le nombre d'états physiques dont il faut tenir compte lorsque l'on souhaite travailler jusqu'à un certain nombre de quanta n_q augmente de manière importante avec la dimension n de l'oscillateur. Ceci explique, en partie, pourquoi nous avons travaillé sur des molécules de symétrie C_{3v} : le nombre d'états dont on doit tenir compte est numériquement traitable.


 FIG. 2.2 – Nombre d'états énergétiques $N(n, n_q)$ avec $n_q \leq 29$ et $n \leq 10$.

2.3.3 Cas particulier : $n = 3$

Dans cette situation particulière d'un oscillateur de dimension trois (c'est-à-dire triplement dégénéré) dans l'état n_e^3 , on trouve que l'ordre de dégénérescence du niveau $E(3, n_e)$ vaut

$$\dim E(3, n_e) = C_{n_e+2}^{n_e} = \frac{(n_e + 2)(n_e + 1)}{2} \quad (2.21)$$

Nous verrons au cours de l'étude des représentations des groupes unitaires de dimension finie, que cette dimension est en fait celle de la représentation totalement symétrique de $U(3)$ (qui sera notre groupe de dégénérescence dans le formalisme algébrique utilisé), notée $[n_e, 0, 0]$, et que ce type de représentation particulière tient une place prépondérante dans la description physique des modes vibrationnels des molécules que nous considérerons. Le résultat (2.21) obtenu est un cas particulier de la formule de Weyl [25]. Ainsi, dans le cas $n = 3$, le nombre d'états vibrationnels qui intervient dans le problème, jusqu'à 29 quanta, est représenté graphiquement sur la figure 2.3 qui suit

On peut d'ailleurs vérifier que, dans cette situation particulière, le nombre d'états dont on devrait tenir compte lors d'un traitement de ce problème est $N(3, 29) = 4960$; et on a bien :

$$N(3, 29) = \sum_{p=0}^{n_q=29} \mathcal{N}(3, p) = \sum_{p=0}^{n_q=29} C_{p+2}^p = \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{n_q=29} (p+2)(p+1) = 4960 \quad (2.22)$$

qui est bien le résultat obtenu avec la relation (2.20) précédente

$$N(3, 29) = \frac{(3+29)!}{29!3!} = 4960 \quad (2.23)$$

le principal intérêt de cette dernière formule, étant bien évidemment d'éviter une sommation discrète sur le paramètre p . Lors de l'étude des représentations de dimension finie des groupes unitaires, nous précisons le lien entre ces différentes formules. Nous verrons alors que cette dimension est en fait celle de la représentation totalement symétrique de $U(4)$ (qui sera notre groupe dynamique), notée

³Cette notation n_e est directement liée à notre étude ultérieure des modes vibrationnels d'élongation des diverses molécules XY_3 étudiées. Lors de cette étude, n_e représentera le nombre total de quanta qui se trouvent être répartis sur les trois liaisons des molécules.

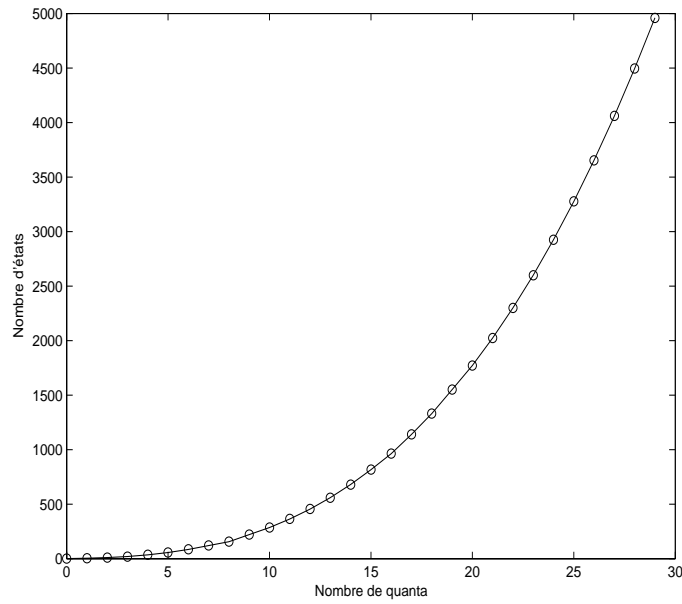


FIG. 2.3 – Nombre d'états physiques d'un oscillateur triplement dégénéré avec $n_q \leq 29$.

$[n_e, 0, 0, 0]$. On constate alors que

$$\dim [N = 29, 0, 0, 0] = \sum_{n_e=0}^{29} \dim [n_e, 0, 0] \quad (2.24)$$

cette relation est strictement identique à (2.22) si ce n'est qu'elle est exprimée dans le langage usuel des représentations de dimensions finies des groupes unitaires.

Chapitre 3

Etude élémentaire des groupes unitaires

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous n'allons pas entreprendre une étude mathématique complète des groupes unitaires. Le lecteur intéressé par une telle étude pourra, par exemple, se reporter aux références [27, 28]. Nous nous limiterons ici à l'étude et à la classification des représentations de dimension finie des groupes unitaires, ce problème n'ayant d'ailleurs trouvé sa solution qu'au milieu du siècle dernier. En effet, ce n'est qu'en 1950 que Gelfand et Zetlin (G-Z) [15] ont mené à terme l'étude de la classification des représentations de dimension finie des groupes unitaires. Nous adopterons, comme principe, que les développements mathématiques proposés dans ce travail, sont limités à la bonne compréhension des idées physiques auxquelles ils sont rattachés. Mais avant d'exposer la méthode générale d'étude des représentations de dimension finie des groupes unitaires due à G-Z, nous allons commencer par introduire la notion de groupe de Lie, ainsi que quelques éléments de vocabulaire qui nous serviront dans la suite de ce travail. En effet, dans l'étude des symétries des systèmes physiques, les groupes unitaires font partie d'une catégorie importante : les groupes de Lie.

3.2 Eléments sommaires sur les groupes de Lie

3.2.1 Définition des générateurs d'un groupe de Lie

Dans cette section nous allons présenter les principales caractéristiques des groupes de Lie et nous nous placerons du point de vue du physicien qui souhaite utiliser ces outils mathématiques pour la description des objets physiques qu'il considère. Dans un groupe de Lie, que nous noterons \mathbf{G} , il y a une infinité d'éléments¹ (contrairement aux groupes ponctuels), les éléments sont indicés par des paramètres réels qui varient de façon continue dans un certain intervalle. Un élément quelconque du groupe peut être noté $\mathcal{U}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_D)$, où les α_n varient dans un intervalle donné. Le nombre D de paramètres indépendants nécessaires à la spécification d'un élément quelconque du groupe s'appelle la dimension du groupe. Il est important de noter que la dimension d'un groupe de Lie n'a rien à voir avec la dimension de ses représentations matricielles.

Dès lors, le produit de deux éléments d'un groupe de Lie peut donc être représenté de la façon suivante

$$\mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D) \times \mathcal{U}(\beta_1, \dots, \beta_D) = \mathcal{U}(\gamma_1, \dots, \gamma_D) \quad (3.1)$$

avec

$$\gamma_n = \gamma_n(\alpha_1, \dots, \alpha_D; \beta_1, \dots, \beta_D) \quad (1 \leq n \leq D) \quad (3.2)$$

¹Pour qu'un groupe continu \mathbf{G} de dimension D soit un groupe de Lie, il ne suffit pas que ses éléments varient de façon continue, il faut en plus qu'il possède la structure d'une variété différentiable, c'est-à-dire, qu'il est possible de le mettre en correspondance avec \mathbb{R}^D pour le paramétrer.

Par exemple, le groupe des rotations et le groupe des translations spatiales de l'espace euclidien $E(3)$ sont deux groupes de Lie de dimension $D = 3$. Pour le groupe de Lie des translations spatiales (de translation \vec{r}_0), le vecteur \vec{r}_0 constitue un ensemble de trois paramètres réels appropriés. Pour le groupe des rotations, les trois angles d'Euler (θ, φ, ψ) constituent eux aussi un ensemble de trois paramètres réels.

L'étude des groupes de Lie est facilitée grâce à une caractéristique remarquable, en effet, la plupart de leurs propriétés s'obtient simplement de la considération des éléments voisins de l'élément neutre \mathbb{I} du groupe de Lie considéré. Notons d'abord que l'on peut, en général, toujours choisir les paramètres α_n de sorte que l'élément neutre \mathbb{I} corresponde à des valeurs nulles de tous les α_n , c'est-à-dire :

$$\mathcal{U}(0, 0, \dots, 0) = \mathbb{I}. \quad (3.3)$$

Ainsi, si tous les paramètres α_n sont petits, alors l'élément $\mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D)$ associé est voisin de l'élément neutre. Considérons alors l'élément $\mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D)$ voisin de l'élément neutre \mathbb{I} , on peut alors effectuer un développement limité au premier ordre par rapport aux α_n de cet élément, on a alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D) &= \mathbb{I} + \sum_{n=1}^D \left(\frac{\partial \mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D)}{\partial \alpha_n} \right)_{\alpha_n=0} \alpha_n + \mathcal{O}(\alpha^2) \\ &= \mathbb{I} - (i^2) \sum_{n=1}^D \left(\frac{\partial \mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D)}{\partial \alpha_n} \right)_{\alpha_n=0} \alpha_n + \mathcal{O}(\alpha^2) \\ &= \mathbb{I} - i \sum_{n=1}^D i \left(\frac{\partial \mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D)}{\partial \alpha_n} \right)_{\alpha_n=0} \alpha_n + \mathcal{O}(\alpha^2) \\ &= \mathbb{I} - i \sum_{n=1}^D \alpha_n X_n + \mathcal{O}(\alpha^2) \end{aligned} \quad (3.4)$$

avec l'expression $\mathcal{O}(\alpha^2)$ qui représente tous les termes d'ordre deux ou plus en α_n . Nous avons introduit, de façon arbitraire, le terme i^2 dans nos développements pour des raisons de commodité. Les X_n sont définis comme :

$$X_n = i \left(\frac{\partial \mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D)}{\partial \alpha_n} \right)_{\alpha_n=0}. \quad (3.5)$$

On appelle ces D opérateurs X_n ($n = 1, \dots, D$), les générateurs infinitésimaux du groupe de Lie. Ces générateurs X_n agissent dans le même espace que les éléments \mathcal{U} du groupe de Lie envisagé.

3.2.2 Paramétrisation exponentielle ou représentation exponentielle.

On sait qu'un élément $\mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D)$, pour lequel les paramètres α_n sont très petits, est voisin de l'élément neutre \mathbb{I} . Notons $\mathcal{U}(\delta\alpha_1, \dots, \delta\alpha_D)$ un tel élément, on a

$$\mathcal{U}(\delta\alpha_1, \dots, \delta\alpha_D) = \mathbb{I} - i \sum_{n=1}^D \delta\alpha_n X_n + \mathcal{O}(\alpha^2) \quad (3.6)$$

écrivons

$$\delta\alpha_n = \frac{\alpha_n}{N} \quad (3.7)$$

avec $N \in \mathbb{N}$. Cette écriture particulière des paramètres du groupe nous permet alors d'obtenir les divers développements qui suivent

$$\begin{aligned}
\mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D) &= \lim_{N \rightarrow +\infty} [U(\delta\alpha_1, \dots, \delta\alpha_D)]^N \\
&= \lim_{N \rightarrow +\infty} \left[U\left(\frac{\alpha_1}{N}, \dots, \frac{\alpha_n}{N}\right) \right]^N \\
&= \lim_{N \rightarrow +\infty} \left[\mathbb{I} - i \sum_{n=1}^D \frac{\alpha_n}{N} X_n + \mathcal{O}\left(\frac{\alpha^2}{N^2}\right) \right]^N \\
&= e^{-i \sum_{n=1}^D \alpha_n X_n}
\end{aligned} \tag{3.8}$$

la dernière ligne est obtenue en utilisant le fait que, pour un opérateur \hat{X} quelconque, nous avons

$$e^{\hat{X}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^N \frac{\hat{X}^k}{k!} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^N \frac{N!}{(N-k)!} \frac{1}{N^k} \frac{1}{k!} \hat{X}^k \mathbb{I}^{N-k} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^N \mathbb{C}_N^k \frac{\hat{X}^k}{N^k} \mathbb{I}^{N-k} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\mathbb{I} + \frac{\hat{X}}{N} \right)^N. \tag{3.9}$$

L'expression (3.8) est la paramétrisation exponentielle de l'élément $\mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D)$ considéré du groupe de Lie \mathbf{G} , c'est-à-dire que l'on représente les éléments $\mathcal{U}(\alpha_1, \dots, \alpha_D)$ sous la forme d'une exponentielle d'opérateurs. Cette forme de représentation des éléments d'un groupe de Lie est bien connue en mécanique quantique. En effet, on la retrouve, par exemple, dans l'expression mathématique des propriétés d'un système physique, qui possède la caractéristique de rester invariant sous l'action d'une rotation ou d'une translation.

3.2.3 Inverse d'un élément

Soit $\mathcal{U}(\delta\alpha_1, \dots, \delta\alpha_D) = \mathbb{I} - i \sum_{n=1}^D \delta\alpha_n X_n + \mathcal{O}(\alpha^2)$ un élément d'un groupe de Lie \mathbf{G} . On montre que l'élément

$$\mathcal{U}'(\delta\alpha'_1, \dots, \delta\alpha'_D) = \mathbb{I} - i \sum_{n=1}^D \delta\alpha'_n X_n + \mathcal{O}'(\alpha'^2) \tag{3.10}$$

est, au deuxième ordre inclus, l'inverse de $\mathcal{U}(\delta\alpha_1, \dots, \delta\alpha_D)$ si

$$\begin{cases} \delta\alpha'_n = -\delta\alpha_n \\ - \left[\sum_{n=1}^D \delta\alpha'_n X_n \right]^2 + \mathcal{O}(\alpha^2) + \mathcal{O}'(\alpha'^2) = 0 \end{cases} \tag{3.11}$$

Les générateurs d'un groupe de Lie satisfont à d'importantes relations que nous allons maintenant développer.

3.2.4 Constantes de structure

Soient $\{X_n; 1 \leq n \leq D\}$ l'ensemble des générateurs d'un groupe de Lie \mathbf{G} . Soient $\mathcal{U}_1(\delta\alpha_1, \dots, \delta\alpha_D)$ et $\mathcal{U}_2(\delta\beta_1, \dots, \delta\beta_D)$ deux éléments du même groupe de Lie \mathbf{G} , proches de l'élément neutre \mathbb{I} , tels qu'au

second ordre, nous ayons

$$\begin{cases} \mathcal{U}_1(\alpha_1, \dots, \alpha_D) = \mathbb{I} - i \sum_{m=1}^D \alpha_m X_m + \mathcal{O}(\alpha^2) \\ \mathcal{U}_2(\beta_1, \dots, \beta_D) = \mathbb{I} - i \sum_{r=1}^D \beta_r X_r + \mathcal{O}(\beta^2) \end{cases} \quad (3.12)$$

On en déduit donc que l'élément \mathcal{U} , de \mathbf{G} , construit comme

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_1 \times \mathcal{U}_2 \times \mathcal{U}_1^\dagger \times \mathcal{U}_2^\dagger \quad (3.13)$$

s'écrit, d'après (3.11), sous la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{U} = & \left(\mathbb{I} - i \sum_{m=1}^D \alpha_m X_m + \mathcal{O}(\alpha^2) \right) \times \left(\mathbb{I} - i \sum_{r=1}^D \beta_r X_r + \mathcal{O}(\beta^2) \right) \times \\ & \left(\mathbb{I} + i \sum_{m=1}^D \alpha_m X_m + \mathcal{O}(\alpha'^2) \right) \times \left(\mathbb{I} + i \sum_{r=1}^D \beta_r X_r + \mathcal{O}'(\beta^2) \right) \end{aligned} \quad (3.14)$$

si on développe les calculs au deuxième ordre, on obtient alors

$$\mathcal{U} = \mathbb{I} - \sum_{m=1}^D \sum_{r=1}^D \alpha_m \beta_r (X_m X_r - X_r X_m) + \mathcal{O}(\alpha^3, \beta^3) \quad (3.15)$$

où l'on a tenu compte de la seconde condition de (3.11).

Si les éléments \mathcal{U}_1 et \mathcal{U}_2 ne commutent pas, alors l'élément \mathcal{U} ci-dessus, est situé au voisinage de l'élément neutre. Ceci nous permet alors d'écrire que

$$X_m X_r - X_r X_m \equiv [X_m, X_r] = i \sum_{l=1}^D C_{m r}^l X_l \quad (3.16)$$

où les $C_{m r}^l$ sont appelées les constantes de structure. L'équation (3.15) prend alors la forme suivante

$$\begin{aligned} \mathcal{U} &= \mathbb{I} - i \sum_{m=1}^D \sum_{r=1}^D \alpha_m \beta_r \sum_{l=1}^D C_{m r}^l X_l + \mathcal{O}(\alpha^3, \beta^3) \\ &= \mathbb{I} - i \sum_{l=1}^D \underbrace{\left(\sum_{m=1}^D \sum_{r=1}^D \alpha_m \beta_r C_{m r}^l \right)}_{=\gamma_l} X_l + \mathcal{O}(\alpha^3, \beta^3). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Finalement, on obtient l'expression de l'élément \mathcal{U}

$$\mathcal{U} = \mathbb{I} - i \sum_{l=1}^D \gamma_l X_l + \mathcal{O}(\alpha^2, \beta^2) \in \mathbf{G}. \quad (3.18)$$

Le reste présent dans l'expression précédente (3.18) est en fait $\mathcal{O}(\alpha^3, \beta^3)$ (car à l'ordre deux les contributions des différents termes s'annulent) mais, pour se conformer à la littérature, nous noterons ce reste $\mathcal{O}(\alpha^2, \beta^2)$.

3.2.5 Principales propriétés des constantes de structure

Les constantes de structures C_{mn}^l , introduites précédemment, vérifient bien évidemment certaines propriétés algébriques, telles que

Première propriété

$$\begin{aligned}
[X_m, X_n] &= -[X_n, X_m] \\
\iff i \sum_{l=1}^D C_{mn}^l X_l &= -i \sum_{l=1}^D C_{nm}^l X_l \quad \forall X_l \\
\iff \sum_{l=1}^D C_{mn}^l X_l &= -\sum_{l=1}^D C_{nm}^l X_l \quad \forall X_l \\
\implies C_{mn}^l &= -C_{nm}^l
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Deuxième propriété

$$[X_n, X_n] = 0 \implies C_{nn}^l = 0 \quad 1 \leq l, n \leq D. \tag{3.20}$$

Ces deux premières propriétés sont utilisées dans les développements des calculs concernant les commutateurs des générateurs des groupes de Lie.

Troisième propriété

La propriété qui suit est fondamentale, puisqu'elle sert ainsi à différencier une algèbre du type de Lie d'un autre type d'algèbre. A ce sujet, on pourra se reporter à [29].

Les générateurs X_i ($i = 1, \dots, D$) d'un groupe de Lie vérifient la relation de Jacobi

$$[X_l, [X_m, X_n]] + [X_n, [X_l, X_m]] + [X_m, [X_n, X_l]] = 0 \tag{3.21}$$

cette relation conduit donc à

$$\begin{aligned}
&\left[X_l, i \sum_{q=1}^D C_{mn}^q X_q \right] + \left[X_n, i \sum_{q=1}^D C_{lm}^q X_q \right] + \left[X_m, i \sum_{q=1}^D C_{nl}^q X_q \right] = 0 \\
\iff &\sum_{q=1}^D C_{mn}^q [X_l, X_q] + \sum_{q=1}^D C_{lm}^q [X_n, X_q] + \sum_{q=1}^D C_{nl}^q [X_m, X_q] = 0 \\
\iff &\sum_{q=1}^D C_{mn}^q \sum_{p=1}^D C_{lq}^p X_p + \sum_{q=1}^D C_{lm}^q \sum_{p=1}^D C_{nq}^p X_p + \sum_{q=1}^D C_{nl}^q \sum_{p=1}^D C_{mq}^p X_p = 0 \\
\iff &\sum_{p=1}^D \left(\sum_{q=1}^D C_{mn}^q C_{lq}^p + \sum_{q=1}^D C_{lm}^q C_{nq}^p + \sum_{q=1}^D C_{nl}^q C_{mq}^p \right) X_p = 0 \\
\implies &\sum_{q=1}^D C_{mn}^q C_{lq}^p + \sum_{q=1}^D C_{lm}^q C_{nq}^p + \sum_{q=1}^D C_{nl}^q C_{mq}^p = 0 \\
\iff &\sum_{q=1}^D \left(C_{mn}^q C_{lq}^p + C_{lm}^q C_{nq}^p + C_{nl}^q C_{mq}^p \right) = 0
\end{aligned} \tag{3.22}$$

En faisant usage de la notation tensorielle, cette relation sur les constantes de structures prend la forme :

$$C_{mn}^q C_{lq}^p + C_{lm}^q C_{nq}^p + C_{nl}^q C_{mq}^p = 0. \quad (3.23)$$

On appelle algèbre de Lie² la totalité des générateurs d'un groupe de Lie, et l'ensemble de leurs relations de commutation. L'algèbre de Lie associée à un groupe ne fait qu'explorer le voisinage de l'identité du groupe et donc, ne peut refléter la structure topologique du groupe de Lie associé, qui est elle une propriété globale. Il est donc possible que deux groupes différents, de même dimension, aient la même algèbre de Lie. C'est notamment le cas des groupes $SO(3)$ et $SU(2)$, tout deux de dimension 3, qui partagent la même algèbre de Lie. Pour une étude mathématique plus complète et plus subtile des relations qui unissent les groupes $SO(3)$ et $SU(2)$, il peut être intéressant de consulter la référence [29]. On y trouvera, par exemple, des expériences simples qui expliquent, mais surtout imagent, les différences qui existent entre ces deux groupes de Lie homomorphes. Dans le chapitre 17 de la référence [30], on trouvera des précisions sur la connexité³ simple de $SU(2)$ et la double connexité de $SO(3)$. De plus, on y trouvera des "petits tours de magie" (sur des fils et les noeuds) qui ont pour origine cette caractéristique mathématique du groupe $SO(3)$, et qui ont surtout le mérite de bien mettre en image la notion (plutôt abstraite) de connexité d'un groupe de Lie. Une autre présentation sur les généralités des groupes continus de Lie est proposée dans [31]. On trouvera dans cette même référence un développement très complet sur le groupe des rotations dans \mathbb{R}^3 et ses applications en mécanique quantique.

3.3 Définitions et vocabulaire

Nous allons examiner maintenant comment la notion de constante de structure permet d'accéder à une classification simple des groupes continus, et ceci de manière tout à fait générale.

3.3.1 Groupe de Lie compact

Un groupe de Lie est dit compact si tous ses paramètres prennent des valeurs continues dans des domaines fermés et bornés, c'est-à-dire des domaines compacts. L'algèbre associée (au groupe de Lie considéré) est-elle aussi qualifiée de compacte.

3.3.2 Le rang d'un groupe de Lie

Le rang d'un groupe de Lie est simplement défini par le plus grand nombre de générateurs qui commutent entre eux [32].

3.3.3 Groupe abélien

Un groupe est dit abélien si tous ses éléments commutent. Ainsi dans le cadre d'un groupe de Lie unitaire \mathbf{G} de dimension D , cela signifie simplement que toutes les constantes de structures sont

²Formellement, une algèbre est un espace vectoriel sur lequel on définit un produit. Une algèbre de Lie est formée de l'espace vectoriel des générateurs du groupe de Lie associé, où le "produit" est en fait le commutateur des générateurs. Une algèbre de Lie peut donc être définie de manière abstraite, sans aucune référence à une représentation tensorielle particulière, par la simple donnée des constantes de structure C_{mn}^q . La condition supplémentaire que les éléments de l'algèbre de Lie doivent respecter est l'identité de Jacobi :

$$[X_l, [X_m, X_n]] + [X_n, [X_l, X_m]] + [X_m, [X_n, X_l]] = 0$$

Cette condition est évidemment respectée dans une représentation matricielle des générateurs car c'est une propriété qui découle des commutateurs, mais doit être imposée dans la définition générale, mais plus abstraite, d'une algèbre de Lie.

³De manière imagée, on dit qu'un groupe est connexe, si le volume qui le définit est formé d'un seul ensemble. Mathématiquement, on dit qu'un ensemble topologique quelconque est connexe, s'il n'est pas la réunion de deux ouverts non vides sans point commun. De plus, en topologie, on dit qu'une partie d'un espace topologique est simplement connexe si toutes les boucles fermées peuvent se déformer continûment jusqu'à la boucle triviale réduite à un seul point. On dit alors que toutes les boucles sont homotopes à zéro.

nulles :

$$C_{mn}^q = 0 \quad 1 \leq m, n, q \leq D. \quad (3.24)$$

Cette condition implique alors que nous avons $[X_m, X_n] = 0$ et ceci pour tout m et n appartenant au domaine $[1, \dots, D]$. En vertu de la définition du rang d'un groupe de Lie, on en déduit donc que le rang d'un groupe de Lie abélien est égal à la dimension de ce groupe.

3.3.4 Sous-groupe

Un sous-groupe \mathbf{H} (de dimension d) d'un groupe de Lie \mathbf{G} (de dimension $D \geq d$) est un ensemble de Σ éléments formant eux-mêmes un groupe. Si on note par $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_d)$ les paramètres associés au sous-groupe \mathbf{H} dans l'ensemble $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_D)$ associé au groupe \mathbf{G} , alors on doit avoir

$$[X_m, X_n] = i \sum_{l=1}^d C_{mn}^l X_l \quad \leq m, n, l < d \quad (3.25)$$

ce qui s'écrit aussi de la manière strictement équivalente suivante

$$C_{mn}^l = 0 \quad 1 \leq m, n \leq d \text{ et } d \leq l < D. \quad (3.26)$$

3.3.5 Sous-groupe invariant (ou idéal)

Un sous groupe invariant \mathbf{H} d'un groupe \mathbf{G} satisfait à la propriété

$$\mathcal{U} \in \mathbf{G} \text{ et } \mathcal{U}_{\mathbf{H}} \in \mathbf{H} \text{ alors } \mathcal{U} \mathcal{U}_{\mathbf{H}} \mathcal{U}^{-1} \in \mathbf{H} \quad (3.27)$$

Donc l'élément $\mathcal{U} \mathcal{U}_{\mathbf{H}} \mathcal{U}^{-1} \mathcal{U}_{\mathbf{H}}^{-1}$ appartient lui aussi au sous-groupe \mathbf{H} . Or, on sait que

$$\mathcal{U} \mathcal{U}_{\mathbf{H}} \mathcal{U}^{-1} \mathcal{U}_{\mathbf{H}}^{-1} = \mathbb{I} - \sum_{m=1}^D \sum_{n=1}^d \alpha_m \beta_n [X_m, X_n] + \mathcal{O}(\alpha^2, \beta^2) \in \mathbf{H} \quad (3.28)$$

avec la condition

$$[X_m, X_n] = i \sum_{l=1}^{\lambda} C_{mn}^l X_l \quad \text{avec : } 1 \leq m \leq D \text{ et } 1 \leq n \leq d \quad (3.29)$$

il nous faut déterminer λ afin que $\mathcal{U} \mathcal{U}_{\mathbf{H}} \mathcal{U}^{-1} \mathcal{U}_{\mathbf{H}}^{-1}$ appartienne bien au sous-groupe \mathbf{H} . On peut donc écrire

$$\begin{aligned} \mathcal{U} \mathcal{U}_{\mathbf{H}} \mathcal{U}^{-1} \mathcal{U}_{\mathbf{H}}^{-1} &= \mathbb{I} - i \sum_{l=1}^{\lambda} \underbrace{\left(\sum_{m=1}^D \sum_{n=1}^d \alpha_m \beta_n C_{mn}^l \right)}_{\equiv \gamma_l} X_l + \mathcal{O}(\alpha^2, \beta^2) \in \mathbf{H} \\ &= \mathbb{I} - i \sum_{l=1}^{\lambda} \gamma_l X_l \in \mathbf{H} \end{aligned} \quad (3.30)$$

ce qui implique que $\lambda = d$. Ainsi, on a la relation

$$[X_m, X_n] = i \sum_{l=1}^d C_{mn}^l X_l \quad \text{avec : } 1 \leq m \leq D \text{ et } 1 \leq n, l \leq d. \quad (3.31)$$

3.3.6 Groupe simple

Un groupe de Lie unitaire \mathbf{G} est dit simple, s'il n'a pas d'autre sous-groupe invariant que son élément unité ou lui même.

3.3.7 Groupe semi-simple

Un groupe de Lie unitaire \mathbf{G} est qualifié de semi-simple, s'il n'a pas d'autre sous-groupe invariant abélien que son élément unité ou lui même.

Remarque : En général, on ne pourra pas reconnaître à première vue si un groupe est simple ou semi-simple. C'est pourquoi E. Cartan [33] a donné un critère général (indépendant du choix des paramètres) pour pouvoir reconnaître si un groupe est simple ou semi-simple. Il a, entre autres, montré que les groupes semi-simples peuvent être considérés comme des produits directs de groupes simples, et donné leur classification générale.

3.4 Le critère de Cartan

3.4.1 La forme de Killing ou tenseur métrique

On définit la forme de Killing d'un groupe de Lie \mathbf{G} à D paramètres par la relation suivante

$$[g]_{nm} \equiv \sum_{p=1}^D \sum_{q=1}^D C_{np}^q C_{mq}^p \quad (3.32)$$

cette forme est symétrique puisque $[g]_{nm} = [g]_{mn}$, et porte aussi le nom de tenseur métrique du groupe de Lie \mathbf{G} . En fait, on peut donner une autre forme (strictement équivalente) à ce tenseur. Pour ceci, on définit une représentation⁴ matricielle [32] des générateurs X_i ($i = 1, \dots, D$) du type

$$X_n | X_p \rangle \stackrel{\text{déf}}{=} C_{np}^q | X_q \rangle \quad \text{et} \quad \langle X_i | X_j \rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \delta_{ij} \quad (3.33)$$

ceci implique

$$C_{np}^q = \langle X_q | X_n | X_p \rangle = [X_n]_{qp} \quad (3.34)$$

de sorte que la forme de Killing puisse maintenant s'écrire

$$[g]_{nm} \equiv \sum_{p=1}^D \sum_{q=1}^D [X_n]_{qp} [X_m]_{pq} = Tr([X_n] [X_m]) = Tr(X_n X_m) \quad (3.35)$$

la dernière écriture étant simplement utilisée afin d'alléger un peu la notation. Ainsi, la matrice représentative du tenseur métrique $[g]$ est carrée et de dimension $(D \times D)$. Elle s'exprime comme :

$$[g] = \begin{bmatrix} Tr(X_1 X_1) & Tr(X_1 X_2) & \dots & \dots & Tr(X_1 X_D) \\ Tr(X_2 X_1) & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & Tr(X_n X_n) & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ Tr(X_D X_1) & \dots & \dots & \dots & Tr(X_D X_D) \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

Comme on a une matrice carrée de dimension $(D \times D)$, cela nous permet d'écrire que le déterminant de $[g]$ vaut

$$\det [g] = \sum_{i=1}^D g_{ic} (-1)^{i+c} |M_{ic}| \quad (3.37)$$

⁴Cette représentation particulière porte le nom de représentation régulière ou adjointe du groupe de Lie \mathbf{G} considéré.

où la somme s'effectue sur les lignes i de la matrice à la colonne c fixée, $|M_{ic}|$ est le mineur associé à l'élément g_{ic} considéré. On a alors

$$\begin{aligned} \det [g] &= \sum_{i=1}^D \text{Tr} (X_i X_c) (-1)^{i+c} |M_{ic}| \\ &= \sum_{i=1}^D \sum_{p=1}^D \sum_{q=1}^D C_{ip}^q C_{cq}^p (-1)^{i+c} |M_{ic}| \end{aligned} \quad (3.38)$$

finalemt, on obtient l'expression suivante du déterminant de la matrice carrée, représentative de la forme de Killing dans cette représentation particulière :

$$\det [g] = \sum_{i=1}^D \left[\sum_{p=1}^D \sum_{q=1}^D C_{ip}^q C_{cq}^p (-1)^{i+c} |M_{ic}| \right] \quad (3.39)$$

3.4.2 Critère de Cartan

Critère de Cartan :

Un groupe de Lie \mathbf{G} est semi-simple si le déterminant de la forme de Killing qui lui est associée est différent de zéro.

Ceci signifie simplement que, si le groupe de Lie \mathbf{G} n'est pas semi-simple, alors ce groupe admet un certain sous-groupe \mathbf{H} invariant abélien (autre que l'élément identité) qui est, par hypothèse, de dimension $d < D$. Dès lors, les constantes de structures du groupe de Lie \mathbf{G} vérifient

$$\begin{aligned} C_{mn}^l = C_{nm}^l &= 0 && \text{pour } 1 \leq m \leq D \\ &&& \text{pour } 1 \leq n \leq d \\ &&& \text{pour } d+1 \leq l \leq D \end{aligned} \quad (3.40)$$

Ainsi, à ce stade, le déterminant de la forme de Killing (associé au groupe \mathbf{G}) prend la forme qui suit

$$\det [g] = \sum_{i=1}^D \left[\sum_{p=1}^d \sum_{q=1}^d C_{ip}^q C_{cq}^p (-1)^{i+c} |M_{ic}| \right] \quad (3.41)$$

de plus, comme le sous-groupe \mathbf{H} est invariant abélien, cela implique que ses constantes de structure C_{ab}^c avec $1 \leq a, b, c \leq d$ sont toutes nulles. On en conclut donc que

$$C_{ab}^c = 0 \quad 1 \leq a, b, c \leq d \quad (3.42)$$

ainsi, en choisissant la colonne c fixée parmi celle relative au sous-groupe invariant abélien \mathbf{H} , on peut donc écrire que :

$$C_{cq}^p = 0 \quad 1 \leq p, q \leq d \quad (3.43)$$

finalemt le déterminant de la forme de Killing devient

$$\det [g] = 0 \quad (3.44)$$

car tous les éléments de la colonne c de la matrice représentative du tenseur métrique sont nuls.

3.4.3 Application au groupe des rotations spatiales $SO(3)$

En mécanique quantique, l'étude de l'invariance d'un système par rotation dans l'espace tridimensionnel conduit aux relations de commutation⁵ suivantes entre les trois composantes $\{J_1, J_2, J_3\}$ du

⁵Comme on peut le constater, il n'y a aucun générateur qui commute avec un autre. Ainsi, comme bien évidemment un générateur commute avec lui même, on en déduit que le rang du groupe $SO(3)$ est 1.

moment cinétique, c'est-à-dire les trois opérateurs infinitésimaux du groupe $SO(3)$ satisfont à

$$[J_a, J_b] = i\hbar \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} J_c \quad (3.45)$$

où ϵ_{abc} est la composante du tenseur ϵ de Lévi-Civita, qui est complètement antisymétrique, c'est-à-dire que

$$\epsilon_{abc} = \begin{cases} +1 & \text{si } (abc) \text{ se déduit de } (123) \text{ par un nombre de permutations paires de deux indices} \\ -1 & \text{si } (abc) \text{ se déduit de } (123) \text{ par un nombre de permutations impaires de deux indices} \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.46)$$

Les constantes de structure du groupe $SO(3)$ sont donc données par :

$$C_{ab}^c = \hbar \epsilon_{abc} \quad (3.47)$$

et le tenseur métrique $[g]$ prend donc la forme

$$[g]_{nm} = \hbar^2 \sum_{p=1}^3 \sum_{q=1}^3 \epsilon_{npq} \epsilon_{mqp} = -2\hbar^2 \delta_{nm} \quad (3.48)$$

qui peut s'écrire aussi sous la forme :

$$[g] = \begin{bmatrix} -2\hbar^2 & 0 & 0 \\ 0 & -2\hbar^2 & 0 \\ 0 & 0 & -2\hbar^2 \end{bmatrix} \implies \det [g] = (-2\hbar^2)^3 = -8\hbar^6 \neq 0 \quad (3.49)$$

On vient de montrer par l'application du critère de Cartan, que le groupe $SO(3)$ est un groupe de Lie semi-simple. Lors de notre étude ultérieure des modes vibrationnels des molécules pyramidales, l'utilisation de ce critère et du théorème de Racah, nous permettront de déterminer le nombre maximal de paramètres que comportera notre Hamiltonien d'ordre zéro. Mais la construction d'un tel Hamiltonien sera détaillée lors du chapitre suivant, en particulier le concept de symétrie dynamique.

3.5 Les opérateurs invariants ou opérateurs de Casimir

3.5.1 Définition

Les opérateurs invariants ou opérateurs de Casimir d'un groupe, sont par définition, des opérateurs qui ont la propriété de commuter avec tous les générateurs du groupe considéré.

Par exemple, pour le groupe $SO(3)$, on définit les générateurs par J_x , J_y et J_z . Ainsi, l'opérateur $J^2 \equiv J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ satisfait à

$$[J^2, J_i] = 0 \quad \text{avec } i = x, y, z \quad (3.50)$$

l'opérateur $J^2 \equiv J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ est donc un opérateur invariant du groupe $SO(3)$.

3.5.2 Théorème de Racah

Introduction et intérêt

Les groupes semi-simples sont, très souvent, ceux qui interviennent lors de la description des systèmes physiques qui possèdent la propriété d'être invariants par rapport à une transformation quelconque. Lorsqu'une grandeur physique caractérisant un système possède la propriété d'être invariant par rapport à une transformation non géométrique, on dit que la symétrie associée est dynamique. En général, ces symétries dynamiques ont pour origine une forme particulière de l'équation de Schrödinger,

ou elles sont la conséquence de lois classiques. On peut par exemple examiner l'atome d'hydrogène et l'oscillateur isotrope, comme étant deux systèmes physiques qui admettent des symétries dynamiques. En ce qui concerne l'atome d'hydrogène, la forme particulière de l'équation de Schrödinger provient du potentiel de type coulombien qui décrit la dynamique de l'électron par rapport au noyau. On montre alors qu'au sens de [32], pour les états liés de l'atome d'hydrogène, le groupe de symétrie dynamique est $SO(4)$ (mais pour Wybourne [34] le groupe $SO(4)$ représente le groupe de dégénérescence), et lorsqu'on considère les états du continuum, le groupe de symétrie dynamique est $SO(3, 1)$. Par contre, pour Wybourne [34], le groupe dynamique de l'atome d'hydrogène, en tenant compte du continuum, est $SO(4, 2)$. En ce qui concerne l'oscillateur isotrope de dimension p , son groupe dynamique est, pour nous, $U(p + 1)$; mais il existe bien d'autres possibilités [34] tel les groupes non compacts $SU(p, 1)$, $Sp(2p, \mathbb{R})$, ou encore $Os(p) = N(p) \wedge H$ où $N(p)$ est le groupe de Heisenberg, H est le Hamiltonien du système et \wedge représente le produit semi-direct.

Il existe dans la littérature de nombreuses définitions, suivant les auteurs (Barut, Cordero, Dothan, O'Raiheartaigh...[35]), pour les notions de :

- groupes de dégénérescence,
- groupes géométriques et cinématiques,
- groupes d'invariance dynamique maximale,
- groupes de non invariance,
- groupes de générateur de spectre,
- groupes dynamiques.

Perrin [35] distingue, recense et surtout clarifie les différentes définitions de ces notions. En ce qui nous concerne, nous adopterons, pour les notions de groupe de dégénérescence et de groupe dynamique, les définitions, au sens de Wybourne, suivantes :

Groupe de dégénérescence :

Ces groupes sont tels qu'il est possible d'établir une correspondance biunivoque entre les valeurs propres de l'énergie du système et un ensemble de représentations unitaires irréductibles (R.U.I.) du groupe réalisées dans l'espace de Hilbert \mathcal{H} des fonctions propres du Hamiltonien H , de façon telle qu'à chaque R.U.I. réalisée dans \mathcal{H} appartienne une et une seule valeur propre de H et vice versa. Ainsi, le degré de dégénérescence de chaque valeur propre est égal à la dimension de la R.U.I. correspondante.

Groupe dynamique :

Les groupes dynamiques sont les groupes qui permettent de reproduire le spectre d'énergie et les dégénérescences des niveaux, et qui, en plus, contiennent un ensemble d'opérateurs qui déterminent les probabilités de transition entre les états. Cette dernière propriété exige que nous considérions les groupes de non invariance dont tous les générateurs ne commutent pas avec le Hamiltonien du système physique. La construction d'un tel groupe, ayant les propriétés précédentes, permettrait une description complète des propriétés dynamiques du système physique; c'est pourquoi il porte le nom de groupe dynamique du système. Au vue de cette définition, on constate que le groupe de dégénérescence est un sous-groupe du groupe dynamique.

En fait, les symétries dynamiques apparaissent lorsqu'il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger de différentes façons, soit dans différents systèmes de coordonnées ou dans un système de coordonnées simples qui pourra être orienté dans différentes directions [32]. Par exemple, pour l'atome d'hydrogène, on peut soit travailler en coordonnées sphériques, soit en coordonnées paraboliques. Il existe un théorème qui permet de définir le nombre d'opérateurs de Casimir d'un groupe semi-simple. L'intérêt que nous aurons à invoquer ce théorème lors de notre étude des modes vibrationnels

par méthode algébrique, est que nous connaissons à l'avance le nombre maximal de paramètres qui interviennent dans l'expression de l'opérateur Hamiltonien d'ordre zéro.

Enoncé

Théorème de Racah :

Pour tout groupe de Lie semi-simple de rang k , il existe k opérateurs invariants ou opérateurs de Casimir.

Une démonstration de ce théorème a été donnée par G. Racah, et elle peut être trouvée dans la référence [36]. Ce théorème nous indique que le groupe $SO(3)$ n'admet qu'un seul et unique opérateur invariant, à savoir l'opérateur J^2 .

3.5.3 Rang du groupe unitaire $U(n)$

Par définition, le groupe unitaire $U(n)$ est formé par l'ensemble des matrices carrées \mathcal{M} de dimension $(n \times n)$ qui, dans une base orthonormée, vérifient

$$\mathcal{M}\mathcal{M}^\dagger = \mathbb{I}_n \quad \text{avec } \mathcal{M}^\dagger = \mathcal{M}^{*t}. \quad (3.51)$$

Puis, comme chacune des matrices carrées \mathcal{M} possède n^2 éléments \mathcal{M}_{ij} avec $1 \leq i, j \leq n$, cela signifie que le groupe unitaire $U(n)$ admet n^2 générateurs indépendants.

On a vu précédemment que le rang d'un groupe de Lie est donné par le nombre maximal de générateurs qui commutent entre eux. Notons E_{ij} (avec $1 \leq i, j \leq n$) les n^2 générateurs de $U(n)$, ces générateurs satisfont à la relation de commutation [11] suivante :

$$[E_{im}, E_{jn}] = \delta_{jm} E_{in} - \delta_{in} E_{jm} \quad \text{avec } E_{im}^\dagger = E_{mi}. \quad (3.52)$$

Cette relation de commutation indique que le plus grand ensemble de générateurs E_{ij} qui commutent entre eux, est formé par l'ensemble $\Omega_n \equiv \{E_{ii}\}$ (avec $1 \leq i, j \leq n$) $\text{card}(\Omega_n) = n$.

3.6 Passage du groupe unitaire $U(n)$ à son sous-groupe spécial unitaire $SU(n)$

3.6.1 Définition du passage

Par définition, le groupe spécial unitaire $SU(n)$ est formé des matrices unitaires carrées $(n \times n)$ de déterminant égal à $+1$. Ces groupes sont très utilisés en physique : $SU(2)$ décrit les états de particules possédant des spins $\frac{1}{2}$, $SU(3)$ est groupe de jauge local pour la Chromodynamique, et $SU(4)$ représente des états de particules élémentaires dans le modèle des quarks [32].

En fait, pour passer du groupe unitaire $U(n)$ à son sous-groupe spécial unitaire $SU(n)$, il suffit de poser les transformations suivantes [10] sur les générateurs :

$$\forall i, j \leq n \quad E_{ij}^{SU(n)} \equiv E_{ij}^{U(n)} - \frac{\mathcal{I}_1^{U(n)}}{n} \delta_{ij} \quad (3.53)$$

avec $\mathcal{I}_1^{U(n)} = \sum_{i=1}^n E_{ii}^{U(n)}$ qui est l'invariant linéaire du groupe unitaire $U(n)$. On peut alors remarquer que

$$\mathcal{I}_1^{SU(n)} = \sum_{i=1}^n E_{ii}^{SU(n)} = \sum_{i=1}^n \left(E_{ii}^{U(n)} - \frac{\mathcal{I}_1^{U(n)}}{n} \right) = \sum_{i=1}^n E_{ii}^{U(n)} - \mathcal{I}_1^{U(n)} = 0. \quad (3.54)$$

3.6.2 Conséquences

En premier lieu, puisque $\mathcal{I}_1^{U(n)}$ est l'invariant linéaire du groupe $U(n)$, alors les générateurs $E_{ij}^{SU(n)}$ satisfont à la même relation de commutation (3.52) que les générateurs $E_{ij}^{U(n)}$.

De plus, la condition (3.54) impose que les générateurs indépendants de $SU(n)$ sont au nombre de $n^2 - 1$, et que son rang est $n - 1$. Enfin, le groupe $SU(n)$ est semi-simple (contrairement à $U(n)$). Ainsi en vertu du théorème de Racah, le groupe spécial unitaire $SU(n)$ admet $n - 1$ opérateurs invariants. Leroy, dans sa thèse [13], montre comment on passe de ce formalisme "unitaire" au formalisme "standard" pour le groupe $SU(2)$ dont on sait qu'il est homomorphe au groupe $SO(3)$.

3.6.3 Contraintes sur les paramètres du groupe $U(n)$ lors du passage $U(n) \rightarrow SU(n)$

Comme le groupe $U(n)$ possède n^2 générateurs E_{ij} (avec $1 \leq i, j \leq n$), il possède également n^2 paramètres α_{ij} (avec $1 \leq i, j \leq n$). De sorte qu'un élément $\mathcal{U}_{U(n)}$ quelconque de ce groupe s'écrit en représentation paramétrique :

$$\mathcal{U}_{U(n)} = e^{-i \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} E_{ij}} = e^{-i \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i=1}^n \alpha_{ij} E_{ij} - i \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} E_{ii}}. \quad (3.55)$$

c'est-à-dire, en utilisant les transformations (3.53) relatives au passage de $U(n)$ à $SU(n)$, on peut réécrire l'élément $\mathcal{U}_{U(n)}$ comme

$$\mathcal{U}_{U(n)} = e^{-i \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i=1}^n \alpha_{ij} E_{ij} - i \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} E_{ii}} = e^{-i \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i=1}^n \alpha_{ij} E_{ij}^{SU(n)} - i \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} \left(E_{ii}^{SU(n)} + \frac{\mathcal{I}_1^{U(n)}}{n} \right)} \quad (3.56)$$

ce qui nous donne encore

$$\mathcal{U}_{U(n)} = e^{-i \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i=1}^n \alpha_{ij} E_{ij}^{SU(n)} - i \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} E_{ii}^{SU(n)} - i \frac{\mathcal{I}_1^{U(n)}}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_{ii}} \quad (3.57)$$

c'est-à-dire, après regroupement des deux premières séries de termes présentes dans l'exponentielle, on obtient

$$\mathcal{U}_{U(n)} = e^{-i \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} E_{ij}^{SU(n)}} e^{-i \frac{\mathcal{I}_1^{U(n)}}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_{ii}} \quad (3.58)$$

finalement, en notant par $\mathcal{U}_{SU(n)}$ un élément quelconque du groupe $SU(n)$, on obtient le résultat suivant :

$$\mathcal{U}_{U(n)} = \mathcal{U}_{SU(n)} \times e^{-i \frac{\mathcal{I}_1^{U(n)}}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_{ii}}. \quad (3.59)$$

Ce qui signifie simplement que, pour pouvoir passer du groupe unitaire $U(n)$ à son sous-groupe spécial unitaire $SU(n)$, il suffit d'imposer la condition

$$U(n) \longmapsto SU(n) : \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} = 0. \quad (3.60)$$

Ici s'achève les rappels généraux sur les groupes et algèbres de Lie. Nous allons à présent présenter la méthode de G-Z, qui permet une étude et une classification complète des représentations unitaires de dimension finie.

3.7 Etude des représentations unitaires : méthode de G-Z

3.7.1 Les états de G-Z

Afin de caractériser totalement l'espace porteur⁶ V_n d'une représentation irréductible (R.I.) de $U(n)$, G-Z [15] introduisent un ensemble complet de n opérateurs $\mathcal{I}_k^{(n)}$ ($1 \leq k \leq n$) invariants de $U(n)$. Ces opérateurs étant construits sur les générateurs de l'algèbre associée, sont donnés par (3.115).

L'ensemble des valeurs propres simultanées $\{\lambda_k^{(n)}\}_{1 \leq k \leq n}$ associées à $\{\mathcal{I}_k^{(n)}\}_{1 \leq k \leq n}$ permet de caractériser l'espace porteur V_n , c'est-à-dire permet un étiquetage possible des R.I. de $U(n)$. Puis, l'introduction d'un Ensemble Complet d'Opérateur qui Commutent permet d'étiqueter individuellement tous les états de V_n . Le choix usuel pour ce dernier, consiste à prendre les $n(n+1)/2$ opérateurs

$$\mathcal{I}_k^{(r)} = \sum_{i_1, \dots, i_k=1}^r E_{i_1 i_2} E_{i_2 i_3} \dots E_{i_k i_1} \quad \text{avec } 1 \leq k \leq r \text{ et } 1 \leq r \leq n. \quad (3.61)$$

Chacun de ces opérateurs $\mathcal{I}_k^{(r)}$ apparaît comme étant l'un des r opérateurs invariants de l'un des sous-groupes $U(r)$ de $U(n)$. L'algèbre associée (aux sous-groupes $U(r)$) est formée par le sous-ensemble des générateurs $\{E_{ij}\}_{1 \leq i, j \leq r}$. Cet E.C.O.C. particulier est en fait parfaitement adapté à la décomposition au sein de la chaîne canonique

$$U(n) \supset U(n-1) \supset \dots \supset U(1) \quad (3.62)$$

du groupe $U(n)$. La diagonalisation simultanée des opérateurs de l'E.C.O.C. nous conduit à adopter la notation

$$\left| \begin{array}{cccccccc} \lambda_1^{(n)} & & \lambda_2^{(n)} & & \dots & & & \lambda_n^{(n)} \\ & \dots & & & & & & \\ & & \lambda_1^{(r)} & & & & \lambda_r^{(r)} & \\ & & & \dots & & & & \\ & & & & \lambda_1^{(2)} & & \lambda_2^{(2)} & \\ & & & & & \lambda_1^{(1)} & & \end{array} \right\rangle \quad (3.63)$$

pour les états de l'espace porteur V_n de la R.I. considérée. La disposition des valeurs propres sous forme de triangle permet de mieux mettre en évidence la structure canonique puisque, par exemple, la ligne numéro r (en partant du bas) donne un ensemble de r étiquettes nécessaires et suffisantes pour caractériser complètement une R.I. de $U(r)$.

G-Z [15] résolvent entièrement le problème relatif à la détermination des R.I. possibles du groupe $U(n)$. En effet, ces auteurs montrent qu'il est possible de caractériser une R.I. par un ensemble de n entiers

$$[m_{1n}, m_{2n}, \dots, m_{nn}] \quad (3.64)$$

qui satisfont aux règles :

$$m_{1n} \geq m_{2n} \geq \dots \geq m_{nn}. \quad (3.65)$$

G-Z introduisent alors une nouvelle notation, pour les états (3.63), qui porte le nom de "diagramme de G-Z" ou "état de G-Z". Ainsi, (3.63) devient⁷ :

$$\left| \begin{array}{cccccccc} m_{1n} & & m_{2n} & & \dots & & & m_{nn} \\ & \dots & & & & & & \\ & & m_{1r} & & & & m_{rr} & \\ & & & \dots & & & & \\ & & & & m_{12} & & m_{22} & \\ & & & & & m_{11} & & \end{array} \right\rangle \quad (3.66)$$

⁶Un espace porteur V d'une R.I. λ d'un groupe \mathbf{G} , est un espace qui n'admet aucun sous-espace stable sous l'action des éléments du groupe \mathbf{G} .

⁷Les relations qui lient les coefficients $\lambda_i^{(r)}$ aux m_{1r} sont données par Louck dans [10].

et les coefficients m_{ij} ($1 \leq i \leq j \leq n-1$) satisfont aux règles d'encadrement suivantes

$$m_{1j+1} \geq m_{ij} \geq m_{i+1j+1}. \quad (3.67)$$

La ligne numéro r de l'état de G-Z caractérise une R.I. $[m_{1r}, m_{2r}, \dots, m_{rr}]$ du sous-groupe $U(r)$ de $U(n)$. De plus, la dimension de l'espace porteur associé à cette R.I. $[m_{1n}, m_{2n}, \dots, m_{nn}]$, c'est-à-dire le nombre d'états (3.66) possibles, nous est donnée par la formule de Weyl [37] :

$$\dim([m_{1n}, m_{2n}, \dots, m_{nn}]) = \frac{\prod_{i < j} (m_{in} - m_{jn} + j - i)}{\prod_{i=1}^{n-1} i!}. \quad (3.68)$$

3.7.2 Conventions sur les notations

Nous adopterons dans la suite de ce travail les notations simplifiées de Louck [10]. Ces conventions de notation concernent les R.I. ainsi que les états de G-Z.

Convention sur les R.I.

Les R.I. (3.64) du groupe unitaire $U(n)$ seront désormais désignées comme suit :

$$[m]_n \equiv [m_{1n}, m_{2n}, \dots, m_{nn}]. \quad (3.69)$$

Convention sur les états de G-Z

Les états de G-Z du type (3.66), seront désormais notés de la manière suivante :

$$|(m)_n\rangle \equiv \left| \left(\begin{array}{c} [m]_n \\ (m)_{n-1} \end{array} \right) \right\rangle \equiv \left| \begin{array}{cccccccc} m_{1n} & & m_{2n} & & \dots & & & m_{nn} \\ & \dots & & & & & & \\ & & m_{1r} & & \dots & & m_{rr} & \\ & & & \dots & & & & \\ & & & & m_{12} & & m_{22} & \\ & & & & & m_{11} & & \end{array} \right\rangle. \quad (3.70)$$

3.7.3 Notion de poids d'un état ou d'un diagramme de G-Z

Définition

Par définition, le poids $[W(m)]_n$ d'un état ou d'un diagramme de G-Z, est un vecteur de n composantes, W_{in} , tel que :

$$[W(m)]_n = W \left(\begin{array}{c} [m]_n \\ (m)_{n-1} \end{array} \right) = [W_{1n}, W_{2n}, \dots, W_{nn}] \quad \text{avec :} \quad \begin{cases} W_{in} = \sum_{j=1}^i m_{ji} - \sum_{j=1}^{i-1} m_{ji-1} \\ (2 \leq i \leq n) \\ W_{1n} = m_{11}. \end{cases} \quad (3.71)$$

Cette relation signifie simplement que pour déterminer la composante W_{in} du vecteur poids sur un diagramme ou un état de G-Z, on fait la somme des éléments présents sur la ligne numéro i (numérotée en partant du bas), puis, on lui soustrait la somme des éléments présents sur la ligne $i-1$ inférieure.

Enfin, on dit qu'un poids $[W'(m)]_n$ est plus grand qu'un poids $[W(m)]_n$, si la première composante non nulle dans la différence

$$[W'_{1n} - W_{1n}, W'_{2n} - W_{2n}, \dots, W'_{nn} - W_{nn}] \quad (3.72)$$

est positive. Par exemple, le poids $[2, 1, 0]$ est plus grand que $[2, 0, 0]$.

Exemple : la R.I. $[3, 2, 0]$ de $U(3)$

Prenons comme exemple d'application la R.I. $[3, 2, 0]$ de $U(3)$. En premier lieu, on détermine la dimension de cette R.I. Par application de la formule de Weyl (3.68), on trouve que

$$\dim([3, 2, 0]) = 15. \quad (3.73)$$

Nous devons donc déterminer 15 diagrammes de G-Z qui satisfont aux conditions d'encadrement (3.67). Ces 15 diagrammes de G-Z et leur poids respectif sont

$$\begin{array}{cccccc} \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 3 & 2 \\ & & 3 \\ & & & [3, 2, 0] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 3 & 2 \\ & & 2 \\ & & & [2, 3, 0] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 3 & 1 \\ & & 3 \\ & & & [3, 1, 1] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 3 & 1 \\ & & 2 \\ & & & [2, 2, 1] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 3 & 1 \\ & & 1 \\ & & & [1, 3, 1] \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 3 & 0 \\ & & 3 \\ & & & [3, 0, 2] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 3 & 0 \\ & & 2 \\ & & & [2, 1, 2] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 3 & 0 \\ & & 1 \\ & & & [1, 2, 2] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 3 & 0 \\ & & 0 \\ & & & [0, 3, 2] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & \text{et} & 0 \\ & 2 & & 2 \\ & & 2 & \\ & & & [2, 2, 1] \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 2 & 1 \\ & & 1 \\ & & & [1, 2, 2] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 2 & 1 \\ & & 2 \\ & & & [2, 1, 2] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 2 & 0 \\ & & 2 \\ & & & [2, 0, 3] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 2 & 0 \\ & & 1 \\ & & & [1, 1, 3] \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ & 2 & 0 \\ & & 0 \\ & & & [0, 2, 3] \\ & & & & (3.74) \end{pmatrix} \end{array}$$

Remarque :

Les poids $[0, 2, 3]$ et $[3, 2, 0]$ sont respectivement appelés, au sens de (3.72), poids minimum et poids maximum.

3.7.4 Application à la série de Clebsch-Gordan des R.I. de $U(n)$

Nous verrons ultérieurement que la détermination de l'expression des tenseurs maximaux, c'est-à-dire de poids maximal, en représentation bosonique, nous oblige à considérer une série de Clebsch-Gordan particulière. Nous allons donc maintenant définir de façon générale la série de Clebsch-Gordan de deux R.I. de $U(n)$.

Soient deux R.I. $[m]_n$ et $[m']_n$ de $U(n)$, alors la série de Clebsch-Gordan, notée $[m]_n \times [m']_n$, s'exprime de la manière suivante [10]

$$[m']_n \times [m]_n = [m]_n \times [m']_n = \sum_{(m)} ([m']_n + [W(m)]_n) \quad (3.75)$$

où l'indice de sommation (m) parcourt les différents diagrammes de G-Z possibles pour la R.I. $[m]_n$ de $U(n)$. Le vecteur $[m'']_n = [m']_n + [W(m)]_n$ apparaissant dans l'expression de droite de (3.75), est obtenu en considérant l'addition vectorielle :

$$m''_{in} = m'_{in} + W_{in}. \quad (3.76)$$

Cependant, la relation ci-dessus ne permet pas de définir totalement la série de Clebsch-Gordan, puisque le vecteur $[m'']_n$ dont les composantes sont définies par (3.76), peut ne pas satisfaire aux conditions (3.65). Dans ce cas, on dit que le vecteur $[m'']_n$ est non lexical. Il existe alors une série de règles [10, 13] qui permettent de le rendre lexical :

• Règle 1 :

On commence par ajouter à $[m'']_n$ le vecteur $[n-1, n-2, \dots, 1, 0]$. Le nouveau vecteur $[p'']_n$ ainsi créé s'écrit

$$[p'']_n = [p''_{1n}, p''_{2n}, \dots, p''_{nn}] = [m''_{1n} + n-1, m''_{2n} + n-2, \dots, m''_{nn}]. \quad (3.77)$$

- **Règle 2 :**

Si le nouveau vecteur $[p'']_n$ contient au moins deux entiers identiques, alors le vecteur initial $[m'']_n$ ne contribue pas à la somme présente dans (3.75).

- **Règle 3 :**

Dans la situation où tous les p''_{i_n} sont distincts les uns des autres, il faut dans un premier temps réarranger les différents p''_{i_n} dans un ordre lexical (i.e. décroissant)

$$[p''_{i_1 n}, p''_{i_2 n}, \dots, p''_{i_n n}] \quad \text{avec} \quad p''_{i_1 n} \geq p''_{i_2 n} \geq \dots \geq p''_{i_n n}. \quad (3.78)$$

Puis, dans un deuxième temps, on soustrait au vecteur précédent le vecteur $[n-1, n-2, \dots, 1, 0]$, de façon à obtenir le vecteur $[\mu]_n$ suivant :

$$[\mu]_n = [\mu_{1n}, \mu_{2n}, \dots, \mu_{nn}] = [p''_{i_1 n} - (n-1), p''_{i_2 n} - (n-2), \dots, p''_{i_n n}]. \quad (3.79)$$

Enfin, on remplace, dans l'expression (3.75), le vecteur $[m']_n + [W(m)]_n$ par $\pm[\mu]_n$. Le choix du signe (+) ou (-) se fait suivant que l'ensemble (i_1, i_2, \dots, i_n) se déduit de $(1, 2, \dots, n)$ par une permutation, respectivement, paire ou impaire.

3.7.5 Eléments matriciels des générateurs E_{ij}

Les générateurs E_{ij} associé au groupe $U(n)$ peuvent être, de manière générale, décomposés en trois sous-ensembles.

L'ensemble des générateurs $\{E_{ii}\}_{1 \leq i \leq n}$. Il s'agit de l'ensemble des générateurs diagonaux dans la base des états de G-Z $\{|(m)_n\rangle\}$.

L'ensemble des générateurs $\{E_{ij}\}_{1 \leq i < j \leq n}$. Il s'agit de l'ensemble des générateurs, dits de montée, dans la base des états de G-Z $\{|(m)_n\rangle\}$.

L'ensemble des générateurs $\{E_{ji}\}_{1 \leq i < j \leq n}$. Il s'agit de l'ensemble des générateurs, dits de descente, dans la base des états de G-Z $\{|(m)_n\rangle\}$.

Les dénominations précédentes, n'ont de sens que si une notion d'ordre est introduite dans la base des états de G-Z $\{|(m)_n\rangle\}$ d'une représentation $[m]_n$ du groupe $U(n)$. La procédure pour réaliser cet ordre est la suivante [10] : pour un état de G-Z $|(m)_n\rangle$ donné, on définit un vecteur $[g(m)_n]$ à $n(n+1)/2$ composantes, comme suit

$$[g(m)_n] \equiv [m_{1n}, m_{2n}, \dots, m_{nn}, m_{1n-1}, m_{2n-1}, \dots, m_{n-1n-1}, \dots, m_{12}, m_{22}, m_{11}]. \quad (3.80)$$

Puis, par définition, on dit qu'un état $|(m')_n\rangle$ est supérieur à un état $|(m)_n\rangle$ si la première composante non nulle de la différence $[g(m')_n] - [g(m)_n]$ est positive. Et par conséquence, un état sera qualifié de "maximal" (respectivement "minimal") s'il est supérieur (respectivement inférieur) à tous les autres.

De manière générale, Louck [10], définit l'action d'un générateur de l'algèbre $u(n)$. Dans le cas des générateurs diagonaux, on a la formule suivante :

$$E_{ii} |(m)_n\rangle = W_{in} |(m)_n\rangle \quad \Longleftrightarrow \quad \langle (m)_n | E_{ii} |(m)_n\rangle = W_{in} \quad (3.81)$$

avec W_{in} qui est défini par (3.71).

Puis, dans le cas des générateurs (non diagonaux) de montée, on obtient la relation qui suit

$$E_{ij} |(m)_n\rangle = \sum_{(m')} [\langle (m')_n | E_{ij} |(m)_n\rangle] |(m')_n\rangle \equiv \sum_{(m')} \zeta_{ij}^{[m', m]} |(m')_n\rangle \quad (3.82)$$

avec $\zeta_{ij}^{[m',m]} \equiv \langle (m')_n | E_{ij} | (m)_n \rangle$. Ces coefficients $\zeta_{ij}^{[m',m]}$ sont donnés par [10]

$$\zeta_{ij}^{[m',m]} = \sqrt{\frac{\prod_{s=1}^j (m_{sj} - m_{\tau_{j-1}j-1} + \tau_{j-1} - i)}{\prod_{s=1, s \neq \tau_{j-1}}^{j-1} (m_{sj-1} - m_{\tau_{j-1}j-1} + \tau_{j-1} - s - 1)}} \times \prod_{k=i}^{j-1} \left\{ S(\tau_{k-1} - \tau_k) \times \right. \\ \left. \times \sqrt{\prod_{s=1, s \neq \tau_{k-1}}^{k-1} \frac{(m_{sk-1} - m_{\tau_k k} + \tau_k - s - 1)}{(m_{sk-1} - m_{\tau_{k-1}k-1} + \tau_{k-1} - s - 1)} \prod_{s=1, s \neq \tau_{k-1}}^k \frac{(m_{sk} - m_{\tau_{k-1}k-1} + \tau_k - s - 1)}{(m_{sk} - m_{\tau_k k} + \tau_k - s)}}} \right\} \quad (3.83)$$

où l'indice τ_k peut prendre toutes les valeurs $1, 2, \dots, k$. La quantité $S(p-q)$ vaut $+1$ si $p \geq q$, et -1 si $p < q$. Cependant, il subsiste une ambiguïté [10] lorsque $k = i$, dans ce cas, on effectue la substitution

$$\text{pour } k = i : \quad S(\tau_{i-1} - \tau_i) \Leftrightarrow S(i - \tau_i) \sqrt{\frac{\prod_{s=1}^{i-1} (m_{si-1} - m_{\tau_i i} + \tau_i - s - 1)}{\prod_{s=1, s \neq \tau_i}^{i-1} (m_{si} - m_{\tau_i i} + \tau_i - s)}}. \quad (3.84)$$

Enfin, dans le cas des générateurs (non diagonaux) de descente, on utilise le fait que $E_{ji} = E_{ij}^\dagger$. Ainsi, on obtient

$$\langle (m)_n | E_{ji} | (m')_n \rangle = \langle (m')_n | E_{ij} | (m)_n \rangle \iff \zeta_{ji}^{[m,m']} = \zeta_{ij}^{[m',m]}. \quad (3.85)$$

3.7.6 Les représentations totalement symétriques

Définition

Une représentation totalement symétrique du groupe $U(n)$ est définie comme

$$[m_{1n} = N, m_{2n} = 0, \dots, m_{n-1n} = 0, m_{nn} = 0] = [N, \underbrace{0, \dots, 0}_{n-1}, 0] \equiv [N, \dot{0}^{n-1}]. \quad (3.86)$$

La dénomination ‘‘totalement symétrique’’ qui qualifie ce type de R.I. de $U(n)$ est abusive, mais elle est consacrée par l’usage [10]. Cette appellation provient du fait que le tableau de Young associé à cette représentation est celui de la R.I. totalement symétrique du groupe des permutations $S(n)$ ⁸.

Etats de G-Z associés

Les états de G-Z $|(m)_n\rangle$ qui sont associés à la représentation totalement symétrique $[N, \dot{0}^{n-1}]$ de $U(n)$ sont donnés par [38] :

$$|(m)_n\rangle \equiv \left| \begin{array}{ccccccc} m_{1n} = N & & 0 & & \dots & & 0 \\ & \dots & & & \dots & & \\ & & m_{1r} & & \dots & & 0 \\ & & & \dots & \dots & & \\ & & & & m_{12} & & 0 \\ & & & & & m_{11} & \end{array} \right\rangle \quad (3.87)$$

⁸La seule R.I. de $U(n)$ qui soit réellement totalement symétrique est $[\dot{0}^n]$.

dont le poids est : $[W(m)]_n = [m_{11}, m_{12} - m_{11}, \dots, m_{1n} - m_{1n-1}]$, avec les règles d'encadrement $m_{1n} \geq m_{1n-1} \geq \dots \geq m_{12} \geq m_{11}$. On constate alors que si l'on pose

$$\begin{cases} n_i = W_{in} = m_{1i} - m_{1i-1} & \text{pour } 2 \leq i \leq n, \\ n_1 = W_{1n} = m_{11} \end{cases} \quad (3.88)$$

où les W_{in} sont les composantes du poids définies par (3.71), alors les états de G-Z $|(m)_n\rangle$ (3.87) deviennent

$$\left| \begin{array}{ccccccc} m_{1n} = N = \sum_{i=1}^n n_i & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_{1r} = \sum_{i=1}^r n_i & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_{12} = \sum_{i=1}^2 n_i & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_{11} = n_1 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \right\rangle \quad (3.89)$$

dont le poids est $[W(m)]_n = [n_1, n_2, \dots, n_n]$.

On remarque qu'il existe une correspondance biunivoque entre les kets (3.89) et leur poids. C'est pourquoi, on utilisera la notation

$$|n_1, n_2, \dots, n_n\rangle \equiv \left| \begin{array}{ccccccc} m_{1n} = N = \sum_{i=1}^n n_i & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_{1r} = \sum_{i=1}^r n_i & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_{12} = \sum_{i=1}^2 n_i & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_{11} = n_1 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \right\rangle \quad (3.90)$$

Il ne nous reste plus qu'à associer une interprétation physique aux différentes quantités n_i ($1 \leq i \leq n$). Pour cela, on va utiliser la représentation bosonique des générateurs de l'algèbre associée au groupe unitaire $U(n)$.

3.7.7 Interprétation physique des composantes du poids

On sait que diverses représentations des générateurs sont possibles, en particulier la représentation bosonique [10], définie comme

$$E_{ij} = b_i^\dagger b_j \quad (3.91)$$

avec les relations de commutation :

$$[\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j] = [\mathbf{b}_i^\dagger, \mathbf{b}_j^\dagger] = 0. \quad (3.92)$$

De plus, dans le cas d'une R.I. totalement symétrique, la relation (3.81) peut alors être réécrite comme

$$E_{ii} |n_1, n_2, \dots, n_n\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_n\rangle \iff b_i^\dagger b_i |n_1, n_2, \dots, n_n\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_n\rangle. \quad (3.93)$$

De plus, le terme $b_i^\dagger b_i$ a été interprété comme étant l'opérateur nombre de quanta \hat{n}_i d'ordre i [12], c'est-à-dire associé au $i^{\text{ième}}$ degré de liberté. De sorte que (3.93) devient

$$E_{ii} |n_1, n_2, \dots, n_n\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_n\rangle \iff \hat{n}_i |n_1, n_2, \dots, n_n\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_n\rangle. \quad (3.94)$$

Au regard de l'équation aux valeurs propres précédente, l'interprétation physique des composantes n_i ($1 \leq i \leq n$) du poids est évidente : il s'agit du nombre de quanta associé au $i^{\text{ième}}$ degré de liberté c'est-à-dire du nombre de quanta relatif, par exemple, à la $i^{\text{ième}}$ liaison moléculaire. D'un point de vue mathématique, n_i est la valeur propre de l'opérateur nombre de quanta \hat{n}_i dans la base canonique $\{|n_1, n_2, \dots, n_n\rangle\}$.

Enfin, dans la réalisation bosonique, on peut écrire qu'un état physique (3.90) est engendré, à partir de l'état vide de la manière suivante :

$$|n_1, n_2, \dots, n_n\rangle = \prod_{i=1}^n \left[\frac{b_i^{\dagger n_i}}{\sqrt{n_i!}} \right] |0, 0, \dots, 0\rangle. \quad (3.95)$$

Ainsi, l'action physique de l'opérateur b_i^\dagger est d'augmenter d'un quantum le nombre de quanta attaché au $i^{\text{ième}}$ degré de liberté. De même, l'action physique de l'opérateur b_i est de diminuer d'un quantum le nombre de quanta relatif au $i^{\text{ième}}$ degré de liberté.

3.7.8 Intérêt physique des représentations totalement symétriques

Déterminons la dimension d'une représentation totalement symétrique $[N, \dot{0}^{n-1}]$ de $U(n)$, à partir de la formule de Weyl (3.68), nous obtenons :

$$\dim \left([N, \dot{0}^{n-1}] \right) = \frac{(N + n - 1)!}{N! (n - 1)!} = \mathbf{C}_{N+n-1}^N. \quad (3.96)$$

Ce résultat est essentiel, puisqu'il signifie que le nombre d'états (3.90) physiquement acceptables contenus dans la représentation totalement symétrique $[N, \dot{0}^{n-1}]$ de $U(n)$, est exactement égal au nombre d'états d'un oscillateur n fois dégénéré, qui se trouve dans un état énergétique de N quanta. Ce résultat se trouve effectivement confirmé par le rapprochement des deux relations (2.18) et (3.96). De même, on peut également vérifier la relation (2.24)

$$\dim \underbrace{[N, \dot{0}^3]}_{U(4)} = \sum_{p=0}^N \dim \underbrace{[p, \dot{0}^2]}_{U(3)}. \quad (3.97)$$

Ceci montre l'extrême cohérence qui existe dans l'utilisation mathématique des groupes unitaires, et en particulier l'emploi des représentations totalement symétriques, pour décrire la physique associée à un ensemble d'oscillateurs.

3.7.9 Expression des tenseurs de $U(n)$ dans la chaîne canonique associée

Introduction

Pour terminer les rappels mathématiques, nous allons présenter une méthode qui permet de déterminer, dans la chaîne canonique de $U(n)$, d'un ensemble d'opérateurs tensoriels irréductibles (O.T.I.) linéairement indépendants, et agissant dans une R.I. $[N, \dot{0}^{n-1}]$.

Un O.T.I. de symétrie $[m]_n$ est, par définition [10], un opérateur dont les $\dim([m]_n)$ composantes, notées $T[(m)_n] \equiv T \left[\begin{pmatrix} [m]_n \\ (m)_{n-1} \end{pmatrix} \right]$ vérifient les relations de commutations [10, 13]

$$[E_{ij}, T[(m)_n]] = \sum_{(m')} \langle (m')_n | E_{ij} | (m)_n \rangle T[(m')_n]. \quad (3.98)$$

La méthode présentée ici, qui permet de déterminer l'ensemble des composantes d'un tenseur (état ou opérateur) arbitraire défini dans la chaîne canonique, est basée sur une extension de ce qui existe pour la chaîne de groupes $SU(2) \supset SO(2)$. En effet, un état $|j m\rangle$ (ou opérateur $T_m^{(j)}$) donné, est obtenu par applications successives de l'opérateur de descente L_- (respectivement, de montée L_+) sur l'état maximal (respectivement, sur l'état minimal). Ces opérateurs d'échelles L_- et L_+ étant définis dans $su(2)$.

Expression des tenseurs maximaux

Nous présentons ici, dans ses grandes lignes, la méthode de construction des O.T.I. due à Leroy [13, 39, 14]. Nous devons auparavant définir la notion de représentation conjuguée d'une R.I. $[m]_n$ de $U(n)$.

- **Représentation conjuguée d'une R.I. $[m]_n$ de $U(n)$**

Baird et Biedenharn [40] détermine l'expression mathématique de la représentation conjuguée, notée $[m]_n^* = [m_{1,n}^*, \dots, m_{i,j}^*, \dots, m_{n,n}^*]$, de la représentation $[m]_n = [m_{1,n}, \dots, m_{i,j}, \dots, m_{n,n}]$ par

$$m_{i,j}^* = -m_{j-i+1,j} \quad \text{avec } 1 \leq i \leq j \leq n. \quad (3.99)$$

Pour une représentation totalement symétrique $[N, \dot{0}^{n-1}]$ de $U(n)$, la représentation conjuguée $[N, \dot{0}^{n-1}]^*$ s'exprime comme

$$[N, \dot{0}^{n-1}]^* = [\dot{0}^{n-1}, -N]. \quad (3.100)$$

Examinons maintenant la série de Clebsch-Gordan de $[N, \dot{0}^{n-1}]^* \times [N, \dot{0}^{n-1}]$.

- **Série de Clebsch-Gordan de $[N, \dot{0}^{n-1}]^* \times [N, \dot{0}^{n-1}]$**

En partant de l'expression précédente de $[N, \dot{0}^{n-1}]^*$ ainsi que des deux relations (3.75) et (3.76), Leroy [13] montre que la série de Clebsch-Gordan cherchée s'écrit :

$$[N, \dot{0}^{n-1}]^* \times [N, \dot{0}^{n-1}] = [\dot{0}^{n-1}, -N] \times [N, \dot{0}^{n-1}] = \sum_{p=0}^N [p, \dot{0}^{n-2}, -p]. \quad (3.101)$$

Puis, Wybourne [34] montre que les opérateurs susceptibles d'avoir des éléments matriciels non nuls au sein de la représentation totalement symétrique $[N, \dot{0}^{n-1}]$ de $U(n)$ ont une symétrie fixée par la série de Clebsch-Gordan précédente : $[N, \dot{0}^{n-1}]^* \times [N, \dot{0}^{n-1}]$. Avec ce qui précède, cela signifie que les opérateurs cherchés sont exclusivement de symétrie $[p, \dot{0}^{n-2}, -p]$. Ainsi, en notation de G-Z, les O.T.I. possibles, définis dans la chaîne canonique de $U(n)$ sont

$$T \begin{bmatrix} p & 0 & \dots & 0 & -p \\ m_{1,n-1} & 0 & \dots & 0 & m_{n-1,n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_{1,3} & 0 & m_{3,3} & \dots & \dots \\ m_{1,2} & m_{2,2} & \dots & \dots & \dots \\ m_{1,1} & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (3.102)$$

avec bien évidemment les règles d'encadrement (3.67). Le but est maintenant de déterminer une réalisation des opérateurs (3.102) sous forme de polynômes par rapport aux générateurs $E_{i,j}$ de l'algèbre $u(n)$, ou de manière totalement équivalente, par rapport aux opérateurs création b_i^\dagger et annihilation b_i . La méthode utilisée sera d'appliquer des opérateurs d'échelle sur un opérateur extrême préalablement défini.

En suivant la démarche de Leroy [13], et en utilisant la relation d'ordre (3.80) sur les états de G-Z, les opérateurs maximaux ont obligatoirement la forme :

$$T \left[\begin{array}{c} [p, \dot{0}^{n-2}, -p] \\ (max)_c \end{array} \right] \equiv T \begin{bmatrix} p & 0 & \cdots & 0 & -p \\ & p & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ & & \cdots & \cdots & \cdots & \\ & & & p & 0 & 0 \\ & & & & p & 0 \\ & & & & & p \end{bmatrix} \quad (3.103)$$

l'indice "c" introduit ici, précise le caractère maximal de cet opérateur au sein de la chaîne canonique.

Ces opérateurs maximaux (3.103) doivent alors satisfaire aux deux conditions fondamentales suivantes :

Première condition :

$$\left[E_{ij}, T \left[\begin{array}{c} [p, \dot{0}^{n-2}, -p] \\ (max)_c \end{array} \right] \right] = 0 \quad \text{pour : } 1 \leq i < j \leq n. \quad (3.104)$$

Seconde condition :

$$\left[E_{i1}, T \left[\begin{array}{c} [p, \dot{0}^{n-2}, -p] \\ (max)_c \end{array} \right] \right] = W_{in} T \left[\begin{array}{c} [p, \dot{0}^{n-2}, -p] \\ (max)_c \end{array} \right] \quad \text{pour : } 1 \leq i < j \leq n. \quad (3.105)$$

Leroy [13] détermine, dans le cas particulier de $U(n=5)$, l'expression, en fonction des opérateurs bosoniques, des opérateurs maximaux (3.103) qui satisfont aux deux conditions précédentes. Le raisonnement de cet auteur est tout à fait généralisable au groupe $U(n)$. On trouve alors :

$$T \left[\begin{array}{c} [p, \dot{0}^{n-2}, -p] \\ (max)_c \end{array} \right] = \alpha_{p,n} b_1^\dagger b_n^p \quad (3.106)$$

où $\alpha_{p,n}$ est un scalaire arbitraire.

Il ne nous reste plus qu'à donner l'expression des opérateurs d'échelle de montée (R_m^n avec $1 \leq m \leq n$) et de descente (L_n^m avec $1 \leq m \leq n$) dans $U(n)$. Leur expression est déterminée par Nagel et Moshinsky [41]

$$\left\{ \begin{array}{l} R_m^n = \sum_{\mu=1}^m \left(\prod_{\lambda=1}^{\mu-1} [E_{mm} - E_{\lambda\lambda} + \lambda - m] \right) E_{\mu n} R_m^\mu \\ L_n^m = \sum_{\mu=m}^{n-1} \left(\prod_{\lambda=\mu+1}^{n-1} [E_{mm} - E_{\lambda\lambda} + \lambda - m] \right) E_{n\mu} L_\mu^n \end{array} \right. \quad \text{avec } L_m^m = R_m^m \equiv \mathbb{I}_m, \text{ et } 1 \leq m < n. \quad (3.107)$$

Dans ce travail, nous n'utiliserons que les opérateurs de descente L_n^m au sein de la chaîne canonique $U(4) \supset U(3) \supset U(2) \supset U(1)$. Leroy [13] montre⁹ que l'expression de ces opérateurs est :

- Pour le groupe $U(1)$

$$L_1^1 = \mathbb{I}_1. \quad (3.108)$$

- Pour le groupe $U(2)$

$$\begin{aligned} L_2^2 &= \mathbb{I}_2 \\ L_2^1 &= E_{21} = b_2^\dagger b_1. \end{aligned} \quad (3.109)$$

⁹Leroy [13] montre que ces expressions des divers opérateurs L_i^j ($1 \leq i \leq 4$ et $1 \leq j \leq i$), faisant intervenir des opérateurs nombres, sont valables pour des représentations totalement symétriques de $U(i)$. Mais dans le cas d'une représentation quelconque de $U(i)$, il vaut mieux utiliser les expressions générales des opérateurs L_i^j issues de (3.107).

- Pour le groupe $U(3)$

$$\begin{aligned} L_3^3 &= \mathbb{1}_3 \\ L_3^2 &= E_{32} = b_3^\dagger b_2 \\ L_3^1 &= E_{31}(E_{11} - E_{22} + 1) + E_{21}E_{32} = b_3^\dagger b_2(\widehat{n}_1 + 1). \end{aligned} \quad (3.110)$$

- Pour le groupe $U(4)$

$$\begin{aligned} L_4^4 &= \mathbb{1}_4 \\ L_4^3 &= E_{43} = b_4^\dagger b_3 \\ L_4^2 &= E_{42}(E_{22} - E_{33} + 1) + E_{32}E_{43} = b_4^\dagger b_2(\widehat{n}_2 + 1) \\ L_4^1 &= E_{41}(E_{11} - E_{22} + 1)(E_{11} - E_{33} + 2) + E_{21}E_{42}(E_{11} - E_{33} + 2) \\ &\quad + E_{31}E_{43}(E_{11} - E_{22} + 1) + E_{21}E_{32}E_{43} \\ &= b_4^\dagger b_1[(\widehat{n}_1 + 1)(\widehat{n}_1 + 2)] \end{aligned} \quad (3.111)$$

Enfin, pour conclure ces rappels mathématiques, notons qu'il existe des tenseurs semi-maximaux dans $U(n)$. Par définition, un tenseur est qualifié de semi-maximal dans $U(n)$, si et seulement si il est

maximal dans $U(n-1)$. Ainsi, ces tenseurs sont notés $T \left[\begin{array}{c} [p, \dot{0}^{n-2}, -p] \\ [m_{1n-1}, \dot{0}^{n-3}, m_{n-1n-1}] \\ (max)_c \end{array} \right]$ et sont de la

forme

$$T \left[\begin{array}{ccccccc} p & & 0 & & \cdots & & 0 & & -p \\ & m_{1n-1} & & 0 & & \cdots & & 0 & & m_{n-1n-1} \\ & & \cdots & & & \cdots & & & \cdots & \\ & & & m_{1n-1} & & 0 & & 0 & & \\ & & & & m_{1n-1} & & 0 & & & \\ & & & & & m_{1n-1} & & 0 & & \end{array} \right] \quad \text{avec : } 0 \leq p \leq N. \quad (3.112)$$

Boujut [14], en généralisant la notation, c'est-à-dire en posant $p \equiv m_{1n}$ et $-p \equiv m_{nn}$, montre que l'expression, en représentation bosonique, d'un tenseur semi-maximal dans $U(n)$ est

$$\begin{aligned} T \left[\begin{array}{c} [m_{1n}, \dot{0}^{n-2}, m_{nn}] \\ [m_{1n-1}, \dot{0}^{n-3}, m_{n-1n-1}] \\ (max)_c \end{array} \right] &= \mathcal{N}_n \prod_{i=0}^{n-3} \left[\frac{(m_{1n} + i)!}{(m_{1n-1} + i)!} \right] \left\{ \sum_{\ell_n=0}^{\inf(m_{1n}-m_{1n-1}, -m_{nn}+m_{n-1n-1})} \right. \\ &\quad (-1)^{\ell_n - m_{n-1n-1}} \mathbf{C}_{\ell_n}^{m_{1n}-m_{1n-1}} \frac{(m_{1n} - m_{n-1n-1} + n - 2)}{(m_{1n-1} - m_{n-1n-1} + n - 2 + \ell_n)!} \\ &\quad \frac{(-m_{nn})!}{(-m_{nn} + m_{n-1n-1} - \ell_n)!} \prod_{i=0}^{\ell_n-1} \left(\left[\sum_{k=1}^{n-1} N_k \right] - m_{1n-1} - i \right) \\ &\quad \left. [b_1^\dagger]^{m_{1n-1}} [b_n^\dagger]^{m_{1n}-m_{1n-1}-\ell_n} [b_{n-1}]^{-m_{n-1n-1}} [b_n]^{-m_{nn}+m_{n-1n-1}-\ell_n} \right\} \end{aligned} \quad (3.113)$$

où \mathcal{N}_n est un facteur de normalisation, $N_k (= E_{kk} = b_k^\dagger b_k)$ est l'opérateur nombre d'ordre k (avec $1 \leq k \leq n-1$), et $\mathbf{C}_a^b = \frac{a!}{b!(a-b)!}$. Dans le cadre strict de ce travail, nous n'utiliserons pas les tenseurs semi-maximaux de $U(n)$. Pour des compléments théoriques, ainsi que des exemples de leurs utilisations, le lecteur intéressé pourra consulter les références [13, 14].

3.7.10 Relation entre les opérateurs invariants pour un oscillateur

Par définition, on sait que le k -ième opérateur invariant $\mathcal{I}_k^{(n)}$ de $U(n)$, est un opérateur qui possède la propriété de commuter avec les n^2 générateurs E_{ij} du groupe :

$$\left[\mathcal{I}_k^{(n)}, E_{ij} \right] = 0 \quad 1 \leq k, i, j \leq n. \quad (3.114)$$

La manière la plus simple pour construire ces opérateurs invariants $\mathcal{I}_k^{(n)}$, est de les exprimer comme une somme de produits des générateurs E_{ij} . Gelfand-Zetlin (G-Z) [15] montrent que l'on peut écrire ces opérateurs $\mathcal{I}_k^{(n)}$ sous la forme

$$\mathcal{I}_k^{(n)} = \sum_{i_1, \dots, i_k=1}^n E_{i_1 i_2} E_{i_2 i_3} \dots E_{i_k i_1} \quad \text{avec : } k \in [1, n]. \quad (3.115)$$

On va maintenant donner une forme plus exploitable de la relation précédente qui nous permet d'obtenir l'invariant $\mathcal{I}_k^{(n)}$ sous réserve de connaître $\mathcal{I}_1^{(n)}$. On sait [11] que

$$E_{ij} E_{kl} = E_{il} E_{kj} - \delta_{kl} E_{ij} + \delta_{jk} E_{il} \quad (3.116)$$

ce qui implique

$$E_{ij} E_{jk} = E_{ik} E_{jj} - \delta_{jk} E_{ij} + E_{ik} = E_{ik} (\hat{n}_j + 1) - \delta_{jk} E_{ij} \quad (3.117)$$

ainsi que

$$\sum_{j=1}^n E_{ij} E_{jk} = E_{ik} \left(\left[\sum_{j=1}^n \hat{n}_j \right] + n - 1 \right). \quad (3.118)$$

L'expression de l'invariant $\mathcal{I}_k^{(n)}$ devient alors

$$\mathcal{I}_k^{(n)} = \sum_{i_1=1}^n \sum_{i_2=1}^n \dots \sum_{i_{k-1}=1}^n \sum_{i_k=1}^n E_{i_1 i_2} E_{i_2 i_3} \dots E_{i_{k-1} i_k} E_{i_k i_1} = \sum_{i_1=1}^n \sum_{i_2=1}^n \dots \sum_{i_{k-1}=1}^n E_{i_1 i_2} E_{i_2 i_3} \dots \sum_{i_k=1}^n E_{i_{k-1} i_k} E_{i_k i_1} \quad (3.119)$$

puis, en utilisant (3.118), on obtient :

$$\mathcal{I}_k^{(n)} = \sum_{i_1=1}^n \sum_{i_2=1}^n \dots \sum_{i_{k-1}=1}^n E_{i_1 i_2} E_{i_2 i_3} \dots E_{i_{k-2} i_{k-1}} E_{i_{k-1} i_1} \left(\left[\sum_{i_k=1}^n \hat{n}_{i_k} \right] + n - 1 \right). \quad (3.120)$$

On peut réécrire la dernière relation comme

$$\mathcal{I}_k^{(n)} = \left(\left[\sum_{i_k=1}^n \hat{n}_{i_k} \right] + n - 1 \right) \sum_{i_1=1}^n \sum_{i_2=1}^n \dots \sum_{i_{k-2}=1}^n E_{i_1 i_2} E_{i_2 i_3} \dots \sum_{i_{k-1}=1}^n E_{i_{k-2} i_{k-1}} E_{i_{k-1} i_1} \quad (3.121)$$

ce qui nous donne

$$\mathcal{I}_k^{(n)} = \left(\left[\sum_{i_k=1}^n \hat{n}_{i_k} \right] + n - 1 \right) \sum_{i_1=1}^n \sum_{i_2=1}^n \dots \sum_{i_{k-2}=1}^n E_{i_1 i_2} E_{i_2 i_3} \dots E_{i_{k-3} i_{k-2}} E_{i_{k-2} i_1} \left(\left[\sum_{i_{k-1}=1}^n \hat{n}_{i_{k-1}} \right] + n - 1 \right) \quad (3.122)$$

soit :

$$\mathcal{I}_k^{(n)} = \left(\left[\sum_{i=1}^n \hat{n}_i \right] + n - 1 \right)^2 \sum_{i_1=1}^n \sum_{i_2=1}^n \dots \sum_{i_{k-3}=1}^n E_{i_1 i_2} E_{i_2 i_3} \dots E_{i_{k-4} i_{k-3}} \sum_{i_{k-2}=1}^n E_{i_{k-3} i_{k-2}} E_{i_{k-2} i_1}. \quad (3.123)$$

En continuant cette méthode de sommation $(k - 4)$ fois, on arrive à l'expression suivante de l'invariant $\mathcal{I}_k^{(n)}$

$$\mathcal{I}_k^{(n)} = \left(\left[\sum_{i=1}^n \hat{n}_i \right] + n - 1 \right)^{k-2} \sum_{i_1=1}^n \sum_{i_2=1}^n E_{i_1 i_2} E_{i_2 i_1} \quad (3.124)$$

soit encore

$$\mathcal{I}_k^{(n)} = \left(\left[\sum_{i=1}^n \hat{n}_i \right] + n - 1 \right)^{k-2} \sum_{i_1=1}^n E_{i_1 i_1} \left(\left[\sum_{i_2=1}^n \hat{n}_{i_2} \right] + n - 1 \right) = \left(\left[\sum_{i=1}^n \hat{n}_i \right] + n - 1 \right)^{k-1} \sum_{i_1=1}^n \hat{n}_{i_1}. \quad (3.125)$$

Or, d'après (3.115), l'expression de l'invariant $\mathcal{I}_1^{(n)}$ est

$$\mathcal{I}_1^{(n)} = \sum_{i_1=1}^n E_{i_1 i_1} = \sum_{i_1=1}^n \hat{n}_{i_1} \quad (3.126)$$

on en déduit la relation générale suivante :

$$\mathcal{I}_k^{(n)} = \left(\mathcal{I}_1^{(n)} + n - 1 \right)^{k-1} \mathcal{I}_1^{(n)} \quad (3.127)$$

Dans ce travail, nous utiliserons cette relation sous une forme légèrement différente. En effet, on a d'après (3.126)

$$\mathcal{I}_1^{(n)} = \sum_{i_1=1}^n \hat{n}_{i_1} = \hat{n}_1 + \cdots + \hat{n}_n \equiv \hat{n} \quad (3.128)$$

où $\hat{n}_i \equiv b_i^\dagger b_i$ est l'opérateur nombre [12] d'ordre i , et \hat{n} est l'opérateur nombre total. Ceci nous permet d'écrire la relation (3.127) sous la forme

$$\mathcal{I}_k^{(n)} = (\hat{n} + n - 1)^{k-1} \hat{n} \quad 1 \leq k \leq n. \quad (3.129)$$

c'est sous cette forme que nous l'utiliserons dans la suite.

Application aux groupes $U(3)$ et $U(4)$

$$\mathcal{I}_1^{(3)} = \hat{n} \quad \mathcal{I}_2^{(3)} = \hat{n}(\hat{n} + 2) \quad \mathcal{I}_3^{(3)} = \hat{n}(\hat{n} + 2)^2. \quad (3.130)$$

$$\mathcal{I}_1^{(4)} = \hat{N} \quad \mathcal{I}_2^{(4)} = \hat{N}(\hat{N} + 3) \quad \mathcal{I}_3^{(4)} = \hat{N}(\hat{N} + 3)^2 \quad \mathcal{I}_4^{(4)} = \hat{N}(\hat{N} + 3)^3. \quad (3.131)$$

où $\hat{n} = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i$ et $\hat{N} = \sum_{i=1}^4 \hat{n}_i$.

Chapitre 4

Utilisation de la chaîne

$$U(4) \supset U(3) \supset S(3) \simeq C_{3v}$$

4.1 Introduction

La démarche que nous utiliserons dans ce travail, usuellement appelée “approche algébrique”, repose principalement sur le schéma suivant :

$$G_1 \supset G_2 \supset \dots \supset \dots G_{Mol.} \quad (4.1)$$

Le groupe de tête G_1 doit permettre de rendre compte d’un maximum d’informations possibles sur le système moléculaire étudié : énergies, dégénérescences associées, mais également les transitions possibles. Autrement dit, ce groupe nous renseigne sur les propriétés dynamiques du système, c’est pour ces raisons que la plupart des auteurs s’accordent à l’appeler groupe dynamique [34, 12, 42].

Le second groupe G_2 est, mathématiquement, le premier sous-groupe du groupe dynamique. Ce groupe G_2 doit donc offrir une description plus partielle des propriétés de la molécule. En fait, ce sous-groupe doit nous donner un accès immédiat aux différentes énergies possibles et dégénérescences associées ; cette propriété est à rapprocher du théorème de Wigner [22, 9] : le sous-groupe G_2 est en fait un groupe d’invariance du Hamiltonien¹. Ainsi, les énergies possibles de la molécule se classifient suivant les R.I. du groupe G_2 , et les dimensions de ces dernières nous donnent les valeurs des dégénérescences associées.

Enfin, la chaîne de groupe se termine par le groupe de symétrie moléculaire $G_{Mol.}$. Les groupes intermédiaires dépendent de la physique du problème traité. A titre d’exemple, citons l’utilisation des techniques algébriques dans les domaines de la physique suivants :

- Physique des particules élémentaires : 1961, Gell-Mann comprend que l’on peut ranger les hadrons en multiplets de $SU(3)$. Le cadre conceptuel de la physique des particules est le Modèle Standard qui permet de décrire les interactions fortes par la Chromodynamique Quantique (Q.C.D.) et les interactions électro-faibles (c’est-à-dire les interactions faibles et l’électrodynamique quantique (Q.E.D.)) par le modèle de Weinberg-Salam. La Chromodynamique repose sur le groupe de jauge local $SU(3)$ tandis que le modèle de Weinberg-Salam repose sur le groupe $SU(2) \otimes U(1)$ à symétrie spontanément brisée. Pour différentes applications des méthodes algébriques à la physique des particules élémentaires, le lecteur intéressé pourra, par exemple, se référer à [32, 43, 44, 45].

- Physique nucléaire : les méthodes algébriques sont depuis de très nombreuses années utilisées dans le cadre de la physique nucléaire [46, 47]. En effet, en 1975 Irmal et Iachello [48] proposent un modèle algébrique rendant compte de la structure collective au sein de noyaux. Les constituants fondamentaux sont des paires corrélées de protons et de neutrons traitées comme des bosons. Ce modèle

¹En fait ceci se retrouve dans l’écriture du Hamiltonien d’ordre zéro du système. En effet, nous verrons ultérieurement que ce dernier peut s’écrire à l’aide des invariants des groupes continus (et semi-continus) présents dans la chaîne, mais que ceux issus du groupe dynamique G_1 peuvent être enlevés. C’est donc bien les invariants du groupe de dégénérescence qui contribuent en premier à l’expression du Hamiltonien d’ordre zéro du système.

est connu actuellement sous le nom de “Interacting Boson Model” (I.B.M.1) et repose principalement sur l’utilisation du groupe unitaire $U(6)$. Il a ensuite été amélioré en 1979 par Iachello et Scholten [49] afin de donner naissance au modèle (I.B.M.2). Ce modèle, plus important, exploite le concept de supersymétrie. Ce dernier considère l’interaction Bosons-Fermions au sein du noyau. (I.B.M.2) est construit en considérant comme constituants fondamentaux les simples fermions (protons et neutrons) auxquels s’ajoutent leurs paires corrélées (bosons). Enfin, plus récemment, en 1988, Elliot [50] continue son développement (en tenant compte de l’invariance isotopique des forces nucléaires) pour aboutir aux modèles (I.B.M.3) et (I.B.M.4).

- Physique moléculaire : en 1981 Iachello et Levine introduisent le modèle algébrique du vibron [51, 6, 8]. Les constituants fondamentaux ici sont des quanta de vibration anharmonique, appelés les vibrons. Kellman [52], en 1984, étudie les différents groupes de non-invariance pour le couplage de plusieurs oscillateurs ; ceci en vue d’une description des degrés de liberté en terme d’oscillateurs. Puis, en 1987 Moret-Bailly et Michelot [12] adopte le point de vue de Iachello dans le modèle (I.B.M.1) en considérant que pour un problème à p degrés de liberté, un groupe de non-invariance ou groupe dynamique possible est le groupe unitaire $U(p + 1)$. C’est ce point de vue que nous adopterons dans ce travail.

- Physique mathématique : De très nombreux scientifiques ont contribué aux développements et à l’utilisation des techniques algébriques. On peut, par exemple, citer les travaux de Baird et Biedenharn qui, entre autres, déterminent les invariants de $SU(n)$ [53], ainsi que la notion de représentation conjuguée [40]. Ces mêmes auteurs proposent [54] une classification canonique pour les opérateurs tensoriels dans $SU(3)$. Puis Moshinsky [41] détermine l’expression des opérateurs échelle adaptés à la chaîne canonique. On peut également mentionner les travaux de Ciftan sur la structure combinatoire des états dans le groupe $U(n)$ [55]. De plus, il détermine par des méthodes probabilistes et combinatoires les états maximaux et semi-maximaux de $U(n)$ [56]. Signalons également les travaux de Itzykson et Nauenberg [57] sur les représentations et la décomposition des groupes unitaires. Enfin, des travaux plus récents ont été publiés, à titre d’exemple mentionnons ceux de Ponnappalli, Schlesinger et Kent concernant la détermination des éléments matriciels des générateurs de $U(n)$ à partir de schéma de factorisation au sein de bases de Gelfand [58, 59], ou ceux de Floreanini, Lapointe et Vinet [60] sur une description algébrique de plusieurs oscillateurs identiques.

4.2 Choix d’une chaîne de groupe

L’étude des états vibrationnels entreprise dans ce travail s’effectue sous quelques hypothèses. Examinons nos hypothèses de travail :

- l’approximation de Born-Oppenheimer [61, 62] qui consiste à séparer le mouvement électronique de celui des noyaux, en supposant que les noyaux effectuent de petits déplacements au voisinage d’une position d’équilibre,
- la molécule se trouve dans un état électronique fondamental totalement symétrique [62] ; ce qui nous permet d’éviter tous les problèmes complexes (couplage vibronique² voire rovibronique) liés à la dégénérescence électronique. Cette hypothèse trouve sa justification dans le fait que l’on étudie des molécules à couches électroniques externes complètes,
- on peut en première approximation, étudier séparément les mouvements de rotation et de vibration moléculaire (élongation et pliage), c’est-à-dire négliger le couplage rovibrationnel,
- le repère moléculaire satisfait aux conditions d’Eckart [61],
- les molécules non linéaires constituées de \mathcal{N} noyaux possèdent $(3\mathcal{N}-6)$ degrés de liberté vibrationnels [62].

²Le couplage vibronique est l’interaction entre les degrés de liberté vibrationnels et électroniques ; le couplage rovibronique quant à lui, couple les degrés de liberté rotationnels, vibrationnels et électroniques.

Pour rendre compte des états vibrationnels d'un système de p oscillateurs identiques, Moret-Bailly et Michelot [12] proposent, sous les hypothèses précédentes, l'utilisation de la chaîne de groupes suivante

$$U(p+1) \supset U(p) \supset S(p) \simeq G_{Mol} \quad (4.2)$$

dans laquelle :

- $U(p+1)$ est le groupe dynamique (au sens de Wybourne). Ce groupe doit nous renseigner sur les propriétés dynamique du système étudié, comme par exemple les transitions.
- $U(p)$ est le groupe de dégénérescence. Ce groupe doit nous donner accès aux énergies du système étudié ainsi qu'aux dégénérescences associées.
- $S(p)$ est le groupe de permutation de p objets identiques, en l'occurrence ici, les p oscillateurs identiques. Ce groupe est isomorphe au groupe moléculaire G_{Mol} pour les molécules considérées ici.

Leroy [13] utilise et étudie cette chaîne dans le cas particulier $p = 4$ pour des molécules telles le méthane ou le silane. Dans le cadre de ce travail, nous nous limiterons à la situation de 3 oscillateurs identiques, et donc nous caractériserons les états vibrationnels d'élongation ou de pliage des molécules XY_3 non planes par

$$U(4) \supset U(3) \supset S(3) \simeq C_{3v}. \quad (4.3)$$

L'étude consiste, dans un premier temps, à représenter matriciellement les éléments géométriques constituant le groupe moléculaire C_{3v} , puis par le processus de projection, de déterminer les états symétrisés associés.

4.3 Présentation et conséquences

Les molécules XY_3 non planes admettent comme groupe de symétrie le groupe moléculaire C_{3v} . Ce groupe est constitué des six éléments suivants :

- Id : l'élément identité,
- C_3 : rotation d'ordre 3 (c'est-à-dire d'angle $\frac{2\pi}{3}$) dans le sens direct autour de l'axe C_3 ,
- C_3^{-1} rotation d'ordre 3 dans le sens indirect autour de l'axe C_3
- $3\sigma_v$: 3 plans de symétrie verticaux positionnés comme sur la figure 3.1 qui suit.

Ces six éléments admettent trois classes de conjugaison :

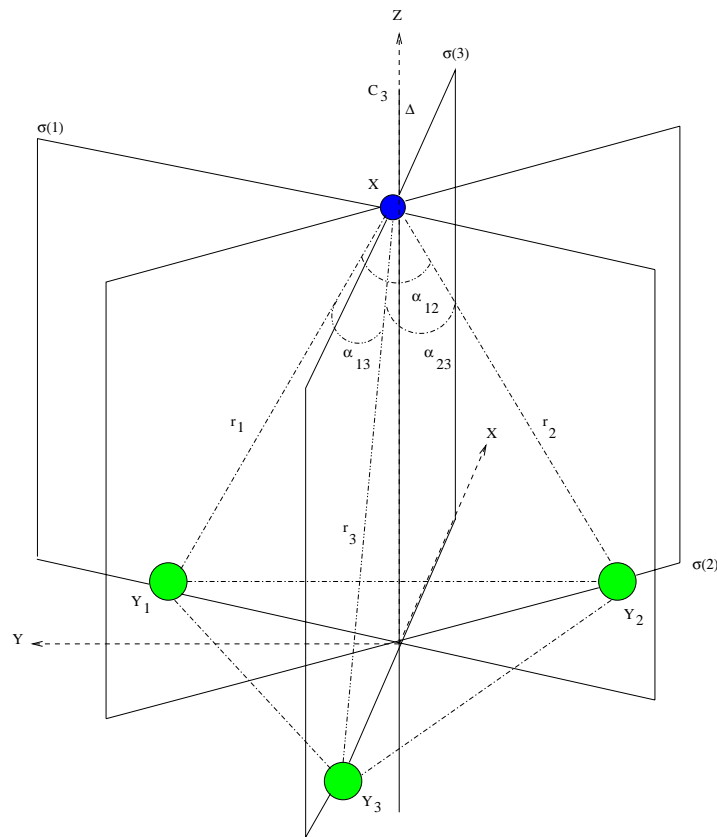
- La classe 1 est constituée de l'élément identité e seul.
- La classe 2 est constituée des deux rotations C_3 et C_3^{-1} .
- La classe 3 est constituée des trois plans de symétrie verticaux $\sigma_{v1,2,3}$.

Le groupe C_{3v} admet trois R.I. qui sont notées :

- A_1 : la R.I. symétrique de dimension 1,
- A_2 : la R.I. antisymétrique de dimension 1,
- E : la R.I. de dimension 2.

Tous les renseignements permettant la description et la caractérisation de ce groupe et des systèmes de cette symétrie, se trouve dans sa table de caractères.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux molécules XY_3 non planes donc de symétrie C_{3v} , caractérisées par 3 degrés de liberté d'élongation et 3 degrés de liberté de pliage, soit 6 degrés de liberté vibrationnel au total.

FIG. 4.1 – Symétries C_{3v} d'une molécule XY_3 .

C_{3v}	Id	C_3, C_3^{-1}	$\sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}, \sigma_{v_3}$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	1	0

TAB. 4.1 – Table de caractères du groupe C_{3v} .

4.3.1 Les molécules XY_3 de symétrie C_{3v} .

De manière générale, une molécule XY_3 de symétrie C_{3v} se présente sous la forme décrite par la FIG. 4.1

On peut chercher en quelles R.I. du groupe C_{3v} se décompose la représentation $\Gamma_{ep} = \Gamma_e \oplus \Gamma_p$ associée aux modes d'élongation et de pliage. En examinant comment agissent les différentes opérations de symétrie du groupe C_{3v} sur les degrés de liberté $[r_1, r_2, r_3, \alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{13}]$ définis sur la FIG. 4.1, on obtient :

C_{3v}	Id	C_3	C_3^{-1}	σ_{v_1}	σ_{v_2}	σ_{v_3}
atome Y n°1	1	3	2	1	3	2
atome Y n°2	1	1	3	3	2	1
atome Y n°3	1	2	1	2	1	3

TAB. 4.2 – Action des éléments du groupe C_{3v} sur les atomes Y.

Ainsi pour les degrés de liberté $[r_1, r_2, r_3]$ d'élongation, on constate que le nombre de liaisons

$r_i \equiv XY_i$ invariantes sous l'action des différentes opérations de symétrie est :

C_{3v}	Id	C_3, C_3^{-1}	$\sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}, \sigma_{v_3}$
Γ_e	3	0	1

TAB. 4.3 – Définition de la représentation d'élongation Γ_e .

Puis, de la même manière, on peut obtenir l'action sur les degrés de liberté de pliage $[\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{13}]$. On obtient alors :

C_{3v}	Id	C_3, C_3^{-1}	$\sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}, \sigma_{v_3}$
Γ_p	3	0	1

TAB. 4.4 – Définition de la représentation de pliage Γ_p .

Ces différents résultats nous permettent d'obtenir, par le biais des techniques usuelles de réduction en R.I., les décompositions dans C_{3v} suivantes :

- la représentation Γ_e : $\Gamma_e = A_1 \oplus E$ modes $\nu_1(A_1)$ et $\nu_3(E)$
- la représentation Γ_p : $\Gamma_p = A_1 \oplus E$ modes $\nu_2(A_1)$ et $\nu_4(E)$

Dans le tableau suivant, sont données les fréquences de vibration relatives à quelques molécules XY_3 :

fréquence (cm^{-1})	NH_3	PF_3	Si_3O	PCl_3	B_3Li	AsH_3	SbH_3	PH_3	PD_3
$\nu_1(A_1)$	3495	891.9	643	514	1251	2115.2	1890.502	2321.12	1682.11
$\nu_2(A_1)$	968	487.7	250	256	452	906.7	782.24	992.13	728.29
$\nu_3(E)$	3590	859.5	576	482	954	2126.4	1894.497	2326.87	1693.30
$\nu_4(E)$	1681	347.1	326	184	237	999.4	827.85	1118.31	803.14

TAB. 4.5 – Fréquences fondamentales de diverses molécules XY_3 .

On voit alors apparaître diverses situations physiques associées aux divers modes de vibration ν_i ($i = 1$ à 4). Les autres cas s'en déduisant aisément, le tableau ci-dessous indique les principales situations :

Situations Physiques	Groupes Dynamiques associés	Molécules XY_3
$\omega_1 \simeq \omega_2 \simeq \omega_3 \simeq \omega_4$	$U(7)$	
$\omega_1 \simeq \omega_3 \neq \omega_2 \simeq \omega_4$	$U_e(4) \otimes U_p(4)$	PF_3, AsH_3, SbH_3, PH_3
$\omega_1 \simeq \omega_2 \neq \omega_3 \simeq \omega_4$	$U_{ep}(3) \otimes U_{ep}(5)$	
$\omega_1 \simeq \omega_4 \neq \omega_3 \simeq \omega_2$	$U_{ep}(4) \otimes U_{ep}(4)$	
$\omega_1 \simeq \omega_2 \simeq \omega_3 \neq \omega_4$	$U_{ep}(5) \otimes U_p(3)$	
$\omega_1 \simeq \omega_3 \simeq \omega_4 \neq \omega_2$	$U_{ep}(6) \otimes U_p(2)$	
$\omega_1 \simeq \omega_3 \neq \omega_2 \neq \omega_4$	$U_e(4) \otimes U_p(3) \otimes U_p(2)$	NH_3, AsH_3, SbH_3, PH_3
$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3 \neq \omega_4$	$U_e(2) \otimes U_p(2) \otimes U_e(2) \otimes U_b(2)$	

TAB. 4.6 – Situations physiques possibles pour les molécules XY_3 .

Experimentalement les deux cas les plus fréquemment rencontrés sont :

$$1] \quad \underbrace{\omega_1 \simeq \omega_3}_{\text{modes d'élongation}} \neq \underbrace{\omega_2 \simeq \omega_4}_{\text{modes de pliage}}$$

conduisant aux chaînes possibles suivantes :

$$U_e(4) \otimes U_p(4) \supset U_e(3) \otimes U_p(3) \supset S_e(3) \otimes S_p(3) \supset C_{3v} \quad (4.4)$$

$$U_e(4) \otimes U_p(4) \supset U_e(3) \otimes U_p(3) \supset U_e(2) \otimes U_e(1) \otimes U_p(2) \otimes U_p(1) \supset C_{3v} \quad (4.5)$$

$$U_e(4) \otimes U_p(4) \supset U_e(2) \otimes U_e(1) \otimes U_p(2) \otimes U_p(1) \supset C_{3v} \quad (4.6)$$

Ces trois chaînes expriment toutes des modes d'élongation proches, mais plus ou moins couplés suivant les systèmes moléculaires étudiés. La même remarque s'applique aux modes de pliage.

$$2] \quad \underbrace{\omega_1 \simeq \omega_3}_{\text{modes d'élongation}} \neq \underbrace{\omega_2 \neq \omega_4}_{\text{modes de pliage}}$$

conduisant aux chaînes possibles suivantes :

$$U_e(4) \otimes U_p(2) \otimes U_p(3) \supset U_e(3) \otimes U_p(2) \otimes U_p(1) \supset S_e(3) \otimes U_p(2) \otimes U_p(1) \supset C_{3v} \quad (4.7)$$

$$U_e(4) \otimes U_p(2) \otimes U_p(3) \supset U_e(3) \otimes U_p(2) \otimes U_p(1) \supset U_e(2) \otimes U_e(1) \otimes U_p(2) \otimes U_p(1) \supset C_{3v} \quad (4.8)$$

$$U_e(4) \otimes U_p(2) \otimes U_p(3) \supset U_e(3) \otimes U_e(1) \otimes U_p(2) \otimes U_p(1) \supset C_{3v} \quad (4.9)$$

Ces trois chaînes expriment toutes des modes d'élongation proches, mais plus ou moins couplés suivant les systèmes moléculaires étudiés, alors que les deux modes de pliages sont distincts à l'ordre zéro.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux molécules qui présentent la particularité physique $\omega_1 \simeq \omega_3$. Ce qui permet de considérer, en première approximation, que notre système d'élongation se comporte comme trois oscillateurs identiques. Le fait d'avoir la situation $(\omega_1 \simeq \omega_3) \neq (\omega_2 \simeq \omega_4)$ caractérise les molécules locales.

4.4 Symétrisation des kets et des générateurs

4.4.1 Introduction et généralités

Dans la chaîne algébrique (4.2) relative aux modes d'élongation, le passage local $U(3) \supset S(3)$ suggère l'étiquetage de la RI $[n_e \equiv n; \overset{2}{0}]$ de $U_e(3)$ par le nombre quantique $n = n_1 + n_2 + n_3$.

La signification physique de ces quatre nombres quantiques étant :

- n : nombre total de quanta relatif à l'oscillateur d'élongation triplement dégénéré
- n_i ($i = 1, 2, 3$) : nombre de quanta relatif à l'oscillateur d'élongation i non dégénéré

$$\text{avec : } n \equiv n_1 + n_2 + n_3.$$

Ainsi, les nombres quantiques suivants vont apparaître :

$$\begin{array}{ccc} U(4) & \supset & U(3) & \supset & S(3) & \approx & C_{3v} \\ \downarrow & & \downarrow & & & & \\ N & & n & & & & \end{array} \quad (4.10)$$

Le groupe dynamique $U(4)$ est engendré par les seize générateurs suivants :

$$\hat{E}_{ij} \equiv \hat{b}_i^+ \hat{b}_j]_{i,j=1,2,3,4} \quad (4.11)$$

Parmi ces seize générateurs de $U(4)$, les neuf suivants engendrent le sous-groupe $U(3)$:

$$\hat{E}_{ij} \equiv \hat{b}_i^+ \hat{b}_j]_{1 \leq i, j \leq 3} \quad (4.12)$$

Afin de pouvoir écrire les différents kets symétrisés dans la chaîne (4.2), il nous faut recenser les diverses possibilités physiques de répartition des quanta qui peuvent exister. Ces diverses possibilités sont les suivantes :

$\alpha)$ $n_1 = n_2 = n_3 \equiv n$ d'où le seul ket non symétrisé : $|n, n, n\rangle$.

L'action des opérations de symétrie de C_{3v} sur ce ket, engendre Γ_{e_1} :

C_{3v}	Id	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
Γ_{e_1}	1	1	1

(4.13)

on obtient donc $\Gamma_{e_1} = A_1$ de dimension 1.

$\beta)$ $\begin{cases} n_1 = n_3 \equiv n \\ n_5 \equiv n' \end{cases}$

Il existe donc trois kets non symétrisés : $|n, n, n'\rangle$ $|n, n', n\rangle$ $|n', n, n\rangle$.

Comme précédemment, on démontre que :

C_{3v}	Id	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
Γ_{e_2}	3	0	1

(4.14)

c'est-à-dire $\Gamma_{e_2} = A_1 \oplus E$, et $\dim \Gamma_{e_2} = 3$.

$\gamma)$ $n_1 \neq n_3 \neq n_5 \neq n_1$

On détermine donc six kets non symétrisés :

$$|n_1, n_3, n_5\rangle \quad |n_1, n_5, n_3\rangle \quad |n_3, n_1, n_5\rangle \quad |n_3, n_5, n_1\rangle \quad |n_5, n_1, n_3\rangle \quad |n_5, n_3, n_1\rangle$$

ainsi que l'action de C_{3v} sur ces kets :

C_{3v}	Id	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
Γ_{e_3}	6	0	0

(4.15)

qui se réduit en $\Gamma_{e_3} = A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$, on vérifie bien que $\dim \Gamma_{e_3} = 6$.

4.4.2 Processus de symétrisation des kets et des générateurs dans $S(p)$.

Les kets relatifs à la chaîne de groupes (4.2) envisagée vont pouvoir se déduire des kets non symétrisés par projection sur les sous-espaces relatifs aux différentes R.I. du groupe $S(p)$ à l'aide des projecteurs $P_\sigma^{[C]}$:

$$|(n_1 \dots n_{p+1}), r [C] \sigma\rangle = \frac{\dim[C]}{g} \sum_{\mathcal{R} \in S(p)} [\mathcal{D}^{[C]}(\mathcal{R})]_{\sigma\sigma}^* \mathcal{O}_{\mathcal{R}} |n_1, \dots, n_i, \dots, n_{p+1}\rangle \quad (4.16)$$

où :

- $[C]$ représente une R.I. du groupe $S(p)$,
- r est un indice de multiplicité de $[C]$.
- $\dim[C]$ représente la dimension de la R.I. $[C]$,
- g est le nombre total d'éléments du groupe $S(p)$,
- $\mathcal{O}_{\mathcal{R}}$ est l'opérateur associé à l'opération de symétrie $\mathcal{R} \in S(p)$,
- $\mathcal{D}^{[C]}(\mathcal{R})$ sont les matrices orientées des opérations $\mathcal{O}_{\mathcal{R}}$ du groupe $S(p)$,
- σ représente la composante de la RI du groupe $S(p)$ et vaut $1, 2, \dots, \dim[C]$.

De même on symétrise les générateurs dans $S(p)$. On peut classer ces générateurs symétrisés en trois ensembles :

- les générateurs ne dépendant que des opérateurs de poids. Ces générateurs sont diagonaux dans la base $\{|n_1, \dots, n_i, \dots, n_{p+1}\rangle\}$,
- les générateurs diagonaux dans la représentation $[n; \dot{0}^{p-1}]$. Ces opérateurs couplent des états locaux définis pour la même valeur de n ,
- les générateurs non diagonaux dans la représentation $[n; \dot{0}^{p-1}]$. Ces opérateurs couplent des états locaux définis pour des valeurs différentes de n .

Les outils théoriques généraux étant maintenant présentés, nous allons particulariser ceux-ci aux systèmes moléculaires XY_3 .

4.4.3 Détermination des kets symétrisés dans C_{3v} .

On doit symétriser l'ensemble des kets non symétrisés et les générateurs de $U(4)$ dans la chaîne (4.10). La procédure de symétrisation dans $S(p)$ (p quelconque) ayant été décrite, il nous suffit de symétriser dans C_{3v} qui est isomorphe à $S(3)$. Il suffit alors de se donner les matrices $[\mathcal{D}^C(\mathcal{R})]$ où :

- \mathcal{R} est une opération de symétrie du groupe C_{3v}
- C est une RI du groupe C_{3v}

Nous indiquons ci-après ces matrices

$$\begin{cases} \mathcal{D}^{A_1}(C) = (1) & \forall C \in C_{3v} \\ \mathcal{D}^{A_2}(C) = (-1) & \text{pour } \sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}, \sigma_{v_3} \\ \mathcal{D}^{A_2}(C) = (1) & \text{pour } Id, C_3, C_3^{-1} \end{cases} \quad (4.17)$$

$$\mathcal{D}^E(\sigma_{v_1}) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \mathcal{D}^E(\sigma_{v_2}) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \mathcal{D}^E(\sigma_{v_3}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

$$\mathcal{D}^E(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \mathcal{D}^E(C_3^{-1}) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \mathcal{D}^E(Id) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le résultat final de ce processus de symétrisation des kets est donné en annexe A.

4.4.4 Symétrisation des générateurs dans C_{3v} .

Cherchons en quelles R.I. se décompose la représentation adjointe Γ_{adj} du groupe dynamique $U(4)$, c'est-à-dire celle engendrée par les générateurs E_{ij} de ce groupe :

$$\Gamma_{adj} = 5A_1 \oplus A_2 \oplus 5E \quad (4.19)$$

Les seize générateurs non symétrisés du groupe dynamique $U(4)$ peuvent être répartis en trois ensembles :

- ceux diagonaux dans la base $\{|n_1, \dots, n_i, \dots, n_4\rangle\}$, c'est-à-dire les opérateurs de poids

$$E_{11}, E_{22}, E_{33}, E_{44} \quad (4.20)$$

qui engendrent la représentation $\Gamma_1 = 2A_1 \oplus E$

- ceux diagonaux dans la représentation $[n_e; \dot{0}^2]$, i.e

$$E_{12}, E_{13}, E_{32}, E_{21}, E_{31}, E_{23} \quad (4.21)$$

qui engendrent la représentation $\Gamma_2 = A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$

- ceux non diagonaux dans la représentation $\left[n_e; 0^2 \right]$, soient

$$E_{14}, E_{24}, E_{34}, E_{41}, E_{42}, E_{43} \quad (4.22)$$

qui engendrent la représentation $\Gamma_3 = 2A_1 \oplus 2E$

On peut vérifier, une fois ces opérations de réduction en R.I. de C_{3v} effectuées, que :

$$\Gamma_{adj} =: \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \quad \implies \quad \dim \Gamma_{adj} = \dim \Gamma_1 + \dim \Gamma_2 + \dim \Gamma_3. \quad (4.23)$$

Le résultat final de ce processus de symétrisation des générateurs est donné en annexe B.

4.5 Modèle algébrique du Hamiltonien

4.5.1 Introduction

De par la définition d'un groupe dynamique, toute observable doit pouvoir s'écrire en un développement de l'ensemble de ses générateurs. Ainsi, l'Hamiltonien H d'un système à p degrés de liberté peut s'écrire sous la forme d'un développement en série de puissance des générateurs E_{ij} du groupe unitaire $U(p+1)$:

$$H = \alpha^0 \hat{\mathbb{I}}_d + \sum_{i,j}^{p+1} \alpha_{i,j}^1 E_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{p+1} \alpha_{i,j,k,l}^2 E_{ij} E_{kl} + \dots \quad (4.24)$$

En tenant compte des propriétés usuelles d'Hermiticité et d'invariance par renversement du temps.

De plus, il doit être totalement symétrique dans le groupe de symétrie moléculaire G_{Mol} . Le formalisme algébrique permet la détermination d'un Hamiltonien d'ordre zéro approprié via le concept de symétrie dynamique.

4.5.2 Le concept de symétrie dynamique

Ce concept, développé par Gilmore et Draayer [63] ainsi que par Iachello et Levine [6], permet d'obtenir l'allure du spectre. Son énoncé est le suivant :

le Hamiltonien d'ordre zéro est construit à partir des opérateurs invariants des groupes continus et semi-continus présents dans la chaîne algébrique.

Exemple

Par exemple, pour la chaîne $SO(3) \supset SO(2)$ souvent utilisé en physique [6] on a :

$$\begin{array}{lcl} \text{Chaîne de groupes :} & SO(3) & \supset \quad SO(2) \\ & \downarrow & \downarrow \\ \text{Opérateurs invariants :} & J^2 & J_z^2 \\ & \downarrow & \downarrow \\ \text{Valeurs propres :} & j(j+1) & K^2. \end{array} \quad (4.25)$$

On en déduit donc que, dans la base standard $\{|j, K\rangle\}$, le Hamiltonien d'ordre zéro et l'énergie associée s'écrivent respectivement comme :

$$H_0 = \alpha J^2 + \beta J_z^2 \quad \implies \quad E_0^{\{|j, K\rangle\}} = \alpha j(j+1) + \beta K^2. \quad (4.26)$$

On a ainsi un problème algébriquement soluble, puisque, dans la chaîne considérée, le Hamiltonien est diagonal : l'énergie est fonction des nombres quantiques caractéristiques de la chaîne de groupes.

4.5.3 Hamiltonien d'élongation des molécule XY_3 non planes

Hamiltonien algébrique d'ordre zéro

D'après ce qui précède, on peut écrire, en première approximation, que les états vibrationnels des molécules XY_3 non planes peuvent être caractérisés par les invariants linéaires et quadratiques suivants :

$$\begin{array}{ccc} U(4) & \supset & U(3) \\ \downarrow & & \downarrow \\ \mathcal{I}_1^{U(4)} = \widehat{N} \text{ et } \mathcal{I}_2^{U(4)} = \widehat{N}(\widehat{N} + 1) & & \mathcal{I}_1^{U(3)} = \widehat{n} \text{ et } \mathcal{I}_2^{U(3)} = \widehat{n}(\widehat{n} + 1). \end{array} \quad (4.27)$$

On tient ensuite compte de la symétrie moléculaire, en cherchant les invariants de $S(3)$ construits sur les opérateurs de poids \widehat{n}_i et donc diagonaux Notons par $\mathcal{I}_1^{S(3)}$ et $\mathcal{I}_2^{S(3)}$ ces deux opérateurs invariants du groupe des permutation $S(3)$:

$$\mathcal{I}_1^{S(3)} = \widehat{n}_1^2 + \widehat{n}_2^2 + \widehat{n}_3^2 \quad \text{et} \quad \mathcal{I}_2^{S(3)} = \widehat{n}_1\widehat{n}_2 + \widehat{n}_1\widehat{n}_3 + \widehat{n}_2\widehat{n}_3. \quad (4.28)$$

On peut écrire le Hamiltonien H_0 d'ordre zéro comme

$$H_0 = \alpha\widehat{N} + \beta\widehat{N}(\widehat{N} + 3) + \gamma\widehat{n} + \delta\widehat{n}(\widehat{n} + 2) + \epsilon \sum_{i=1}^3 \widehat{n}_i^2 + \mu \sum_{i<j=1}^3 \widehat{n}_i\widehat{n}_j. \quad (4.29)$$

Mais au sein de la représentation totalement symétrique $\left[N = \sum_{i=1}^4 n_i, 0^3 \right]$ l'opérateur \widehat{N} reste constant $\left[H_0, \mathcal{I}_1^{U(4)} \right] = \left[H_0, \mathcal{I}_2^{U(4)} \right] = 0$; en conséquence les opérateurs invariants $\mathcal{I}_1^{U(4)}$ et $\mathcal{I}_2^{U(4)}$ construit à partir de l'opérateur \widehat{N} peuvent être éliminés de H_0 :

$$\begin{aligned} H_0 &= \gamma\widehat{n} + \delta\widehat{n}(\widehat{n} + 2) + \epsilon \sum_{i=1}^3 \widehat{n}_i^2 + \mu \sum_{i<j=1}^3 \widehat{n}_i\widehat{n}_j \\ \iff H_0 &= (\gamma + 2\delta)\widehat{n} + \delta\widehat{n}^2 + \epsilon \sum_{i=1}^3 \widehat{n}_i^2 + \mu \sum_{i<j=1}^3 \widehat{n}_i\widehat{n}_j. \end{aligned} \quad (4.30)$$

En ne retenant que les opérateurs fonctionnellement indépendants on obtient finalement

$$H_0 = A\widehat{n} + B\widehat{n}^2 + C(\widehat{n}_1\widehat{n}_2 + \widehat{n}_1\widehat{n}_3 + \widehat{n}_2\widehat{n}_3) \quad (4.31)$$

où $A, B, C \in \mathbb{R}$.

La fonction énergie E_0 d'ordre zéro associée à cet Hamiltonien s'écrit comme

$$E_0 = A n + B n^2 + C (n_1 n_2 + n_1 n_3 + n_2 n_3) \quad (4.32)$$

Hamiltonien algébrique d'ordre un

La forme du Hamiltonien (4.24) construit à partir des générateurs non-symétrisés conduit aux inconvénients mentionnés en 4.5.1.

Cherchons à comparer le Hamiltonien H_0 , à celui que l'on obtient par les techniques tensorielles habituelles. Cet Hamiltonien H doit être de symétrie A_1 et peut s'écrire sous la forme d'un développement en série des générateurs symétrisés dans C_{3v} . Le Hamiltonien H va différer de H_0 par l'apparition naturelle d'un opérateur de couplage dont l'interprétation physique sera donnée ultérieurement.

En choisissant de développer cet Hamiltonien H jusqu'au second ordre, on obtient (Annexe B) :

$$\begin{aligned}
H &= \alpha_1^{(1)} \mathcal{Y}^{1(A_1)} + \alpha_2^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{1(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_3^{(1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} + \alpha_4^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} \\
&+ \alpha_5^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)} + \alpha_6^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)} + \alpha_7^{(2)} [\mathcal{Y}^{3(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{3(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_8^{(2)} [\mathcal{Y}^{(A_2)} \otimes \mathcal{Y}^{(A_2)}]^{(A_1)} \\
&+ \alpha_9^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(E)} \otimes \mathcal{Y}^{2(E)}]^{(A_1)} + \alpha_{10}^{(2)} [\mathcal{Y}^{3(E)} \otimes \mathcal{Y}^{3(E)}]^{(A_1)} + \alpha_{11}^{(1)} \mathcal{Y}^{4(A_1)} + \alpha_{12}^{(2)} [\mathcal{Y}^{4(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{4(A_1)}]^{(A_1)} \\
&+ \alpha_{13}^{(1)} \mathcal{Y}^{5(A_1)} + \alpha_{14}^{(2)} [\mathcal{Y}^{5(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{5(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_{15}^{(2)} [\mathcal{Y}^{4(E)} \otimes \mathcal{Y}^{4(E)}]^{(A_1)} + \alpha_{16}^{(2)} [\mathcal{Y}^{5(E)} \otimes \mathcal{Y}^{5(E)}]^{(A_1)}
\end{aligned} \tag{4.33}$$

Mais la forme de H_0 nous impose

$$\alpha_1^{(1)} = \alpha_2^{(2)} = \alpha_{11}^{(1)} = \alpha_{12}^{(2)} = \alpha_{13}^{(1)} = \alpha_{14}^{(2)} = \alpha_{15}^{(2)} = \alpha_{16}^{(2)} = 0 \tag{4.34}$$

D'autre part, la comparaison de H à H_0 , implique de ne retenir dans H que les termes de degré 1 par rapport aux générateurs symétrisés, ou ceux de degré 2 diagonaux dans $\left[n; \hat{0}^2 \right]$ de $U(3)$, on obtient donc :

$$\begin{aligned}
H &= \alpha_3^{(1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} + \alpha_4^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} \\
&+ \alpha_5^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)} + \alpha_6^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)} \\
&+ \alpha_7^{(2)} [\mathcal{Y}^{3(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{3(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_8^{(2)} [\mathcal{Y}^{(A_2)} \otimes \mathcal{Y}^{(A_2)}]^{(A_1)} \\
&+ \alpha_9^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(E)} \otimes \mathcal{Y}^{2(E)}]^{(A_1)} + \alpha_{10}^{(2)} [\mathcal{Y}^{3(E)} \otimes \mathcal{Y}^{3(E)}]^{(A_1)} + \alpha_{11}^{(1)} \mathcal{Y}^{4(A_1)}
\end{aligned} \tag{4.35}$$

Or,

$$\begin{aligned}
[\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} &= [A_2]^{1/2} \underbrace{F \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdot \\ A_2 & A_2 & A_1 \end{pmatrix}}_{=1} \mathcal{Y}^{2(A_1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} \\
&= [\hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3] [\hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3] \\
&= \hat{n}_1^2 + \hat{n}_2^2 + \hat{n}_3^2 + 2\hat{n}_1\hat{n}_2 + 2\hat{n}_1\hat{n}_3 + 2\hat{n}_2\hat{n}_3
\end{aligned} \tag{4.36}$$

$$\begin{aligned}
[\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)} &= [E]^{1/2} \underbrace{F \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdot \\ E & E & A_1 \end{pmatrix}}_{=\frac{1}{\sqrt{2}}} \mathcal{Y}_1^{1(E)} \mathcal{Y}_1^{1(E)} \\
&+ [E]^{1/2} \underbrace{F \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdot \\ E & E & A_1 \end{pmatrix}}_{=0} \mathcal{Y}_1^{1(E)} \mathcal{Y}_2^{1(E)} \\
&+ [E]^{1/2} \underbrace{F \begin{pmatrix} 2 & 1 & \cdot \\ E & E & A_1 \end{pmatrix}}_{=0} \mathcal{Y}_2^{1(E)} \mathcal{Y}_1^{1(E)} \\
&+ [E]^{1/2} \underbrace{F \begin{pmatrix} 2 & 2 & \cdot \\ E & E & A_1 \end{pmatrix}}_{=\frac{1}{\sqrt{2}}} \mathcal{Y}_2^{1(E)} \mathcal{Y}_2^{1(E)} \\
&= [\hat{n}_1 + \hat{n}_3 - 2\hat{n}_3]^2 + [\sqrt{3}(\hat{n}_1 - \hat{n}_2)]^2 \\
&= 4(\hat{n}_1^2 + \hat{n}_2^2 + \hat{n}_3^2 - \hat{n}_1\hat{n}_2 - \hat{n}_1\hat{n}_3 - \hat{n}_2\hat{n}_3)
\end{aligned} \tag{4.37}$$

Soit en développant les différents termes ci-avant :

$$\begin{aligned}
H &= \alpha_3^{(1)} [\hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3] + \left(\alpha_4^{(2)} + 4\alpha_5^{(2)} \right) [\hat{n}_1^2 + \hat{n}_2^2 + \hat{n}_3^2] \\
&+ \left(2\alpha_4^{(2)} - 4\alpha_5^{(2)} \right) [\hat{n}_1\hat{n}_2 + \hat{n}_1\hat{n}_3 + \hat{n}_2\hat{n}_3] + \alpha_6^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)}
\end{aligned} \tag{4.38}$$

Si, on compare cette expression du Hamiltonien H avec l'expression (4.31) du Hamiltonien H_0 , on remarque que :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \alpha_3^{(1)} \\ B = \alpha_4^{(2)} + 4\alpha_5^{(2)} \\ C = 2\alpha_4^{(2)} - 4\alpha_5^{(2)} \end{array} \right. \quad \text{c'est-à-dire} \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_3^{(1)} = A \\ \alpha_4^{(2)} = \frac{B+C}{3} \\ \alpha_5^{(2)} = \frac{2B-C}{12} \end{array} \right. \tag{4.39}$$

Le Hamiltonien vibrationnel d'élongation H s'écrit sous la forme d'une somme de deux Hamiltoniens H_0 et H_1 ,

$$H \equiv H_0 + H_1$$

avec :

$$\begin{aligned}
H_0 &= \alpha_3^{(1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} + \alpha_4^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_5^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)} \\
H_1 &= \alpha_6^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)}
\end{aligned} \tag{4.40}$$

Interprétation physique de l'opérateur $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$.

Ce terme supplémentaire s'écrit :

$$\mathcal{Y}^{3(A_1)} = \hat{E}_{13} + \hat{E}_{31} + \hat{E}_{32} + \hat{E}_{23} + \hat{E}_{21} + \hat{E}_{12} = \sum_{i \neq j=1,2,3} b_i^+ b_j \tag{4.41}$$

On peut interpréter l'opérateur $b_i^+ b_j$ ($i \neq j = 1, 2, 3$) de la façon suivante : il échange un quantum d'énergie de la liaison j à la liaison i . On peut donc en conclure que l'opérateur $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$ est un terme de couplage entre les différentes liaisons de la molécule.

Il apparaît donc une compétition entre H_0 et H_1 ; c'est-à-dire entre deux phénomènes physiques totalement différents :

- l'anharmonicité des oscillateurs associés aux différentes liaisons de la molécule, représentée par les termes quadratiques de H_0 :

$$\mathcal{B}[\hat{n}_1^2 + \hat{n}_2^2 + \hat{n}_3^2] \quad \text{et} \quad \mathcal{C}[\hat{n}_1\hat{n}_2 + \hat{n}_1\hat{n}_3 + \hat{n}_2\hat{n}_3]$$

- le couplage entre les différentes liaisons de la molécule, représenté par H_1 .

Ainsi, la physique de notre problème va dépendre des "intensités" relatives des différents coefficients présents dans l'expression de H .

4.6 Confrontation théorie - expérience : stibine SbH_3 et arsine AsH_3

4.6.1 Rappel et résultats sur la molécule de stibine SbH_3

La molécule de stibine, est de par son intérêt industriel une molécule du type XY_3 très étudiée, ce qui justifie l'abondance des données expérimentales dans la littérature [64]. En effet, la molécule de stibine sous forme gazeuse est la source la plus pure pour obtenir de l'antimoine, qui entre dans la fabrication des composés semi-conducteurs.

La toxicité des composés d'antimoine est comparable à celle de l'arsenic. L'antimoine est un produit naturel qui entre pour 0,001% dans la composition de l'écorce terrestre. Au regard de sa toxicité, il est vital pour l'environnement de comprendre le comportement de l'antimoine au sein de l'écosystème. On a observé une baisse de la fertilité des sols ayant été contaminés par de l'antimoine au travers des précipitations. Dans l'atmosphère, les émissions d'antimoine peuvent être transportées sur de longues distances.

Rappelons les fréquences fondamentales de la molécule de stibine :

$$\begin{cases} \nu_1(A_1) & = & 1890.502 & \text{cm}^{-1} \\ \nu_2(A_1) & = & 782.24 & \text{cm}^{-1} \\ \nu_3(E) & = & 1894.497 & \text{cm}^{-1} \\ \nu_4(E) & = & 827.85 & \text{cm}^{-1} \end{cases} \quad (4.42)$$

La forme du Hamiltonien \hat{H} utilisée est :

$$H = a_0 \hat{n} + a_1 (\hat{n}_1^2 + \hat{n}_2^2 + \hat{n}_3^2) + a_2 (\hat{n}_1\hat{n}_2 + \hat{n}_1\hat{n}_3 + \hat{n}_2\hat{n}_3) + a_3 \underbrace{\sum_{i \neq j=1,2,3} b_i^+ b_j}_{\equiv \mathcal{Y}^{3(A_1)}} \quad (4.43)$$

On remarquera que seul l'opérateur $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$ est non diagonal dans la base des kets symétrisés (dans C_{3v}) ou non symétrisés. Nous avons effectué le calcul des éléments matriciels de cet opérateur par un programme informatique.

Pour notre ajustement, nous indiquerons l'écart-type $\sigma(d, p)$:

$$\sigma(d, p) = \sqrt{\frac{1}{d-p} \sum_{i=1}^d [E_i^{(cal)} - E_i^{(obs)}]^2} \quad (4.44)$$

où :

- d est le nombre de données expérimentales mises en jeu lors de l'ajustement,
- p est le nombre de paramètres décrivant le modèle utilisé.

La matrice de corrélation des paramètres a_i ($i = 0, 1, 2, 3$) présents dans le Hamiltonien \hat{H} , est notée \mathcal{M}_{cor} .

La méthode utilisée pour effectuer l'ajustement est la méthode des moindres carrés non linéaires. Après ajustement, on détermine le jeu de paramètres suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_0 = 1927.058(236) \text{ cm}^{-1} \\ a_1 = -33.441(466) \text{ cm}^{-1} \\ a_2 = -0.102(139) \text{ cm}^{-1} \\ a_3 = -4.426(546) \text{ cm}^{-1} \end{array} \right. \quad (4.45)$$

La matrice de corrélation \mathcal{M}_{cor} , étant :

$$\mathcal{M}_{cor} = \begin{pmatrix} & a_0 & a_1 & a_2 & a_3 \\ a_0 & 1 & & & \\ a_1 & -0.96 & 1 & & \\ a_2 & -0.29 & 0.14 & 1 & \\ a_3 & -0.46 & 0.44 & -0.181 & \end{pmatrix} \quad (4.46)$$

Pour la comparaison entre les valeurs observées et calculées, on utilisera [64]. On peut résumer les résultats obtenus lors de l'ajustement des paramètres de notre modèle, par le tableau suivant :

ket	%init.ket (Modulus) (Mod.1)	Energie propre (cm -1)	Obs. En. (cm -1)	Cal-Obs (cm -1)	Cal-Obs (Ref.64) (cm -1)
(1 0 0) 1A1 >	1.000	1890.002	1890.502	-0.500	-0.82
(1 0 0) 1E1 >	1.000	1895.424	1894.497	0.927	0.31
(2 0 0) 1A1 >	0.996	3719.940	3719.933	0.007	-0.42
(2 0 0) 1E1 >	0.999	3720.256	3719.860	0.396	-0.08
(1 1 0) 1A1 >	0.996	3783.928			
(1 1 0) 1E1 >	0.999	3789.034			
(3 0 0) 1A1 >	0.999	5480.051	5480.285	-0.233	-0.02
(3 0 0) 1E1 >	0.999	5480.161	5480.235	-0.073	0.04
(2 1 0) 1A1 >	0.995	5607.956	5607.000	0.956	0.45
(2 1 0) 1E1 >	0.821	5609.678			
(2 1 0) 2E1 >	0.821	5614.021			
(2 1 0) 1A2 >	1.000	5619.186			
(1 1 1) 1A1 >	0.996	5681.084			
(4 0 0) 1A1 >	0.999	7173.042	7173.799	-0.756	0.93(*)
(4 0 0) 1E1 >	0.999	7173.137	7173.783	-0.645	0.95(*)
(3 1 0) 1A1 >	0.994	7371.087			
(3 1 0) 1E1 >	0.854	7373.334			
(3 1 0) 2E1 >	0.850	7375.125			
(3 1 0) 1A2 >	1.000	7375.322			
(2 2 0) 1A1 >	0.992	7440.494			
(2 2 0) 1E1 >	0.990	7441.359			
(2 1 1) 1A1 >	0.996	7500.399			
(2 1 1) 1E1 >	0.999	7510.814			
(5 0 0) 1A1 >	0.999	8799.139			
(5 0 0) 1E1 >	0.999	8799.228			

(4 1 0) 1A1 >	0.998	9064.361			
(4 1 0) 1E1 >	0.828	9066.231			
(4 1 0) 1A2 >	0.999	9068.000			
(4 1 0) 2E1 >	0.826	9068.296			
(3 2 0) 1E1 >	0.746	9190.463			
(3 2 0) 1A1 >	0.997	9194.383			
(3 2 0) 2E1 >	0.749	9200.254			
(3 2 0) 1A2 >	0.999	9205.555			
(3 1 1) 1A1 >	0.988	9265.796			
(3 1 1) 1E1 >	0.997	9266.546			
(2 2 1) 1A1 >	0.989	9327.678			
(2 2 1) 1E1 >	0.997	9337.637			
(6 0 0) 1A1 >	0.999	10358.350	10358.000	0.350	10.93 (*)
(6 0 0) 1E1 >	0.999	10358.435	10358.000	0.435	10.93 (*)
(5 1 0) 1A1 >	0.999	10690.392	10691.500	-1.107	2.80 (*)
(5 1 0) 1E1 >	0.820	10692.224	10691.500	0.724	2.80 (*)
(5 1 0) 1A2 >	0.999	10694.012			
(5 1 0) 2E1 >	0.819	10694.466			
.	.				
(7 0 0) 1A1 >	0.999	11850.678			
(7 0 0) 1E1 >	0.999	11850.760			
.	.				
(8 0 0) 1A1 >	0.999	13276.122			
(8 0 0) 1E1 >	0.999	13276.202			
.	.				
(9 0 0) 1A1 >	0.999	14634.683			
(9 0 0) 1E1 >	0.999	14634.762			
.	.				
(10 0 0) 1A1 >	0.999	15926.362			
(10 0 0) 1E1 >	0.999	15926.440			
.	.				
(11 0 0) 1A1 >	0.999	17151.158			
(11 0 0) 1E1 >	0.999	17151.236			
.	.				
(12 0 0) 1A1 >	0.999	18309.072			
(12 0 0) 1E1 >	0.999	18309.149			

$$\sigma(13, 4) = 0,77 \text{ cm}^{-1}$$

(*) Ces valeurs n'ont pas été introduites par Lummila *et al.* [64] dans l'ajustement des paramètres de leur modèle.

TAB. 4.7 – Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule de stibine SbH_3 pour $n \leq 12$.

4.6.2 Interprétation des résultats

De façon évidente notre modèle reproduit les niveaux observés (déduts des données expérimentales) pour la molécule de stibine SbH_3 . Non seulement l'écart-type de notre modèle $\sigma(13, 4) = 0.77 \text{ cm}^{-1}$ est de l'ordre de la précision expérimentale, mais de plus chaque valeur "Cal - Obs" est de l'ordre de

cette précision expérimentale. Notre modèle reste stable pour toutes les valeurs de n , c'est-à-dire que l'écart entre calculées et observées est de l'ordre de quelques dixièmes de cm^{-1} aussi bien pour $n = 1$ que pour $n = 6$.

Le modèle Hamiltonien développé par Lummila *et al.* [64], basé sur des potentiels de Morse et des termes d'interaction "élongation-élongation" tient compte du couplage avec le pliage. La valeur $\sigma_L(7, 4) = 0.62 \text{ cm}^{-1}$ qu'ils calculent, est obtenue pour un ajustement avec sept données. Afin de pouvoir comparer notre modèle avec le leur, nous avons effectué un ajustement de notre modèle avec ces sept mêmes données : nous obtenons alors $\sigma(7, 4) = 0.13 \text{ cm}^{-1}$. Mais si on utilise toutes les données observées (qu'ils possédaient également), on obtient pour notre modèle, un écart-type d'une valeur de $\sigma(13, 4) = 0.77 \text{ cm}^{-1}$, alors qu'une même estimation de leur écart-type (avec toutes les données), conduit à la valeur $\sigma_L(13, 4) = 5.35 \text{ cm}^{-1}$. On constate que leur modèle "s'effondre", alors que le nôtre démontre une grande qualité de stabilité.

De plus, l'écart "Cal - Obs" reste constant avec notre formalisme, alors que leur ajustement se dégrade, puisque leurs écarts "Cal - Obs" deviennent très important avec $n : 3 \text{ cm}^{-1}$ puis 11 cm^{-1} pour les niveaux $n = 6$.

La colonne %Ket.init de TAB. 3.7 indique que la base obtenue après diagonalisation du Hamiltonien est quasiment la base de départ. Par exemple, pour la symétrie E dans l'état $n = 4$, les kets $|(400); E\rangle$, $|(211); E\rangle$, $|(220); E\rangle$ sont des kets propres à 99% (deux combinaisons linéaires adéquates des kets $|(310); 1E_1\rangle$ et $|(310); 2E_1\rangle$ conduiraient au même pourcentage). La colonne %Ket.init indique donc que l'opérateur $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$ n'est que perturbatif; d'où l'importance du concept de symétrie dynamique.

En outre, les modèles basés sur une approche "potentiel de Morse" c'est-à-dire $V_M(r_i) = \sum_{i=1}^{i=p} D(1 - e^{-a r_i})^2$ pour un système à p liaisons, ne permettent que l'ajustement des deux paramètres D et a . La résolution exacte de l'équation de Schrödinger avec un potentiel de Morse (ou une somme de potentiel de Morse indépendants) [65] conduit à $E_M = \alpha n + (-\frac{\beta^2}{4}) \sum_{i=1}^{i=p} n_i^2 + \beta \sum_{i \neq j=1}^{i=p} n_i n_j$ ($\alpha, \beta \in \mathbb{R}$ et dépendants de D et a). On remarque alors que l'énergie $E_0 = a_0 n + a_1 \sum_{i=1}^{i=p} n_i^2 + a_2 \sum_{i \neq j=1}^{i=p} n_i n_j$, obtenue avec le Hamiltonien H_0 (issu du concept de symétrie dynamique), peut reproduire exactement E_M dans le cas particulier où $[a_0 = \alpha, a_2 = \beta, a_1 = (-\frac{\beta^2}{4}) = (-\frac{a_2^2}{4})]$. Ceci montre que notre modèle algébrique d'ordre zéro peut reproduire exactement un potentiel de Morse, mais permet aussi d'autres descriptions physiques. Le modèle de Morse semble inadapté à reproduire les niveaux observés de la molécule de stibine, alors que notre modélisation algébrique reproduit relativement bien les niveaux de cette molécule qui apparaît donc très locale.

Enfin la matrice de corrélation \mathcal{M}_{cor} nous montre que les paramètres de notre modèle sont très peu corrélés, à l'exception de a_0 et a_1 . Ceci provient du faible nombre de données expérimentales dont nous disposons pour effectuer notre ajustement.

4.6.3 Rappel et résultats sur la molécule d'arsine AsH_3

La molécule d'arsine, de part son intérêt planétologique, est une molécule du type XY_3 très étudiée. Mais, depuis quelques années les (éco)toxicologues portent à l'arsenic et à ses dérivés un intérêt tout particulier.

À l'état naturel, l'arsenic est un solide sous sa forme élémentaire, mais on le retrouve le plus souvent, seul ou associé à divers autres métaux, dans des composés soufrés. Parmi les composés naturels contenant de l'arsenic, il faut mentionner l'arsénopyrite ($FeAsS$), le réalgar (AsS), l'orpiment (As_2S_3), la nickeline ($NiAs$) et la cobaltite ($CoAsS$). L'arsenic peut se retrouver à l'état gazeux sous forme de trioxyde d'arsenic volatil (As_2O_3), d'arsine (AsH_3) et d'arsines méthylées. En solution, on peut retrouver l'arsenic sous forme d'As(III) et d'As(V) inorganiques, ainsi que sous diverses formes de composés méthylés de l'As(V).

De l'arsenic très pur est nécessaire pour produire des semi-conducteurs à l'arséniure de gallium et à l'arséniure d'indium. La France (après l'ex-URSS) est le deuxième pays produisant de l'arsenic.

Les fréquences fondamentales de la molécule d'arsine sont

$$\begin{cases} \nu_1(A_1) = 2115.164 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2(A_1) = 906.7 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3(E) = 2126.423 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_4(E) = 999.4 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (4.47)$$

La forme du Hamiltonien \hat{H} utilisée est celle donnée par (4.43). La méthode utilisée pour effectuer l'ajustement est la méthode des moindres carrés non linéaires. Après ajustement, on obtient le jeu de paramètres suivant :

$$\begin{cases} a_0 = 2161.908(432) \text{ cm}^{-1} \\ a_1 = -38.724(086) \text{ cm}^{-1} \\ a_2 = -1.165(418) \text{ cm}^{-1} \\ a_3 = -9.526(750) \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (4.48)$$

La matrice de corrélation des paramètres a_i ($i = 0, 1, 2, 3$) présents dans le Hamiltonien \hat{H} , est :

$$\mathcal{M}_{cor}(21, 4) = \begin{pmatrix} & a_0 & a_1 & a_2 & a_3 \\ a_0 & 1 & & & \\ a_1 & -0.96 & 1 & & \\ a_2 & -0.81 & 0.75 & 1 & \\ a_3 & -0.19 & 0.15 & -0.09 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.49)$$

Pour la comparaison entre les valeurs observées et calculées, on utilisera [66]. On peut résumer les résultats obtenus lors de l'ajustement des paramètres de notre modèle, par le tableau suivant :

TAB. 4.8 – Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule d'arsine AsH_3 pour $n \leq 12$ avec 21 données expérimentales.

ket	%init.ket (Module)	Energie propre (cm -1)	Obs. En. (cm -1)	Cal-Obs (cm -1)
(1 0 0) 1A1 >	1.000	2115.405	2115.164	0.241
(1 0 0) 1E1 >	1.000	2127.072	2126.423	0.649
(2 0 0) 1A1 >	0.987	4167.193	4166.772	0.421
(2 0 0) 1E1 >	0.997	4168.540	4167.935	0.606
(1 1 0) 1A1 >	0.987	4239.145	4237.700	1.445
(1 1 0) 1E1 >	0.997	4249.464	4247.520	1.944
(3 0 0) 1A1 >	0.997	6136.555	6136.340	0.215
(3 0 0) 1E1 >	0.999	6137.019	6136.330	0.670
(2 1 0) 1A1 >	0.986	6276.719	6275.830	0.889
(2 1 0) 1E1 >	0.819	6281.056	6282.350	-1.294
(2 1 0) 2E1 >	0.820	6290.324	6294.710	-4.385

(2 1 0) 1A2 >	1.000	6301.434		
(1 1 1) 1A1 >	0.988	6368.076	6365.950	2.127
(4 0 0) 1A1 >	0.998	8027.494	8028.977	-1.482
(4 0 0) 1E1 >	0.999	8027.884	8028.969	-1.085
(3 1 0) 1A1 >	0.981	8250.444	8249.510	0.934
(3 1 0) 1E1 >	0.948	8256.195	8257.270	-1.074
(3 1 0) 2E1 >	0.941	8258.463	8258.370	0.093
(3 1 0) 1A2 >	1.000	8260.773		
(2 2 0) 1A1 >	0.972	8333.971		
(2 2 0) 1E1 >	0.968	8337.521		
(2 1 1) 1A1 >	0.985	8396.184		
(2 1 1) 1E1 >	0.997	8417.692		
(5 0 0) 1A1 >	0.999	9840.915	9841.400	-0.485
(5 0 0) 1E1 >	0.999	9841.277	9841.400	-0.123
(4 1 0) 1A1 >	0.994	10141.751		
(4 1 0) 1E1 >	0.888	10146.114		
(4 1 0) 2E1 >	0.882	10148.935		
(4 1 0) 1A2 >	0.997	10149.690		
(3 2 0) 1E1 >	0.740	10280.078		
(3 2 0) 1A1 >	0.989	10286.921		
(3 2 0) 2E1 >	0.752	10299.782		
(3 2 0) 1A2 >	0.997	10311.538		
(3 1 1) 1A1 >	0.956	10371.508		
(3 1 1) 1E1 >	0.993	10374.757		
(2 2 1) 1A1 >	0.962	10441.975		
(2 2 1) 1E1 >	0.992	10461.411		
(6 0 0) 1A1 >	0.999	11576.870	11576.290	0.581
(6 0 0) 1E1 >	0.999	11577.216	11576.290	0.927
(5 1 0) 1A1 >	0.997	11954.187		
(5 1 0) 1E1 >	0.851	11958.406		
(5 1 0) 1A2 >	0.999	11961.989		
(5 1 0) 2E1 >	0.848	11962.096		
.				
(7 0 0) 1A1 >	0.999	13235.369		
(7 0 0) 1E1 >	0.999	13235.705		
.				
(8 0 0) 1A1 >	0.999	14816.414		
(8 0 0) 1E1 >	0.999	14816.742		
.				
(9 0 0) 1A1 >	0.999	16320.007		
(9 0 0) 1E1 >	0.999	16320.329		
.				
(10 0 0) 1A1 >	0.999	17746.149		
(10 0 0) 1E1 >	0.999	17746.467		
.				
(11 0 0) 1A1 >	0.999	19094.839		
(11 0 0) 1E1 >	0.999	19095.154		
.				
(12 0 0) 1A1 >	0.999	20366.080		
(12 0 0) 1E1 >	0.999	20366.391		

$$\sigma(21, 4) = 1,54 \text{ cm}^{-1}$$

4.6.4 Interprétation des résultats

Lin *et al.* [66] n'ont pas utilisé toutes les données expérimentales dans l'ajustement de leur modèle à 3 paramètres. Afin de pouvoir comparer ce modèle avec le nôtre, nous avons effectué un ajustement avec 12, 17 et enfin l'intégralité des 21 données expérimentales. L'ajustement avec 12 données expérimentales nous a permis de déterminer un jeu de paramètres initial de référence. Puis, l'ajustement des 17 données expérimentales choisies, nous permet de comparer notre modèle avec celui de [66]. Enfin, l'ajustement avec la totalité des données expérimentales nous permet de valider notre modèle sur l'ensembles des données dont nous disposons. Les écarts-type $\sigma(d, p)$ ont été déterminés à l'aide de (4.44), et valent :

$$\sigma(12, 4) = 0,39 \text{ cm}^{-1} \quad \sigma(17, 4) = 0,84 \text{ cm}^{-1} \quad \sigma(21, 4) = 1,54 \text{ cm}^{-1}. \quad (4.50)$$

4.6.5 Ajustement à 12 données expérimentales

Lors de ce premier ajustement nous avons obtenu $\sigma_1 = \sigma(12, 4) = 0,39 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons alors constaté que l'écart entre les énergies calculées et observées n'excédait pas $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur $0,39 \text{ cm}^{-1}$ est nettement meilleure que celle $\sigma(16, 3) = 0,87 \text{ cm}^{-1}$ obtenue dans [66].

Les paramètres issus de notre ajustement sont

$$\begin{cases} a_0 = 2160,840(146) \text{ cm}^{-1} & a_1 = -38,402(053) \text{ cm}^{-1} \\ a_2 = -1,081(103) \text{ cm}^{-1} & a_3 = -9,172(170) \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (4.51)$$

et la matrice de corrélation $\mathcal{M}_{cor}(12, 4)$ est

$$\mathcal{M}_{cor}(12, 4) = \begin{pmatrix} & a_0 & a_1 & a_2 & a_3 \\ a_0 & 1 & & & \\ a_1 & -0,91 & 1 & & \\ a_2 & -0,65 & 0,40 & 1 & \\ a_3 & -0,03 & -0,09 & -0,09 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

TAB. 4.9 – Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule d'arsine AsH_3 pour $n \leq 12$ avec 12 données expérimentales.

ket	%init.ket	Valeur propre (this work) (cm -1)	Obs. En. (cm -1)	Cal-Obs (this work) (cm -1)	Cal-Obs (Lin and al.) (cm -1)
(0 0 0)1A1>	1.000000	0.000000			
(1 0 0)1A1>	1.000000	2114.949139	2115.164	-0.215	1.078
(1 0 0)1E1>	1.000000	2126.182965	2126.423	-0.240	0.853
(2 0 0)1A1>	-.988972	4166.466074	4166.772	-0.306	1.431
(2 0 0)1E1>	-.997855	4167.720926	4167.935	-0.214	0.974
(1 1 0)1A1>	0.988972	4237.912168	4237.700	0.212	0.545
(1 1 0)1E1>	0.997855	4247.891142	4247.520	0.371	0.123
(3 0 0)1A1>	-.997910	6136.301113	6136.340	-0.039	0.625
(3 0 0)1E1>	0.999432	6136.734301	6136.330	0.404	0.496
(2 1 0)1A1>	-.987528	6275.812881	6275.830	-0.017	-0.121
(2 1 0)1E1>	0.819745	6279.954453	6282.350 (+)		-0.183
(2 1 0)2E1>	-.820308	6288.883982	6294.710 (+)		-0.107
(2 1 0)1A2>	1.000000	6299.581400			

(1 1 1)1A1>	0.989616	6365.971985	6365.950	0.022	0.395
(4 0 0)1A1>	0.998899	8028.423996	8028.970 (+)		0.242
(4 0 0)1E1>	0.999704	8028.787577	8028.970 (+)		0.233
(3 1 0)1A1>	0.982614	8249.968879	8249.510	0.459	-1.434
(3 1 0)1E1>	0.939718	8255.463384	8257.270 (+)		4.300 (*)
(3 1 0)2E1>	0.932552	8257.715263	8258.370	-0.655	-1.299
(3 1 0)1A2>	1.000000	8259.840118			
(2 2 0)1A1>	-.974436	8332.568874			
(2 2 0)1E1>	0.970933	8335.885482			
(2 1 1)1A1>	0.986858	8394.697262			
(2 1 1)1E1>	0.998012	8415.464518			
(5 0 0)1A1>	-.999235	9843.678604	9841.400 (+)		-3.941 (*)
(5 0 0)1E1>	-.999791	9844.016451	9841.400 (+)		-3.941 (*)
(4 1 0)1A1>	-.995285	10142.444966			
(4 1 0)1E1>	-.881107	10146.628030			
(4 1 0)2E1>	-.875370	10149.443150			
(4 1 0)1A2>	-.997855	10150.080916			
(3 2 0)1E1>	0.741401	10280.056495			
(3 2 0)1A1>	0.990295	10286.751854			
(3 2 0)2E1>	0.752616	10299.122397			
(3 2 0)1A2>	0.997855	10310.421359			
(3 1 1)1A1>	-.960133	10370.572050			
(3 1 1)1E1>	0.993396	10373.599435			
(2 2 1)1A1>	0.964340	10440.405270			
(2 2 1)1E1>	0.992357	10459.245748			
(6 0 0)1A1>	-.999416	11582.114623	11576.290 (+)		-9.307 (*)
(6 0 0)1E1>	-.999839	11582.437586	11576.290 (+)		-9.337 (*)
(5 1 0)1A1>	-.997280	11956.785443			
(5 1 0)1E1>	-.847642	11960.831379			
(5 1 0)1A2>	0.998637	11964.296482			
(5 1 0)2E1>	-.844916	11964.453473			
(4 2 0)1E1>	-.696818	12181.418544			
(4 2 0)1A1>	-.967568	12183.634725			
(4 2 0)2E1>	-.736212	12188.319058			
(4 2 0)1A2>	-.998184	12188.744812			
(4 1 1)1A1>	0.974546	12263.460261			
(4 1 1)1E1>	0.994355	12263.928109			
(3 3 0)1A1>	0.953058	12268.022690			
(3 3 0)1E1>	0.947434	12271.464813			
(3 2 1)1A1>	0.966631	12394.113853			
(3 2 1)1E1>	0.877120	12407.263342			
(3 2 1)2E1>	0.880890	12416.655328			
(3 2 1)1A2>	0.999546	12434.466752			
(2 2 2)1A1>	0.975066	12496.382535			
(7 0 0)1A1>	0.999528	13243.739504			
(7 0 0)1E1>	0.999869	13244.052604			
.					
(8 0 0)1A1>	-.999605	14828.556143			
(8 0 0)1E1>	-.999890	14828.862229			
.					
(9 0 0)1A1>	-.999660	16336.565972			
(9 0 0)1E1>	0.999905	16336.866815			
.					
(10 0 0)1A1>	-.999702	17767.769785			
(10 0 0)1E1>	0.999917	17768.066559			
.					
(11 0 0)1A1>	0.999735	19122.168055			
(11 0 0)1E1>	0.999926	19122.461580			
.					

(12 0 0)1A1>	0.999761	20399.761083
(12 0 0)1E1>	0.999933	20400.051954
.		
.		

(*) Données expérimentales non introduites dans l'ajustement de Lin *et al.* [66]
 (+) Données expérimentales non introduites dans notre ajustement.

4.6.6 Ajustement à 17 données expérimentales

Pour ce deuxième ajustement, nous avons obtenu $\sigma_2 = \sigma(17, 4) = 0,84 \text{ cm}^{-1}$. Cela signifie que, pour des énergies vibrationnelles inférieure à 8260 cm^{-1} , nos deux modèles sont à peu près équivalents. De plus, nous avons constaté que l'écart entre les énergies calculées et observées n'excédait pas $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. En fait l'écart le plus important est de $-1,73 \text{ cm}^{-1}$ et concerne l'état $(210, 1E)$, bien que nous ayons inclu les données expérimentales relatives aux états les plus excités. Par contre, il est suprenant de constater qu'après ajustement du modèle de [66], les états $(100, A_1)$ et $(200, A_1)$ ne sont pas bien reproduits.

Les paramètres issus de notre ajustement sont

$$\begin{cases} a_0 = 2161,479(259) \text{ cm}^{-1} & a_1 = -38,658(050) \text{ cm}^{-1} \\ a_2 = -1,217(260) \text{ cm}^{-1} & a_3 = -8,832(428) \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (4.53)$$

et la matrice de corrélation $\mathcal{M}_{cor}(17, 4)$ est

$$\mathcal{M}_{cor}(17, 4) = \begin{pmatrix} & a_0 & a_1 & a_2 & a_3 \\ a_0 & 1 & & & \\ a_1 & -0,96 & 1 & & \\ a_2 & -0,79 & 0,74 & 1 & \\ a_3 & -0,22 & 0,18 & -0,11 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.54)$$

TAB. 4.10 – Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule d'arsine AsH_3 pour $n \leq 12$ avec 17 données expérimentales.

ket	%init.ket	Valeur propre (this work) (cm -1)	Obs. En. (cm -1)	Cal-Obs (this work) (cm -1)	Cal-Obs (Lin and al.) (cm -1)
(0 0 0)1A1>	1.000000	0.000000			
(1 0 0)1A1>	1.000000	2115.608793	2115.164	0.445	1.078
(1 0 0)1E1>	1.000000	2126.425991	2126.423	0.003	0.853
(2 0 0)1A1>	-.988933	4166.845688	4166.772	0.074	1.431
(2 0 0)1E1>	-.997848	4167.998910	4167.935	0.064	0.974
(1 1 0)1A1>	0.988933	4238.690008	4237.700	0.990	0.545
(1 1 0)1E1>	0.997848	4248.353983	4247.520	0.834	0.123
(3 0 0)1A1>	-.997903	6135.958418	6136.340	-0.382	-0.625
(3 0 0)1E1>	0.999430	6136.356540	6136.330	0.027	0.496
(2 1 0)1A1>	-.987491	6276.678775	6275.830	0.849	-0.121
(2 1 0)1E1>	0.819739	6280.621163	6282.350	-1.729	-0.183

(2 1 0)2E1>	- .820304	6289.225858	6294.710 (+)		-0.107
(2 1 0)1A2>	1.000000	6299.526921			
(2 1 1)1A1>	0.989587	6366.575256	6365.950	0.625	-0.395
(4 0 0)1A1>	0.998895	8026.917348	8028.970 (+)		0.242
(4 0 0)1E1>	0.999703	8027.252360	8028.970 (+)		0.233
(3 1 0)1A1>	0.982556	8249.877979	8249.510	0.368	-1.434
(3 1 0)1E1>	0.940072	8255.107697	8257.270 (+)		4.300 (*)
(3 1 0)2E1>	0.932918	8257.374070	8258.370	-0.996	-1.299
(3 1 0)1A2>	1.000000	8259.285130			
(2 2 0)1A1>	- .974347	8332.471998			
(2 2 0)1E1>	0.970841	8335.532054			
(2 1 1)1A1>	0.986811	8395.421620			
(2 1 1)1E1>	0.998006	8415.493337			
(5 0 0)1A1>	- .999233	9840.502043	9841.400	-0.898	-3.941 (*)
(5 0 0)1E1>	- .999790	9840.813478	9841.400	-0.586	-3.941 (*)
(4 1 0)1A1>	- .995268	10140.946182			
(4 1 0)1E1>	- .881391	10144.949964			
(4 1 0)2E1>	- .875639	10147.790758			
(4 1 0)1A2>	- .997848	10148.288284			
(3 2 0)1E1>	0.741373	10279.666828			
(3 2 0)1A1>	0.990261	10286.251519			
(3 2 0)2E1>	0.752629	10298.145875			
(3 2 0)1A2>	0.997848	10308.998440			
(3 1 1)1A1>	- .959997	10370.282052			
(3 1 1)1E1>	0.993377	10373.064546			
(2 2 1)1A1>	0.964219	10440.331845			
(2 2 1)1E1>	0.992335	10458.637930			
(6 0 0)1A1>	- .999414	11576.757084	11576.290	0.468	-9.307 (*)
(6 0 0)1E1>	- .999838	11577.054849	11576.290	0.765	-9.337 (*)
(5 1 0)1A1>	- .997271	11953.465612			
(5 1 0)1E1>	- .847771	11957.340022			
(5 1 0)1A2>	0.998633	11960.696953			
(5 1 0)2E1>	- .845038	11960.918185			
(4 2 0)1E1>	- .696701	12179.540967			
(4 2 0)1A1>	- .967469	12181.607694			
(4 2 0)2E1>	- .736210	12185.941636			
(4 2 0)1A2>	- .998177	12186.333465			
(4 1 1)1A1>	0.974524	12261.510779			
(4 1 1)1E1>	0.994348	12261.936507			
(3 3 0)1A1>	0.952976	12265.727105			
(3 3 0)1E1>	0.947296	12268.913851			
(3 2 1)1A1>	0.966538	12393.706739			
(3 2 1)1E1>	0.877136	12406.240271			
(3 2 1)2E1>	0.880918	12415.358251			
(3 2 1)1A2>	0.999545	12432.505623			
(2 2 2)1A1>	0.975004	12495.162081			
(7 0 0)1A1>	0.999526	13235.689271			
(7 0 0)1E1>	0.999869	13235.977974			
.					
(8 0 0)1A1>	- .999603	14817.301261			
(8 0 0)1E1>	- .999890	14817.583520			
.					
(9 0 0)1A1>	- .999659	16321.594375			
(9 0 0)1E1>	0.999905	16321.871815			
.					
(10 0 0)1A1>	- .999701	17748.569341			
(10 0 0)1E1>	0.999916	17748.843042			
.					
(11 0 0)1A1>	0.999734	19098.226594			
(11 0 0)1E1>	0.999925	19098.497310			

.		
.		
(12 0 0)1A1>	0.999760	20370.566412
(12 0 0)1E1>	0.999933	20370.834688
.		
.		

(*) Données expérimentales non introduites dans l'ajustement de Lin <i>et al.</i> [66]
(+) Données expérimentales non introduites dans notre ajustement.

4.6.7 Ajustement à 21 données expérimentales

Les résultats obtenus pour cet ajustement, sont donnés lors de la table 4.8. Il est alors intéressant de constater que pour nos trois ajustements, les trois jeux de paramètres reste sensiblement proches les uns des autres. Cette stabilité apparente des paramètres, associée au coefficient de pureté des kets, permet de conclure que le Hamiltonien est quasiment diagonal. En particulier, les états $(n 0 0 N - n, A_1, E)$ peuvent être considérés comme purs, ce qui nous permettra dans le chapitre suivant d'estimer la limite de dissociation de cette molécules.

Chapitre 5

Introduction du groupe $K(3)$

5.1 Introduction

Au chapitre précédent, nous avons étudié les états vibrationnels d'élongation des molécules pyramidales XY_3 à l'aide de la chaîne algébrique

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{Groupe dynamique} & \supset & \text{Groupe de dégénérescence} & \supset & \text{Groupe de permutation} & \approx & \text{Groupe moléculaire} \\
 \textit{Groupe continu} & & \textit{Groupe continu} & & \textit{Groupe discret} & & \textit{Groupe discret} \\
 U(4) & \supset & U(3) & \supset & S(3) & \approx & C_{3v} \\
 \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 [N = n + n_4, \dot{0}^3] & & [n = n_1 + n_2 + n_3, \dot{0}^2] & & [\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3] & & C, \sigma
 \end{array} \tag{5.1}$$

associée aux kets de G-Z

$$\left| \begin{array}{ccccccc}
 N & & & & 0 & 0 & 0 \\
 & n_1 + n_2 + n_3 & & & 0 & 0 & \\
 & & n_1 + n_2 & & 0 & & \\
 & & & n_1 & & &
 \end{array} \right\rangle \equiv |n_1, n_2, n_3, N - n\rangle \tag{5.2}$$

issus des règles d'encadrement appliquées à la représentation totalement symétrique $[N = n + n_4, \dot{0}^3]$ du groupe dynamique $U(4)$. On peut remarquer que, dans la chaîne algébrique précédente, on passe du groupe continu $U(3)$ au groupe discret $S(3)$. On peut alors se demander s'il serait possible d'introduire un groupe intermédiaire entre $U(3)$ et $S(3)$.

Ce groupe aurait alors deux "fonctions" : l'une mathématique et l'autre physique. En effet, mathématiquement, ce groupe intermédiaire doit nous permettre de décomposer les représentations totalement symétriques du groupe continu $U(3)$ en fonction des étiquettes du groupe moléculaire, c'est-à-dire des symétries. Cette exigence mathématique entraîne donc que ce groupe intermédiaire doit nous donner accès aux différentes répartitions énergétiques possibles pour la molécule étudiée.

Kramer et Moschinsky [67], dans le cadre de la physique nucléaire, ont montré que le groupe semi-continu $K(n)$ permet de décrire les différents états physiques d'un système de n nucléons. Le principal intérêt de ce groupe est d'introduire de nouvelles étiquettes qui permettent de caractériser et de classer les états physiques de n particules [16, 68]. C'est Leroy [13] qui montre le premier tout l'intérêt d'utiliser le groupe $K(n)$ en physique moléculaire. Cet auteur l'utilise afin de décrire et classer les états vibrationnels d'élongation des molécules XY_4 , et l'applique en particulier aux molécules de méthane (CH_4), silane (SiH_4) ... etc.

Afin de décrire les états vibrationnels des molécules XY_3 non planes, nous allons maintenant examiner la chaîne

$$U(4) \supset U(3) \supset K(3) \supset S(3) \approx C_{3v}. \tag{5.3}$$

Mais avant de pouvoir décrire la physique associée à cette chaîne, il nous faut définir et étudier le groupe $K(3)$, c'est-à-dire aboutir à la détermination de la table de caractères qui lui est associée. Puis, nous étudierons les deux descentes $U(3) \supset K(3)$ et $K(3) \supset S(3) \simeq C_{3v}$.

5.2 Etude du groupe $K(3)$

5.2.1 Définition

Un ensemble d'oscillateurs qui possèdent la même énergie peuvent être décrits comme appartenant à une même couche. Ainsi, pour un système composé de n oscillateurs identiques, dont les états sont décrits par des kets de G-Z de poids W ($[m]_n$), les énergies possibles nous sont données par $\hbar\omega W$ ($[m]_n$). On en conclut donc que la structure en couche est entièrement déterminée par le poids des états de G-Z.

Le poids W ($[m]_{n=3}$) est relié aux R.I. du groupe $A(3)$ formé des matrices (3×3) unitaires diagonales notées a :

$$a = \begin{pmatrix} e^{i\alpha_1} & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha_2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\alpha_3} \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

Chacon *et al.* [69] montrent que l'action d'un élément a du groupe $A(3)$ sur un ket de G-Z est défini comme

$$\begin{pmatrix} e^{i\alpha_1} & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha_2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\alpha_3} \end{pmatrix} \left| \begin{matrix} n & & 0 & 0 \\ & n_1 + n_2 & & \\ & & n_1 & \end{matrix} \right\rangle = e^{i(\alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2 + \alpha_3 n_3)} \left| \begin{matrix} n & & 0 & 0 \\ & n_1 + n_2 & & \\ & & n_1 & \end{matrix} \right\rangle \quad (5.5)$$

soit de manière totalement équivalente :

$$a |n_1 n_2 n_3\rangle = e^{i(\alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2 + \alpha_3 n_3)} |n_1 n_2 n_3\rangle. \quad (5.6)$$

Considérons maintenant le groupe $S(3)$ des permutations de trois objets identiques : oscillateurs, liaisons, ... etc. Notons par $\{p\}$ l'ensemble des matrices (3×3) représentatives des éléments du groupe des permutations $S(3)$. Ainsi, l'ensemble $\{ap\}$ forme un groupe, noté $K(3)$, dont $A(3)$ est un sous-groupe invariant car il vérifie la propriété [70] :

$$\{ap\} \equiv \{p\} \quad A(3) \supset qa(3)q^{-1} \quad \forall q \in K(3). \quad (5.7)$$

Ainsi, le groupe $K(3)$ est formé par le produit ap des éléments du sous-groupe invariant $A(3)$ et de $S(3)$; de plus, ces deux groupes n'ont en commun que l'élément unité

$$A(3) \cap S(3) = \mathbb{I}_3 \quad (5.8)$$

ces deux dernières propriétés impliquent [70, 17] que le groupe $K(3)$ est défini comme le produit semi-direct des deux groupes $A(3)$ et $S(3)$:

$$K(3) = A(3) \wedge S(3). \quad (5.9)$$

Les deux groupes $A(3)$ et $S(3)$ qui constituent le groupe $K(3)$ sont deux sous-groupes du groupe de dégénérescence $U(3)$, ceci implique que $U(3) \supset K(3)$. De plus, le groupe $K(3)$ contient, de par sa définition, le groupe de permutation $S(3)$, ainsi $K(3) \supset S(3)$.

Finalement, on peut donc écrire que les états vibrationnels d'élongation d'une molécule pyramidale XY_3 peuvent être décrits par la chaîne de groupes suivante :

$$U(4) \supset U(3) \supset K(3) \supset S(3) \approx C_{3v}. \quad (5.10)$$

5.2.2 Etude des R.I. du groupe $K(3)$

Introduction

Nous constaterons que les R.I. de $K(3)$ sont caractérisées par un poids, et par les permutations des composantes de ce poids. C'est pourquoi les différents nombres d'occupation des couches sont fixés

par les R.I. de $K(3)$. Ainsi $K(3)$ peut être considéré comme un groupe de symétrie de trois oscillateurs identiques dans un modèle en couche.

De par la définition du groupe $K(3)$, sa structure de classe ressemble à celle de $S(3)$. Afin de caractériser les différentes classes du groupe $K(3)$, il nous faudra déterminer les caractères des matrices représentatives des différents éléments $\{ap\}$ formant $K(3)$.

Les R.I. du groupe $K(3)$

Les valeurs propres ϵ_j ($j = 1, 2, 3$) des matrices représentatives des éléments $\{ap\}$ du groupe $K(3)$ pour les trois cas

$$\begin{cases} p = (1)(2)(3) \equiv e \\ p = (rs)(t) \\ p = (rst) \end{cases} \quad (5.11)$$

correspondant respectivement aux trois classes (1^3) , (210) , (300) de $S(3)$, nous sont données par les expressions [67]

$$\begin{cases} p = (1)(2)(3) : \epsilon_j = e^{i\alpha_j} & j = 1, 2, 3 \\ p = (rs)(t) : \begin{cases} \epsilon_{1,2} = (+, -) e^{i(\frac{\alpha_r + \alpha_s}{2})} \\ \epsilon_3 = e^{i\alpha_t} \end{cases} \\ p = (rst) : \epsilon_j = e^{i\frac{2\pi}{3}(j-1)} e^{i(\frac{\alpha_r + \alpha_s + \alpha_t}{3})} & j = 1, 2, 3. \end{cases} \quad (5.12)$$

Nous étudions maintenant les R.I. du groupe $K(3)$ en suivant les raisonnements proposés par McIntosh [71, 72] sur l'étude des groupes semi-directs.

Les R.I. du groupe $A(3)$ sont parfaitement déterminées. En effet, $A(3)$, considéré comme groupe matriciel, peut s'écrire comme la somme directe de trois groupes C_∞ :

$$A(3) = C_\infty(1) \oplus C_\infty(2) \oplus C_\infty(3). \quad (5.13)$$

Par conséquent, les R.I. du groupe $A(3)$ s'expriment comme les produits directs des R.I. des trois groupes C_∞ [37]. De plus, comme les R.I. d'un groupe C_∞ sont déterminées par $e^{i\alpha n}$ ($n \in \mathbb{N}$), ceci implique que les R.I. du groupe $A(3)$ peuvent être caractérisées par le poids $w = (n_1 n_2 n_3)$. Ainsi pour tout élément $a \in A(3)$, une R.I. $A(3)$ est définie comme :

$$D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a) = e^{i(\alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2 + \alpha_3 n_3)}. \quad (5.14)$$

Définissons maintenant le groupe du poids (ou petit groupe), que nous noterons \mathcal{W} . Ce groupe est un sous-groupe de $S(3)$, et est formé par les éléments (permutations) h qui satisfont à

$$h \in \mathcal{W} : D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(hah^{-1}) = D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a) \quad (5.15)$$

c'est-à-dire que les permutations $h \in \mathcal{W}$ laissent le poids $w = (n_1 n_2 n_3)$ inchangé [17].

Les R.I. du petit groupe $\mathcal{W} = \sum_i \oplus S(n_i)$ avec $\sum_i n_i = n$ sont des produits directs des différentes R.I. des groupes $S(n_i)$ présents au sein de la somme directe définissant le petit groupe \mathcal{W} . Notons ces R.I. par $f_w = f_1, f_2, \dots$ où f_1, f_2, \dots sont les partitions des différents groupes $S(n_i)$. Utilisant les R.I. de \mathcal{W} , nous pouvons former les produits directs de matrices suivants :

$$\mathcal{D}^{(w f_w)}(ah) \equiv D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a) \mathcal{D}^{f_w}(h). \quad (5.16)$$

Toutes les différentes matrices précédentes $\mathcal{D}^{(w f_w)}(ah)$ constituent une représentation du sous-groupe $A(3) \wedge \mathcal{W} (\subset A(3) \wedge S(3) = K(3))$. En effet, on a

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{(w f_w)}(ah a' h') &= \mathcal{D}^{(w f_w)}(ah a' e h') \\ &= \mathcal{D}^{(w f_w)}(ah a' h^{-1} h h') \\ &= D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(ah a' h^{-1}) \mathcal{D}^{f_w}(h h') \\ &= D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a) D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(h a' h^{-1}) \mathcal{D}^{f_w}(h) \mathcal{D}^{f_w}(h') \\ &= D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a) D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a') \mathcal{D}^{f_w}(h) \mathcal{D}^{f_w}(h') \\ &= D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a) \mathcal{D}^{f_w}(h) D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a') \mathcal{D}^{f_w}(h') \end{aligned} \quad (5.17)$$

ainsi, on a bien la relation qui définit une représentation

$$\mathcal{D}^{(w f_w)}(ah a' h') = \mathcal{D}^{(w f_w)}(ah) \mathcal{D}^{(w f_w)}(a' h') \quad (5.18)$$

de plus, McIntosh [71, 72] montre que cette représentation est irréductible.

Nous choisissons maintenant un ensemble de générateurs de classes résiduelles à droite (G.C.R.) $\{c_i\}$ du petit groupe \mathcal{W} dans $S(3)$. Cet ensemble $\{c_i\}$ va nous permettre de déduire les représentations du groupe $K(3)$ à partir des représentations (5.16) de $A(3) \wedge \mathcal{W}$. Il nous faut donc déterminer l'ensemble adéquat de (G.C.R.) $\{c_i\}$. Horie [73] propose une méthode systématique pour effectuer le choix des différents c_i :

- Si $\mathcal{W} = S(n_1) \oplus S(n_2)$ alors

$$\begin{aligned} c_1 &= e \\ c_{q+1} &= (s_1 t_1)(s_2 t_2) \cdots (s_q t_q) \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 1 \leq q \leq \min(n_1, n_2) \\ 1 \leq s_1 < s_2 < \cdots < s_q \leq n_1 \\ n_1 + 1 \leq t_1 < t_2 < \cdots < t_q \leq n_1 + n_2 \end{cases} \quad (5.19)$$

- Si $\mathcal{W} = S(n_1) \oplus S(n_2) \oplus \cdots \oplus S(n_j)$ alors on commence par prendre les G.C.R. $\{c_i\}$ de $S(n_1) \oplus S(n_2)$ dans $S(n_1 + n_2)$, puis, on prend les G.C.R. $\{c_i\}$ de $S(n_1 + n_2) \oplus S(n_3)$ dans $S(n_1 + n_2 + n_3)$, et ainsi de suite. Ensuite, on multiplie à droite tous les G.C.R. $\{c_i\}$ de $S(n_1) \oplus S(n_2)$ par tous les G.C.R. de $S(n_1 + n_2) \oplus S(n_3)$, et ainsi de suite. A l'issue de processus, on obtient un nombre

$$k = \frac{\left[\sum_{i=1}^j n_i \right]!}{\prod_{i=1}^j n_i!} \quad (5.20)$$

de G.C.R. distincts pour le groupe du poids \mathcal{W} , sous-groupe de $S(3)$. La table 5.1. est un exemple de la méthode de Horie pour le cas $\mathcal{W} = S(1) \oplus S(2)$.

\mathcal{W}	c_i	$M_i = \mathcal{W}c_i$
$S(2) \oplus S(1)$	$c_1 = e$	$M_1 = \mathcal{W}c_1 = \mathcal{W}e = \mathcal{W} = \{e, (12)\}$
	$c_2 = (13)$	$M_2 = \mathcal{W}c_2 = \{(13), (321)\}$
	$c_3 = (23)$	$M_3 = \mathcal{W}c_3 = \{(23), (123)\}$

TAB. 5.1 – Exemple de la méthode de Horie, avec $\mathcal{W} = S(2) \oplus S(1)$.

Nous pouvons désormais induire les R.I. de $K(3)$ à partir des R.I. (5.16) du groupe $A(3) \wedge \mathcal{W}$. Pour faire ceci, nous commençons par poser

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\bar{m}m}^{(w f_w)}(ap) &= \mathcal{D}^{(w f_w)}(c_{\bar{m}} a p c_m^{-1}) \delta(c_{\bar{m}} p c_m^{-1}, h \in \mathcal{W}) \\ &= D^w(c_{\bar{m}} a c_m^{-1}) \mathcal{D}^{f_w}(c_{\bar{m}} p c_m^{-1}) \delta(c_{\bar{m}} p c_m^{-1}, h \in \mathcal{W}) \end{aligned} \quad (5.21)$$

où le symbole de Kronecker est ici défini comme :

$$\delta(c_{\bar{m}} p c_m^{-1}, h \in \mathcal{W}) = \begin{cases} 1 & \text{si } c_{\bar{m}} p c_m^{-1} \in \mathcal{W} \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (5.22)$$

Pour un $c_{\bar{m}}$ donné et $p \in S(3)$, il existe un et un seul c_m tel que $c_{\bar{m}} p c_m^{-1} = h \in \mathcal{W}$. En effet, pour une décomposition $\mathcal{W} = \sum_{i=1}^p \oplus S(n_i)$ avec $\sum_{i=1}^p n_i = 3$, l'ensemble des G.C.R. du petit groupe \mathcal{W} est tel que les $\mathcal{W}c_i$ engendrent $S(3)$ dans sa totalité, où chaque élément de $S(3)$ n'apparaît qu'une seule fois. Mc-Intosh, comme nous l'avons mentionné précédemment, a prouvé que, d'une façon générale, les R.I. du groupe produit semi-direct induites par le procédé ci-dessus sont irréductibles, et que toutes les R.I. du groupe issues de ce produit semi-direct peuvent être obtenues de cette façon.

Nous allons maintenant déterminer la table de caractères du groupe $K(3)$. Cette étape est obligatoire si on désire effectuer les descentes $U(3) \supset K(3)$ et $K(3) \supset C_{3v}$. De manière générale, nous pouvons distinguer trois possibilités pour le poids w (caractérisant les R.I. de $A(3)$) qui correspondent aux différents cas pour le groupe du poids \mathcal{W} :

- $w = (n_1 n_1 n_1)$ c'est-à-dire que $\mathcal{W} = S(3)$

$$\begin{array}{l} \text{R.I. de } K(3) : \\ \begin{array}{ll} A(3) & S(3) \\ (n_1 n_1 n_1) & \{300\} \\ (n_1 n_1 n_1) & \{210\} \\ (n_1 n_1 n_1) & \{111\} \end{array} \end{array} \quad (5.23)$$

- $w = (n_1 n_1 n_2)$ c'est-à-dire que $\mathcal{W} = S(2) \oplus S(1)$

$$\begin{array}{l} \text{R.I. de } K(3) : \\ \begin{array}{ll} A(3) & S(2) \oplus S(1) \\ (n_1 n_1 n_2) & \{20\} \{1\} \\ (n_1 n_1 n_2) & \{11\} \{1\} \end{array} \end{array} \quad (5.24)$$

où $\{20\}$ et $\{11\}$ sont respectivement les R.I. symétrique et antisymétrique du groupe $S(2)$.

- $w = (n_1 n_2 n_3)$ c'est-à-dire que $\mathcal{W} = S(1) \oplus S(1) \oplus S(1)$

$$\begin{array}{l} \text{R.I. de } K(3) : \\ \begin{array}{lll} A(3) & S(1) \oplus S(1) \oplus S(1) \\ (n_1 n_2 n_3) & \{1\} \{1\} \{1\} \end{array} \end{array} \quad (5.25)$$

Examinons maintenant ces trois situations.

Premier cas : $w = (n_1 n_1 n_1)$ c'est-à-dire que $\mathcal{W} = S(3)$

Cette situation correspond au cas d'une seule couche qui contient trois oscillateurs identiques. Le groupe du poids est alors clairement $S(3)$, et les R.I. de $K(3)$ sont simplement le produit direct des représentations des groupes $A(3)$ et $S(3)$. Ainsi, on a directement

$$\mathcal{D}^{w=(n_1 n_1 n_1) \{f_1 f_2 f_3\}}(ap) = D^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a) \mathcal{D}^{\{f_1 f_2 f_3\}}(p) = e^{i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)} \mathcal{D}^{\{f_1 f_2 f_3\}}(p) \quad (5.26)$$

ce qui implique que le caractère associé $\chi^{w=(n_1 n_1 n_1) \{f_1 f_2 f_3\}}(ap)$ s'écrive comme

$$\chi^{w=(n_1 n_1 n_1) \{f_1 f_2 f_3\}}(ap) = e^{i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)} \chi^{\{f_1 f_2 f_3\}}(p), \quad (5.27)$$

avec les caractères [74]

$$\begin{aligned}
\chi \{ 300 \} (p = e) &= 1 \\
\chi \{ 300 \} (p = (ij)(k)) &= 1 \\
\chi \{ 300 \} (p = (ijk)) &= 1 \\
\\
\chi \{ 210 \} (p = e) &= 2 \\
\chi \{ 210 \} (p = (ij)(k)) &= 0 \\
\chi \{ 210 \} (p = (ijk)) &= -1 \\
\\
\chi \{ 111 \} (p = e) &= 1 \\
\chi \{ 111 \} (p = (ij)(k)) &= -1 \\
\chi \{ 111 \} (p = (ijk)) &= 1.
\end{aligned} \tag{5.28}$$

De ceci, nous pouvons déduire, avec $p = e$, les dimensions de ces différentes R.I. de $K(3)$:

$$\begin{aligned}
\dim ((n_1 n_1 n_1) \{ 300 \}) &= 1 \\
\dim ((n_1 n_1 n_1) \{ 210 \}) &= 2 \\
\dim ((n_1 n_1 n_1) \{ 111 \}) &= 1.
\end{aligned} \tag{5.29}$$

Deuxième cas : $w = (n_1 n_1 n_2)$ c'est-à-dire que $\mathcal{W} = S(2) \oplus S(1)$

Cette situation correspond au cas de deux couches, dont l'une est occupée par deux oscillateurs identiques, et l'autre par un seul. Le groupe du poids \mathcal{W} est $\mathcal{W} = S(2) \oplus S(1)$, donc les éléments de \mathcal{W} sont $\{ (1, 2); e \}$, et nous avons les représentations orthogonales de Young [74] des groupes $S(2)$ et $S(1)$:

$$\begin{aligned}
S(2) : \{ 20 \} : \mathcal{D}^{\{ 20 \}}(p) &= 1 \quad \forall p \in S(2) \\
&: \{ 11 \} : \mathcal{D}^{\{ 11 \}}(e) &= 1 \\
&: \{ 11 \} : \mathcal{D}^{\{ 11 \}}(ij) &= -1 \quad \forall (ij) \in S(2)
\end{aligned} \tag{5.30}$$

$$S(1) : \{ 1 \} : \mathcal{D}^{\{ 1 \}}(e) = 1.$$

Ainsi, les représentations du groupe du poids $\mathcal{W} = S(2) \oplus S(1)$ nous sont données par :

$$\begin{aligned}
\{ 20 \} \{ 1 \} : \mathcal{D}^{\{ 20 \} \{ 1 \}}(p) &= 1 \quad \forall p \in S(2) \\
\{ 11 \} \{ 1 \} : \mathcal{D}^{\{ 11 \} \{ 1 \}}(e) &= 1 \\
&: \mathcal{D}^{\{ 11 \} \{ 1 \}}(p) &= -1 \quad \forall (ij) \in S(2).
\end{aligned} \tag{5.31}$$

Pour la situation $w = (n_1 n_1 n_2)$ i.e. correspondant aux trois états non symétrisés $|n_1 n_1 n_2\rangle$, $|n_2 n_1 n_1\rangle$ et $|n_1 n_2 n_1\rangle$, nous pouvons, à partir de (5.31), en déduire que la représentation matricielle de tous les éléments ap de $K(3)$ est :

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}^{w=(n_1 n_1 n_2) \{ f_1 f_2 \} \{ 1 \}}(ap) &= D^{w=(n_1 n_1 n_2)}(a) \mathcal{D}^{\{ f_1 f_2 \} \{ 1 \}}(p) \\
&= \begin{pmatrix} |n_1 n_1 n_2\rangle & |n_2 n_1 n_1\rangle & |n_1 n_2 n_1\rangle \\ e^{i(n_1 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} & 0 & 0 \\ 0 & e^{i(n_2 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} & 0 \\ 0 & 0 & e^{i(n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} \end{pmatrix} \\
&\times \mathcal{D}^{\{ f_1 f_2 \} \{ 1 \}}(p)
\end{aligned} \tag{5.32}$$

avec : $\{ f_1 f_2 \} \{ 1 \} = \begin{cases} \{ 20 \} \{ 1 \} \\ \{ 11 \} \{ 1 \}. \end{cases}$

Nous allons maintenant expliciter la forme des matrices $\mathcal{D}^{\{ f_1 f_2 \} \{ 1 \}}(p)$ suivant la nature de p .

$\alpha) p = e$

Dans ce cas, on a clairement

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{\{20\}\{1\}}(e) &= \mathbb{I}_3 \\ \mathcal{D}^{\{11\}\{1\}}(e) &= \mathbb{I}_3 \end{aligned} \quad (5.33)$$

les caractères sont alors la somme des éléments diagonaux des matrices $D^{w=(n_1 n_1 n_2)}(a)$

$$\begin{aligned} \chi^{w=(n_1 n_1 n_2)\{20\}\{1\}}(ae) &= \chi^{w=(n_1 n_1 n_2)\{11\}\{1\}}(ae) \\ &= e^{i(n_1 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} \\ &+ e^{i(n_2 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} \\ &+ e^{i(n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

$\beta) p = (12)(3)$ ou tout autre élément $(ij)(k)$ de la même classe

Nous avons les trois relations

$$\begin{cases} e(12)e = (12) \\ (13)(12)(23) = (12) \\ (23)(12)(13) = (12) \end{cases} \iff \begin{cases} c_1(12)c_1^{-1} = (12) \in W \\ c_2(12)c_3^{-1} = (12) \in W \\ c_3(12)c_2^{-1} = (12) \in W \end{cases} \quad (5.35)$$

nous avons alors les deux matrices

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{\{20\}\{1\}}((12)(3)) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathcal{D}^{\{11\}\{1\}}((12)(3)) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.36)$$

ainsi, les caractères nous sont donnés par

$$\begin{aligned} \chi^{w=(n_1 n_1 n_2)\{20\}\{1\}}(a(12)(3)) &= e^{i(n_1 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} \\ \chi^{w=(n_1 n_1 n_2)\{11\}\{1\}}(a(12)(3)) &= -e^{i(n_1 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)}. \end{aligned} \quad (5.37)$$

$\gamma) p = (123)$ ou tout autre élément (ijk) de la même classe

Nous avons les trois relations

$$\begin{cases} e(123)(23) = (12) \\ (13)(123)e = e \\ (23)(123)(13) = e \end{cases} \iff \begin{cases} c_1(123)c_3^{-1} = (12) \in W \\ c_2(123)c_1^{-1} = e \in W \\ c_3(123)c_2^{-1} = e \in W \end{cases} \quad (5.38)$$

et les matrices

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{\{20\}\{1\}}(123) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathcal{D}^{\{11\}\{1\}}(123) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.39)$$

ce qui nous donne les caractères :

$$\begin{aligned} \chi^{w=(n_1 n_1 n_2)\{20\}\{1\}}(a(ijk)) &= 0 \\ \chi^{w=(n_1 n_1 n_2)\{11\}\{1\}}(a(ijk)) &= 0. \end{aligned} \quad (5.40)$$

Puis de la relation (5.33) nous déduisons la dimension des R.I. $w = (n_1 \ n_1 \ n_2) \{f_1 \ f_2\} \{1\}$ de $K(3)$

$$\begin{aligned} \dim((n_1 \ n_1 \ n_2) \{20\} \{1\}) &= 3 \\ \dim((n_1 \ n_1 \ n_2) \{11\} \{1\}) &= 3. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Troisième cas : $w = (n_1 \ n_2 \ n_3)$ c'est-à-dire que $\mathcal{W} = S(1) \oplus S(1) \oplus S(1)$

Nous avons, dans cette situation, trois oscillateurs dans trois couches différentes. L'élément du groupe du poids $\mathcal{W} = S(1) \oplus S(1) \oplus S(1)$ est l'élément identité e ; et les R.I. de $A(3) \wedge \mathcal{W}$ nous sont données par (5.16)

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{w=(n_1 \ n_2 \ n_3) \{1\} \{1\} \{1\}}(ae) &= D^{w=(n_1 \ n_2 \ n_3)}(a) \mathbb{I}_1 \\ &= e^{i(n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)}. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Ainsi, les représentations (5.21) induites dans $K(3)$ sont données par la relation

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\bar{m} \bar{m}}^{w=(n_1 \ n_2 \ n_3) \{1\} \{1\} \{1\}}(ap) &= D^{w=(n_1 \ n_2 \ n_3)}(c_{\bar{m}} a c_{\bar{m}}^{-1}) \mathcal{D}^{\{1\} \{1\} \{1\}}(c_{\bar{m}} p c_{\bar{m}}^{-1}) \delta(c_{\bar{m}} p c_{\bar{m}}^{-1}, h \in W) \\ &= D^{w=(n_1 \ n_2 \ n_3)}(c_{\bar{m}} a c_{\bar{m}}^{-1}) \mathcal{D}^{\{1\} \{1\} \{1\}}(c_{\bar{m}} p c_{\bar{m}}^{-1}) \delta(c_{\bar{m}} p c_{\bar{m}}^{-1}, e \in W) \\ &= D^{w=(n_1 \ n_2 \ n_3)}(c_{\bar{m}} a c_{\bar{m}}^{-1}) \mathcal{D}^{\{1\} \{1\} \{1\}}(e) \delta(c_{\bar{m}} p c_{\bar{m}}^{-1}, e \in W) \\ &= D^{w=(n_1 \ n_2 \ n_3)}(c_{\bar{m}} a c_{\bar{m}}^{-1}) \mathbb{I}_6 \delta(c_{\bar{m}} p c_{\bar{m}}^{-1}, e \in W) \\ &= D^{w=(n_1 \ n_2 \ n_3)}(c_{\bar{m}} a c_{\bar{m}}^{-1}) \delta(c_{\bar{m}} p c_{\bar{m}}^{-1}, e \in W) \end{aligned} \quad (5.43)$$

avec

$$\{c_i\} = \{c_1 = e, c_2 = (12), c_3 = (13), c_4 = (23), c_5 = (321), c_6 = (123)\} \quad (5.44)$$

donc les G.C.R. $\{c_i\}$ sont les six éléments du groupe symétrique $S(3)$. La condition $c_{\bar{m}} p c_{\bar{m}}^{-1} = e$ est similaire à $p = c_{\bar{m}}^{-1} c_{\bar{m}}$, donc la matrice (6×6) représentative de l'élément $p \in S(3)$ est construite en ayant 1 aux places où p apparait dans la table de multiplication de $S(3)$ (voir TAB. 5.2) et 0 ailleurs.

L'élément identité e est le seul élément p de $S(3)$ à avoir, dans sa matrice représentative, des valeurs diagonales non nulles. Ceci implique donc que le caractère associé satisfasse à

$$\chi^{w=(n_1 \ n_2 \ n_3) \{1\} \{1\} \{1\}}(ap) \propto \delta(p, e). \quad (5.45)$$

Par suite, comme la matrice représentative de l'élément identité e est la matrice unité d'ordre 6 \mathbb{I}_6 , on peut écrire que le caractère (5.45) est

$$\chi^{w=(n_1 \ n_2 \ n_3) \{1\} \{1\} \{1\}}(ap) = \delta(p, e) \operatorname{Tr} \left[\mathbb{I}_6 \times \begin{pmatrix} \theta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \theta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \theta_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \theta_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \theta_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \theta_6 \end{pmatrix} \right] \quad (5.46)$$

avec les différents θ_i ($1 \leq i \leq 6$) qui valent

$$\begin{cases} \theta_1 = e^{i(n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} & \theta_2 = e^{i(n_2 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} & \theta_3 = e^{i(n_3 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} \\ \theta_4 = e^{i(n_1 \alpha_1 + n_3 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} & \theta_5 = e^{i(n_3 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} & \theta_6 = e^{i(n_2 \alpha_1 + n_3 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} \end{cases} \quad (5.47)$$

$S(3)$	m	1	2	3	4	5	6
\bar{m}	c_m^{-1}	e	(12)	(13)	(23)	(123)	(321)
1	e	e	(12)	(13)	(23)	(123)	(321)
2	(12)	(12)	e	(123)	(321)	(13)	(23)
3	(13)	(13)	(321)	e	(23)	(123)	(321)
4	(23)	(23)	(123)	(321)	e	(12)	(13)
5	(123) ⁻¹	(321)	(13)	(23)	(12)	e	(123)
6	(321) ⁻¹	(123)	(23)	(12)	(13)	(321)	e

 TAB. 5.2 – Table de multiplication $\{c_m c_m^{-1}\}$ du groupe symétrique $S(3)$.

et la matrice contenant les θ_i ($1 \leq i \leq 6$) est exprimée dans la base composée des kets non symétrisés

$$|n_1 n_2 n_3\rangle \quad |n_2 n_1 n_3\rangle \quad |n_3 n_2 n_1\rangle \quad |n_1 n_3 n_2\rangle \quad |n_3 n_1 n_2\rangle \quad |n_2 n_3 n_1\rangle. \quad (5.48)$$

C'est-à-dire que le caractère $\chi^{w=(n_1 n_2 n_3)\{1\}\{1\}\{1\}}(ap)$ vaut

$$\begin{aligned} \chi^{w=(n_1 n_2 n_3)\{1\}\{1\}\{1\}}(ap) &= \delta(p, e) \left(e^{i(n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} + e^{i(n_2 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} + \right. \\ &\quad \left. e^{i(n_3 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} + e^{i(n_1 \alpha_1 + n_3 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} + \right. \\ &\quad \left. e^{i(n_3 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} + e^{i(n_2 \alpha_1 + n_3 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} \right) \\ &= \delta(p, e) \sum_{\substack{(r,s,t) = p(1,2,3) \\ p \in S(3)}} e^{i(n_r \alpha_1 + n_s \alpha_2 + n_t \alpha_3)}. \end{aligned} \quad (5.49)$$

Puis, en tenant compte du fait que la matrice représentative de l'élément identité e est la matrice unité \mathbb{I}_6 , on peut écrire que :

$$\dim((n_1 n_2 n_3)\{1\}\{1\}\{1\}) = 6. \quad (5.50)$$

Nous résumons dans la TAB. 5.3 cette étude des R.I. du groupe $K(3)$.

5.3 Réduction de la représentation $[n, \dot{0}^2]$ de $U(3)$ dans $K(3)$

5.3.1 Introduction

Pour ce travail, une application importante du formalisme mis en place précédemment, est la réduction de la représentation totalement symétrique $[n, \dot{0}^2]$ de $U(3)$ dans $K(3)$. En effet, la totalité des états physiques associés aux modes vibrationnels d'élongation des molécules XY_3 non planes est contenue à l'intérieur de la représentation totalement symétrique $[N, \dot{0}^3]$ de $U(4)$, et ces états peuvent être maintenant étudiés par l'intermédiaire de la chaîne (5.3).

Groupe du poids W	$K(3) = A(3) \wedge S(3)$	1 élément $a e$	3 éléments $a (i j) (k)$	2 éléments $a (i j k)$
$S(3)$	$(n_1 n_1 n_1) \{300\}$	$e^{i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$	$e^{i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$	$e^{i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$
$S(3)$	$(n_1 n_1 n_1) \{210\}$	$2 e^{i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$	0	$-e^{i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$
$S(3)$	$(n_1 n_1 n_1) \{111\}$	$e^{i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$	$-e^{i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$	$e^{i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$
$S(2) \oplus S(1)$	$(n_1 n_1 n_2) \{20\} \{1\}$	$\sum_{c_1; c_2; c_3} e^{i (n_1 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)}$	$e^{i (n_1 \alpha_i + n_1 \alpha_j + n_2 \alpha_k)}$	0
$S(2) \oplus S(1)$	$(n_1 n_1 n_2) \{11\} \{1\}$	$\sum_{c_1; c_2; c_3} e^{i (n_1 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)}$	$-e^{i (n_1 \alpha_i + n_1 \alpha_j + n_2 \alpha_k)}$	0
$S(1) \oplus S(1) \oplus S(1)$	$(n_1 n_2 n_3) \{1\} \{1\} \{1\}$	$\sum_{\substack{(r, s, t) \\ = \\ p(1, 2, 3) \\ p \in S(3)}} e^{i (n_r \alpha_1 + n_s \alpha_2 + n_t \alpha_3)}$	0	0

avec : $c_1 = e$; $c_2 = (13)$; $c_3 = (23)$

et

- $$\chi^{(w = (n_1 n_2 n_3) \{1\} \times \{1\} \times \{1\}) (ap)} = \delta(p, e) \sum_{\substack{(r, s, t) = p(1, 2, 3) \\ p \in S(3)}} e^{i (n_r \alpha_1 + n_s \alpha_2 + n_t \alpha_3)} = \delta(p, e) [e^{i (n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} + e^{i (n_2 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} + e^{i (n_3 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} + e^{i (n_1 \alpha_1 + n_3 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} + e^{i (n_3 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} + e^{i (n_2 \alpha_1 + n_3 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)}]$$
- $$\chi^{(w = (n_1 n_1 n_2) \{f_1 f_2\} \times \{1\}) (ae)} = \sum_{c_1; c_2; c_3} e^{i (n_1 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} = e^{i (n_1 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} \quad \text{action de } c_1 = e \text{ sur } (n_1 n_1 n_2)$$

$$+ e^{i (n_2 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} \quad \text{action de } c_2 = (13) \text{ sur } (n_1 n_1 n_2)$$

$$+ e^{i (n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} \quad \text{action de } c_3 = (23) \text{ sur } (n_1 n_1 n_2)$$

TAB. 5.3 – Table de caractères du groupe semi-continu $K(3)$.

Cette réduction est facilement obtenue par la méthode usuelle des caractères. La multiplicité $m(\lambda, \pi)$ d'une R.I. π d'un sous-groupe \mathbf{H} (d'un groupe \mathbf{G}) dans une R.I. λ de \mathbf{G} , est donnée par l'expression

$$m(\lambda, \pi) = \frac{1}{|\mathbf{H}|} \sum_{g \in \mathbf{H}} \chi^\lambda(g) \chi^{\pi*}(g) \quad (5.51)$$

ou $|\mathbf{H}|$ est l'ordre du sous-groupe \mathbf{H} [32], $\chi^\lambda(g)$ et $\chi^\pi(g)$ sont respectivement les caractères des R.I. λ de \mathbf{G} et π de \mathbf{H} . Appliquant ceci à la situation $U(3) \supset K(3)$, nous obtenons

$$m([m_{13}, m_{23}, m_{33}], (w f_w)) = \frac{1}{|K(3)|} \sum_{(ap) \in K(3)} \chi^{[m_{13} m_{23} m_{33}]}(ap) \chi^{(w f_w)*}(ap) \quad (5.52)$$

Les caractères $\chi^{(w f_w)*}(ap)$ ont été déterminés dans la section précédente, et rappelés dans la table 5.3. Le caractère d'un élément \mathcal{U} de $U(3)$ est un polynôme symétrique des trois valeurs propres $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ (5.12) donné par la relation de Weyl [32, 37]. Pour une représentation totalement symétrique $\left[\begin{smallmatrix} n, 0 \\ 0, 2 \end{smallmatrix} \right]$

de $U(3)$ nous obtenons

$$\chi^{[n, 0, 0]}(\mathcal{U} = ap) = \frac{\begin{vmatrix} \epsilon_1^{n+2} & \epsilon_1 & 1 \\ \epsilon_2^{n+2} & \epsilon_2 & 1 \\ \epsilon_3^{n+2} & \epsilon_3 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \epsilon_1^2 & \epsilon_1 & 1 \\ \epsilon_2^2 & \epsilon_2 & 1 \\ \epsilon_3^2 & \epsilon_3 & 1 \end{vmatrix}} = \sum_{x_1+x_2+x_3=n} \epsilon_1^{x_1}(ap) \epsilon_2^{x_2}(ap) \epsilon_3^{x_3}(ap). \quad (5.53)$$

Nous proposons dans l'annexe C une méthode générale qui permet de déterminer le caractère $\chi^{[n_1, n_2, n_3]}(\mathcal{U})$ d'un élément quelconque \mathcal{U} de $U(3)$. Ainsi la multiplicité $m([n, 0, 0], (w f_w))$ peut être développée

$$m([n, 0, 0], (w f_w)) = \frac{1}{(2\pi)^3 3!} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sum_{p \in S(3)} \left[\sum_{x_1+x_2+x_3=n} \epsilon_1^{x_1}(ap) \epsilon_2^{x_2}(ap) \epsilon_3^{x_3}(ap) \chi^{(w f_w)^*}(ap) \right] d\alpha_1 d\alpha_2 d\alpha_3 \quad (5.54)$$

car $|K(3)| = (2\pi)^3 3!$ [17]; puis en développant le caractère $\chi^{(w f_w)^*}(ap)$ comme

$$\chi^{(w f_w)^*}(ap) = \chi^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a) \chi^{f_w^*}(p) \quad (5.55)$$

on obtient alors l'expression générale suivante de la multiplicité

$$m([n, 0, 0], (w f_w)) = \frac{1}{(2\pi)^3 3!} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sum_{p \in S(3)} \left[\sum_{x_1+x_2+x_3=n} \epsilon_1^{x_1}(ap) \epsilon_2^{x_2}(ap) \epsilon_3^{x_3}(ap) \chi^{w=(n_1 n_2 n_3)}(a) \chi^{f_w^*}(p) \right] d\alpha_1 d\alpha_2 d\alpha_3. \quad (5.56)$$

Nous présentons en détail le calcul de la multiplicité $m([n, 0, 0], (w f_w))$ définie par la triple intégrale précédente pour le premier cas, c'est-à-dire lorsque $w = (n_1 n_1 n_1)$:

$$n_1 = \frac{n}{3} \quad \text{et} \quad f_w = \begin{cases} \{300\} \\ \{210\} \\ \{111\} \end{cases}. \quad (5.57)$$

A l'aide de (5.27) qui définit le caractère $\chi^{w=(n_1 n_1 n_1)}(a) = e^{-i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$ des différents éléments a de $A(3)$, et de la table 4.3, la multiplicité $m([n, 0, 0], (n_1 n_1 n_1) f_w)$ s'exprime de la manière suivante (et en se rappelant que tous les éléments d'une même classe admettent le même caractère) :

$$\begin{aligned} m([n, 0, 0], (n_1 n_1 n_1) f_w) = & \frac{1}{(2\pi)^3 3!} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} \left[e^{i \alpha_1 x_1} e^{i \alpha_2 x_2} e^{i \alpha_3 x_3} e^{-i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)} \chi^{f_w^*}(e) \right] \right. \\ & + 3 \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} \left[e^{i \frac{x_1}{2} (\alpha_1 + \alpha_2)} e^{i \pi x_2} e^{i \frac{x_2}{2} (\alpha_1 + \alpha_2)} e^{i \alpha_3 x_3} e^{-i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)} \chi^{f_w^*}((12)(3)) \right] \\ & + 2 \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} \left[e^{i \frac{x_1}{3} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)} e^{i \frac{2\pi}{3} x_2} e^{i \frac{x_2}{3} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)} e^{i \frac{4\pi}{3} x_3} e^{i \frac{x_3}{3} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)} \right. \\ & \left. \left. e^{-i n_1 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)} \chi^{f_w^*}(123) \right] \right) d\alpha_1 d\alpha_2 d\alpha_3 \end{aligned} \quad (5.58)$$

soit

$$\begin{aligned}
& m([n, 0, 0], (n_1 n_1 n_1) f_w) = \\
& \frac{1}{3!} \left(\chi_w^{f_w^*}(e) \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\alpha_1(x_1-n_1)} d\alpha_1 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\alpha_2(x_2-n_1)} d\alpha_2 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\alpha_3(x_3-n_1)} d\alpha_3 \right) \right. \\
& + 3 \chi_w^{f_w^*}((12)(3)) \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} e^{i\pi x_2} \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\alpha_1(\frac{x_1}{2}+\frac{x_2}{2}-n_1)} d\alpha_1 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\alpha_2(\frac{x_1}{2}+\frac{x_2}{2}-n_1)} d\alpha_2 \right. \\
& \left. \left. \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\alpha_3(x_3-n_1)} d\alpha_3 \right) \right. \\
& + 2 \chi_w^{f_w^*}(123) \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} e^{i\frac{2\pi}{3}(x_2+2x_3)} \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\alpha_1(\frac{x_1}{3}+\frac{x_2}{3}+\frac{x_3}{3}-n_1)} d\alpha_1 \right. \\
& \left. \left. \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\alpha_2(\frac{x_1}{3}+\frac{x_2}{3}+\frac{x_3}{3}-n_1)} d\alpha_2 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\alpha_3(\frac{x_1}{3}+\frac{x_2}{3}+\frac{x_3}{3}-n_1)} d\alpha_3 \right) \right). \tag{5.59}
\end{aligned}$$

ce qui nous donne

$$\begin{aligned}
m([n00], (n_1 n_1 n_1) f_w) &= \frac{1}{3!} \left(\chi_w^{f_w^*}(e) \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} \delta(x_1, n_1) \delta(x_2, n_1) \delta(x_3, n_1) \right. \\
& + 3 \chi_w^{f_w^*}((12)(3)) \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} e^{i\pi x_2} \delta(x_1+x_2, 2n_1) \delta(x_3, n_1) \\
& \left. + 2 \chi_w^{f_w^*}(123) \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} e^{i\frac{2\pi}{3}(x_2+2x_3)} \delta(x_1+x_2+x_3, 3n_1) \right). \tag{5.60}
\end{aligned}$$

Il nous faut maintenant déterminer la valeur des trois sommes présentes au sein de l'expression (5.60).

$$\text{Première somme : } S_1 \equiv \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} \delta(x_1, n_1) \delta(x_2, n_1) \delta(x_3, n_1)$$

La condition $\delta(x_1, n_1) \delta(x_2, n_1) \delta(x_3, n_1)$ implique qu'on somme sur toutes les possibilités de satisfaire à $n_1 + n_1 + n_1 = n = 3n_1$. Or il n'y a qu'une seule possibilité, ainsi

$$S_1 \equiv \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} \delta(x_1, n_1) \delta(x_2, n_1) \delta(x_3, n_1) = 1. \tag{5.61}$$

$$\text{Deuxième somme : } S_2 \equiv \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} e^{i\pi x_2} \delta(x_1+x_2, 2n_1) \delta(x_3, n_1)$$

On a les développements suivants :

$$S_2 \equiv \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} e^{i\pi x_2} \delta(x_1+x_2, 2n_1) \delta(x_3, n_1) = \sum_{x_1+x_2=2n_1} e^{i\pi x_2} = \sum_{x_2=0}^{2n_1} (-1)^{x_2} = 1. \tag{5.62}$$

$$\text{Troisième somme : } S_3 \equiv \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} e^{i\frac{2\pi}{3}(x_2+2x_3)} \delta(x_1+x_2+x_3, 3n_1)$$

On a les développements suivants :

$$\begin{aligned}
 & \sum_{x_1+x_2+x_3=n=3n_1} e^{i\frac{2\pi}{3}(x_2+2x_3)} \delta(x_1+x_2+x_3, 3n_1) \\
 = & \sum_{x_1=0}^{3n_1} \sum_{x_2=0}^{3n_1-x_1} e^{i\frac{2\pi x_2}{3}} e^{i\frac{4\pi}{3}(3n_1-x_1-x_2)} \\
 = & \frac{1}{1-e^{-i\frac{2\pi}{3}}} \left\{ \sum_{x_1=0}^{3n_1} \left(e^{-i\frac{4\pi}{3}} \right)^{x_1} - e^{-i\frac{2\pi}{3}} \sum_{x_1=0}^{3n_1} \left(e^{-i\frac{2\pi}{3}} \right)^{x_1} \right\} \\
 = & 1.
 \end{aligned} \tag{5.63}$$

En distinguant les trois possibilités pour f_w , on obtient les résultats suivants

$$\begin{aligned}
 \text{Si } f_w = \{300\} & : m([n 0 0], (n_1 n_1 n_1) \{300\}) = 1 \\
 \text{Si } f_w = \{210\} & : m([n 0 0], (n_1 n_1 n_1) \{210\}) = 0 \\
 \text{Si } f_w = \{111\} & : m([n 0 0], (n_1 n_1 n_1) \{111\}) = 0
 \end{aligned} \tag{5.64}$$

soit sous forme condensée :

$$m([n 0 0], (n_1 n_1 n_1) f_w) = \delta(3n_1, n). \tag{5.65}$$

En utilisant les mêmes méthodes que précédemment, on trouve pour les autres R.I. de $K(3)$ les résultats suivants :

$$\begin{aligned}
 m([n 0 0], (n_1 n_1 n_2) \{20\} \{1\}) & = 1 \\
 m([n 0 0], (n_1 n_1 n_2) \{11\} \{1\}) & = 0 \\
 m([n 0 0], (n_1 n_2 n_3) \{1\} \{1\} \{1\}) & = 1.
 \end{aligned} \tag{5.66}$$

Ainsi, des relations (5.65) et (5.66), nous en déduisons que la décomposition de la représentation totalement symétrique $[n, \dot{0}^2]$ de $U(3)$ dans $K(3)$ est

$$\begin{aligned}
 [n, \dot{0}^2] & = (n_1 n_1 n_1) \{300\} \delta(3n_1, n) + \sum_{\substack{n_1 \neq n_2 \\ 2n_1 + n_2 = n}} (n_1 n_1 n_2) \{20\} \{1\} \\
 & + \sum_{\substack{n_1, n_2, n_3 \\ n_1 > n_2 > n_3 \\ n_1 + n_2 + n_3 = n}} (n_1 n_2 n_3) \{1\} \{1\} \{1\}.
 \end{aligned} \tag{5.67}$$

Par exemple, pour $n = 3$ la relation précédente devient

$$\begin{aligned}
 [3, \dot{0}^2] & = (111) \{300\} + \sum_{\substack{n_1 \neq n_2 \\ 2n_1 + n_2 = 3}} (n_1 n_1 n_2) \{20\} \{1\} + \sum_{\substack{n_1, n_2, n_3 \\ n_1 > n_2 > n_3 \\ n_1 + n_2 + n_3 = 3}} (n_1 n_2 n_3) \{1\} \{1\} \{1\} \\
 & = (111) \{300\} + (300) \{20\} \{1\} + (210) \{1\} \{1\} \{1\}.
 \end{aligned} \tag{5.68}$$

On peut vérifier l'égalité des dimensions, en effet, on a

$$\dim \left(\left[3, 0^2 \right] \right) = \frac{(3+2)!}{3!2} = 10 \tag{5.69}$$

et

$$\begin{aligned} \dim(111) \{300\} &= 1 \\ \dim(300) \{20\} \{1\} &= 3 \\ \dim(210) \{1\} \{1\} \{1\} &= 6. \end{aligned} \tag{5.70}$$

5.4 Etude algébrique de la chaîne $K(3) \supset S(3) \supset C_{3v}$

5.4.1 Produit élargi de représentations de $S(p)$

Introduction

Considérons deux systèmes physiques indépendants constitués par p_1 et p_2 oscillateurs, tous totalement identiques, et de groupe d'invariance respectif $S(p_1)$ et $S(p_2)$. Lorsqu'il n'y a aucune interaction entre les deux systèmes, le groupe d'invariance de l'ensemble est simplement le produit direct $S(p_1) \otimes S(p_2)$.

Si l'état du premier système appartient à l'espace de la représentation $D^{(1)}$ de $S(p_1)$, et celui du second à $D^{(2)}$ de $S(p_2)$, le système global sera évidemment un état de l'espace $D^{(1)} \otimes D^{(2)}$ du groupe d'invariance $S(p_1) \otimes S(p_2)$ de l'ensemble.

Supposons maintenant qu'il existe une interaction entre les deux systèmes d'oscillateurs. Comme les oscillateurs sont équivalents, le système global possède la symétrie du groupe $S(p_1 + p_2)$. Une question intéressante est de savoir à quelles R.I. de $S(p_1 + p_2)$ appartient l'état du système global.

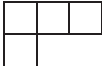
Nous sommes ainsi conduits à une nouvelle décomposition, celle d'un produit élargi [43, 74] de deux R.I. $D^{(\alpha)}$ et $D^{(\beta)}$:


$$D^{(\alpha)} \vee D^{(\beta)} = D^{(\mu_1)} \oplus D^{(\mu_2)} \oplus \dots \tag{5.71}$$

Si d_α et d_β sont les dimensions des R.I. $D^{(\alpha)}$ et $D^{(\beta)}$, alors la dimension \mathcal{N} du produit élargi $D^{(\alpha)} \vee D^{(\beta)}$ nous est donnée par [43] :

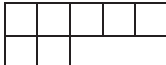
$$\dim \left(D^{(\alpha)} \vee D^{(\beta)} \right) = \mathcal{N} = d_\alpha d_\beta \frac{(p_1 + p_2)!}{p_1! p_2!}. \tag{5.72}$$

Exemple

A titre d'exemple, effectuons le produit élargi de la représentation $\{3100\}$ du groupe $S(4)$ représentée par la tableau de Young , par la représentation $\{210\}$ de $S(3)$ représentée par le tableau de

Young  :

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} \vee \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array}. \tag{5.73}$$

Nous explicitons ci-après une méthode générale, dites "des noeuds et des coudes" due à Coleman [75], qui permet de déterminer la dimension d'une R.I. quelconque d'un groupe de permutation. Afin d'illustrer cette méthode, nous choisissons arbitrairement le diagramme  de $S(7)$.

Ce que les anglo-saxons appellent les noeuds (node) sont en fait les cases qui constituent le diagramme de Young considéré.

Première étape : affectation des coudes aux noeuds

On choisi un noeud quelconque sur le diagramme précédent, puis un lui associe un entier naturel appelé "longueur de coude" tel qu'il soit égale au nombre de noeuds à droite dans sa ligne plus le

nombre de noeuds en bas dans sa colonne plus un. On obtient ainsi :

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & & & \\ \hline \end{array} \implies \begin{array}{cccccc} 6 & 5 & 3 & 2 & 1 & \\ \hline 2 & 1 & & & & \end{array} . \tag{5.74}$$

Deuxième étape : Dimension de la R.I. associé au tableau de Young considéré

La dimension de la R.I. associée au tableau de Young considéré est alors donnée par la relation suivante

$$\dim \left(\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & & & \\ \hline \end{array} \right) = \frac{\text{(nombre de cases constituant le tableau de Young)!}}{\text{le produit de toutes les longueurs de coudes affectées aux différents noeuds}} \tag{5.75}$$

ce qui donne

$$\dim \left(\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & & & \\ \hline \end{array} \right) = \frac{7!}{6 \times 5 \times 3 \times 2 \times 1 \times 2 \times 1} = 14. \tag{5.76}$$

En appliquant cette méthode “des noeuds et des coudes” aux R.I. $\{3100\}$ du groupe $S(4)$ représentée par la tableau de Young $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array}$, par la représentation $\{210\}$ de $S(3)$ représentée par la tableau de Young $\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array}$, on obtient alors à l'aide de (5.72)

$$\begin{cases} \dim \left(\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} \right) = 3 \\ \dim \left(\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} \right) = 2 \end{cases} \implies \dim \left(\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} \vee \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} \right) = 210. \tag{5.77}$$

Effectuons maintenant le produit élargi $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} \vee \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array}$. Celui ci se fait en plusieurs étapes. On commence par affecter la lettre a à toutes les cases de la première ligne du multiplicateur, puis b à toutes les cases de la deuxième ligne, et ainsi de suite. On obtient ici :

$$\begin{array}{|c|c|} \hline a & a \\ \hline b & \\ \hline \end{array} . \tag{5.78}$$

Puis, accolons les différentes cases \boxed{a} du diagramme précédent au diagramme multiplicande de façon à ce qu'elles n'apparaissent pas dans une même colonne, et cela de toutes les manières possibles. A ce stade, on obtient les différents diagrammes :

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & a & a \\ \hline \square & & & & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & a \\ \hline \square & a & & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & a \\ \hline \square & & & \\ \hline a & & & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & a & a \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & a & \\ \hline a & & \\ \hline \end{array} \tag{5.79}$$

Une fois que ceci est fait, on accole les cases \boxed{b} aux diagrammes de Young précédemment obtenus en respectant non seulement la même restriction qu'auparavant mais aussi la suivante : en lisant de droite à gauche et de haut en bas les lettre rencontrées dans les diagrammes obtenus, à aucun moment le nombre de lettres b rencontrées ne doit dépasser le nombre de lettres a , c'est la préséance des a sur les b . Puis, on place les c, d, \dots en respectant dans ce processus de lecture la préséance des b sur les $c,$

des c sur les d , et ainsi de suite. On obtient ici les tableaux suivants :

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & & a & a \\ \hline & b & & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline & & & a & a \\ \hline & & & & \\ \hline & b & & & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & & & a \\ \hline & a & b & \\ \hline \end{array} \\
 \dim = 14 & \dim = 15 & \dim = 14 \\
 \\
 \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & & & a \\ \hline & a & & \\ \hline & b & & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & & & a \\ \hline & & b & \\ \hline & a & & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & & & a \\ \hline & & & \\ \hline & a & & \\ \hline & b & & \\ \hline \end{array} \\
 \dim = 35 & \dim = 35 & \dim = 20 \\
 \\
 \begin{array}{|c|c|c|} \hline & & \\ \hline & a & a \\ \hline & b & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|} \hline & & \\ \hline & a & \\ \hline & a & b \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|} \hline & & \\ \hline & a & \\ \hline & a & \\ \hline & b & \\ \hline \end{array} \\
 \dim = 21 & \dim = 21 & \dim = 35
 \end{array} \tag{5.80}$$

et, on vérifie bien que la somme des dimensions (5.80) obtenues est bien égale à celle du produit élargi

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array} \vee \begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline & \\ \hline & \\ \hline \end{array} :$$

$$14 + 15 + 14 + 35 + 35 + 20 + 21 + 21 + 35 = 210 = \dim \left(\begin{array}{|c|c|c|} \hline & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array} \vee \begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline & \\ \hline & \\ \hline \end{array} \right). \tag{5.81}$$

5.4.2 Application aux R.I. de $K(3)$

Afin de faciliter la lecture de ce chapitre, nous nous permettons de rappeler, sous forme de tableau, les éléments essentiels en terme de R.I. et de classes d'équivalence, de l'isomorphisme $S(3) \simeq C_{3v}$.

C_{3v}		e	$3 \sigma_i$	$2 C_3$
$S(3)$		(1^3)	(21)	(3)
R.I. C_{3v}	R.I. $S(3)$	1		
A_1	$\{300\}$	1	1	1
A_2	$\{111\}$	1	-1	1
E	$\{210\}$	2	0	-1

TAB. 5.4 – Table de caractères de $S(3) \simeq C_{3v}$.

Première répartition : $(n_1 n_1 n_1)$

On a les trois cas :

$$\begin{aligned}
 K(3) &\supset S(3) \simeq C_{3v} \\
 ((n_1 n_1 n_1) \{300\}) &\implies \{300\} \simeq A_1 \\
 ((n_1 n_1 n_1) \{111\}) &\implies \{111\} \simeq A_2 \\
 ((n_1 n_1 n_1) \{210\}) &\implies \{210\} \simeq E
 \end{aligned} \tag{5.82}$$

Deuxième répartition : $(n_1 n_1 n_2)$

Pour la R.I. $((n_1 n_1 n_2) \{20\} \{1\})$ de $K(3)$, nous avons :

$$\begin{aligned}
 \begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline \end{array} \vee \begin{array}{|c|} \hline a \\ \hline \end{array} &= \begin{array}{|c|c|c|} \hline & & a \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline a \\ \hline \end{array} \\
 &= \{300\} \oplus \{210\} \\
 &= A_1 \oplus E.
 \end{aligned} \tag{5.83}$$

Puis, pour la R.I. $((n_1 n_1 n_2) \{11\} \{1\})$ on obtient :

$$\begin{aligned}
 \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \vee \begin{array}{|c|} \hline a \\ \hline \end{array} &= \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \\ \hline a \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline a & \\ \hline \end{array} \\
 &= \{111\} \oplus \{210\} \\
 &= A_2 \oplus E.
 \end{aligned} \tag{5.84}$$

Troisième répartition : $(n_1 n_2 n_3)$

Enfin, en ce qui concerne la R.I. $((n_1 n_2 n_3) \{1\}\{1\}\{1\})$ de $K(3)$, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 (\begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} \vee \begin{array}{|c|} \hline a \\ \hline \end{array}) \vee \begin{array}{|c|} \hline b \\ \hline \end{array} &= \left(\begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline a & \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \\ \hline a \\ \hline \end{array} \right) \vee \begin{array}{|c|} \hline b \\ \hline \end{array} \\
 &= \begin{array}{|c|c|c|} \hline & & \\ \hline a & & b \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline & b \\ \hline a & \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline & a \\ \hline b & \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \\ \hline a \\ \hline \\ \hline b \\ \hline \end{array} \\
 &= \{300\} \oplus \{111\} \oplus 2\{210\} \\
 &= A_1 \oplus A_2 \oplus 2E.
 \end{aligned} \tag{5.85}$$

Ces différents résultats sont regroupés dans la table 5.5

Nous extrayons de la table 5.5 un sous tableau qui est constitué des R.I. de $K(3)$ dont la décomposition dans $C_{3v} \approx S(3)$ contient $A_1 \simeq \{300\}$.

Les kets symétrisés dans la chaîne algébrique (5.3) sont donnés dans l'Annexe A.

En comparant les tables 5.6 et 5.7, il apparaît clairement que les seules représentations Γ engendrées par les kets $|n_i n_j n_k\rangle$ dans $C_{3v} \approx S(3)$, sont les R.I. du groupe $K(3)$ qui contiennent la composante A_1 dans C_{3v} (ou $\{300\}$ dans $S(3)$).

De tous les résultats issus jusqu'à présent de cette étude du groupe $K(3)$, nous pouvons tracer le diagramme théorique des niveaux d'énergie vibrationnelle (d'élongation) des molécules XY_3 non

$K(3) = A(3) \wedge S(3)$	$S(3)$	C_{3v}	dim
$(n_1 \ n_1 \ n_1) \{300\}$	$\{300\}$	A_1	1
$(n_1 \ n_1 \ n_1) \{1^3\}$	$\{1^3\}$	A_2	1
$(n_1 \ n_1 \ n_1) \{210\}$	$\{210\}$	E	2
$(n_1 \ n_1 \ n_2) \{20\} \{1\}$	$\{300\} \oplus \{210\}$	$A_1 \oplus E$	3
$(n_1 \ n_1 \ n_2) \{11\} \{1\}$	$\{1^3\} \oplus \{210\}$	$A_2 \oplus E$	3
$(n_1 \ n_2 \ n_3) \{1\} \{1\} \{1\}$	$\{300\} \oplus \{1^3\} \oplus 2\{210\}$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$	6

TAB. 5.5 – Décomposition des R.I. de $K(3)$ dans $C_{3v} \approx S(3)$.

$K(3) = A(3) \wedge S(3)$	$S(3)$	C_{3v}	dim
$(n_1 \ n_1 \ n_1) \{300\}$	$\{300\}$	A_1	1
$(n_1 \ n_1 \ n_2) \{20\} \{1\}$	$\{300\} \oplus \{210\}$	$A_1 \oplus E$	3
$(n_1 \ n_2 \ n_3) \{1\} \{1\} \{1\}$	$\{300\} \oplus \{1^3\} \oplus 2\{210\}$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$	6

TAB. 5.6 – Décomposition des R.I. de $K(3)$ dans $C_{3v} \approx S(3)$ qui contiennent $A_1 \approx \{300\}$.

planes. Dans notre exemple, nous avons choisi $N \geq 4$ (voir la figure 4.1). On constate alors visuellement toute l'utilité d'introduire le groupe $K(3)$ dans la description des états vibrationnels d'élongation des molécules XY_3 non planes.

En examinant la figure 5.1, on peut donner une interprétation physique au groupe $K(3)$. En effet, de par les différents poids w que l'on peut associer au sous-groupe $A(3)$, on constate que le groupe $K(3)$ nous donne accès aux différentes répartitions énergétiques possibles des quanta sur les liaisons de la molécule. En effet, intuitivement on constate que pour une molécule pyramidale, il n'y a que trois répartitions énergétiques possibles : les trois liaisons ont le même état énergétique ($w = (n_1 \ n_1 \ n_1)$), ou bien une liaison est dans un état différent des deux autres ($w = (n_1 \ n_1 \ n_2)$), ou finalement les trois liaisons ont des états énergétique différents ($w = (n_1 \ n_2 \ n_3)$). C'est pourquoi nous donnerons au groupe $K(3)$ le nom de groupe de la répartition énergétique.

Base $ n_i n_j n_k \rangle$	Représentation Γ dans $S(3)$	Représentation Γ dans C_{3v}	dim
$ n_1 n_1 n_1 \rangle$	$\{300\}$	A_1	1
$ n_1 n_1 n_2 \rangle$	$\{300\} \oplus \{210\}$	$A_1 \oplus E$	3
$ n_1 n_2 n_3 \rangle$ $n_1 > n_2 > n_3$	$\{300\} \oplus \{1^3\} \oplus 2\{210\}$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$	6

TAB. 5.7 – Représentations Γ induites dans $C_{3v} \approx S(3)$ par la base $|n_i n_j n_k \rangle$.

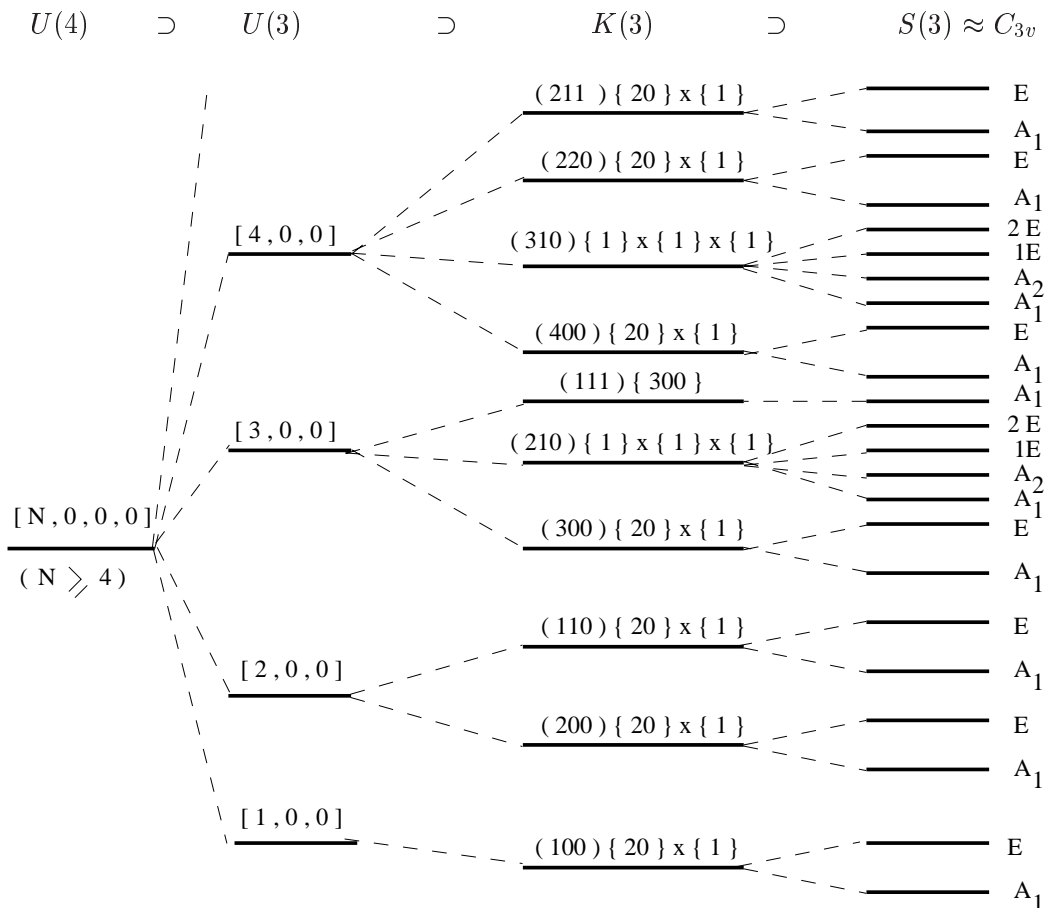


FIG. 5.1 – Schéma des énergies théoriques pour une molécule XY_3 non planaire, pour $N \geq 4$.

5.5 Recherche d'opérateurs caractérisant les états $(n_1 n_2 n_3)$ $(f_w w)$

Le Hamiltonien d'ordre zéro associé au système étudié peut être construit à l'aide du concept de symétrie dynamique [6]. C'est pourquoi nous devons déterminer un ensemble complet d'opérateurs invariants (opérateurs de Casimir) pour le groupe $K(3)$. Dans la chaîne (5.3), à l'exception du groupe

$K(3)$, les opérateurs invariants linéaires et quadratiques des différents groupes sont :

$$\mathcal{I}_1^{(U(4))} = \sum_{i=1}^4 \hat{n}_i = \hat{N} \quad , \quad \mathcal{I}_2^{(U(4))} = \hat{N}(\hat{N} + 3) \quad (5.86)$$

$$\mathcal{I}_1^{(U(3))} = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i = \hat{n} \quad , \quad \mathcal{I}_2^{(U(3))} = \hat{n}(\hat{n} + 2)$$

On sait que les deux invariants $\mathcal{I}_1^{(U(4))}$ et $\mathcal{I}_2^{(U(4))}$ sont inutiles dans la construction du Hamiltonien. On cherche alors des opérateurs invariants dans $S(3)$ qui soient fonction des opérateurs de poids. On trouve

$$\mathcal{I}_1^{(S(3))} = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2 \quad \text{et} \quad \mathcal{I}_2^{(S(3))} = \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{n}_i \hat{n}_j. \quad (5.87)$$

or on a l'égalité

$$\mathcal{I}_1^{(S(3))} + \mathcal{I}_2^{(S(3))} = \left[\mathcal{I}_1^{(U(3))} \right]^2 \quad (5.88)$$

donc un seul de ces opérateurs doit être retenu, nous choisissons $\mathcal{I}_2^{(S(3))} = \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{n}_i \hat{n}_j$. Mais celui-ci ne permet pas de distinguer complètement tous les états. par exemple :

$$\begin{aligned} (4 \ 1 \ 1) \quad n = 6 & \quad \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{n}_i \hat{n}_j = 18 \\ (3 \ 3 \ 0) \quad n = 6 & \quad \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{n}_i \hat{n}_j = 18. \end{aligned} \quad (5.89)$$

On réitère donc le processus, et on ne retient que l'opérateur

$$\mathcal{O}_3 = \sum_{i \neq j \neq k=1} \hat{n}_i \hat{n}_j \hat{n}_k \quad (5.90)$$

celui-ci permet la distinction des états, au moins, jusqu'à $n = 10$. Nous en déduisons que \mathcal{O}_3 est nécessaire pour distinguer les états locaux pour des nombres quantiques $n \geq 6$. Donc, si nous souhaitons l'introduire dans le Hamiltonien, il nous faudrait des données expérimentales pour les états locaux (411) et (330). Mais avec les données expérimentales actuelles, l'utilisation de cet opérateur est d'ordre purement théorique.

5.6 Modèle algébrique du Hamiltonien

5.6.1 Hamiltonien d'ordre zéro

Le Hamiltonien H_0 peut s'écrire comme

$$H_0 = A \mathcal{I}_1^{(U(3))} + B \mathcal{I}_2^{(U(3))} + C \mathcal{I}_2^{(S(3))} \quad (5.91)$$

avec $(A, B, C) \in \mathbb{R}$. C'est-à-dire que l'on a :

$$H_0 = (A + 2B) \hat{n} + B \hat{n}^2 + C \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{n}_i \hat{n}_j \quad (5.92)$$

Mais comme $\hat{n}^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2 + 2 \sum_{i > j=1}^3 \hat{n}_i \hat{n}_j$, nous obtenons une forme équivalente pour H_0

$$H_0 = (A + 2B) \hat{n} + B \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2 + (2C + 2B) \sum_{i > j=1}^3 \hat{n}_i \hat{n}_j. \quad (5.93)$$

Finalement, le Hamiltonien H_0 se réduit à

$$H_0 = a_0 \hat{n} + a_1 \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2 + a_2 \sum_{i>j=1}^3 \hat{n}_i \hat{n}_j \quad (5.94)$$

avec l'ensemble des paramètres réels

$$\{ a_0 = A + 2B, a_1 = B, a_2 = 2B + 2C \} \quad (5.95)$$

On constate que dans la base $\{ |n_1, n_2, n_3\rangle \}$ (et également dans la base symétrisée définie dans l'annexe A) le Hamiltonien H_0 est un opérateur diagonal. On a donc l'équation aux valeurs propres suivante :

$$H_0 |n_1, n_2, n_3\rangle = E_0(n_1, n_2, n_3) |n_1, n_2, n_3\rangle \quad (5.96)$$

soit encore

$$\left[a_0 \hat{n} + a_1 \sum_{i=1}^3 \hat{N}_i^2 + a_2 \sum_{i>j=1}^3 \hat{N}_i \hat{N}_j \right] |n_1, n_2, n_3\rangle = \left[a_0 n + a_1 \sum_{i=1}^3 n_i^2 + a_2 \sum_{i>j=1}^3 n_i n_j \right] |n_1, n_2, n_3\rangle. \quad (5.97)$$

Dès lors, on comprend que, même si cet Hamiltonien H_0 offre déjà une meilleure description que celle fournie par un potentiel de Morse usuel, il ne rendra pas bien compte de certaines subtilités du spectre vibrationnel, comme par exemple le couplage entre des états du type $|n_1, n_2, n_3\rangle$ vers $|n_1 + 1, n_2 - 1, n_3\rangle$, car :

$$\langle n_1, n_2, n_3 | H_0 |n_1 + 1, n_2 - 1, n_3\rangle = 0. \quad (5.98)$$

5.6.2 Hamiltonien d'ordre un

Le Hamiltonien H_0 doit être complété par des opérateurs non diagonaux dans la base $\{ |n_1, n_2, n_3\rangle \}$, opérateurs qui doivent bien évidemment être totalement symétriques, c'est-à-dire être de symétrie A_1 .

L'idée est de développer jusqu'au second ordre par rapport aux générateurs symétrisés (qui sont donnés dans l'annexe B). On obtient alors l'expression générale suivante du Hamiltonien H pour une molécule de type C_{3v} :

$$\begin{aligned} H = & \alpha_1^{(1)} \mathcal{Y}^{1(A_1)} + \alpha_2^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{1(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_3^{(1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} + \alpha_4^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} \\ & + \alpha_5^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)} + \alpha_6^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)} + \alpha_7^{(2)} [\mathcal{Y}^{3(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{3(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_8^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(A_2)} \otimes \mathcal{Y}^{1(A_2)}]^{(A_1)} \\ & + \alpha_9^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(E)} \otimes \mathcal{Y}^{2(E)}]^{(A_1)} + \alpha_{10}^{(2)} [\mathcal{Y}^{3(E)} \otimes \mathcal{Y}^{3(E)}]^{(A_1)} + \alpha_{11}^{(1)} \mathcal{Y}^{4(A_1)} + \alpha_{12}^{(2)} [\mathcal{Y}^{4(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{4(A_1)}]^{(A_1)} \\ & + \alpha_{13}^{(1)} \mathcal{Y}^{5(A_1)} + \alpha_{14}^{(2)} [\mathcal{Y}^{5(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{5(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_{15}^{(2)} [\mathcal{Y}^{4(E)} \otimes \mathcal{Y}^{4(E)}]^{(A_1)} + \alpha_{16}^{(2)} [\mathcal{Y}^{5(E)} \otimes \mathcal{Y}^{5(E)}]^{(A_1)} \end{aligned} \quad (5.99)$$

où les coefficients $\alpha_i^{(j)}$ sont tous réels.

Bien évidemment, l'expression de H contient des opérateurs qui sont eux mêmes inclus dans H_0 . Mais comme le concept de symétrie dynamique s'applique à des groupes continus ou semi-continus, nous allons donc construire le Hamiltonien H en ajoutant à H_0 des opérateurs qui sont invariants dans la chaîne (5.3), mais qui ne sont pas des opérateurs de Casimir des groupes continus ou semi-continus présents dans (5.3). En conséquence, H_0 ne dépend pas des opérateurs $b_i^+ b_4$ et $b_4^+ b_i$ ($i = 1, 2, 3, 4$). On

a alors l'expression Hamiltonien H :

$$\begin{aligned}
H &= \alpha_2^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{1(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_3^{(1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} + \alpha_4^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_5^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)} \\
&+ \alpha_6^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)} + \alpha_7^{(2)} [\mathcal{Y}^{3(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{3(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_8^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(A_2)} \otimes \mathcal{Y}^{1(A_2)}]^{(A_1)} + \alpha_9^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(E)} \otimes \mathcal{Y}^{2(E)}]^{(A_1)} \\
&+ \alpha_{10}^{(2)} [\mathcal{Y}^{3(E)} \otimes \mathcal{Y}^{3(E)}]^{(A_1)}
\end{aligned} \tag{5.100}$$

Maintenant, nous allons conserver dans l'expression précédente de H , tous les opérateurs ou les produits tensoriels d'opérateurs, qui sont de degré un vis-à-vis des générateurs, et les opérateurs qui forme déjà H_0 . on a alors :

$$H = H_1 = \alpha_3^{(1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} + \alpha_4^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_5^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)} + \alpha_6^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)} \tag{5.101}$$

Si nous développons les produits tensoriels

$$\begin{aligned}
[\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} &= [A_1]^{1/2} F \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdot \\ A_1 & A_1 & A_1 \end{pmatrix} \mathcal{Y}^{2(A_1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} \\
&= \widehat{N}_1^2 + \widehat{N}_2^2 + \widehat{N}_3^2 + 2\widehat{N}_1\widehat{N}_2 + 2\widehat{N}_1\widehat{N}_3 + 2\widehat{N}_2\widehat{N}_3
\end{aligned} \tag{5.102}$$

et

$$\begin{aligned}
[\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)} &= [E]^{1/2} F \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdot \\ E & E & A_1 \end{pmatrix} \mathcal{Y}_1^{1(E)} \mathcal{Y}_1^{1(E)} + [E]^{1/2} F \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdot \\ E & E & A_1 \end{pmatrix} \mathcal{Y}_1^{1(E)} \mathcal{Y}_2^{1(E)} \\
&+ [E]^{1/2} F \begin{pmatrix} 2 & 1 & \cdot \\ E & E & A_1 \end{pmatrix} \mathcal{Y}_2^{1(E)} \mathcal{Y}_1^{1(E)} + [E]^{1/2} F \begin{pmatrix} 2 & 2 & \cdot \\ E & E & A_1 \end{pmatrix} \mathcal{Y}_2^{1(E)} \mathcal{Y}_2^{1(E)} \\
&= [\widehat{N}_1 + \widehat{N}_2 - 2\widehat{N}_3]^2 + [\sqrt{3}(\widehat{N}_1 - \widehat{N}_2)]^2 \\
&= 4 \left(\widehat{N}_1^2 + \widehat{N}_2^2 + \widehat{N}_3^2 - \widehat{N}_1\widehat{N}_2 - \widehat{N}_1\widehat{N}_3 - \widehat{N}_2\widehat{N}_3 \right)
\end{aligned} \tag{5.103}$$

avec les coefficients de Clebsh-Gordan triviaux

$$F \begin{pmatrix} \sigma & \sigma' & \cdot \\ C & C & A_1 \end{pmatrix} = \delta_{\sigma\sigma'} [C]^{-1/2}. \tag{5.104}$$

Finalement, le Hamiltonien de notre système moléculaire devient :

$$\begin{aligned}
H_1 &= \alpha_3^{(1)} [\widehat{N}_1 + \widehat{N}_2 + \widehat{N}_3] + (\alpha_4^{(2)} + 4\alpha_5^{(2)}) [\widehat{N}_1^2 + \widehat{N}_2^2 + \widehat{N}_3^2] \\
&+ (2\alpha_4^{(2)} - 4\alpha_5^{(2)}) [\widehat{N}_1\widehat{N}_2 + \widehat{N}_1\widehat{N}_3 + \widehat{N}_2\widehat{N}_3] + \alpha_6^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)}.
\end{aligned} \tag{5.105}$$

En comparant les expressions (5.94) et (5.105), on constate que l'expression précédente du Hamiltonien devient H :

$$H_1 = H_0 + H^{(1)} \tag{5.106}$$

avec

$$\begin{aligned}
H_0 &= \alpha_3^{(1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} + \alpha_4^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} \\
&+ \alpha_5^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)}
\end{aligned} \tag{5.107}$$

$$H^{(1)} = \alpha_6^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)} = a_3 \sum_{i \neq j=1}^3 b_i^+ b_j$$

où

$$\alpha_3^{(1)} = a_0, \quad \alpha_4^{(2)} = \frac{a_1 + a_2}{3}, \quad \alpha_5^{(2)} = \frac{2a_1 - a_2}{12}, \quad \alpha_6^{(1)} = a_3 \quad (5.108)$$

L'interprétation de l'opérateur $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$ à été donnée au chapitre précédent.

On a déjà mentionné précédemment que le Hamiltonien H_0 était capable, entre autre, de reproduire la description d'un potentiel de Morse. Ainsi, on comprend parfaitement les limites physique d'une description en potentiel de Morse : la description par Morse reproduit partiellement l'anharmonicité de la liaison moléculaire considérée, mais néglige totalement les effets d'échange énergétique intermoléculaire. Ceci explique les meilleurs résultats obtenus lors des ajustements lorsque l'on utilise H_1 au lieu de H_0 .

5.6.3 Hamiltonien d'ordre deux

Introduction

Il existe pour les molécules du type XY_3 non planes un autre effet caractéristique de ce type de molécules. Cet effet, qualifié de purement pyramidal, n'est pas assez bien reproduit par la correction $H^{(1)}$. C'est pourquoi nous allons chercher à compléter l'Hamiltonien H_1 par un nouveau terme correctif $H^{(2)}$ exclusivement introduit pour traiter notre effet purement pyramidal.

Effet purement pyramidal

La table 5.9 récapitule l'ensemble des données expérimentales d'élongation, dont nous disposons sur la molécule d'arsine, qui sont utiles pour mettre en évidence l'effet purement pyramidal.

n	Etat symétrisé	Energie observée en cm^{-1}	Ecart Energétique ($E - A_1$) en cm^{-1}
$n = 1$	$ (1\ 0\ 0) 1A_1 \rangle$ $ (1\ 0\ 0) 1E_1 \rangle$	2112, 164 2126, 423	11, 259
$n = 2$	$ (2\ 0\ 0) 1A_1 \rangle$ $ (2\ 0\ 0) 1E_1 \rangle$	4166, 772 4167, 935	1, 163
$n = 3$	$ (3\ 0\ 0) 1A_1 \rangle$ $ (3\ 0\ 0) 1E_1 \rangle$	6136, 340 6136, 330	-0, 010
$n = 4$	$ (4\ 0\ 0) 1A_1 \rangle$ $ (4\ 0\ 0) 1E_1 \rangle$	8028, 977 8028, 969	-0, 008
$n = 5$	$ (5\ 0\ 0) 1A_1 \rangle$ $ (5\ 0\ 0) 1E_1 \rangle$	9841, 400 9841, 400	0, 000
$n = 6$	$ (6\ 0\ 0) 1A_1 \rangle$ $ (6\ 0\ 0) 1E_1 \rangle$	11576, 290 11576, 290	0, 000

TAB. 5.8 – Effet typique des molécules pyramidales.

On constate donc à la vue des données expérimentales du tableau précédent que l'écart énergétique $E_{(n\ 0\ 0)1E_1} - E_{(n\ 0\ 0)1A_1}$, en valeur absolue, est une fonction décroissante du nombre total de quanta d'élongation n . Mais ce qui est typique des molécules XY_3 non planes, c'est que cet écart énergétique est très important pour $n = 1$ et devient dès $n = 2$ très faible, pour devenir nul assez rapidement, c'est ce que nous appellerons l'effet purement pyramidal. C'est donc pour décrire ce phénomène que la correction $H^{(2)}$ doit être introduite dans le Hamiltonien H , et nous conduire à l'expression d'un Hamiltonien H_2 . A titre comparatif, on peut regarder les écarts $E_{(1\ 0\ 0)1E_1} - E_{(1\ 0\ 0)1A_1}$ c'est-à-dire $\nu_3 - \nu_1$ pour certaines molécules du même type

	AsH_3	SbH_3	PH_3	PD_3	NH_3
$\nu_1(A_1)$ (en cm^{-1})	2115,164	1890,502	2321,120	1682,110	3336,11
$\nu_3(E)$ (en cm^{-1})	2126,423	1894,497	2326,870	1693,300	3443,63
$\nu_3 - \nu_1$ (en cm^{-1})	11,259	4,292	5,750	11,190	107,550
$\mathcal{L} \equiv 2 \left \frac{\nu_3 - \nu_1}{\nu_3 + \nu_1} \right $ (en cm^{-1})	0,0053	0,0023	0,0025	0,0034	0.0317

TAB. 5.9 – Comparaison de l'écart $E_{(1\ 0\ 0)1E_1} - E_{(1\ 0\ 0)1A_1}$ pour diverses molécules de symétrie C_{3v} .

Les données expérimentales ont été respectivement trouvées dans [76], [64], [77], [78] et [79, 80]¹. Le facteur \mathcal{L} traduit la dégénérescence des modes vibrationnels d'élongation. C'est-à-dire l'aptitude d'un modèle théorique du type $U(4) \supset U(3)$ à correctement rendre compte du spectre vibrationnel d'élongation la molécule considérée. En effet, cette quantité \mathcal{L} est en fait

$$\mathcal{L} = \frac{\Delta\nu^{vibration}}{\nu_{moyen}^{vibration}} = 2 \left| \frac{\nu_3 - \nu_1}{\nu_3 + \nu_1} \right|. \quad (5.109)$$

Lorsque ce facteur \mathcal{L} tend vers zéro, cela traduit une dégénérescence des modes vibrationnels considérés. On constate alors que les molécules du type arsine (AsH_3), stibine (SbH_3), phosphine (PH_3), et la phosphine-3d (PD_3) doivent physiquement se comporter vibrationnellement en élongation comme trois oscillateurs identiques, c'est-à-dire un oscillateur trois fois dégénéré. Les états vibrationnels d'élongation de ces molécules doivent pouvoir être reproduits par la chaîne (5.3). En revanche, la molécule d'ammoniac présente un facteur \mathcal{L} environ dix fois plus grand que celui des autres molécules, on peut en conclure qu'il serait souhaitable de la décrire comme deux ensembles distincts d'oscillateurs : l'un de dimension deux et l'autre de dimension un. Dans ce cas, on associerait à l'ammoniac plutôt le groupe de dégénérescence $U(2) \otimes U(1)$ que $U(3)$. De plus, il faudrait tenir compte de l'effet tunnel que subit cette molécule. Or, la théorie algébrique de l'effet tunnel n'est pas une chose simple, qui d'ailleurs, à l'heure actuelle, n'existe toujours pas.

De par l'expression de la correction $H^{(1)}$, nous en déduisons que le terme d'échange énergétique d'ordre deux $[\mathcal{Y}^{3(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{3(A_1)}]^{(A_1)}$ est un terme qui contribue à la correction $H^{(2)}$. Mais, il est bien clair que ce terme n'est pas le seul qui doit contribuer à la seconde correction. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé de critère physique qui permette de faire un choix parmi tous les opérateurs

¹Les données présentées sur la molécule d'ammoniac sont celles relatives à l'états + de l'effet tunnel (effet parapluie). Les autres molécules présentées ne sont pas affectées par cet effet car la barrière d'inversion est très importante [81].

du second ordre présents dans le Hamiltonien (5.100). Ainsi, la méthode utilisée pour déterminer la correction $H^{(2)}$ est l'ajustement numérique sur les données expérimentales.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par :

Hamiltonien d'ordre deux associé à la molécule d'arsine

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{a'_0 \hat{N} + a'_1 (\hat{N}_1^2 + \hat{N}_2^2 + \hat{N}_3^2) + a'_2 (\hat{N}_1 \hat{N}_2 + \hat{N}_1 \hat{N}_3 + \hat{N}_2 \hat{N}_3)}_{H_0} \\
 & + \underbrace{a'_3 \mathcal{Y}^{3(A_1)}}_{H^{(1)}} + \underbrace{a'_4 [\mathcal{Y}^{3(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{3(A_1)}]^{(A_1)}}_{H^{(2)}} + \underbrace{a'_5 [\mathcal{Y}^{1(A_2)} \otimes \mathcal{Y}^{1(A_2)}]^{(A_1)}}_{H^{(2)}}
 \end{aligned} \tag{5.110}$$

Hamiltonien d'ordre deux associé à la molécule de stibine

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{a'_0 \hat{N} + a'_1 (\hat{N}_1^2 + \hat{N}_2^2 + \hat{N}_3^2) + a'_2 (\hat{N}_1 \hat{N}_2 + \hat{N}_1 \hat{N}_3 + \hat{N}_2 \hat{N}_3)}_{H_0} \\
 & + \underbrace{a'_3 \mathcal{Y}^{3(A_1)}}_{H^{(1)}} + \underbrace{a'_4 [\mathcal{Y}^{3(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{3(A_1)}]^{(A_1)}}_{H^{(2)}} + \underbrace{a'_5 [\mathcal{Y}^{1(A_2)} \otimes \mathcal{Y}^{1(A_2)}]^{(A_1)}}_{H^{(2)}} + \underbrace{a'_6 [\mathcal{Y}^{3(E)} \otimes \mathcal{Y}^{3(E)}]^{(A_1)}}_{H^{(2)}}
 \end{aligned} \tag{5.111}$$

5.7 Résultat sur la molécule d'arsine

5.7.1 Comparaison théorie - expérience

Le modèle relatif à H_2 sera noté (Mod.2), alors que celui en H_1 sera repéré par (Mod.1). Nous présentons ci-après les résultats obtenus par les différents modèles (Mod.2) et (Mod.1) sur la molécule d'arsine AsH_3 pour $n \leq 12$.

ket	%init.ket (Modulus) (Mod.1)	%init.ket (Modulus) Mod.2)	EigenValues (Mod.1) (cm -1)	EigenValues (Mod.2) (cm -1)	Obs. En. (cm -1)	Cal-Obs (Mod.1) (cm -1)	Cal-Obs (Mod.2) (cm -1)
(1 0 0) 1A1 >	1.000	1.000	2115.405	2115.945	2115.164	0.241	0.781
(1 0 0) 1E1 >	1.000	1.000	2127.072	2126.684	2126.423	0.649	0.261
(2 0 0) 1A1 >	0.987	0.989	4167.193	4166.766	4166.772	0.421	-0.005
(2 0 0) 1E1 >	0.997	0.998	4168.540	4168.756	4167.935	0.606	0.821
(1 1 0) 1A1 >	0.987	0.989	4239.145	4239.037	4237.700	1.445	1.337
(1 1 0) 1E1 >	0.997	0.998	4249.464	4249.225	4247.520	1.944	1.705
(3 0 0) 1A1 >	0.997	0.997	6136.555	6136.431	6136.340	0.215	0.101
(3 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	6137.019	6136.888	6136.330	0.670	0.548
(2 1 0) 1A1 >	0.986	0.987	6276.719	6276.023	6275.830	0.889	0.193
(2 1 0) 1E1 >	0.819	0.832	6281.056	6282.972	6282.350	-1.294	0.622
(2 1 0) 2E1 >	0.820	0.832	6290.324	6290.741	6294.710	-4.385	-3.968
(2 1 0) 1A2 >	1.000	1.000	6301.434	6300.234			
(1 1 1) 1A1 >	0.988	0.989	6368.076	6368.000	6365.950	2.127	2.050
(4 0 0) 1A1 >	0.998	0.998	8027.494	8027.456	8028.977	-1.482	-1.520
(4 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	8027.884	8027.796	8028.969	-1.085	-1.172
(3 1 0) 1A1 >	0.981	0.980	8250.444	8249.120	8249.510	0.934	-0.389
(3 1 0) 1E1 >	0.948	0.986	8256.195	8256.421	8257.270	-1.074	-0.848

(3 1 0) 2E1 >	0.941	0.987	8258.463	8258.680	8258.370	0.093	0.310
(3 1 0) 1A2 >	1.000	1.000	8260.773	8261.949			
(2 2 0) 1A1 >	0.972	0.970	8333.971	8333.225			
(2 2 0) 1E1 >	0.968	0.975	8337.521	8336.827			
(2 1 1) 1A1 >	0.985	0.983	8396.184	8397.138			
(2 1 1) 1E1 >	0.997	0.998	8417.692	8417.655			
(5 0 0) 1A1 >	0.999	0.999	9840.915	9840.938	9841.400	-0.485	-0.461
(5 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	9841.277	9841.250	9841.400	-0.123	-0.149
(4 1 0) 1A1 >	0.994	0.994	10141.751	10141.010			
(4 1 0) 1E1 >	0.888	0.937	10146.114	10146.935			
(4 1 0) 2E1 >	0.882	0.933	10148.935	10149.584			
(4 1 0) 1A2 >	0.997	0.998	10149.690	10150.801			
(3 2 0) 1E1 >	0.740	0.737	10280.078	10280.753			
(3 2 0) 1A1 >	0.989	0.983	10286.921	10287.132			
(3 2 0) 2E1 >	0.752	0.749	10299.782	10301.331			
(3 2 0) 1A2 >	0.997	0.998	10311.538	10310.797			
(3 1 1) 1A1 >	0.956	0.952	10371.508	10370.785			
(3 1 1) 1E1 >	0.993	0.993	10374.757	10376.212			
(2 2 1) 1A1 >	0.962	0.960	10441.975	10442.141			
(2 2 1) 1E1 >	0.992	0.993	10461.411	10461.710			
(6 0 0) 1A1 >	0.999	0.999	11576.870	11576.985	11576.290	0.581	0.695
(6 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	11577.216	11577.283	11576.290	0.927	0.993
(5 1 0) 1A1 >	0.997	0.997	11954.187	11953.516			
(5 1 0) 1E1 >	0.851	0.891	11958.406	11959.653			
(5 1 0) 1A2 >	0.999	0.999	11961.989	11963.355			
(5 1 0) 2E1 >	0.848	0.889	11962.096	11963.186			
.							
(7 0 0) 1A1 >	0.999	0.999	13235.369	13235.611			
(7 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	13235.705	13235.900			
.							
(8 0 0) 1A1 >	0.999	0.999	14816.414	14816.818			
(8 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	14816.742	14817.101			
.							
(9 0 0) 1A1 >	0.999	0.999	16320.007	16320.608			
(9 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	16320.329	16320.886			
.							
(10 0 0) 1A1 >	0.999	0.999	17746.149	17746.981			
(10 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	17746.467	17747.256			
.							
(11 0 0) 1A1 >	0.999	0.999	19094.839	19095.938			
(11 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	19095.154	19096.211			
.							
(12 0 0) 1A1 >	0.999	0.999	20366.080	20367.479			
(12 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	20366.391	20367.750			

$$\sigma^{Mod.1}(21, 4) = 1,54 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \sigma^{Mod.2}(21, 6) = 1,34 \text{ cm}^{-1}$$

TAB. 5.10 – Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule d'arsine AsH_3 pour $n \leq 12$.

5.7.2 Analyse des résultats

Dans ce tableau de résultats, la colonne 1 indique les états vibrationnels symétrisés en notation locale. Les colonnes 2 et 3 nous indique le module du coefficient de “pureté” de l’état considéré après diagonalisation. En fait il traduit si la base locale utilisée est adéquate ou pas : si ce coefficient vaut 1, alors l’état considéré est état propre du Hamiltonien ajusté. Comme les deux Hamiltoniens H_1 et H_2 ne diffèrent que par des corrections non diagonales ces deux colonnes ne diffèrent pas beaucoup. Les deux colonnes suivantes, 4 et 5, nous indiquent les énergie calculées par les modèles (Mod.1) et (Mod.2). On constate que la région du spectre qui se situe vers 6290 cm^{-1} n’est pas bien reproduite, ceci est probablement du à l’interaction avec des modes de pliage, mais comme nous n’avons aucune données expérimentales de pliage ou d’interaction élongation-pliage, nous ne pouvons vérifier cette hypothèse. On peut également remarquer que nos deux modèles restent stables pour des grandes énergies, mais qu’ils laissent une petite différence énergétique entre les états $|(n00)1A1\rangle$ et $|(n00)1E1\rangle$ alors que ceux-ci devraient être dégénérés (effet pyramidal). Pourtant les corrections du terme $H^{(2)}$ ont été introduits explicitement pour rendre compte de cet effet pyramidal. Cette différence vient certainement des différentes interactions, qui existent dans la molécule, entre les modes d’élongation et les autres degrés de liberté possibles : pliage, rotation, etc. et qui n’ont pas été pris en compte dans nos développements. Enfin, les deux dernières colonnes nous donnent les différences entre les énergies calculées avec (Mod.1) et (Mod.2) et les énergies observées.

Il n’existe pas de différence significative entre les résultats obtenus avec (Mod.1) et (Mod.2), ce qui traduit toute l’influence du terme d’échange énergétique purement pyramidal $H^{(1)} \simeq \mathcal{Y}^{(3A_1)}$. En effet, nous avons obtenus les écarts-types $\sigma^{Mod.1}(21, 4) = 1,54 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma^{Mod.2}(21, 6) = 1,34 \text{ cm}^{-1}$. Ils ont été déterminés par la relation

$$\sigma(d, p) = \sqrt{\frac{1}{d-p} \sum_{i=1}^d [E_i^{(cal)} - E_i^{(obs)}]^2} \quad (5.112)$$

où d est le nombre de données expérimentales, et p est le nombre de paramètres intervenant dans le modèle et dans l’ajustement envisagé.

Les deux ensembles de paramètres obtenus confirment bien cette minime différence :

$$\text{Pour } H = H_1 \quad \begin{cases} a_0 = 2161,908(432) \text{ cm}^{-1} & a_1 = -38,724(086) \text{ cm}^{-1} \\ a_2 = -1,165(418) \text{ cm}^{-1} & a_3 = -9,526(750) \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (5.113)$$

et

$$\text{Pour } H = H_2 \quad \begin{cases} a'_0 = 2161,812(244) \text{ cm}^{-1} & a'_1 = -38,708(156) \text{ cm}^{-1} \\ a'_2 = 0,423(513) \text{ cm}^{-1} & a'_3 = -8,767(2390) \text{ cm}^{-1} \\ a'_4 = -0,166(041) \text{ cm}^{-1} & a'_5 = 0,220(214) \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (5.114)$$

avec la matrice de corrélation associée à H_2 :

$$\mathcal{M}_{cor}(21, 6) = \begin{pmatrix} & a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 \\ a_0 & 1 & & & & & \\ a_1 & -0.96 & 1 & & & & \\ a_2 & -0.67 & 0.62 & 1 & & & \\ a_3 & -0.23 & 0.19 & 0.15 & 1 & & \\ a_4 & 0.13 & -0.12 & -0.54 & 0.49 & 1 & \\ a_5 & -0.01 & 0.01 & 0.53 & 0.04 & -0.43 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.115)$$

On remarque que la variation relative des deux paramètres a_0 et a_1 est respectivement d'environ 0,005% et 0,04%, ce qui implique que l'Hamiltonien H_0 est quasiment parfaitement déterminé. De plus, les coefficients de pureté des états $|(n00)1A1\rangle$ et $|(n00)1E1\rangle$ sont proches de l'unité, cela implique que ces états peuvent être considérés comme des états propres de H_0 . On a donc

$$H_0 |(n00), 1E, 1A_1\rangle = E_0(n) |(n00), 1E, 1A_1\rangle = (a_0 n + a_1 n^2) |(n00), 1E, 1A_1\rangle \quad (5.116)$$

et aussi

$$H_0 |(n00), 1E, 1A_1\rangle = E'_0(n) |(n00), 1E, 1A_1\rangle = (a'_0 n + a'_1 n^2) |(n00), 1E, 1A_1\rangle \quad (5.117)$$

Nous allons estimer la limite de dissociation de la molécule d'arsine. En premier lieu, on peut déjà remarquer que le meilleur moyen de dissocier une molécule, est de mettre un maximum de quanta sur une seule et même liaison, de façon à ce que l'excitation générée conduise à la rupture de la liaison. Ainsi, l'état physique associé à la dissociation de la molécule est du type $|(n00), 1E, 1A_1\rangle$. L'idée étant de chercher le maximum de la fonction $E_0(n)$ dans un état $|(n00), 1E, 1A_1\rangle$. Pour cela nous commencerons par supposer cette fonction comme étant continue par rapport à n . Ainsi, on a la condition extrême

$$\left. \frac{\partial E_0(n)}{\partial n} = 0 \right]_{n=n_{max}} \implies n_{max} = \frac{-a_0}{2a_1} \text{ et } n'_{max} = \frac{-a'_0}{2a'_1}. \quad (5.118)$$

Or, d'après les règles d'encadrement qui fixe la réduction $U(4) \supset U(3)$, on a $n_{max} = N$, ce qui nous conduit à écrire

$$\begin{aligned} n_{max} \simeq 27,91 \quad N = 28 &\implies E_0(28) \simeq 30174 \text{ cm}^{-1} \\ n'_{max} \simeq 27,92 \quad N = 28 &\implies E'_0(28) \simeq 30184 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (5.119)$$

Donc l'état de la dissociation est du type $|(2800), 1E, 1A_1\rangle$, ainsi, on en déduit l'énergie de dissociation D_e :

$$D_e \simeq \langle (N00), 1E, 1A_1 | H_0 | (N00), 1E, 1A_1 \rangle = E_0(28) \simeq 30180 \text{ cm}^{-1}. \quad (5.120)$$

Cette estimation D_e de l'énergie de dissociation est tout à fait comparable à celle obtenue de manière expérimentale [66] :

$$\begin{array}{ll} \text{Théoriquement} & \text{Expérimentalement} \\ D_e \simeq 30180 \text{ cm}^{-1} & D_e \simeq 31669 \text{ cm}^{-1} \end{array} \quad (5.121)$$

soit une erreur relative de 4,7%. Le modèle présenté est donc tout à fait satisfaisant.

5.8 Résultat sur la molécule de stibine

5.8.1 Comparaison théorie - expérience

Le modèle relatif à H_2 sera noté (Mod.2), alors que celui en H_1 sera repéré par (Mod.1). Nous présentons ci-après les résultats obtenus par les différents modèles (Mod.2) et (Mod.1) sur la molécule de stibine SbH_3 pour $n \leq 12$.

ket	%init.ket (Modulus) (Mod.1)	%init.ket (Modulus) (Mod.2)	EigenValues (cm -1) (Mod.1)	EigenValues (cm -1) (Mod.2)	Obs. En. (cm -1)	Cal-Obs (cm -1) (Mod.1)	Cal-Obs (cm -1) (Mod.2)	Cal-Obs (cm -1) (Ref.66)
$ (100)1A1\rangle$	1.000	1.000	1890.002	1890.824	1890.502	-0.500	0.32	-0.82
$ (100)1E1\rangle$	1.000	1.000	1895.424	1895.126	1894.497	0.927	0.62	0.31
$ (200)1A1\rangle$	0.996	0.996	3719.940	3720.258	3719.933	0.007	0.32	-0.42
$ (200)1E1\rangle$	0.999	0.893	3720.256	3720.299	3719.860	0.396	0.43	-0.08

(1 1 0)1A1>	0.996	0.997	3783.928	3784.973				
(1 1 0)1E1>	0.999	0.958	3789.034	3788.807				
(3 0 0)1A1>	0.999	0.999	5480.051	5480.176	5480.285	-0.233	-0.10	-0.02
(3 0 0)1E1>	0.999	0.999	5480.161	5480.285	5480.235	-0.073	0.05	0.04
(2 1 0)1A1>	0.995	0.996	5607.956	5606.976	5607.000	0.956	-0.02	0.45
(2 1 0)1E1>	0.821	0.810	5609.678	5612.409				
(2 1 0)2E1>	0.821	0.825	5614.021	5615.700				
(2 1 0)1A2>	1.000	0.999	5619.186	5615.567				
(1 1 1)1A1>	0.996	0.997	5681.084	5681.600				
(4 0 0)1A1>	0.999	0.999	7173.042	7173.127	7173.799	-0.756	-0.67	0.93(*)
(4 0 0)1E1>	0.999	0.946	7173.137	7173.186	7173.783	-0.645	-0.59	0.95(*)
(3 1 0)1A1>	0.994	0.988	7371.087	7371.928				
(3 1 0)1E1>	0.854	0.806	7373.334	7374.222				
(3 1 0)2E1>	0.850	0.785	7375.125	7375.841				
(3 1 0)1A2>	1.000	0.997	7375.322	7375.254				
(2 2 0)1A1>	0.992	0.988	7440.494	7441.719				
(2 2 0)1E1>	0.990	0.978	7441.359	7441.214				
(2 1 1)1A1>	0.996	0.994	7500.399	7503.265				
(2 1 1)1E1>	0.999	0.894	7510.814	7511.042				
(5 0 0)1A1>	0.999	0.999	8799.139	8799.129				
(5 0 0)1E1>	0.999	0.934	8799.228	8799.184				
(4 1 0)1A1>	0.998	0.996	9064.361	9065.348				
(4 1 0)1E1>	0.828	0.813	9066.231	9066.195				
(4 1 0)1A2>	0.999	0.941	9068.000	9068.524				
(4 1 0)2E1>	0.826	0.730	9068.296	9069.382				
(3 2 0)1E1>	0.746	0.709	9190.463	9189.110				
(3 2 0)1A1>	0.997	0.991	9194.383	9196.043				
(3 2 0)2E1>	0.749	0.725	9200.254	9204.748				
(3 2 0)1A2>	0.999	0.998	9205.555	9205.310				
(3 1 1)1A1>	0.988	0.981	9265.796	9267.944				
(3 1 1)1E1>	0.997	0.860	9266.546	9267.903				
(2 2 1)1A1>	0.989	0.987	9327.678	9331.350				
(2 2 1)1E1>	0.997	0.955	9337.637	9337.825				
(6 0 0)1A1>	0.999	0.999	10358.350	10358.205	10358.000	0.350	0.20	10.93(*)
(6 0 0)1E1>	0.999	0.930	10358.435	10358.257	10358.000	0.435	0.25	10.93(*)
(5 1 0)1A1>	0.999	0.996	10690.392	10691.437	10691.500	-1.107	-0.06	2.80(*)
(5 1 0)1E1>	0.820	0.785	10692.224	10691.566	10691.500	0.724	0.06	2.80(*)
(5 1 0)1A2>	0.999	0.971	10694.012	10694.541				
(5 1 0)2E1>	0.819	0.782	10694.466	10695.989				
.				
(7 0 0)1A1>	0.999	0.999	11850.678	11850.357				
(7 0 0)1E1>	0.999	0.929	11850.760	11850.407				
.				
(8 0 0)1A1>	0.999	0.999	13276.122	13275.584				
(8 0 0)1E1>	0.999	0.928	13276.202	13275.633				
.				
(9 0 0)1A1>	0.999	0.998	14634.683	14633.888				
(9 0 0)1E1>	0.999	0.927	14634.762	14633.936				
.				
(10 0 0)1A1>	0.999	0.998	15926.362	15925.269				
(10 0 0)1E1>	0.999	0.927	15926.440	15925.316				
.				
(11 0 0)1A1>	0.999	0.998	17151.158	17149.726				
(11 0 0)1E1>	0.999	0.927	17151.236	17149.773				

.	.			
.	.			
(12 0 0)1A1 >	0.999	0.997	18309.072	18307.260
(12 0 0)1E1 >	0.999	0.927	18309.149	18307.306

$$\sigma^{Mod.1}(13, 4) = 0,77 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \sigma^{Mod.2}(13, 7) = 0,54 \text{ cm}^{-1}$$

TAB. 5.11 – Niveaux d'énergie observés et calculés pour la molécule de stibine SbH_3 pour $n \leq 12$.

5.8.2 Analyse des résultats

Également pour cette molécule, il n'existe pas de différence significative entre les résultats obtenus avec (Mod.1) et (Mod.2), ce qui traduit toute l'influence du terme d'échange énergétique purement pyramidal $H^{(1)} \simeq \mathcal{Y}^{(3A_1)}$. En effet, nous avons obtenus les écarts-types $\sigma^{Mod.1}(13, 4) = 0.77 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma^{Mod.2}(13, 7) = 0.54 \text{ cm}^{-1}$. Ils ont également été déterminés par la relation (5.112)

Les deux ensembles de paramètres obtenus confirment bien cette minime différence :

$$\text{Pour } H = H_1 \quad \begin{cases} a_0 = 1927.058(236) \text{ cm}^{-1} & a_1 = -33,441(466) \text{ cm}^{-1} \\ a_2 = -0,102(139) \text{ cm}^{-1} & a_3 = -4,426(546) \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (5.122)$$

et

$$\text{Pour } H = H_2 \quad \begin{cases} a'_0 = 1927.154(128) \text{ cm}^{-1} & a'_1 = -33.461(027) \text{ cm}^{-1} \\ a'_2 = 0.655(366) \text{ cm}^{-1} & a'_3 = -3.512(452) \text{ cm}^{-1} \\ a'_4 = -0.159(321) \text{ cm}^{-1} & a'_5 = 0.179(556) \text{ cm}^{-1} \\ a'_6 = 0.002(289) \text{ cm}^{-1} & \end{cases} \quad (5.123)$$

avec la matrice de corrélation associé à H_2 :

$$\mathcal{M}_{cor}(13, 7) = \begin{pmatrix} & a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 & a_6 \\ a_0 & 1 & & & & & & \\ a_1 & -0.96 & 1 & & & & & \\ a_2 & 0.12 & 0.16 & 1 & & & & \\ a_3 & -0.14 & 0.12 & 0.39 & 1 & & & \\ a_4 & -0.21 & 0.22 & -0.88 & -0.64 & 1 & & \\ a_5 & 0.12 & -0.12 & 0.25 & 0.26 & 0.21 & 1 & \\ a_6 & -0.05 & 0.06 & -0.57 & 0.12 & 0.40 & 0.55 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.124)$$

On remarque que la variation relative des deux paramètres a_0 et a_1 est respectivement d'environ 0,005% et 0,06%, ce qui confirme bien que l'Hamiltonien H_0 est quasiment parfaitement déterminé. De plus, les coefficients de pureté des états $|(n00)1A1\rangle$ et $|(n00)1E1\rangle$ sont proches de l'unité, cela implique que ces états peuvent être considérés comme des états propres de H_0 . On a donc

$$H_0 |(n00), 1E, 1A_1\rangle = E_0(n) |(n00), 1E, 1A_1\rangle = (a_0 n + a_1 n^2) |(n00), 1E, 1A_1\rangle \quad (5.125)$$

et aussi

$$H_0 |(n00), 1E, 1A_1\rangle = E'_0(n) |(n00), 1E, 1A_1\rangle = (a'_0 n + a'_1 n^2) |(n00), 1E, 1A_1\rangle \quad (5.126)$$

Nous allons estimer la limite de dissociation de la molécule de stibine de la même manière que précédemment. On a ainsi

$$\left. \frac{\partial E_0(n)}{\partial n} = 0 \right]_{n=n_{max}} \implies n_{max} = \frac{-a_0}{2a_1} \text{ et } n'_{max} = \frac{-a'_0}{2a'_1}. \quad (5.127)$$

Or, d'après les règles d'encadrement qui fixent la réduction $U(4) \supset U(3)$, on a $n_{max} = N$, ce qui nous conduit à écrire

$$\begin{aligned} n_{max} \simeq 28,81 \quad N = 29 &\implies E_0(29) \simeq 27761 \text{ cm}^{-1} \\ n'_{max} \simeq 28,79 \quad N = 29 &\implies E'_0(29) \simeq 27746 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (5.128)$$

Donc l'état de la dissociation est du type $|(2800), 1E, 1A_1\rangle$, ainsi, on en déduit l'énergie de dissociation D_e :

$$D_e \simeq \langle (N00), 1E, 1A_1 | H_0 | (N00), 1E, 1A_1 \rangle = E_0(29) \simeq 27761 \text{ cm}^{-1}. \quad (5.129)$$

Cette estimation D_e de l'énergie de dissociation est tout à fait comparable à celle obtenue de manière expérimentale [64] :

$$\begin{array}{ll} \text{Théoriquement} & \text{Expérimentalement} \\ D_e \simeq 27761 \text{ cm}^{-1} & D_e \simeq 28900 \text{ cm}^{-1} \end{array} \quad (5.130)$$

soit une erreur relative de 3.9%. Le modèle présenté est donc tout à fait satisfaisant.

ARTICLE PUBLIÉ :

Study of the stretching modes of the arsine molecule

Journal of Molecular Spectroscopy - **218** - 1,11 - 2003.

Study of the Stretching Modes of The Arsinic Molecule

L. Pluchart, C. Leroy and A. Mourbat*

Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne – UMR CNRS 5027, B.P. 47870, F-21078 Dijon Cedex, France

E-mail: Claude.Leroy@u-bourgogne.fr

* Laboratoire de Spectroscopie Physique, Faculté des Sciences Ben M'sik, Université de Casablanca, Maroc

To study local mode XY_3 molecules, we use properties of the group chain $U(4) \supset U(3) \supset K(3) \supset S(3) \approx C_{3v}$. For the Hamiltonian, we deduce diagonal terms and coupling terms between bonds. We analyse the stretching modes of the arsinic molecule. An algebraic transition operator is built and applied to the same molecular system.

1. INTRODUCTION

In the past 15 years, many papers have been published to investigate the local mode effects for molecules consisting of several $X-H$ bonds. Good candidates for the study of local mode behavior of symmetric top molecules, the pyramid-type molecules XH_3 ($X = As, N, P, Sb$) have been extensively studied. However, AsH_3 and SbH_3 are the best suited molecules to study this local behavior because the bending modes are lower than half of the stretching fundamentals: these two vibrating modes can be studied separately in good agreement with experimental observations. Moreover, the inversion barrier is so high that it need not to be taken into account.

Several algebraic models has been proposed for XY_n molecules. Some based on $U(4)$ algebra [1], or associated to $SU(2)$ models [2, 3, 4], but none gives an explanation for the local mode notation. In the present paper, we develop a general algebraic treatment for the stretching modes of XY_3 molecules through the group chain

$$U(4) \supset U(3) \supset K(3) \supset S(3) \approx C_{3v}.$$

The $K(3)$ "local" group provides labels identifying different local states. We then apply our formalism to the arsinic molecule.

Futhermore, the relative intensities of some stretching vibrational bands in arsinic are reproduced with a two parameters model.

2. THE ALGEBRAIC FORMALISM $U(P+1)$

In general, the fundamental concept of an algebraic formalism is to introduce a chain of groups (or algebras)

$$G_1 \supset G_2 \supset G_3 \supset \dots \supset G_n \quad (1)$$

to describe a physical system. For a physical system characterized by p identical degrees of freedom, in the algebraic formalism [5, 6], the dynamical group G_1 is chosen as the unitary group $U(p+1)$.

The second group G_2 of the chain (1) gives information about the energy levels and their degeneracies. This degeneracy group, in the $U(p+1)$ algebraic formalism, is taken as the unitary group $U(p)$. In the Bosonic realisation, a set of generators of the dynamical group $U(p+1)$ is constituted by the $(p+1)^2$ operators \mathbf{E}_{ij}

$$\mathbf{E}_{ij} = \mathbf{b}_i^\dagger \mathbf{b}_j \quad i, j = 1, 2, \dots, p+1 \quad (2)$$

with the usual Bose relations

$$[\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j^\dagger] = \delta_{ij}, [\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j] = [\mathbf{b}_i^\dagger, \mathbf{b}_j^\dagger] = 0. \quad (3)$$

The set of all the physical states is given by the action of the $p+1$ Boson creation operators on the ground state

$$|n_1, n_2, \dots, n_p, n_{p+1}\rangle = \frac{\prod_{i=1}^{i=p+1} (\mathbf{b}_i^\dagger)^{n_i}}{\prod_{i=1}^{i=p+1} \sqrt{n_i!}} |0, \dots, 0, 0\rangle. \quad (4)$$

We can define the weight operator \mathbf{N}_i

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{b}_i^\dagger \mathbf{b}_i = \mathbf{E}_{ii} \quad \text{with } i = 1, \dots, p+1 \quad (5)$$

diagonal in the basis (4). The p operators \mathbf{N}_i ($i = 1, \dots, p$) are interpreted as the number operators of quanta associ-

2

PLUCHART ET AL

ated to the i th bond of the molecule :

$$\mathbf{N}_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = n_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle. \quad (6)$$

The last group G_n of the algebraic chain (1) is simply the molecular symmetry group of the molecule. The dimension $D([m]_n)$ of the irreducible representation (irrep) $[m]_n = [m_{1n} \dots m_{nn}]$ of $U(n)$, is given by the Weyl formula [7]

$$D([m]_n) = \frac{\prod_{i < j} (m_{in} - m_{jn} - i + j)}{1! 2! \dots (n-1)!}. \quad (7)$$

For the group $U(p+1)$ within the totally symmetric irrep $[N, \underbrace{0, 0, \dots, 0}_p \text{ zeros}] \equiv [N, \overset{p}{0}]$, a Gelfand-Zetlin (G-Z) ket [8]

$$\left| \begin{array}{ccccccc} N = \sum_{i=1}^{p+1} n_i & \dots & 0 & \dots & 0 & & \\ & n = n_1 + \dots + n_p & & \dots & \dots & 0 & \\ & & \ddots & & & & \\ & & & n_1 + n_2 & \ddots & & \\ & & & & n_1 & \ddots & \end{array} \right\rangle \quad (8)$$

is isomorphic to its weight $(n_1, n_2, \dots, n_{p+1})$, that is isomorphic to the physical states (4) $|n_1, n_2, \dots, n_p, n_{p+1}\rangle$. All the physical states associated with the vibrational stretching modes of XY_3 molecules, which symmetry group is C_{3v} , can be obtained within the totally symmetric irrep $[N, \overset{3}{0}]$ of $U(4)$ as symmetrized G-Z kets in the group chain (1), and written as

$$\begin{aligned} & |n_1 n_2 n_3 n_4, rC\sigma\rangle \\ & = P_\sigma^C \left| \begin{array}{ccccccc} N = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & & \\ & n = n_1 + n_2 + n_3 & & 0 & 0 & 0 & \\ & & n_1 + n_2 & & & & \\ & & & n_1 & & & \end{array} \right\rangle \quad (9) \\ & = P_\sigma^C |n_1 n_2 n_3 N - n\rangle \end{aligned}$$

where

$$P_\sigma^C = \frac{[C]}{3!} \sum_{R \in C_{3v}} [D^C(R)]_{\sigma\sigma}^* \mathcal{O}(R) \quad (10)$$

denotes the projection operator, and r in relation (9) is a symbol which distinguishes the irreps C of the C_{3v} group whose multiplicity is greater than 1. The matrices $\mathcal{D}^C(R)$ of the oriented irreps are given in the Appendix (see Fig. A1 for the definition of R). We give also the symmetrized kets in this Appendix. Within a $[N, \overset{3}{0}]$ of $U(4)$, for simplicity, we denote by $|n_1 n_2 n_3\rangle$ the ket $|n_1 n_2 n_3 N - n\rangle$. The

group of permutations $S(3)$ of three identical objects is isomorphic to C_{3v} (Tab.1).

TABLE 1
Isomorphism between $S(3)$ and C_{3v} .

C_{3v}		e	$3\sigma_i$	$2C_3$
$S(3)$		(1^3)	(21)	(3)
irreps C_{3v}	irreps $S(3)$			
A_1	$\{300\}$	1	1	1
A_2	$\{111\}$	1	-1	1
E	$\{210\}$	2	0	-1

3. INTRODUCTION OF THE GROUP $K(3)$

The algebraic chain

$$\begin{array}{ccccc} U(4) & \supset & U(3) & \supset & \\ \downarrow & & \downarrow & & \\ [N = n + n_4, \overset{3}{0}] & & [n = n_1 + n_2 + n_3, \overset{2}{0}] & & \\ \downarrow & \approx & \downarrow & & \\ S(3) & & C_{3v} & & \\ \downarrow & & \downarrow & & \\ (n_1, n_2, n_3) & & C, \sigma & & \end{array} \quad (11)$$

is introduced to describe the vibrational stretching modes of XY_3 molecules of symmetry group C_{3v} .

$(n_1, n_2, n_3, (N - n))$ is the weight of the G-Z ket

$$\left| \begin{array}{ccccccc} N & & & & & & \\ & n_1 + n_2 + n_3 & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & n_1 + n_2 & & 0 & 0 & 0 \\ & & & n_1 & & & \end{array} \right\rangle \quad (12)$$

included in the totally symmetric irrep $[N, \overset{3}{0}]$ of the dynamical group $U(4)$. But the labels (n_1, n_2, n_3) have no physical interpretation with respect to the symmetric group $S(3)$. The introduction of the group $K(3)$ in the algebraic chain (11) helps to give a meaning to these labels. This group $K(n)$ has been introduced in Nuclear Physics [9] to describe the physical states of a system of n nucleons. The principal interest of this group is to introduce supplementary quantum numbers to characterize the physical states of n particles [10].

In the following, oscillators having the same energy will be referred to as oscillators in the same shell, *i.e.* having equal numbers of quanta. The shell structure is determined by the weight of the G-Z kets. The weight is related to the irreps of $A(3)$, subgroup of the degeneracy group $U(3)$, formed by the diagonal unitary matrices

$$a = \begin{pmatrix} e^{i\alpha_1} & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha_2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\alpha_3} \end{pmatrix} \quad (13)$$

TABLE 2
Table of characters of $K(3)$.

$K(3) = A(3) \wedge S(3)$	1 element $a \epsilon$	3 elements $a (i j) (k)$	2 elements $a (i j k)$
$(n_1 n_1 n_1) \{300\}$	$e^{i n_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$	$e^{i n_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$	$e^{i n_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$
$(n_1 n_1 n_1) \{210\}$	$2e^{i n_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$	0	$-e^{i n_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$
$(n_1 n_1 n_1) \{111\}$	$e^{i n_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$	$-e^{i n_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$	$e^{i n_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}$
$(n_1 n_1 n_2) \{20\} \{1\}$	ζ	$e^{i(n_1 \alpha_i + n_1 \alpha_j + n_2 \alpha_k)}$	0
$(n_1 n_1 n_2) \{11\} \{1\}$	ζ	$-e^{i(n_1 \alpha_i + n_1 \alpha_j + n_2 \alpha_k)}$	0
$(n_1 n_2 n_3) \{1\} \{1\} \{1\}$	$\sum_{\substack{(r,s,t) \\ \underline{p(1,2,3)} \\ p \in S(3)}} e^{i(n_r \alpha_1 + n_s \alpha_2 + n_t \alpha_3)}$	0	0

$$\bullet \chi^{(w=(n_1 n_2 n_3) \{1\} \{1\} \{1\})}(\epsilon p) = \delta(p, \epsilon) \sum_{\substack{(r,s,t) \\ \underline{p(1,2,3)} \\ p \in S(3)}} e^{i(n_r \alpha_1 + n_s \alpha_2 + n_t \alpha_3)} = \delta(p, \epsilon) [e^{i(n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} + e^{i(n_2 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} + e^{i(n_3 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} + e^{i(n_3 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} + e^{i(n_2 \alpha_1 + n_3 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)}]$$

$$\bullet \zeta = \sum_{\epsilon_i(13);(23)} e^{i(n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} = e^{i(n_1 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_2 \alpha_3)} + e^{i(n_2 \alpha_1 + n_1 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)} + e^{i(n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_1 \alpha_3)}$$

as a applied to a G-Z ket, gives

$$a \left| \begin{matrix} n & 0 & 0 \\ n_1 + n_2 & n_1 & 0 \\ n_1 & 0 & 0 \end{matrix} \right\rangle = e^{i(n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} \left| \begin{matrix} n & 0 & 0 \\ n_1 + n_2 & n_1 & 0 \\ n_1 & n_2 & n_3 \end{matrix} \right\rangle. \quad (14)$$

Consider now the group of permutations $S(3)$ of three equivalent objects : oscillators, bonds, etc. We denote by $\{p\}$ the set of (3×3) matrices representing the elements of the symmetric group $S(3)$. Thus the set $\{ap\}$ forms a group $K(3)$ of which $A(3)$ is an invariant subgroup

$$A(3) \supset p A(3) p^{-1} \quad \forall p \in S(3). \quad (15)$$

The $K(3)$ group is formed by the products of elements of the invariant subgroup $A(3)$ and of $S(3)$ and, since $A(3)$ and $S(3)$ have only the identity in common

$$A(3) \cap S(3) = \mathbb{I} \quad (16)$$

it implies that $K(3)$ is the semidirect group product of $A(3)$ and $S(3)$ [9]

$$K(3) = A(3) \wedge S(3). \quad (17)$$

Since $A(3)$ and $S(3)$ are subgroups of $U(3)$, it implies that $U(3) \supset K(3)$. As $K(3)$ contains the symmetric group $S(3)$ as subgroup, the algebraic chain (11) can be replaced by

the chain

$$U(4) \supset U(3) \supset K(3) \supset S(3) \approx C_{3v}. \quad (18)$$

Irreps of $K(3)$ distinguish the three possibilities for the weight w :

$$a) w = (n_1 n_1 n_1)$$

$$\text{irreps of } K(3) : \begin{matrix} (n_1 n_1 n_1) \{300\} \\ (n_1 n_1 n_1) \{210\} \\ (n_1 n_1 n_1) \{111\} \end{matrix} \quad (19)$$

This situation corresponds to a single shell containing three oscillators.

$$b) w = (n_1 n_1 n_2)$$

$$\text{irreps of } K(3) : \begin{matrix} (n_1 n_1 n_2) \{20\} \{1\} \\ (n_1 n_1 n_2) \{11\} \{1\} \end{matrix} \quad (20)$$

There are two shells, one of them occupied by two oscillators.

$$c) w = (n_1 n_2 n_3)$$

$$\text{irreps of } K(3) : (n_1 n_2 n_3) \{1\} \{1\} \{1\} \quad (21)$$

In this situation, we have three oscillators in different shells.

We give the table of characters of $K(3)$ in Tab.2.

4

PLUCHART ET AL

An application of the preceding formalism is the reduction of a totally symmetric irrep $[n, 0^2]$ of $U(3)$ in $K(3)$, because all the physical states associated with the vibrational stretching modes of XY_3 molecules can be obtained within the totally symmetric irrep $[N, 0^3]$ of $U(4)$. These vibrational stretching modes will now be studied through the algebraic chain (18).

The reduction of an irrep $[m_{13}, m_{23}, m_{33}]$ of $U(3)$ in $K(3)$ is easily obtained by the usual character technique

$$[n, 0^2] = (n_1 n_1 n_1) \{300\} \delta(3n_1, n) + \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ 2n_1 + n_2 = n}} (n_1 n_1 n_2) \{20\} \{1\} + \sum_{\substack{n_1, n_2, n_3 \\ n_1 > n_2 > n_3 \\ n_1 + n_2 + n_3 = n}} (n_1 n_2 n_3) \{1\} \{1\} \{1\} \quad (23)$$

One can easily verify that the dimensions of both sides of (23) are equal.

4. THE CHAIN $K(3) \supset S(3) \approx C_{3v}$

Consider two independent physical systems constituted by p_1 and p_2 oscillators, all completely identical. Without interaction between these two systems, the invariance group is simply the direct product of $S(p_1)$ and $S(p_2)$, $S(p_1)$ (resp. $S(p_2)$) being the invariance group of the system of p_1 (resp. p_2) oscillators.

If the physical state of the first system belongs to the space of the representation $D^{(1)}$ and the second of the space of the representation $D^{(2)}$ of $S(p_2)$, the total physical system is in a state of the global space $D^{(1)} \otimes D^{(2)}$ of $S(p_1) \otimes S(p_2)$.

Now, suppose that there is an interaction between the two systems. Since the oscillators are equivalent, the total system possesses the invariance group $S(p_1 + p_2)$. We need to know to which irreps of $S(p_1 + p_2)$ the state of the global system belongs. Following [11] we introduce the decomposition of the stretched product of two irreps $D^{(\alpha)}$ and $D^{(\beta)}$:

$$D^{(\alpha)} \vee D^{(\beta)} = D^{(\mu_1)} \oplus D^{(\mu_2)} \oplus \dots \quad (24)$$

If d_α and d_β are the dimensions of the irreps $D^{(\alpha)}$ and $D^{(\beta)}$, the dimension \mathcal{N} of the stretched product $D^{(\alpha)} \vee D^{(\beta)}$ is given by :

$$\dim(D^{(\alpha)} \vee D^{(\beta)}) = \mathcal{N} = d_\alpha d_\beta \frac{(p_1 + p_2)!}{p_1! p_2!} \quad (25)$$

[9] :

$$m([m_{13} m_{23} m_{33}], (w f_w)) = \frac{1}{|K(3)|} \sum_{(ap) \in K(3)} \chi^{[m_{13} m_{23} m_{33}]}(ap) \chi^{(w f_w)*}(ap) \quad (22)$$

The characters $\chi^{(w f_w)*}(ap)$ are given in Tab.2, $\chi^{[m_{13} m_{23} m_{33}]}(ap)$ can be found in ref [11].

We derive immediately the result of the decomposition of the totally symmetric irrep $[n, 0^2]$ of $U(3)$ in the group $K(3)$:

As written in chain (18), in what follows, we use the isomorphism between $S(3)$ and C_{3v} summarized in Tab.1. With the definition of the stretched product, we reduce the irreps of $K(3)$ in $S(3) \approx C_{3v}$.

The results are summarized in Tab.3, stars indicate the irreps of $K(3)$ whose reduction in $S(3)$ (resp. C_{3v}) gives $\{300\}$ (resp. A_1).

TABLE 3
Decomposition of the irreps of $K(3)$ in C_{3v} .

$K(3) = A(3) \wedge S(3)$	$S(3)$	C_{3v}
$(n_1 n_1 n_1) \{300\}^*$	$\{300\}$	A_1
$(n_1 n_1 n_1) \{1^3\}$	$\{1^3\}$	A_2
$(n_1 n_1 n_1) \{210\}$	$\{210\}$	E
$(n_1 n_1 n_2) \{20\}\{1\}^*$	$\{300\} \oplus \{210\}$	$A_1 \oplus E$
$(n_1 n_1 n_2) \{11\}\{1\}$	$\{1^3\} \oplus \{210\}$	$A_2 \oplus E$
$(n_1 n_2 n_3) \{1\}\{1\}\{1\}^*$	$\{300\} \oplus \{1^3\} \oplus 2\{210\}$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$

Symmetrized kets in the C_{3v} group are given in the Appendix. The results in Tab.3 indicate that the representations Γ induced by the kets $|n_i n_j n_k \rangle$ in $C_{3v} \approx S(3)$ are the irreps of the group $K(3)$ which contain a A_1 component in C_{3v} (or $\{300\}$ in $S(3)$), and the degeneracy of Γ is simply the dimension \mathcal{N} of the corresponding irrep in $K(3)$.

We know that the dimension of the totally symmetric irrep $[n, 0^2]$ of $U(3)$ is given by the Weyl's formula (7).

Therefore, we deduce from these results the diagram of the energy levels for an XY_3 molecule, for $N \geq 4$ in the algebraic chain (18) (Fig. 1) *i.e.* how a totally symmetric

irrep $[N, \dot{0}^3]$ of the unitary group $U(4)$ (dynamical group) reduces into the different sub-groups of the algebraic chain.

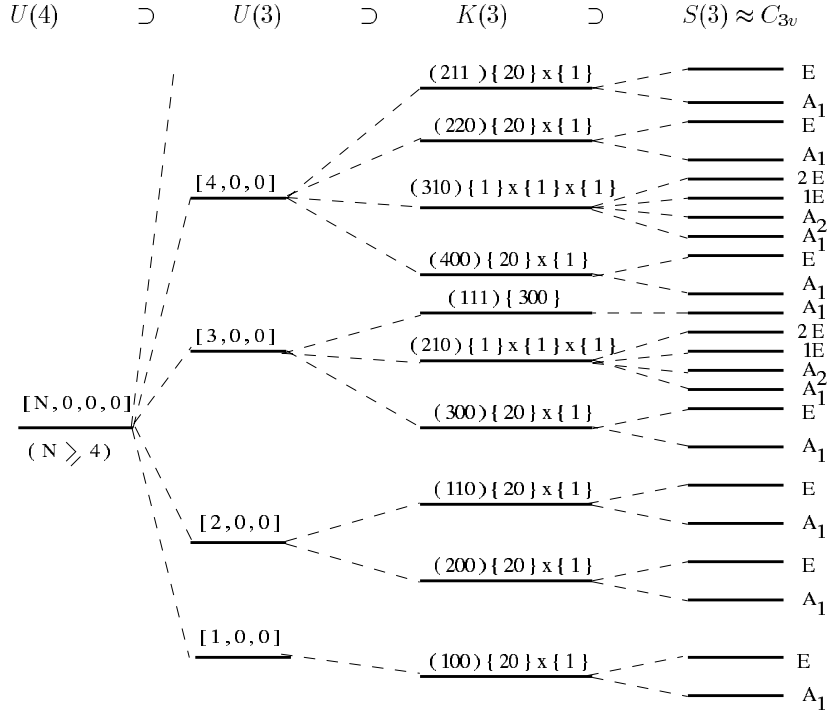


FIG. 1. Theoretical energy levels for a XY_3 molecule, for $N \geq 4$.

5. THE INVARIANT OPERATORS OF $K(3)$

The Hamiltonian of the studied system can be written with the help of the concept of dynamical symmetry [1]. We have to find a complete set of invariant operators $\mathbf{I}_k^{(K(3))}$ (Casimir operators) of the $K(3)$ group. We distinguish the invariant operators $\mathbf{I}_k^{(K(3))}$ for the three partitions of the weight w :

$$\alpha) w = (n_1 n_1 n_1)$$

$$\mathbf{I}_1^{(K(3))} = \mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2 + \mathbf{N}_3 = \mathbf{n} = \mathbf{I}_1^{(U(3))}. \quad (26)$$

$$\beta) w = (n_1 n_1 n_2)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_2^{(K(3))} &= \mathbf{N}_1(\mathbf{N}_2 + \mathbf{N}_3) + \mathbf{N}_2(\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_3) + \mathbf{N}_3(\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2) \\ &= \sum_{i \neq j=1}^3 \mathbf{N}_i \mathbf{N}_j. \end{aligned} \quad (27)$$

$$\gamma) w = (n_1 n_2 n_3)$$

$$\mathbf{I}_3^{(K(3))} = \mathbf{N}_1 \mathbf{N}_2 \mathbf{N}_3 = \frac{1}{6} \sum_{i \neq j \neq k=1}^3 \mathbf{N}_i \mathbf{N}_j \mathbf{N}_k. \quad (28)$$

$\mathbf{I}_3^{(K(3))}$ is necessary to distinguish the local states for quantum numbers $n \geq 6$. Results are resumed in Tab.4. However, one would need experimental data for the (411) and (330) states in order to introduce $\mathbf{I}_3^{(K(3))}$ in the Hamiltonian. With the available data at this point, the use of this operator remains purely theoretical.

TABLE 4
Action of the invariant operators of the $K(3)$ group.

Invariants	$\mathbf{I}_1^{(K(3))}$	$\mathbf{I}_2^{(K(3))} =$	$\mathbf{I}_3^{(K(3))} =$
Local states	$\sum_{i=1}^3 \mathbf{N}_i$	$\sum_{i \neq j=1}^3 \mathbf{N}_i \mathbf{N}_j$	$\frac{1}{6} \sum_{i \neq j \neq k=1}^3 \mathbf{N}_i \mathbf{N}_j \mathbf{N}_k$
(600)	6	0	0
(510)	6	10	0
(420)	6	16	0
(411)	6	18	4
(330)	6	18	0
(321)	6	22	6

6. ALGEBRAIC MODEL OF THE HAMILTONIAN

Using the concept of dynamical symmetry [1], we can determine the Hamiltonian \mathbf{H}_0 . This Hamiltonian is con-

6

PLUCHART ET AL

structured with linear and quadratic invariant operators (Casimir operators) of the continuous groups present in the chain (18)

$$\mathbf{H}_0 = A \mathbf{I}_1^{(U(4))} + B \mathbf{I}_2^{(U(4))} + C \mathbf{I}_1^{(U(3))} + D \mathbf{I}_2^{(U(3))} + E \mathbf{I}_1^{(K(3))} + F \mathbf{I}_2^{(K(3))}. \quad (29)$$

Taking into account the redundancies and the fact that within irrep $[N, 0^3]$ the operator \mathbf{N} is constant, the Hamiltonian \mathbf{H}_0 reduces to :

$$\mathbf{H}_0 = a_0 \mathbf{n} + a_1 \sum_{i=1}^3 \mathbf{N}_i^2 + a_2 \sum_{i>j=1}^3 \mathbf{N}_i \mathbf{N}_j \quad (30)$$

with the set of real parameters

$$\{a_0 = C + E + 2D, a_1 = D, a_2 = 2F + 2D\} \quad (31)$$

\mathbf{H}_0 can be completed with non diagonal operators which have to be totally symmetric. We denote by \mathbf{H} this completed Hamiltonian. To the second order in the symmetrized generators (see Appendix), \mathbf{H} contains operators which are included in \mathbf{H}_0 . But the concept of dynamical symmetry can only be used with continuous or semi-continuous groups. So, we build \mathbf{H} by adding to \mathbf{H}_0 operators which are invariant in the chain (18), but which are not invariant operators of the continuous or semi-continuous groups of this chain. Consequently \mathbf{H} does not depend on the operators $\mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_4$ and $\mathbf{b}_4^+ \mathbf{b}_i$ ($i = 1, 2, 3, 4$). The hamiltonian is thus of the form :

$$\mathbf{H} = \sum_{i \neq 4,5} \alpha_i^{(1)} \mathcal{Y}^{i(A_1)} + \sum_{j \neq 4,5} \alpha_{jC}^{(2)} [\mathcal{Y}^{j(C)} \otimes \mathcal{Y}^{j(C)}]^{(A_1)} + \sum_{i,j \neq 4,5} \alpha_{iC,jC'}^{(2)} [\mathcal{Y}^{i(C)} \otimes \mathcal{Y}^{j(C')}]^{(A_1)} \quad (32)$$

7. APPLICATION TO THE ARSINE MOLECULE

This molecule has long been a subject of great interest in connection with problems such as resonance interactions, splittings ($k-l$, quadruple splittings of pyramidal molecules) [13, 14]. Furthermore, the inversion barrier is so high that it does not need to be taken into account [15]. Moreover, it is a molecule of industrial interest with studies of technological aspects devoted to it. Of course, one of the arsine molecule main interests is to have been recently detected in the atmosphere of Saturn [16, 17]. So, developing (32), we keep in \mathbf{H} all operators or tensorial products of operators, which are of degree one in the generators or which were already included in \mathbf{H}_0 . We obtain :

$$\mathbf{H} = \alpha_2^{(1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} + \alpha_{2A_1}^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_{1E}^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)} + \alpha_3^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)} \quad (33)$$

We can observe that \mathbf{H} contains only one non diagonal operator with respect to G-Z and symmetrized basis $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$. $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$ is a pure pyramidal operator, that is an operator which raises the residual degeneracy in the group C_{3v} appropriate to the study of pyramid-type molecules. Of course other operators are pure pyramidal operators, but they are of degree two in the generators. We will study some of them here after, for now we concentrate on the Hamiltonian (33). Developing the tensorial products, the Hamiltonian (referred hereafter as Mod.1) of our molecular

system becomes :

$$\mathbf{H} = \alpha_2^{(1)} [\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2 + \mathbf{N}_3] + \alpha_3^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)} + \left(\alpha_{2A_1}^{(2)} + 4\alpha_{1E}^{(2)} \right) [\mathbf{N}_1^2 + \mathbf{N}_2^2 + \mathbf{N}_3^2] + \left(2\alpha_{2A_1}^{(2)} - 4\alpha_{1E}^{(2)} \right) [\mathbf{N}_1 \mathbf{N}_2 + \mathbf{N}_1 \mathbf{N}_3 + \mathbf{N}_2 \mathbf{N}_3] \quad (34)$$

Comparing, the vibrational Hamiltonian \mathbf{H} with expression (30), we have

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$$

where

$$\mathbf{H}_0 = \alpha_2^{(1)} \mathcal{Y}^{2(A_1)} + \alpha_{2A_1}^{(2)} [\mathcal{Y}^{2(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{2(A_1)}]^{(A_1)} + \alpha_{1E}^{(2)} [\mathcal{Y}^{1(E)} \otimes \mathcal{Y}^{1(E)}]^{(A_1)} \quad (35)$$

$$\mathbf{H}_1 = \alpha_3^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)} = a_3 \sum_{i \neq j=1}^3 \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j$$

and

$$\alpha_2^{(1)} = a_0, \alpha_{2A_1}^{(2)} = \frac{a_1 + a_2}{3}, \alpha_{1E}^{(2)} = \frac{2a_1 - a_2}{12}, \alpha_3^{(1)} = a_3 \quad (36)$$

For simplicity, we keep the following notation for the Hamiltonian Mod.1 ;

$$\mathbf{H} = a_0 \mathbf{N} + a_1 [\mathbf{N}_1^2 + \mathbf{N}_2^2 + \mathbf{N}_3^2] + a_2 [\mathbf{N}_1 \mathbf{N}_2 + \mathbf{N}_1 \mathbf{N}_3 + \mathbf{N}_2 \mathbf{N}_3] + a_3 \sum_{i \neq j=1}^3 \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j \quad (37)$$

We can interpret the operator $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$ as a coupling term between the different bonds of the molecule.

So, a competition appears in \mathbf{H} between \mathbf{H}_0 and \mathbf{H}_1 that is, between two physically distinct phenomena :

STUDY OF THE STRETCHING MODES OF THE ARSINE MOLECULE

7

- the anharmonicity of the oscillators associated to the different bonds of the molecule, represented by the quadratic terms in \mathbf{H}_0

- the coupling term between the different bonds of the molecule, represented by \mathbf{H}_1 .

From (32), we can keep in the Hamiltonian other pure pyramidal operators. Indeed for the molecule of arsine, the two first sub levels $(100, A_1)$ and $(100, E_1)$ are more distant than for others local mode XY_3 molecules as phosphine, stibine or ammonia. Here we have in energy $E_{100,E} - E_{100,A_1} = 11.259 \text{ cm}^{-1}$ while for the stibine molecule this difference is only of 3.995 cm^{-1} , 5.8 cm^{-1} for the phosphine molecule and 5 cm^{-1} for ammonia. This splitting can only be reproduced, in the Hamiltonian, with a pyramidal operator as $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$ for instance. But the difference in energy between the $(n00, A_1)$ and the $(n00, E)$ levels decreases rapidly for AsH_3 and is less

than 0.01 cm^{-1} for $n = 3$. So the $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$ operator can't at the same time give a difference of 11.259 cm^{-1} for $n = 1$ and then almost zero between the $n00 A_1$ and the $n00 E$ levels for $n \geq 3$ (this difference is less than 1.2 cm^{-1} for $n = 2$). So, other pure pyramidal operators need to be included into the Hamiltonian and need to act strongly for $n \geq 3$. We have tested all the pyramidal operators by fitting the experimental data of the arsine molecule, and the best result is obtained with the following Hamiltonian

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & a'_0 \mathbf{N} + a'_1 (\mathbf{N}_1^2 + \mathbf{N}_2^2 + \mathbf{N}_3^2) \\ & + a'_2 (\mathbf{N}_1 \mathbf{N}_2 + \mathbf{N}_1 \mathbf{N}_3 + \mathbf{N}_2 \mathbf{N}_3) + a'_3 \mathcal{Y}^{3(A_1)} \\ & + a'_4 [\mathcal{Y}^{3(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{3(A_1)}]^{(A_1)} + a'_5 [\mathcal{Y}^{1(A_2)} \otimes \mathcal{Y}^{1(A_2)}]^{(A_1)} \end{aligned} \quad (38)$$

Results are given in Tab.5 and referred to as Mod.2. for this Hamiltonian (38).

TABLE 5
Observed and Calculated Vibrational levels of AsH_3 for $n \leq 12$

ket	%init.ket (Modulus) (Mod.1)	%init.ket (Modulus) Mod.2)	EigenValues (Mod.1) (cm -1)	EigenValues (Mod.2) (cm -1)	Obs. En. (cm -1)	Cal-0bs (Mod.1) (cm -1)	Cal-0bs (Mod.2) (cm -1)
(1 0 0) 1A1 >	1.000	1.000	2115.405	2115.945	2115.164	0.241	0.781
(1 0 0) 1E1 >	1.000	1.000	2127.072	2126.684	2126.423	0.649	0.261
(2 0 0) 1A1 >	0.987	0.989	4167.193	4166.766	4166.772	0.421	-0.005
(2 0 0) 1E1 >	0.997	0.998	4168.540	4168.756	4167.935	0.606	0.821
(1 1 0) 1A1 >	0.987	0.989	4239.145	4239.037	4237.700	1.445	1.337
(1 1 0) 1E1 >	0.997	0.998	4249.464	4249.225	4247.520	1.944	1.705
(3 0 0) 1A1 >	0.997	0.997	6136.555	6136.431	6136.340	0.215	0.101
(3 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	6137.019	6136.888	6136.330	0.670	0.548
(2 1 0) 1A1 >	0.986	0.987	6276.719	6276.023	6275.830	0.889	0.193
(2 1 0) 1E1 >	0.819	0.832	6281.056	6282.972	6282.350	-1.294	0.622
(2 1 0) 2E1 >	0.820	0.832	6290.324	6290.741	6294.710	-4.385	-3.968
(2 1 0) 1A2 >	1.000	1.000	6301.434	6300.234			
(1 1 1) 1A1 >	0.988	0.989	6368.076	6368.000	6365.950	2.127	2.050
(4 0 0) 1A1 >	0.998	0.998	8027.494	8027.456	8028.977	-1.482	-1.520
(4 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	8027.884	8027.796	8028.969	-1.085	-1.172
(3 1 0) 1A1 >	0.981	0.980	8250.444	8249.120	8249.510	0.934	-0.389
(3 1 0) 1E1 >	0.948	0.986	8256.195	8256.421	8257.270	-1.074	-0.848
(3 1 0) 2E1 >	0.941	0.987	8258.463	8258.680	8258.370	0.093	0.310
(3 1 0) 1A2 >	1.000	1.000	8260.773	8261.949			
(2 2 0) 1A1 >	0.972	0.970	8333.971	8333.225			
(2 2 0) 1E1 >	0.968	0.975	8337.521	8336.827			
(2 1 1) 1A1 >	0.985	0.983	8396.184	8397.138			
(2 1 1) 1E1 >	0.997	0.998	8417.692	8417.655			
(5 0 0) 1A1 >	0.999	0.999	9840.915	9840.938	9841.400	-0.485	-0.461
(5 0 0) 1E1 >	0.999	0.999	9841.277	9841.250	9841.400	-0.123	-0.149
(4 1 0) 1A1 >	0.994	0.994	10141.751	10141.010			
(4 1 0) 1E1 >	0.888	0.937	10146.114	10146.935			
(4 1 0) 2E1 >	0.882	0.933	10148.935	10149.584			
(4 1 0) 1A2 >	0.997	0.998	10149.690	10150.801			
(3 2 0) 1E1 >	0.740	0.737	10280.078	10280.753			
(3 2 0) 1A1 >	0.989	0.983	10286.921	10287.132			
(3 2 0) 2E1 >	0.752	0.749	10299.782	10301.331			
(3 2 0) 1A2 >	0.997	0.998	10311.538	10310.797			
(3 1 1) 1A1 >	0.956	0.952	10371.508	10370.785			

8

PLUCHART ET AL

(3 1 1)1E1>	0.993	0.993	10374.757	10376.212			
(2 2 1)1A1>	0.962	0.960	10441.975	10442.141			
(2 2 1)1E1>	0.992	0.993	10461.411	10461.710			
(6 0 0)1A1>	0.999	0.999	11576.870	11576.985	11576.290	0.581	0.695
(6 0 0)1E1>	0.999	0.999	11577.216	11577.283	11576.290	0.927	0.993
(5 1 0)1A1>	0.997	0.997	11954.187	11953.516			
(5 1 0)1E1>	0.851	0.891	11958.406	11959.653			
(5 1 0)1A2>	0.999	0.999	11961.989	11963.355			
(5 1 0)2E1>	0.848	0.889	11962.096	11963.186			
.							
(7 0 0)1A1>	0.999	0.999	13235.369	13235.611			
(7 0 0)1E1>	0.999	0.999	13235.705	13235.900			
.							
(8 0 0)1A1>	0.999	0.999	14816.414	14816.818			
(8 0 0)1E1>	0.999	0.999	14816.742	14817.101			
.							
(9 0 0)1A1>	0.999	0.999	16320.007	16320.608			
(9 0 0)1E1>	0.999	0.999	16320.329	16320.886			
.							
(10 0 0)1A1>	0.999	0.999	17746.149	17746.981			
(10 0 0)1E1>	0.999	0.999	17746.467	17747.256			
.							
(11 0 0)1A1>	0.999	0.999	19094.839	19095.938			
(11 0 0)1E1>	0.999	0.999	19095.154	19096.211			
.							
(12 0 0)1A1>	0.999	0.999	20366.080	20367.479			
(12 0 0)1E1>	0.999	0.999	20366.391	20367.750			

$$\sigma^{Mod.1}(21,4) = 1,54 \text{ cm}^{-1} \quad \text{and} \quad \sigma^{Mod.2}(21,6) = 1,34 \text{ cm}^{-1}$$

We use a nonlinear least squares fit to analyse the data. They are principally given in [18], but useful and complementary data can be found in [13, 19, 20] and more recently in [21, 22, 23].

The standard deviation $\sigma(d,p)$ we calculate, used to compare different fits, is defined as

$$\sigma(d,p) = \sqrt{\frac{1}{d-p} \sum_{i=1}^d [E_i^{(cat)} - E_i^{(obs)}]^2}$$

where d is the number of experimental data included in the fit and p is the number of parameters included in the fit.

In Table 5, column 1 indicates the vibrational levels in local notation. Columns 2 and 3 show that the eigenstates are close to the initial local basis. States $(320\ 1E_1, 2E_1)$ appear with values around 74% or 75%, but new combinations of the symmetrized local kets would correct these kets up to around 100%. To simplify this Table, we have taken the modulus of the percentage. As the two Hamil-

tonians differ by non diagonal terms, columns 2 and 3 differ, but the values do not change significantly. It is interesting to note that $(n\ 0\ 0\ A_1)$ or $(n\ 0\ 0\ E)$ states are quasi eigenstates of the Hamiltonians. Column 6 gives the observed levels. Columns 4 and 7 (resp. 5 and 8) refer to the calculated levels and difference Calc-Obs with the Hamiltonian Mod.1 (resp. Mod.2). Columns 4 and 5 (or 7 and 8) do not indicate great change of the calculated eigenvalues. The region near 6290 cm^{-1} is not very well reproduced, due probably to interactions with the bending modes ; however we have no data for these modes in this region. More surprising is the fact that the two models present small differences in energy between the $(n\ 0\ 0\ A_1)$ or $(n\ 0\ 0\ E)$ levels for $n \geq 2$, whereas these sublevels are quasi degenerate. One could expect that the two pure pyramidal operators added to the $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$ operator in the second model would compensate the effect of this operator for $n \geq 3$. This is not the case, due probably to connections between stretching and deformation motions in the molecule. However, there is no real variation of the standard deviation ($\sigma^{Mod.1}(21,4) = 1,54 \text{ cm}^{-1}$ and

$\sigma^{Mod.2}(21, 6) = 1, 34 \text{ cm}^{-1}$) between the calculated values with Mod.1 and Mod.2, and it doesn't appear clearly relevant to use Hamiltonian Mod.2 rather than Hamiltonian Mod.1. The sets of parameters deduced are

$$\begin{cases} a_0 = 2161.908(432) \text{ cm}^{-1} & a_1 = -38.724(086) \text{ cm}^{-1} \\ a_2 = -1.165(418) \text{ cm}^{-1} & a_3 = -9.526(750) \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (39)$$

and

$$\begin{cases} a'_0 = 2161.812(244) \text{ cm}^{-1} & a'_1 = -38.708(156) \text{ cm}^{-1} \\ a'_2 = 0.423(513) \text{ cm}^{-1} & a'_3 = -8.767(2390) \text{ cm}^{-1} \\ a'_4 = -0.166(041) \text{ cm}^{-1} & a'_5 = 0.220(214) \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (40)$$

If we examine a little bit more precisely these two sets of parameters, for the a_0 and a_1 parameters the maximum relative variation reaches (resp.) 0.005% and 0.04%. As the $(n00, E, A_1)$ states can be considered as quasi eigenstates, we use only the diagonal Hamiltonian \mathbf{H}_0

$$\mathbf{H}_0 |n00, E, A_1\rangle = E_0(n) |n00, E, A_1\rangle = (a_0 n + a_1 n^2) |n00, E, A_1\rangle$$

with (39), and with (40)

$$\mathbf{H}_0 |n00, E, A_1\rangle = E_0(n) |n00, E, A_1\rangle = (a'_0 n + a'_1 n^2) |n00, E, A_1\rangle$$

to estimate the energy of these states which is now a function of n and can be studied as a continuous quasi-classical function $E_0(n)$. The derivative equals zero for $n_{max} = N = \frac{-a_0}{2a_1}$ with (39) ($\frac{-a'_0}{2a'_1}$ with (40), (resp.)), this leads (resp.) to :

$$\begin{aligned} n &\simeq 27.91 & N = 28 & E(28) \simeq 30174 \text{ cm}^{-1} \\ n &\simeq 27.92 & N = 28 & E(28) \simeq 30184 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

So, we find that the energy of the $(2800, E, A_1)$ states is around 30180 cm^{-1} and can be compared with the estimated value of the dissociation energy [18] : $D_e \simeq 31669 \text{ cm}^{-1}$. Finally, comparing our fits with results of [18], we observe that their model is better for the region 6290 cm^{-1} , while ours remain satisfactory for higher levels ; the difference Calc-Obs (columns 7 and 8) is about -0.1 cm^{-1} and 0.3 cm^{-1} for the (500) and (600) data while it reaches -4 cm^{-1} and -9.5 cm^{-1} in [18].

In the next section we want to show the efficiency of the $U(p+1)$ formalism, by comparing our results for the relative intensities of stretching vibrational bands in arsine.

8. RELATIVE INTENSITIES OF VIBRATIONAL TRANSITIONS FOR THE ARSINE MOLECULE

The algebraic model to describe the relative intensities of vibrational transitions is built for an XY_4 molecule in [25] for the $(n000)$ local states, and generalized for

the same molecule in [26] for all $(n_1 n_2 n_3 n_4)$ local states. For physical systems of C_{3v} symmetry, this algebraic model is well adapted, therefore, we only sketch the great lines of a $U(p+1)$ transition operator formalism. A transition tensorial operator has to be defined for each type of local states, that is for the three cases :

$(n_1 n_1 n_1)$ $(n_1 n_1 n_2)$ $(n_1 n_2 n_3)$

As two parameters at least are fitted for each operator, one needs more than two experimental data for the fit. So we only need to develop a model for the transitions from the GS $(000, A_1)$ to the $(n00, E \text{ or } A_1)$ local states. Operators adapted to these transitions are :

$$\mathbf{M}_1^{(E)} = \alpha \sum_{n=1}^N (e^{\beta' \mathbf{n}})^{(n)} \mathbf{T}_1^{(E)} + {}^{(n)} \mathbf{T}_1^{(E)} e^{\beta' \mathbf{n}} \quad (41)$$

$$\mathbf{M}^{(A_1)} = \gamma \sum_{n=1}^N (e^{\beta \mathbf{n}})^{(n)} \mathbf{T}_1^{(A_1)} + {}^{(n)} \mathbf{T}_1^{(A_1)} e^{\beta \mathbf{n}} \quad (42)$$

where

$${}^{(n)} \mathbf{T}_1^{(E)} = a_E(n) (\mathbf{b}_1^{+n} \mathbf{b}_4^n + \mathbf{b}_4^{+n} \mathbf{b}_1^n + \mathbf{b}_2^{+n} \mathbf{b}_4^n + \mathbf{b}_4^{+n} \mathbf{b}_2^n - 2\mathbf{b}_3^{+n} \mathbf{b}_4^n - 2\mathbf{b}_4^{+n} \mathbf{b}_3^n) \quad (43)$$

$${}^{(n)} \mathbf{T}_1^{(A_1)} = a_{A_1}(n) (\mathbf{b}_1^{+n} \mathbf{b}_4^n + \mathbf{b}_4^{+n} \mathbf{b}_1^n + \mathbf{b}_2^{+n} \mathbf{b}_4^n + \mathbf{b}_4^{+n} \mathbf{b}_2^n + \mathbf{b}_3^{+n} \mathbf{b}_4^n + \mathbf{b}_4^{+n} \mathbf{b}_3^n) \quad (44)$$

The general expression for the relative intensities is given by :

$$\begin{aligned} I_{R_0 \rightarrow n} &= \mathcal{I}_{NOR}' E_n' (1 - e^{-\frac{hcE_n'}{kT}}) \\ & \quad |\langle n00N - n, E_1 | \mathbf{M}_1^{(E)} | 000N, A_1 \rangle|^2 \\ & + \mathcal{I}_{NOR} E_n (1 - e^{-\frac{hcE_n}{kT}}) \\ & \quad |\langle n00N - n, A_1 | \mathbf{M}^{(A_1)} | 000N, A_1 \rangle|^2 \end{aligned} \quad (45)$$

But $|000N, A_1\rangle$, $|n00N - n, A_1\rangle$ and $|n00N - n, E_1\rangle$ are eigenstates of the Hamiltonians and are assumed to be identical to the initial kets (see Table 5).

Including (41) and (42) into (45), we obtain :

$$\begin{aligned} I_{R_0 \rightarrow n} &= \Xi' E_n' (1 - e^{-\frac{hcE_n'}{kT}}) e^{\tau' n} \left(\frac{N!n!}{(N-n)!} \right) \\ & + \Xi E_n (1 - e^{-\frac{hcE_n}{kT}}) e^{\tau n} \left(\frac{N!n!}{(N-n)!} \right) \end{aligned} \quad (46)$$

where

$$\begin{aligned} \Xi' &= \mathcal{I}_{NOR}' \alpha^2 & \Xi &= \mathcal{I}_{NOR} \gamma^2 \\ \tau' &= 2\beta' & \tau &= 2\beta \\ \frac{hc}{kT} &= 4.861 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \end{aligned} \quad (47)$$

10

PLUCHART *ET AL*

Observed relative intensities for the $0 \rightarrow n$ transitions ($n = 1, 2, 3, 4$) of the arsine molecule are given in [24]. By the least squares fit method we determine the value of the parameters τ and τ' , which enables us, in addition, to calculate the value of the normalization factors Ξ and Ξ' , setting to 1.00 a.u. (arbitrary units) the intensity of the $0 \rightarrow 1$ transition (that is Ξ and Ξ' are fixed parameters). It gives

$$\begin{aligned} \Xi' &= 0.084790(454) \text{ a.u. cm} & \Xi &= 0.085671(452) \text{ a.u. cm} \\ \tau' &= -8.56191(535) & \tau &= -8.56694(527) \end{aligned} \quad (48)$$

The calculated intensities of the $0 \rightarrow n$ transitions (for $n = 1, 2, 3, 4$) are given in Tab.6.

TABLE 6
Observed and Calculated Relative Intensities (a.u.) of $0 \rightarrow n$ transitions of AsH_3

ket	Relative calculated Intensities	Relative observed Intensities	Obs-Calc (this work) (x10.E-5)	Obs-Calc [24] (x10.E-5)
1 0 0>1A1>	1.00000000	1.00000000	0.0	0.0
2 0 0>1A1>	0.02099254	0.02100000	-0.75	100
3 0 0>1A1>	0.00047652	0.00032000	15.65	-46
4 0 0>1A1>	0.00001234	0.00001500	-0.27	0.79
1 0 0>1E1>	1.00000000	1.00000000	0.0	0.0
2 0 0>1E1>	0.02099240	0.02100000	-0.76	100
3 0 0>1E1>	0.00047878	0.00032000	15.88	-46
4 0 0>1E1>	0.00001246	0.00001500	-0.25	0.79

The standard deviation $\sigma(8, 1) = 8.43 \cdot 10^{-5}$ a.u. indicates that our model can reproduce the experimental data, improving by a factor 5 previous results of [24] where $\sigma(8, 1) = 4.49 \cdot 10^{-4}$ a.u.

9. CONCLUSION

We show that the usual local notation is related to the local group $K(3)$. We build an effective Hamiltonian and test it with the arsine molecule.

Our analysis of the stretching modes of the arsine molecule achieves good agreement between the calculated and observed energy levels. A similar agreement is found for the relative intensities of the $0 \rightarrow n$ transitions ($n = 1, 2, 3, 4$).

10. ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to Oleg N. Ulenikov for helpful discussions during his visit at the University of Bourgogne and for the important papers on the subject he gave us. We thank Wang Xiaogang for having rerun his old codes concerning the molecule of arsine and for some additional informations not given in the paper [18].

APPENDIX

A. Matrix $\mathcal{D}^C(R)$ of the oriented irreps

$$\begin{cases} \mathcal{D}^{A_1}(C) = (1) & \forall C \in C_{3v} \\ \mathcal{D}^{A_2}(C) = (-1) & \text{for } C = \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \\ \mathcal{D}^{A_2}(C) = (1) & \text{for } C = E, C_3, C_3^{-1} \end{cases} \quad (A.49)$$

$$\mathcal{D}^E(\sigma_1) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \mathcal{D}^E(\sigma_2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}^E(\sigma_3) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathcal{D}^E(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}^E(C_3^{-1}) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \mathcal{D}^E(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (A.50)$$

where $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ and the C_3 axis are defined on Fig. A1 :

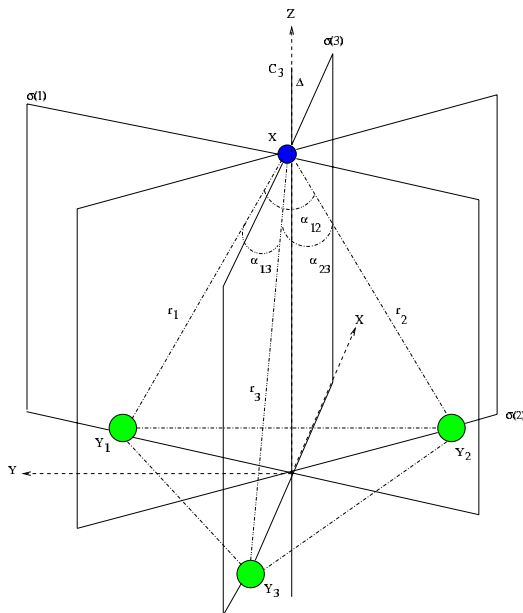


FIG. A1. C_{3v} symmetry operations for a XY_3 molecule.

B. The symmetrized generators

- Generators which only depend on the weight generators. They are diagonal in the G-Z and symmetrized basis

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}^{1(A_1)} &= N_4 \\ \mathcal{Y}^{2(A_1)} &= \mathbf{n} \\ \mathcal{Y}_1^{1(E)} &= N_1 + N_2 - 2N_3 \\ \mathcal{Y}_2^{1(E)} &= 6\sqrt{3}[N_1 - N_2] \end{aligned}$$

- Generators diagonal within the irrep $[n, 0, 0]$ of $U(3)$. They couple local states with the same value of n

STUDY OF THE STRETCHING MODES OF THE ARSINE MOLECULE

11

$$\begin{aligned}
\mathcal{Y}_1^{3(A_1)} &= \mathbf{E}_{13} + \mathbf{E}_{31} + \mathbf{E}_{32} + \mathbf{E}_{23} + \mathbf{E}_{21} + \mathbf{E}_{12} \\
\mathcal{Y}_1^{1(A_2)} &= -\mathbf{E}_{13} + \mathbf{E}_{31} - \mathbf{E}_{32} + \mathbf{E}_{23} - \mathbf{E}_{21} + \mathbf{E}_{12} \\
\mathcal{Y}_2^{2(E)} &= -\mathbf{E}_{13} - \mathbf{E}_{31} - \mathbf{E}_{32} - \mathbf{E}_{23} + 2\mathbf{E}_{21} + 2\mathbf{E}_{12} \\
\mathcal{Y}_2^{\frac{1}{2}(E)} &= \sqrt{3}(-\mathbf{E}_{12} - \mathbf{E}_{21} + 2\mathbf{E}_{31} - 2\mathbf{E}_{32} - 2\mathbf{E}_{23} \\
&\quad + 3\mathbf{E}_{13}) \\
\mathcal{Y}_1^{3(E)} &= \mathbf{E}_{12} + \mathbf{E}_{21} - \mathbf{E}_{13} - \mathbf{E}_{31} \\
\mathcal{Y}_2^{\frac{1}{2}(E)} &= \sqrt{3}(2\mathbf{E}_{13} + 2\mathbf{E}_{31} - \mathbf{E}_{32} - \mathbf{E}_{23} - \mathbf{E}_{12} - \mathbf{E}_{21})
\end{aligned}$$

- Generators which are nondiagonal in the irrep $[n, 0, 0]$ of $U(3)$. They couple local states defined for different values of n

$$\begin{aligned}
\mathcal{Y}_1^{4(A_1)} &= \mathbf{E}_{14} + \mathbf{E}_{41} + \mathbf{E}_{34} + \mathbf{E}_{43} + \mathbf{E}_{24} + \mathbf{E}_{42} \\
\mathcal{Y}_1^{5(A_1)} &= -\mathbf{E}_{14} - \mathbf{E}_{41} + \mathbf{E}_{24} + \mathbf{E}_{42} + \mathbf{E}_{34} + \mathbf{E}_{43} \\
\mathcal{Y}_1^{4(E)} &= \mathbf{E}_{14} + \mathbf{E}_{41} - 2\mathbf{E}_{34} - 2\mathbf{E}_{43} + \mathbf{E}_{24} + \mathbf{E}_{42} \\
\mathcal{Y}_2^{4(E)} &= 2\sqrt{3}(\mathbf{E}_{43} + \mathbf{E}_{34} + 4\mathbf{E}_{14} + 4\mathbf{E}_{41} - 5\mathbf{E}_{24} \\
&\quad - 5\mathbf{E}_{42}) \\
\mathcal{Y}_1^{5(E)} &= \mathbf{E}_{14} + \mathbf{E}_{41} + \mathbf{E}_{42} + \mathbf{E}_{24} - 2\mathbf{E}_{34} - 2\mathbf{E}_{43} \\
\mathcal{Y}_2^{\frac{1}{2}(E)} &= 2\sqrt{3}(-\mathbf{E}_{34} - \mathbf{E}_{43} + 4\mathbf{E}_{14} + 4\mathbf{E}_{41} - 5\mathbf{E}_{42} \\
&\quad - 5\mathbf{E}_{24})
\end{aligned}$$

$$|(n_1 n_2 n_3), A_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[|n_1, n_2, n_3\rangle + |n_1 n_3 n_2\rangle + |n_2 n_1 n_3\rangle + |n_2 n_3 n_1\rangle + |n_3 n_1 n_2\rangle + |n_3 n_2 n_1\rangle]$$

$$|(n_1 n_2 n_3), A_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[|n_1 n_2 n_3\rangle - |n_1 n_3 n_2\rangle - |n_2 n_1 n_3\rangle + |n_2 n_3 n_1\rangle + |n_3 n_1 n_2\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle]$$

$$|(n_1 n_2 n_3), 1E_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}}[2|n_1 n_2 n_3\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle - |n_1 n_3 n_2\rangle + 2|n_2 n_1 n_3\rangle - |n_2 n_3 n_1\rangle - |n_3 n_1 n_2\rangle]$$

$$|(n_1 n_3 n_2), 1E_2\rangle = \frac{1}{2}[|n_1 n_3 n_2\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle + |n_3 n_1 n_2\rangle - |n_2 n_3 n_1\rangle]$$

$$|(n_1 n_2 n_3), 2E_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{84}}[5|n_1 n_2 n_3\rangle + 5|n_2 n_1 n_3\rangle - |n_3 n_1 n_2\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle - 4|n_1 n_3 n_2\rangle - 4|n_2 n_3 n_1\rangle]$$

$$|(n_1 n_2 n_3), 2E_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{252}}[6|n_1 n_3 n_2\rangle - 6|n_2 n_3 n_1\rangle + 3|n_2 n_1 n_3\rangle - 3|n_1 n_2 n_3\rangle + 9|n_3 n_1 n_2\rangle - 9|n_3 n_2 n_1\rangle]$$

C. The three sets of symmetrized kets

 $\alpha)$

$$|(n n n), A_1\rangle = |n n n\rangle$$

 $\beta)$

$$|(n n n'), A_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}[|n n n'\rangle + |n n' n\rangle + |n' n n\rangle]$$

$$|(n n n'), E_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[2|n n n'\rangle - |n n' n\rangle - |n' n n\rangle]$$

$$|(n n n'), E_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|n n' n\rangle - |n' n n\rangle]$$

 $\gamma)$ In the kets $|(n_1 n_2 n_3), r C_\sigma\rangle$ we chose $n_1 \geq n_2 \geq n_3$.

REFERENCES

1. F. Iachello and R. D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules* - Oxford University Press, New-York, (1995).
2. S. Oss, *Adv. Chem. Phys.* **93**, 455-649 (1996).
3. X. Hou, S. Dong, Z. Fang and Z. Ma, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 132-136 (1999).
4. R. Lemus and A. Franck, *J. Chem. Phys.* **101**, 8321-8332 (1994).
5. B. G. Wybourne, *Classical Group for Physicists* - Wiley-Interscience, New-York, (1974).
6. F. Michelot and J. Moret-Bailly, *J. Phys.* **48**, 51-72 (1987).
7. H. Weyl, *The Theory of Groups and Quantum Mechanics* - Dover Publications, Inc., New-York, (1931).
8. I. M. Gelfand and M. L. Zetlin, *Dokl. Akad. Nauk.* **71**, 825-828 (1950).
9. M. Moshinsky and P. Kramer, *Groups Theory and Its Applications* - Academic Press - Ed. by E. M. Loebel, New-York and Londres, (1968).
10. C. Leroy, V. Boujut, F. Michelot, and H.-R. Jauslin, *Euro. Phys. J. D* **5**, 257-265 (1999).
11. M. Hamermesh, *Group Theory and Its Application to Physical Problems* - Addison - Wesley publishing compagny, INC, London, (1962).
12. E. P. Wigner, *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra* - Academic Press, New-York (1959).
13. O. Ulenikov, A. E. Cheglovkov, G. A. Shevchenko, M. Winnewisser and B. P. Winnewisser *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 141-160 (1993).
14. K. Sarka, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 461-466 (1989).
15. D. Papoušek and M.R. Aliev, *Molecular vibrational - rotational spectra* - Elsevier, New-York, (1982).
16. <http://www.usr.obspm.fr/~crovisie/basemole/> (free available) (2001).
17. B. Bézard, P. Drossart, E. Lellouch, G. Tarrago and J. P. Maillard, *Astrophys. J.* **346**, 509-513 (1989).
18. H. Lin, O. Ulenikov, S. Yurchinko, X. Wang and Q. Zhu *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 89-96 (1998).
19. M. Carlotti, G. Di Leonardo and L. Fusina *J. Mol. Spectrosc.* **102**, 310-319 (1983).

20. O. Ulenikov, F. Sun, X. Wang and Q. Zhu, *J. Chem. Phys.* **105**, 7310-7315 (1996).
21. S. Yang, X. Wang, and Q. Zhu, *Spectrochimica Acta Part A* **53**, 157-163 (1997).
22. S. Yang, X. Wang, H. Lin and Q. Zhu, *Spectrochimica Acta Part A* **54**, 1947-1960 (1998).
23. D. Wang, H. Lin, X. Wang and Q. Zhu, *Spectrochimica Acta Part A* **55**, 109-119 (1999).
24. M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger and P. Morritz, *J. Phys. Chem.* **96**, 4225-4231 (1992).
25. C. Leroy, F. Collin and M. Loëte, *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 289-295 (1996).
26. C. Leroy and V. Boujut, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 127-135 (1997).
27. F. Pérez-Bernal, R. Bijker, A. Franck, R. Lemus and J. M. Arias, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 301-306 (1996).

Chapitre 6

Le couplage élongation-pliage des molécules XY_3 pyramidales

6.1 Préliminaires informatiques

La description de l'étude algébrique du couplage élongation-pliage des molécules XY_3 pyramidales est présentée ci-après, dans l'article actuellement soumis à la publication. C'est pourquoi, nous en rappellerons ici les étapes essentielles. Nous allons nous attacher à la description de l'aspect numérique du problème.

6.1.1 Le modèle physique

L'étude du couplage des modes vibrationnels d'élongation et de pliage des molécules XY_3 non planes caractérisées par la relation entre les modes vibrationnels fondamentaux

$$(\nu_1(A_1) \simeq \nu_3(E)) \simeq 2(\nu_2(A_1) \simeq \nu_4(E)). \quad (6.1)$$

sera effectuée à l'aide de la chaîne de groupe :

$$(U_e(4) \supset U_e(3) \supset K_e(3) \supset S_e(3) \simeq C_{3v}) \otimes (U_p(4) \supset U_p(3) \supset K_p(3) \supset S_p(3) \simeq C_{3v}) \supset C_{3v}. \quad (6.2)$$

Cette étude va nous conduire à l'introduction de l'opérateur de couplage suivant :

$$H_{e \otimes p} = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=5}^7 \sum_{n \geq k=5}^7 \left(b_i^\dagger b_4 b_k b_n b_8^{\dagger 2} + b_i b_4^\dagger b_k^\dagger b_n^\dagger b_8^2 \right). \quad (6.3)$$

En vue d'un ajustement de notre modèle, il est donc nécessaire de calculer préalablement les éléments matriciels de l'opérateur $H_{e \otimes p}$ dans la base couplée :

$$\begin{aligned} & |n_{e1} n_{e2} n_{e3} (n_{e4}) n_{p1} n_{p2} n_{p3} (n_{p4}) (r_e C_e \sigma_e - r_p C_p \sigma_p) \rightarrow C \sigma \rangle \\ & = \sum_{\sigma_e, \sigma_p} [C]^{1/2} F \begin{pmatrix} C_e & C_p & C \\ \sigma_e & \sigma_p & \sigma \end{pmatrix} \\ & |n_{e1} n_{e2} n_{e3} n_{e4}, r_e C_e \sigma_e \rangle |n_{p1} n_{p2} n_{p3} n_{p4}, r_p C_p \sigma_p \rangle \end{aligned} \quad (6.4)$$

où

$$C \begin{pmatrix} C_e & C_p & C \\ \sigma_e & \sigma_p & \sigma \end{pmatrix} = [C]^{1/2} F \begin{pmatrix} C_e & C_p & C \\ \sigma_e & \sigma_p & \sigma \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

sont les coefficients de couplage de Clebsch - Gordan, exprimés dans le groupe moléculaire C_{3v} .

Ainsi, nous avons informatisé le problème, en créant un programme (sous FORTRAN 90) qui détermine les éléments matriciels de n'importe quel opérateur (ou somme d'opérateurs), du type

$$b_1^\dagger p_1 b_2^\dagger p_2 b_3^\dagger p_3 b_4^\dagger p_4 b_5^\dagger p_5 b_6^\dagger p_6 b_7^\dagger p_7 b_8^\dagger p_8 b_1^{m_1} b_2^{m_2} b_3^{m_3} b_4^{m_4} b_5^{m_5} b_6^{m_6} b_7^{m_7} b_8^{m_8} \quad (6.6)$$

dans la base couplée définie précédemment.

6.1.2 Aspects informatiques

6.1.3 Architecture

L'architecture informatique de ce programme est représentée schématiquement de la manière suivante :

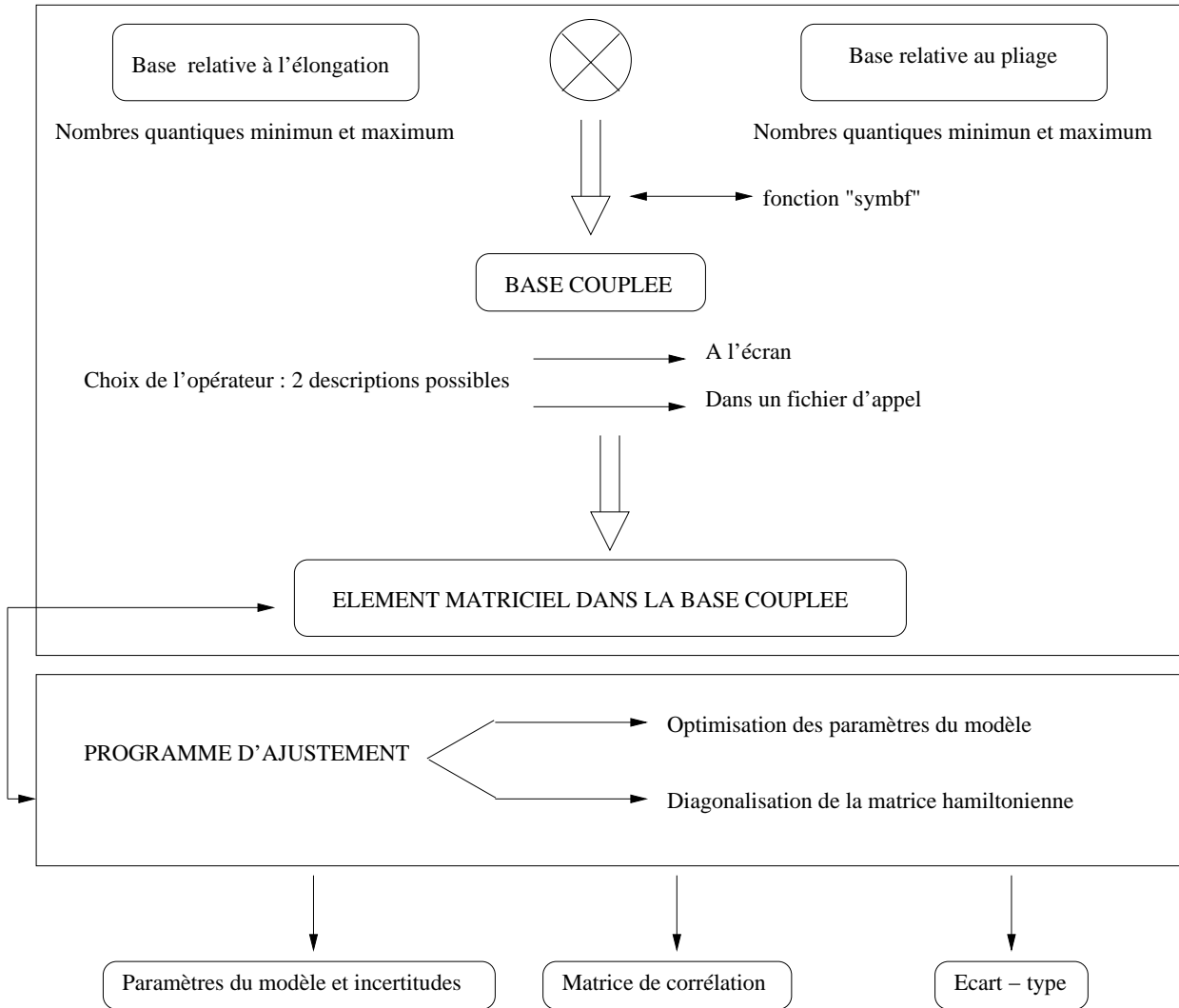


FIG. 6.1 – Architecture du programme informatique.

Le programme `marche.f` de calcul des éléments matriciels, sort un fichier de sortie comportant, pour une symétrie donnée (A_1, A_2, E) et une valeur du nombre de polyade K choisie, i.e. pour un sous-bloc précis, la valeur de l'élément matriciel de l'opérateur calculé entre le bras numéro i (de la liste des vecteurs de base de ce sous-bloc) et le ket numéro j . c'est-à-dire que le fichier de sortie prend la forme d'une liste de la forme :

$$i \quad j \quad Em(i, j). \quad (6.7)$$

Puis, le programme d'ajustement (basé sur la méthode des moindres carrés non-linéaires rappelée dans l'annexe D) appelle le fichier de sortie précédent lors de la fabrication de la matrice hamiltonienne relative au sous-bloc mentionné précédemment. Ainsi, l'utilisation du programme `marche.f`, sort $3K_{max}$ fichiers d'éléments matriciels. La valeur choisie pour K_{max} est 28. Ceci est liée au fait que, lors de l'informatisation du problème, nous avons généré la base d'élongation jusqu'à 7 quanta (car notre donnée expérimentale la plus élevée concerne un état à 7 quanta d'élongation), et la base de pliage a été générée jusqu'à 14 quanta.

6.1.4 Description et explication

Son fonctionnement général est rappelé (en commentaire) au tout début du programme. Il y est expliqué brièvement les possibilités offertes par le programme `marche.f`, ainsi que les différents points auxquels l'utilisateur doit faire attention avant son utilisation. Dans l'entête du programme `marche.f`, on peut y lire :

```
!
!                               marche.f
!
!                               PLUCHART  LAURENT
!
!                               cree le : 4 MARS 2003
!
!                               CALCUL DES ELEMENTS MATRICIELS D'UN OPERATEUR QUELCONQUE
!
!                               ELONGATION - PLIAGE  T(3;A1)
!
! ***** COMMENT JE FONCTIONNE ? *****
!
! ce programme traite les kets élongation pliage par symétrie, puis à
! l'intérieur de chacune d'elle, il crée des blocs par une condition
! symbolisée par "letest" et le paramètre "lek".
!
! Dans un premier temps, ce programme propose un menu d'action : 3 choix
!
!       write(*,*) 'générer la base + calcul EM : choix=1'
!       write(*,*) ''
!       write(*,*) 'juste calcul EM : choix=2'
!       write(*,*) ''
!       write(*,*) 'juste générer la base : choix=3'
!
! puis on rentre le domaine des nombres quantiques qui nous intéressent :
!
! Nmaxs : nombre quantique dynamique d'élongation
! Ns     : nombre quantique de dégénérescence d'élongation
! ns     : nombre quantique du bloc de départ pour l'élongation
! Nmaxb  : nombre quantique dynamique de pliage
! Nb     : nombre quantique de dégénérescence de pliage
! nb     : nombre quantique du bloc de départ pour le pliage
!
! il crée ensuite les kets d'élongation symétrisés et de pliage symétrisés,
! puis il les couple pour construire la base couplée symétrisée.
!
! il faut penser à bien choisir sa symétrie qui se trouve juste après
! le test : if (letest.eq.lek) then
! puis on la resélectionne dans :
!
! *****
!   changement de symetrie juste ci apres
! *****
!       if (mes_ket(c)%symetrie.eq.codesym) then
!
!       avec : codesym = 1,2,3,4
```

```

!*****
!
! Il faut à chaque valeur de "lek" penser à changer le nom des 5 "fichiers" :
!
! EXEMPLE :
!
!     open(40,file='listeE_2')
!     open(41,file='quantaE_2')
!     open(42,file='diffcoE_2')
!     open(52,file='diffcocoE_2')
!     open(91,file='Em36E_2')
!
!     la symétrie est E et lek=2 dans cet exemple.
!
! de plus, ce programme propose un choix pour pouvoir écrire l'opérateur
! de couplage : soit manuellement, soit en lui introduisant les renseignements
! dans un fichier :
!
!     write(*,*) '*****'
!     write(*,*) '          DESCRIPTION DE L OPERATEUR'
!     write(*,*) '*****'
!
!     write(*,*) ' '
!
!     write(*,*) 'valeurs manuelles ? : ( y=1 / n=2 )'
!     read(*,*) choix1
!
!     si on fait lire l'opérateur dans un fichier, il faut connaître son nombre de ligne :
!
!     write(*,*) 'donne moi le nombre de ligne de l operateur : ?'
!     read(*,*) Nbreligne
!*****

```

Initialement, les symétries sont codées par les quatre valeurs prises par la variable codesym :

$$\begin{aligned}
\text{codesym} = 1 &\iff \text{symétrie} = A_1 \\
\text{codesym} = 2 &\iff \text{symétrie} = A_2 \\
\text{codesym} = 3 &\iff \text{symétrie} = E_1 \\
\text{codesym} = 4 &\iff \text{symétrie} = E_2.
\end{aligned} \tag{6.8}$$

Ceci nous permet de définir les symbole $F \begin{pmatrix} C_e & C_p & C \\ \sigma_e & \sigma_p & \sigma \end{pmatrix}$ par une fonction `symbf(a, b, c)` dans laquelle a, b, c peuvent prendre les valeurs 1, 2, 3, 4. Et dès lors, on peut construire numériquement la base couplée. Une fois celle ci construite, on vérifie le nombre d'états couplés symétrisés obtenus, puis on élimine ceux de composante E_2 . Enfin, on procède au calcul des éléments matriciels.

Nous pouvons maintenant expliquer l'aspect physique du couplage élongation-pliage des molécules XY_3 pyramidales.

ARTICLE ACTUELLEMENT SOUMIS :

Vibrational Modes of the Stibine Molecule

Journal of Molecular Spectroscopy

Vibrational Modes of the Stibine Molecule

L. Pluchart, C. Leroy, N. Sanzharov⁺, F. Michelot, E. Bekhtereva* and O. Ulenikov*

Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne – UMR CNRS 5027, B.P. 47870, F-21078 Dijon Cedex, France

+ Also at Laboratory of Spectroscopy, Physics Department, Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia.

*Laboratory of Spectroscopy, Physics Department, Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: Claude.Leroy@u-bourgogne.fr

In this paper, we use the algebraic approach to describe the vibrational modes of stibine molecule (of C_{3v} molecular symmetry group) up to 21 quanta. As the stibine molecule exhibits stretch-bend resonances, we built an algebraic pyramidal coupling operator between stretching modes and bending modes adapted to this molecule. The standard deviation associated to the fit of the vibrational levels is 1.75 cm^{-1} .

1. INTRODUCTION

The interest to the vibrational spectra of stibine, SbH_3 , lies in the fact that the stibine gas is the purest gas source of antimony, which is used in the manufacture of compound semiconductors for IR sensors and solid-state laser [1]. Moreover, this molecule presents a local mode behavior as defined by Child *et al.* [2, 3] and analyzed in [4, 5]. Many formalisms have been applied to interpret local modes molecules. The first approach was initially given by Iachello *et al.* [6, 7] with the vibron model where a $U(4)$ algebra is used to describe the spectra of diatomic molecules. However, this model becomes rather complex when the number of atoms is more than 4. Using the isomorphism between $SU(2)$ and the Morse potential, Van Roosmalen *et al.* [8, 9] developed another algebraic model describing the stretching mode of XY_2 molecules. Others developments based upon this $SU(2)$ formalism have been proposed by Lemus and Franck [10] or by Xi-Wen Hou *et al.* [11]. Alternatively, an algebraic formalism based on unitary groups, initially developed by Michelot *et al.* [12] and Leroy *et al.* [13, 14, 15, 16] has shown to be well efficient to reproduce the vibrational level of XY_4 molecular systems.

A wide literature has been devoted to the molecule of stibine. The ground state spectroscopic constants, molecular

geometry and analysis of the structure in the first excited states of this molecule can be found in [17, 18, 19].

In the present paper, we propose to apply the $U(p+1)$ formalism to the SbH_3 system. We show that the accuracy of our model is better than previous analysis [5]. In [20] we have proposed an algebraic treatment of the vibrational stretching modes for arsine molecule AsH_3 which is characterized by the condition $\nu_1(A_1) \simeq \nu_3(E)$, namely :

$$U(4) \supset U(3) \supset K(3) \supset S(3) \approx C_{3v}. \quad (1)$$

The stibine molecule $^{121}SbH_3$ is characterized by the fundamental modes

$$\begin{aligned} \nu_1(A_1) &= 1890.502 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_3(E) &= 1894.497 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_2(A_1) &= 782.24 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_4(E) &= 827.85 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Therefore we can write the physical conditions :

$$\nu_1(A_1) \simeq \nu_3(E) \quad \text{and} \quad \nu_2(A_1) \simeq \nu_4(E). \quad (3)$$

These two physical particularities allow us to describe the vibrational modes of the stibine molecule SbH_3 by using the algebraic chain

$$\left[\begin{array}{c} (U_s(4) \supset U_s(3) \supset K_s(3) \supset S_s(3) \supset C_{3v}) \\ \otimes \\ (U_b(4) \supset U_b(3) \supset K_b(3) \supset S_b(3) \supset C_{3v}), \end{array} \right] \supset C_{3v} \quad (4)$$

where s stands for *stretching* and b stands for *bending*. In the following section we briefly explain the background of this algebraic formalism.

2. LIE GROUPS AND MOLECULAR SYMMETRY GROUPS

The determination of the irreducible representation (irrep) of the unitary groups $U(n)$ is due to Gel'fand and Zetlin (G-Z) [21]. The method [22, 23] consists in the determination of a complete set of invariant operators $\mathbf{I}_k^{(U(n))}$ called Casimir operators. These operators are built with

2

PLUCHART ET AL

the help of the $U(n)$ generators \mathbf{E}_{ij} :

$$\mathbf{I}_k^{U(n)} = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_k=1}^n \mathbf{E}_{i_1 i_2} \mathbf{E}_{i_2 i_3} \dots \mathbf{E}_{i_k i_1} \quad (5)$$

with $k = 1, 2, \dots, n$.

These Hermitian operators $\mathbf{I}_k^{U(n)}$ commute with every generator \mathbf{E}_{ij} :

$$[\mathbf{I}_k^{U(n)}, \mathbf{E}_{ij}] = 0 \quad \forall i, j, k = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

Now, we consider the set \mathcal{I} formed of the $\frac{n}{2}(n+1)$ operators $\mathbf{I}_k^{U(j)}$ as $\mathcal{I} =$

$$\left[\begin{array}{cccccccc} \mathbf{I}_1^{U(n)} & & & & & & & \mathbf{I}_n^{U(n)} \\ & \mathbf{I}_1^{U(n-1)} & & & & & & \mathbf{I}_{n-1}^{U(n-1)} \\ & & \mathbf{I}_2^{U(n)} & \dots & \mathbf{I}_{n-1}^{U(n)} & & & \\ & & & \mathbf{I}_k^{U(n-1)} & \dots & & & \\ & \ddots & & & & & & \\ & & & & \mathbf{I}_k^{U(j)} & & & \\ & & \mathbf{I}_1^{U(2)} & & \mathbf{I}_2^{U(2)} & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & \mathbf{I}_1^{U(1)} & & & \end{array} \right] \quad (7)$$

with

$$\mathbf{I}_k^{U(j)} = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_k=1}^j \mathbf{E}_{i_1 i_2} \mathbf{E}_{i_2 i_3} \dots \mathbf{E}_{i_k i_1} \quad (8)$$

$1 \leq j \leq n$ and $1 \leq k \leq j$.

The operators in \mathcal{I} are Hermitian, independent and mutually commute. The set (m) of $\frac{n}{2}(n+1)$ integers $(m) =$

$$\left[\begin{array}{cccccccc} m_{1n} & & m_{2n} & \dots & \dots & \dots & & m_{nn} \\ & m_{1n-1} & & \dots & m_{kn-1} & \dots & m_{n-1n-1} & \\ & & \ddots & & & & & \\ & & & m_{12} & \dots & \dots & & \\ & & & & m_{11} & & & \end{array} \right] \quad (9)$$

with the conditions

$$m_{i,j+1} \geq m_{ij} \geq m_{i+1,j+1} \quad 1 \leq i \leq j \leq n-1 \quad (10)$$

is called a G-Z pattern.

Every irrep of a unitary group $U(j)$ is described by a set of ordered integers (negative, zero or positive)

$$[m]_j = [m_{1j} m_{2j} \dots m_{jj}] \quad (11)$$

with $m_{1j} \geq m_{2j} \geq \dots \geq m_{jj}$. The interest of this notation is that the irreps $[m_{1j-1} m_{2j-1} \dots m_{j-1j-1}]$ of the group $U(j-1)$ verifying conditions (10) in the decomposition of the irrep $[m_{1j} m_{2j}, \dots, m_{jj}]$ of $U(j)$ appear only once : the chain of groups

$$U(n) \supset U(n-1) \dots \supset U(2) \supset U(1) \quad (12)$$

is called a canonical chain.

For one fixed representation $[m]_n$ of $U(n)$, the set of G-Z patterns we can build on the $(n-1)$ first lines (the

first line is defined by m_{11}) is an orthonormal basis of the space $V([m]_n)$ of the representation $[m]_n$. Therefore, we can define the G-Z's ket

$$|(m)_n\rangle = \left| \left(\begin{array}{c} [m]_n \\ (m)_{n-1} \end{array} \right) \right\rangle. \quad (13)$$

The dimension of the irrep $[m]_n$ is given by the Weyl formula [24]

$$D([m]_n) = \frac{\prod_{i < j} (m_{in} - m_{jn} - i + j)}{1! 2! \dots (n-1)!}, \quad (14)$$

and we define the weight of a G-Z's ket [22] by

$$W(m) = W \left(\begin{array}{c} [m]_n \\ (m)_n \end{array} \right) = W_{1n}(m), \dots, W_{2n}(m), W_{nn}(m) \quad (15)$$

with

$$W_{in} = \sum_{j=1}^i m_{ji} - \sum_{j=1}^{i-1} m_{ji-1} \quad (2 \leq i \leq n) \text{ and } W_{11} = m_{11}.$$

The fundamental concept of an algebraic formalism, is to introduce a chain of groups (or algebras)

$$G_1 \supset G_2 \supset G_3 \supset \dots \supset G_n \quad (16)$$

to describe a physical system.

Wybourne [25] imposes the G_1 group to describe completely the dynamical properties of the physical system. Therefore, G_1 is called the dynamical group. The algebraic formalism $U(p+1)$ developed in [12] is based on the dynamical group G_1 taken as the unitary group $U(p+1)$. A lot of realizations are possible for the generators of the unitary group $U(p+1)$ [26]. One of them, particularly interesting, is the Bosonic realization.

In this realization, a possible set of generators is constituted by the $(p+1)2$ operators \mathbf{E}_{ij}

$$\mathbf{E}_{ij} = \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j \quad i, j = 1, 2, \dots, p+1 \quad (17)$$

with the usual Bose relations

$$\begin{aligned} [\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j] &= [\mathbf{b}_i^+, \mathbf{b}_j^+] = 0 \\ [\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j^+] &= \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (18)$$

The second group G_2 of the chain (16) informs about the energy levels and the degeneracies associated. Indeed, the degeneracies are equal to the dimension of the distinct irreps of G_2 included in the totally symmetric irrep $[N, \underbrace{0, 0, \dots, 0}_p] \equiv [N, 0^p]$ of the dynamical group $U(p+1)$.

Therefore, G_2 is called the degeneracy group of the molecular system.

The set of all the physical states is given by the action of the $(p+1)$ Boson creation operators on the ground state :

$$|n_1, n_2, \dots, n_p, n_{p+1}\rangle = \frac{\prod_{i=1}^{i=p+1} (\mathbf{b}_i^+)^{n_i}}{\prod_{i=1}^{i=p+1} \sqrt{n_i!}} |0, \dots, 0, 0\rangle. \quad (19)$$

We define the weight operator \mathbf{N}_i

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_i = \mathbf{E}_{ii} \quad \text{with } i = 1, \dots, p+1 \quad (20)$$

which is diagonal in the basis (19). The operator N_i ($i = 1, \dots, p$) is interpreted in (12) as the operator number of quanta associated to the i -th bond of the molecule :

$$\mathbf{N}_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = n_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle \quad (21)$$

The action of this weight operator can also be defined on the G-Z's ket. But as we are working in the totally symmetric irrep of the group $U(p+1)$, it exists an isomorphism between the G-Z's ket and the weight of this ket. So, the G-Z's ket within the totally symmetric irrep $[N = \sum_{i=1}^{p+1} n_i, \dot{0}^p]$ of the dynamical group $U(p+1)$, that is

$$\left[\begin{array}{cccccc} N = \sum_{i=1}^{p+1} n_i & \dots & 0 & \dots & 0 \\ & n = n_1 + \dots + n_p & & \dots & 0 \\ & & \ddots & & \\ & & & n_1 + n_2 & \dots \\ & & & & n_1 \end{array} \right] \quad (22)$$

is isomorphic to the weight $(n_1, n_2, \dots, n_{p+1})$.

The definition of G_2 as a degeneracy group, implies that a physical system characterized by p degrees of freedom can be modeled by p oscillators.

Furthermore, the degeneracy of an isotrop oscillator, p times degenerated in the n -state ($n = \sum_{i=1}^p n_i$), is equal to the dimension of the irrep $[n = \sum_{i=1}^p n_i, \dot{0}^{p-1}]$ of the unitary group $U(p)$. Therefore we chose $U(p)$ as the degeneracy group G_2 .

3. LOCAL BASIS FOR XY_3 MOLECULES

As shown in Refs. [7, 12, 13], all the physical states associated with the vibrational stretching modes of XY_3 molecules are obtained within the irrep $[N_s, 0, 0, 0] = [N_s, \dot{0}^3]$ of $U(4)$ as symmetrized G-Z's kets in the group chain (1), that is

$$\begin{aligned} & |n_1 n_2 n_3 n_4, r_s C_s \sigma_s\rangle \\ &= \mathbf{P}_{\sigma_s}^{C_s} \left[\begin{array}{cccc} N_s = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 & 0 & 0 & 0 \\ n_s = n_1 + n_2 + n_3 & 0 & 0 & 0 \\ n_1 + n_2 & & 0 & \\ n_1 & & & \end{array} \right] \quad (23) \\ &= \mathbf{P}_{\sigma_s}^{C_s} |n_1 n_2 n_3 n_4\rangle \\ &= \mathbf{P}_{\sigma_s}^{C_s} |n_1 n_2 n_3 N_s - n_s\rangle, \end{aligned}$$

where

$$\mathbf{P}_{\sigma_s}^{C_s} = \frac{[C_s]}{3!} \sum_{R \in C_{3v}} [\mathcal{D}^{C_s}(R)]_{\sigma_s \sigma_s}^* \mathbf{O}(R) \quad (24)$$

denotes the projection operator, and r in relation (23) is a symbol which distinguishes the irreps C_s of the C_{3v} group whose multiplicity is greater than 1. The matrix $\mathcal{D}^{C_s}(R)$ of the oriented irreps are given in [20]. As usual, in the G-Z representation, n_i represents the eigenvalue of the number operator $\mathbf{E}_{ii} = \mathbf{N}_i$ associated with the i -th bond (bond XY_i of Fig. 2 of [20]) of the molecule. $\mathbf{n}_s = \sum_{i=1}^3 \mathbf{N}_i$ is the first order invariant of $U(3)$ (up to an additive constant), which eigenvalues are bounded by the betweenness conditions (10) $0 \leq n_s \leq N_s$. A complete basis of symmetrized local states can be found in Appendix A.

For the symmetrized kets (in the group chain (1)) of the bending modes, we have the same vectors, but with the substitutions :

$$\begin{array}{lll} n_1 \Leftrightarrow n_5 & n_2 \Leftrightarrow n_6 & n_3 \Leftrightarrow n_7 \\ n_4 \Leftrightarrow n_8 & N_s \Leftrightarrow N_b & n_s \Leftrightarrow n_b \\ r_s \Leftrightarrow r_b & C_s \Leftrightarrow C_b & \sigma_s \Leftrightarrow \sigma_b, \end{array} \quad (25)$$

where index 5, 6 and 7 refer respectively for the bending angles α_{12} , α_{13} and α_{23} (see Fig. 2 of [20]). Therefore, a symmetrized G-Z's ket relative to the bending modes, can be written as

$$|n_5 n_6 n_7 n_8, r_b C_b \sigma_b\rangle. \quad (26)$$

It is now easy to build the coupled symmetrized basis. This basis is generated by the tensorial product of a symmetrized ket relative to the stretch modes $|n_1 n_2 n_3 n_4, r_s C_s \sigma_s\rangle$ and a symmetrized ket relative to the bend modes $|n_5 n_6 n_7 n_8, r_b C_b \sigma_b\rangle$. These states are denoted by

$$\begin{aligned} & |n_1 n_2 n_3 (n_4) n_5 n_6 n_7 (n_8) (r_s C_s \sigma_s - r_b C_b \sigma_b) \rightarrow C\sigma\rangle \\ &= \sum_{\sigma_s, \sigma_b} [C]^{1/2} F \left(\begin{array}{ccc} C_s & C_b & C \\ \sigma_s & \sigma_b & \sigma \end{array} \right) \\ & |n_1 n_2 n_3 n_4, r_s C_s \sigma_s\rangle |n_5 n_6 n_7 n_8, r_b C_b \sigma_b\rangle, \end{aligned} \quad (27)$$

where $[C]^{1/2} F \left(\begin{array}{ccc} C_s & C_b & C \\ \sigma_s & \sigma_b & \sigma \end{array} \right)$ are the Clebsch-Gordan (coupling) coefficients of the C_{3v} point group.

With the same process, as described for the symmetrized basis, we build symmetrized operators using (24). We give the symmetrized stretching tensors in Appendix B. Of course, bending symmetrized operators are obtained through the same process with the following correspondences for the index of the Boson operators :

$$1 \rightarrow 5, 2 \rightarrow 6, 3 \rightarrow 7, 4 \rightarrow 8,$$

where index 5, 6 and 7 refer respectively for the bending angles α_{12} , α_{13} and α_{23} as defined for the bending kets here before.

4. ALGEBRAIC MODEL OF THE HAMILTONIAN FOR THE STRETCHING MODE

The Hamiltonian is determined by the concept of dynamical symmetry [6, 7]. The Hamiltonian related to the

4

PLUCHART ET AL

algebraic chain (1), built by the concept of symmetry dynamic, takes the following form

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{0\mathbf{s}} = & a_0 \mathbf{n}_{\mathbf{s}} + a_1(\mathbf{N}_1^2 + \mathbf{N}_2^2 + \mathbf{N}_3^2) \\ & + a_2(\mathbf{N}_1\mathbf{N}_2 + \mathbf{N}_1\mathbf{N}_3 + \mathbf{N}_2\mathbf{N}_3). \end{aligned} \quad (28)$$

However, before to construct completely a vibrational Hamiltonian which has to take into account resonances between the stretching and bending modes, groups chain (4) indicates clearly that, in a first approximation, we can study separately those two modes. Due to a lack of bending experimental data, we only fit the stretching ones. For the stibine molecule, we have checked different models in order to reproduce the stretching experimental data. The Hamiltonian, referred hereafter as Model 1, is given by

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\mathbf{s}} = & a_0 \mathbf{n}_{\mathbf{s}} + a_1 [\mathbf{N}_1^2 + \mathbf{N}_2^2 + \mathbf{N}_3^2] + a_2 [\mathbf{N}_1\mathbf{N}_2 \\ & + \mathbf{N}_1\mathbf{N}_3 + \mathbf{N}_2\mathbf{N}_3] + a_3 \sum_{i \neq j=1}^3 \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j. \end{aligned} \quad (29)$$

We define

$$\mathbf{H}_{1\mathbf{s}} = a_3^{(1)} \mathcal{Y}^{3(A_1)} = a_3 \sum_{i \neq j=1}^3 \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j$$

as being a pure pyramidal operator, i.e., an operator which raises the residual degeneracy in the group C_{3v} appropriated to the study of pyramid-type molecules. On the same way, we have tested all possible tensor operators by fitting the stretching experimental data of the stibine molecule. The best result is obtained with the Hamiltonian referred hereafter as Model 2 :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\mathbf{s}} = & a'_0 \mathbf{n}_{\mathbf{s}} + a'_1 (\mathbf{N}_1^2 + \mathbf{N}_2^2 + \mathbf{N}_3^2) \\ & + a'_2 (\mathbf{N}_1\mathbf{N}_2 + \mathbf{N}_1\mathbf{N}_3 + \mathbf{N}_2\mathbf{N}_3) + a'_3 \mathcal{Y}^{3(A_1)} \\ & + a'_4 [\mathcal{Y}^{3(A_1)} \otimes \mathcal{Y}^{3(A_1)}]^{(A_1)} + a'_5 [\mathcal{Y}^{1(A_2)} \otimes \mathcal{Y}^{1(A_2)}]^{(A_1)}. \end{aligned} \quad (30)$$

Using a nonlinear least squares method, we obtain the following two sets of parameters :

Model 1:

$$\begin{aligned} a_0 &= 1927.058(236)\text{cm}^{-1} & a_1 &= -33.441(466)\text{cm}^{-1} \\ a_2 &= -0.102(139)\text{cm}^{-1} & a_3 &= -4.426(546)\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Model 2 :

$$\begin{aligned} a'_0 &= 1927.154(128)\text{cm}^{-1} & a'_1 &= -33.461(027)\text{cm}^{-1} \\ a'_2 &= 0.655(366)\text{cm}^{-1} & a'_3 &= -3.512(452)\text{cm}^{-1} \\ a'_4 &= -0.159(321)\text{cm}^{-1} & a'_5 &= 0.179(556)\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

We resume this analysis in Table 1. Column 1 designs the usual local notation for the stretching kets. Columns 2 and 3 show that the eigenstates are closed to the initial basis, that is closed to column 1. Some modulus near 75% or 80% ($n10, 1E_1, 2E_1, n = 2, 3, 4$) indicate simply that new combinations of these kets affected of a multiplicity label, would correct these percentages up to 100% as the diagonalization process mixes only those kets. Columns 4

and 5 exhibit the eigenvalues of Model 1 and 2. As these models differ only by some non-diagonal terms, the values of these columns differ a little, but the difference is not significant as indicated in columns 7 and 8. Moreover, the standard deviations $\sigma(d, p)$ we calculate, and define as

$$\sigma(d, p) = \sqrt{\frac{1}{d-p} \sum_{i=1}^d [E_i^{(cal)} - E_i^{(obs)}]^2}$$

where d is the number of experimental data included in the fit and p is the number of parameters included in the fit, are quite closed : $\sigma^{Mod.1}(13, 4) = 0.77 \text{ cm}^{-1}$ and $\sigma^{Mod.2}(13, 6) = 0.54 \text{ cm}^{-1}$. The last column of Table 1 shows the difference of the calculated-observed energies from a previous fit [5]. However, in this paper, the authors did not reproduce well the data with $n_s > 3$ as the difference equals 10.93 cm^{-1} for $n_s = 6$ and even 17.14 cm^{-1} for $n_s = 7$, so they excluded these data from the fit in the least squares calculation (with a star in Table 1). We have only rejected the data for the $n_s = 7$ levels (with a cross in Table 1) as the deviation reaches about 7.3 cm^{-1} for those levels.

To conclude this section, our two models indicate that stretching modes can be studied separately of the bending ones in a first approximation. Saying differently, it allows, a posteriori, the use of chain (4), forms initially by two chains related to the two different motions. In any case, as the number of experimental data is not so high, and as the two models give extremely closed results, we shall restrict our Hamiltonian to Model 1 for simplicity in what follows.

5. ALGEBRAIC MODEL OF THE VIBRATIONAL HAMILTONIAN

From the previous construction of a pure stretching Hamiltonian $\mathbf{H}_{\mathbf{s}}$ we easily deduced that a basic vibrational Hamiltonian $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\mathbf{s}} + \mathbf{H}_{\mathbf{b}}$, built from the groups chain (4), is given by :

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & a_0 \mathbf{n}_{\mathbf{s}} + a_1(\mathbf{N}_1^2 + \mathbf{N}_2^2 + \mathbf{N}_3^2) \\ & + a_2(\mathbf{N}_1\mathbf{N}_2 + \mathbf{N}_1\mathbf{N}_3 + \mathbf{N}_2\mathbf{N}_3) + a_3 \sum_{i \neq j=1}^3 \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j \\ & + a_4 \mathbf{n}_{\mathbf{b}} + a_5(\mathbf{N}_5^2 + \mathbf{N}_6^2 + \mathbf{N}_7^2) \\ & + a_6(\mathbf{N}_5\mathbf{N}_6 + \mathbf{N}_5\mathbf{N}_7 + \mathbf{N}_6\mathbf{N}_7) + a_7 \sum_{i \neq j=5}^7 \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j. \end{aligned} \quad (31)$$

However, we have to introduce into the Hamiltonian of the system a coupling term between the stretching and bending degrees of freedom. In order to build this term, noted $\mathbf{H}_{\mathbf{s}-\mathbf{b}} = a_8 \mathcal{H}_{\mathbf{s}-\mathbf{b}}$, we should remember that the stibine molecule admits 2:1 resonances :

$$\nu_1(A_1) \simeq 2\nu_2(A_1) \quad \text{and} \quad \nu_3(E) \simeq 2\nu_4(E). \quad (32)$$

This is why, we can consider the following term

$$\mathcal{H}_{s-b} = \sum_{i=1}^3 \sum_{k \geq n=5}^7 (\mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_k \mathbf{b}_n \mathbf{b}_4 \mathbf{b}_8^{+2} + \mathbf{b}_4^+ \mathbf{b}_n^+ \mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_i \mathbf{b}_8^2). \quad (33)$$

As usual the C_{3v} symmetry of a ket is a good label, as being preserved under the action of the Hamiltonian.

But conditions (32) also provided another good label. In reference [5] the authors show that the quantity

$$2n_s + n_b = K \text{ with } K \in \mathbb{N} \quad (34)$$

is also a good label for this physical problem. Within the K blocks, we can deduce the number \mathcal{N} of vibrational states (for all symmetries $C = A_1, A_2, E$). This number is given in Table 2 for $1 \leq K \leq 28$. The choice of $K = 28$ is as follows : $n_s = 7$ is the maximal quantum number for which a level is observed (it is a pure stretching level defined with $n_s = 7$ and $n_b = 0$). As $K = 2n_s + n_b$ is a constant for a given couple (n_s, n_b) , one deduces that $K = 14$ is a possible block for each C_{3v} symmetry. But the code which generates the basis, produces all the stretching kets from $n_s = 0$ to $n_s = 7$ and, of course, all the bending kets from $n_b = 0$ to $n_b = 14$. Then by coupling the two sets of stretching and bending kets, we obtain $K_{max} = 28$.

Table 2 :

Number of vibrational states \mathcal{N} within the K blocks for all symmetries

K	\mathcal{N}	K	\mathcal{N}	K	\mathcal{N}	K	\mathcal{N}
1	2	8	189	15	1647	22	4264
2	6	9	275	16	2113	23	3754
3	13	10	399	17	2374	24	4389
4	26	11	550	18	2949	25	3377
5	45	12	763	19	3064	26	3893
6	75	13	1011	20	3706	27	2212
7	121	14	1347	21	3593	28	2526

From Table 2, we deduce the total number N of vibrational states for all symmetries (A_1, A_2, E), we have shown it in Fig. 1 :

Fig. 1 : Total number N of vibrational states for XY_3 molecules

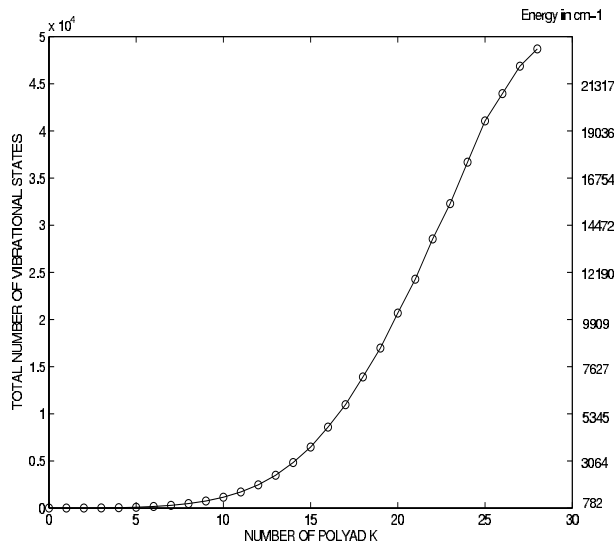
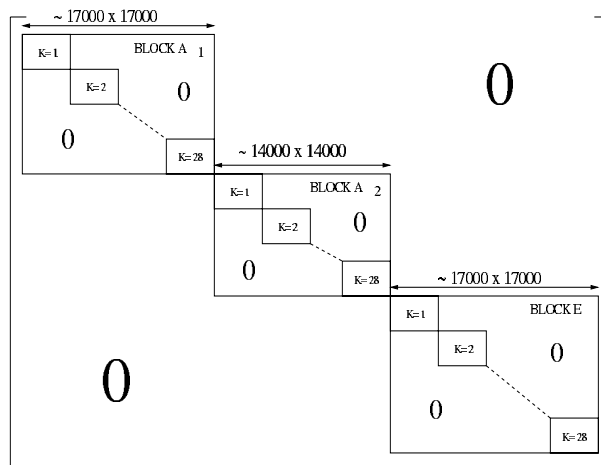


Table 2 and Fig. 1 show that our problem would be computationally unsolvable for high energies that is for high n_s and n_b values. Indeed, near 23000 cm^{-1} , the total number of the vibrational states is around 50 000 ! Usual computational methods of fit would be inefficient for matrix of that size and CPU time would be enormous. This is why the introduction and the use of the two labels K and C is of primary importance for the data-processing modelling of the problem. The matrix representation of the Hamiltonian operator in basis (27) can be done by blocks of defined symmetry, then, within each block of symmetry C , the same process can be extended with blocks K . Therefore, the Hamiltonian matrix has the form indicated in Fig. 2.

Fig. 2 : Matrix form of the Hamiltonian



6

PLUCHART ET AL

Finally, with the algebraic approach $U(p+1)$, one obtains a model of Hamiltonian with nine parameters :

$$\begin{aligned}
\mathbf{H} = & a_0 \mathbf{n}_s + a_1 (\mathbf{N}_1^2 + \mathbf{N}_2^2 + \mathbf{N}_3^2) \\
& + a_2 (\mathbf{N}_1 \mathbf{N}_2 + \mathbf{N}_1 \mathbf{N}_3 + \mathbf{N}_2 \mathbf{N}_3) + a_3 \sum_{i \neq j=1}^3 \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j \\
& + a_4 \mathbf{n}_b + a_5 (\mathbf{N}_5^2 + \mathbf{N}_6^2 + \mathbf{N}_7^2) \\
& + a_6 (\mathbf{N}_5 \mathbf{N}_6 + \mathbf{N}_5 \mathbf{N}_7 + \mathbf{N}_6 \mathbf{N}_7) + a_7 \sum_{i \neq j=5}^7 \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j \\
& + a_8 \sum_{i=1}^3 \sum_{k \geq n=5}^7 (\mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_k \mathbf{b}_n \mathbf{b}_4 \mathbf{b}_8^{+2} + \mathbf{b}_4^+ \mathbf{b}_n^+ \mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_i \mathbf{b}_8^2).
\end{aligned} \tag{35}$$

6. ENERGY LEVELS OF THE STIBINE MOLECULE

Before to start the full analysis of the vibrational stibine levels, one must remember that the operator

$$\mathcal{H}_{s-b} = \sum_{i=1}^3 \sum_{k \geq n=5}^7 (\mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_k \mathbf{b}_n \mathbf{b}_4 \mathbf{b}_8^{+2} + \mathbf{b}_4^+ \mathbf{b}_n^+ \mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_i \mathbf{b}_8^2).$$

implies the knowledge of the maximum values of the quantum numbers n_s and n_b , that is $N_s = n_{smax}$ and $N_b = n_{bmax}$. The determination of $N_s = n_{smax}$ is done as follows : we assume that a way to dissociate the molecule is to concentrate the energy on one bend, that is, in the case of the stretching mode, for a $|(n00), A_1 \text{ or } E\rangle$ ket. The previous analysis has shown that such kets are pure, that is, are preserved after diagonalisation (See Table 5 where $\%init.ket \geq 0.995$ for such kets).

So we simply examine the derivative of \mathbf{H}_{0s} as being a continuous function of n_s when the eigenkets are of $|(n00), A_1 \text{ or } E\rangle$ type. For the Hamiltonian Model 1, this leads to

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{0s} |(n00), A_1 \text{ or } E\rangle &= E_{0s}(n) |(n00), A_1 \text{ or } E\rangle \\
&= (a_0 n + a_1 n^2) |(n00), A_1 \text{ or } E\rangle.
\end{aligned}$$

As we impose $\left. \frac{\partial E_{0s}(n)}{\partial n} = 0 \right|_{n=n_{max}}$, we determine $n_{max} \simeq 28.81$, that is $N_s = 29$. One can note that the relative variation of the parameter a_0 to a'_0 (resp. a_1 to a'_1) from Model 1 to Model 2 is about 0.005% (resp. 0.06%) which confirms the stability of the diagonal part of the two Hamiltonians \mathbf{H}_{0s} .

Indeed, the same calculations of $N_s = n_{smax}$ can be done with Model 2, and we obtain once again that $n_{max} \simeq 28.79$ that is $N = 29$.

One interesting application of the determination of $n_{max} = 29$ is to estimate the energy for this value. With Model 1, we find that $E_{0s}(29) \simeq 27761 \text{ cm}^{-1}$ and $E_{0s}(29) \simeq 27747 \text{ cm}^{-1}$ with Model 2. These values are in a good agreement

with the experimental determination of the energy of dissociation of the stibine molecule [4] : $D_e \simeq 28900 \text{ cm}^{-1}$ that is a relative error of 3.94% with Model 1 and 3.98% with Model 2.

More delicate is the estimation of the quantum number $N_b = n_{bmax}$. Indeed, the available pure bending spectrum of the stibine molecule presents only four experimental data. Using a four parameters model for the Hamiltonian

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_b = & a_4 \mathbf{n}_b + a_5 (\mathbf{N}_5^2 + \mathbf{N}_6^2 + \mathbf{N}_7^2) \\
& + a_6 (\mathbf{N}_5 \mathbf{N}_6 + \mathbf{N}_5 \mathbf{N}_7 + \mathbf{N}_6 \mathbf{N}_7) + a_7 \sum_{i \neq j=5}^7 \mathbf{b}_i^+ \mathbf{b}_j
\end{aligned} \tag{36}$$

acting on the bending symmetrized kets, we have to solve a non linear system of four equations with four unknowns. We obtain

$$\begin{aligned}
a_4 = 814.77(8.91) \text{ cm}^{-1} & \quad a_5 = -11.44756(338) \text{ cm}^{-1} \\
a_6 = -0.0002436(728) \text{ cm}^{-1} & \quad a_7 = -41.7917(160) \text{ cm}^{-1}.
\end{aligned}$$

The evaluation of the maximum of H_{0b} as being a continuous function of n_b , that is $\left. \frac{\partial E_{0b}(n)}{\partial n} = 0 \right|_{n=n_{max}}$, leads to $N_{max} = 35.61$, so $N_b = 36$.

For the lowest values of the vibrational quantum numbers n_s and n_b , one must point out that the model is, in fact, not really so sensitive to the values of N_s and N_b , whereas it becomes more and more dependent of these values when the vibrational quantum numbers increase. Physically, the $U(p+1)$ model expresses naturally that the maximal vibrational numbers N_s and N_b are taken into account when the energies reach values closed to the maximal ones as, for example, the dissociation limit.

Table 3 :
Quantum numbers resulting of the action of the operator $a_8 \mathcal{H}_{s-b}$

n'_i	conditions	n'_4	n'_j	conditions	n'_8
$n_i - 1$	$i = 1 \text{ or } 2 \text{ or } 3$	$n_4 + 1$	$n_j + 2$	$j = 5 \text{ or } 6 \text{ or } 7$	$n_8 - 2$
$n_i - 1$	$i = 1 \text{ or } 2 \text{ or } 3$	$n_4 + 1$	$\frac{n_{j_1} + 1}{n_{j_2} + 1}$	$5 \leq j_1 \neq j_2 \leq 7$	$n_8 - 2$
$n_i + 1$	$i = 1 \text{ or } 2 \text{ or } 3$	$n_4 - 1$	$n_j - 2$	$j = 5 \text{ or } 6 \text{ or } 7$	$n_8 + 2$
$n_i + 1$	$i = 1 \text{ or } 2 \text{ or } 3$	$n_4 - 1$	$\frac{n_{j_1} - 1}{n_{j_2} - 1}$	$5 \leq j_1 \neq j_2 \leq 7$	$n_8 + 2$

Indeed, let us examine the action of $a_8 \mathcal{H}_{s-b}$ on a ket :

$$a_8 \mathcal{H}_{s-b} |n_1 n_2 n_3 n_4 n_5 n_6 n_7 n_8\rangle = \Lambda |n'_1 n'_2 n'_3 n'_4 n'_5 n'_6 n'_7 n'_8\rangle, \tag{37}$$

where the possible values of the quantum numbers $n'_1 n'_2 n'_3 n'_4 = N_s - n'_5 n'_6 n'_7 n'_8 = N_b - n'_6$ are given in Table 3. For simplicity, we denote

$$|(n_{s_i}) N_s (n_{b_i}) N_b\rangle = |n_1 n_2 n_3 n_4 n_5 n_6 n_7 n_8\rangle$$

and

$$|(n'_{s_i})N_s(n'_{b_i})N_b\rangle = |n'_1 n'_2 n'_3 n'_4 n'_5 n'_6 n'_7 n'_8\rangle,$$

thus Λ in (37) is equal to :

$$\begin{aligned} \Lambda &= a_8 \langle (n'_{s_i})N_s(n'_{b_i})N_b | \mathcal{H}_{s-b} | (n_{s_i})N_s(n_{b_i})N_b \rangle \\ &= a_8 \frac{1}{N_s^{\frac{1}{2}} N_b} \sqrt{n'_1 n'_2 n'_3 \epsilon_s n'_5 n'_6 n'_7 N_b \epsilon_b}, \end{aligned} \quad (38)$$

where

$$1 - \frac{n'_s}{N_s} \leq \epsilon_s \leq 1 - \frac{n'_b}{N_b} + \frac{1}{N_s}$$

and

$$\left(1 - \frac{n'_b}{N_b}\right) \left(1 - \frac{n'_b}{N_b} - \frac{1}{N_b}\right) \leq \epsilon_b \leq \left(1 - \frac{n'_b}{N_b} + \frac{1}{N_b}\right) \left(1 - \frac{n'_b}{N_b} + \frac{2}{N_b}\right).$$

So for usual large values of the quantum numbers N_s ($N_s = 29$) and N_b ($N_b = 36$), with taking into account the conditions of Table 2, it gives for $(n'_s, n'_b) = (0, 0)$

$$1.006 \leq \sqrt{\epsilon_s \epsilon_b} \leq 1.084, \quad (39)$$

and for the maximum quantum numbers $(n'_s, n'_b) = (7, 14)$ used in the present fit

$$0.283 \leq \sqrt{\epsilon_s \epsilon_b} \leq 0.323. \quad (40)$$

So for low values of the quantum numbers n_s and n_b , eq. (39) indicates that :

$$\frac{a_8}{N_s^{\frac{1}{2}} N_b} \langle (n'_{s_i})N_s(n'_{b_i})N_b | \mathcal{H}_{s-b} | (n_{s_i})N_s(n_{b_i})N_b \rangle \simeq \sqrt{n'_1 n'_2 n'_3 n'_5 n'_6 n'_7}.$$

This means that for given quantum numbers N_s and N_b , the matrix element

$$\frac{a_8}{N_s^{\frac{1}{2}} N_b} \langle (n'_{s_i})N_s(n'_{b_i})N_b | \mathcal{H}_{s-b} | (n_{s_i})N_s(n_{b_i})N_b \rangle$$

behaves as $\sqrt{n'_1 n'_2 n'_3 n'_5 n'_6 n'_7}$, that is behaves as the matrix element of an operator \mathcal{H}_{s-b} weighted of the constant effective parameter $\frac{a_8}{N_s^{\frac{1}{2}} N_b}$.

Moreover, as \mathcal{H}_{s-b} is purely non diagonal (see Table 3), we have checked our model by changing the values of $N_s = n_{smax} = 29$ and $N_b = n_{bmax} = 36$. With N_s from 25 to 34 and N_b from 33 to 39, it leads to almost the same calculated energies for the lowest levels, the variations being completely irrelevant comparatively with the experimental precision.

Of course, as one could expect from a reasonable model, (40) shows clearly that the energies of the upper levels are related to the values of the maximum quantum numbers, differently speaking, these energies depend on the dimension of the irreps $\left[N_s = \sum_{i=1}^4 n_i, \overset{3}{0} \right]$ and $\left[N_b = \sum_{i=1}^4 n_i, \overset{3}{0} \right]$ whose product of dimensions (see eq.14) defines the dimension of the Hilbert space within of which we are working.

Therefore, by fitting the experimental data [5], we obtain the following results given in Table 4 : column 1 refers

to the coupled kets where the three first figures represent n_1, n_2 and n_3 . The fourth figure stands for n_4 with the maximal value of 29. The three next figures are the bending quantum numbers followed by n_8 the maximal value of which is 36. Then, we have resumed the coupling scheme by giving the stretching symmetry, the bending symmetry and the total resulting symmetry in C_{3v} group. The calculated eigenvalues are given in column 2, observed energies are given in column 3 and the difference calculated-observed energies is indicated in column 4. In last column, we give the percentage of the initial ket which has been preserved after the diagonalisation process. In order not to have a too much long table, we have shorted it by giving the complet results from 781.810 cm^{-1} to 7173.616 cm^{-1} and some partial results until $23597.394 \text{ cm}^{-1}$. The worst difference in column 4 does not exceed 3.758 cm^{-1} near 4513.000 cm^{-1} and the differences in this column do not increase when the quantum numbers increase. The quality of the initial basis is relatively well preserved as most of the values of last column are higher than 50%. In modulus, some percentages are less than 15% (14.10 % at 6921.715 cm^{-1}), however those bad values are reached when a multiplicity label appears (there are two bending states $|421, E\rangle$ in the region of 6921.715 cm^{-1}) and a different choice of construction of the initial basis could correct those percentages. The standard deviation associated to this fit is $\sigma(23, 9) = 1.75 \text{ cm}^{-1}$, and the parameters are (in cm^{-1}) :

$$\begin{aligned} a_0 &= 1925.30(1.14) & a_1 &= -32.80(56) \\ a_2 &= 65.27(1.33) & a_3 &= -0.77(01) \\ a_4 &= 792.74(55) & a_5 &= 16.09(23) \\ a_6 &= -81.62(78) & a_7 &= -4.28(35) \\ a_8 &= -0.018177(45). \end{aligned}$$

The correlation matrix $\mathcal{M}_{cor}(23, 9)$ is :

$$\mathcal{M}_{cor}(23, 9) = \begin{pmatrix} a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 & a_6 & a_7 & a_8 \\ a_0 & 1 & & & & & & & \\ a_1 & -0.88 & 1 & & & & & & \\ a_2 & 0.67 & -0.91 & 1 & & & & & \\ a_3 & 0.34 & -0.51 & 0.46 & 1 & & & & \\ a_4 & -0.11 & -0.09 & -0.03 & 0.25 & 1 & & & \\ a_5 & -0.31 & 0.33 & -0.05 & -0.29 & -0.80 & 1 & & \\ a_6 & 0.69 & -0.78 & 0.56 & 0.53 & 0.40 & -0.74 & 1 & \\ a_7 & -0.16 & 0.27 & -0.18 & -0.95 & -0.35 & 0.38 & -0.46 & 1 \\ a_8 & -0.66 & 0.66 & -0.36 & -0.42 & -0.53 & 0.83 & -0.87 & 0.40 & 1 \end{pmatrix}.$$

If the parameters a_0 and a_1 of the pure stretch fit remain almost unchanged comparatively with this complete vibrational fit, the parameter a_2 is now completely different. In fact the interaction operator \mathcal{H}_{s-b} between the two vibrational modes takes effectively into account the initial large difference about 7.3 cm^{-1} between observed and calculated energies for the $|(700)1A_1$ or $1E_1$)

8

PLUCHART ET AL

kets. Locally, \mathcal{H}_{s-b} may act as being an operator of stretching to improve the fit, the difference being now only of -0.241 cm^{-1} and 1.085 cm^{-1} (resp.) for $|(\text{700})1E_1\rangle \equiv |(\text{700})22||(\text{000})36; (1E \ 1A_1) \rightarrow E\rangle$ and $|(\text{700})1A_1\rangle \equiv |(\text{700})22||(\text{000})36; (1A_1 \ 1A_1) \rightarrow A_1\rangle$ kets. The correlation matrix $\mathcal{M}_{cor}(23, 9)$ is relatively good, even if it is rather an indicator than a statistical result due to the weak number of experimental data.

Table 4 : Observed and Calculated Vibrational Levels of $^{121}\text{SbH}_3$

ket	EigenValues (cm-1)	Obs. En. (cm-1)	Calc-Obs (cm-1)	%init.ket (Modulus)
(0 0 0) 29 (1 0 0) 35 ; (1A1 1A1) --> A1 >	781.810	782.240	-0.430	99.98
(0 0 0) 29 (1 0 0) 35 ; (1A1 1E) --> E >	826.921	827.850	-0.929	98.35
(0 0 0) 29 (1 1 0) 34 ; (1A1 1A1) --> A1 >	1557.992	1559.000	-1.008	99.13
(0 0 0) 29 (1 1 0) 34 ; (1A1 1E) --> E >	1572.003			99.70
(0 0 0) 29 (2 0 0) 34 ; (1A1 1E) --> E >	1650.246			99.69
(0 0 0) 29 (2 0 0) 34 ; (1A1 1A1) --> A1 >	1650.590	1652.700	-2.110	98.95
(1 0 0) 28 (0 0 0) 36 ; (1A1 1A1) --> A1 >	1891.790	1890.502	1.288	99.83
(1 0 0) 28 (0 0 0) 36 ; (1E 1A1) --> E >	1893.317	1894.497	-1.180	99.99
(0 0 0) 29 (1 1 1) 33 ; (1A1 1A1) --> A1 >	2275.009			97.88
(0 0 0) 29 (2 1 0) 33 ; (1A1 1E) --> E >	2347.308			73.97
(0 0 0) 29 (2 1 0) 33 ; (1A1 1A1) --> A1 >	2348.884			97.61
(0 0 0) 29 (2 1 0) 33 ; (1A1 2E) --> E >	2360.017			74.05
(0 0 0) 29 (2 1 0) 33 ; (1A1 1A2) --> A2 >	2372.609			100.00
(0 0 0) 29 (3 0 0) 33 ; (1A1 1E) --> E >	2522.271			99.57
(0 0 0) 29 (3 0 0) 33 ; (1A1 1A1) --> A1 >	2522.342			99.31
(1 0 0) 28 (1 0 0) 35 ; (1A1 1A1) --> A1 >	2659.810	2661.000	-1.190	99.46
(1 0 0) 28 (1 0 0) 35 ; (1E 1A1) --> E >	2693.566			99.96
(1 0 0) 28 (1 0 0) 35 ; (1E 1E) --> A1 >	2703.857			100.00
(1 0 0) 28 (1 0 0) 35 ; (1E 1E) --> A2 >	2703.854			100.00
(1 0 0) 28 (1 0 0) 35 ; (1E 1E) --> E >	2703.866			98.66
(1 0 0) 28 (1 0 0) 35 ; (1A1 1E) --> E >	2705.235	2705.000	0.235	98.34
(0 0 0) 29 (2 1 1) 32 ; (1A1 1A1) --> A1 >	3000.570			98.88
(0 0 0) 29 (2 1 1) 32 ; (1A1 1E) --> E >	3027.012			98.92
(0 0 0) 29 (2 2 0) 32 ; (1A1 1E) --> E >	3098.888			96.78
(0 0 0) 29 (2 2 0) 32 ; (1A1 1A1) --> A1 >	3100.484			97.50
(0 0 0) 29 (3 1 0) 32 ; (1A1 1A1) --> A1 >	3180.508			97.95
(0 0 0) 29 (3 1 0) 32 ; (1A1 2E) --> E >	3183.340			87.34
(0 0 0) 29 (3 1 0) 32 ; (1A1 1A2) --> A2 >	3187.759			100.00
(0 0 0) 29 (3 1 0) 32 ; (1A1 1E) --> E >	3187.803			85.58
(0 0 0) 29 (4 0 0) 32 ; (1A1 1A1) --> A1 >	3425.335			97.51
(0 0 0) 29 (4 0 0) 32 ; (1A1 1E) --> E >	3425.622			98.59
(1 0 0) 28 (1 1 0) 34 ; (1E 1A1) --> E >	3443.937			80.25
(1 0 0) 28 (1 1 0) 34 ; (1A1 1A1) --> A1 >	3449.892			93.77
(1 0 0) 28 (2 0 0) 34 ; (1E 1E) --> A2 >	3458.938			81.75
(1 0 0) 28 (1 1 0) 34 ; (1E 1E) --> E >	3463.107			99.66
(1 0 0) 28 (1 1 0) 34 ; (1A1 1E) --> E >	3465.281			98.96
(1 0 0) 28 (1 1 0) 34 ; (1E 1E) --> A2 >	3465.381			81.75
(1 0 0) 28 (1 1 0) 34 ; (1E 1E) --> A1 >	3465.539			79.13
(1 0 0) 28 (2 0 0) 34 ; (1E 1A1) --> E >	3469.139			79.64
(1 0 0) 28 (2 0 0) 34 ; (1E 1E) --> A1 >	3540.558			81.65
(1 0 0) 28 (2 0 0) 34 ; (1E 1E) --> E >	3542.288			87.37
(1 0 0) 28 (2 0 0) 34 ; (1A1 1E) --> E >	3544.499			98.36
(1 0 0) 28 (2 0 0) 34 ; (1A1 1A1) --> A1 >	3548.099			96.19
(0 0 0) 29 (2 2 1) 31 ; (1A1 1A1) --> A1 >	3690.299			97.55
(0 0 0) 29 (2 2 1) 31 ; (1A1 1E) --> E >	3718.425			98.35
(2 0 0) 27 (0 0 0) 36 ; (1A1 1A1) --> A1 >	3718.686	3719.933	-1.247	99.79
(2 0 0) 27 (0 0 0) 36 ; (1E 1A1) --> E >	3720.393	3719.860	0.533	99.89
(1 1 0) 27 (0 0 0) 36 ; (1A1 1A1) --> A1 >	3784.507			85.46
(1 1 0) 27 (0 0 0) 36 ; (1E 1A1) --> E >	3788.588			87.00
(0 0 0) 29 (3 1 1) 31 ; (1A1 1E) --> E >	3795.050			98.18

(0 0 0) 29 (3 1 1) 31; (1A1 1A1) --> A1 >	3796.228			96.84
(0 0 0) 29 (3 2 0) 31; (1A1 1E) --> E >	3852.634			76.33
(0 0 0) 29 (3 2 0) 31; (1A1 1A1) --> A1 >	3863.341			98.87
(0 0 0) 29 (3 2 0) 31; (1A1 2E) --> E >	3876.529			77.65
(0 0 0) 29 (3 2 0) 31; (1A1 1A2) --> A2 >	3887.733			99.68
(0 0 0) 29 (4 1 0) 31; (1A1 1A1) --> A1 >	4034.469			99.14
(0 0 0) 29 (4 1 0) 31; (1A1 2E) --> E >	4038.424			98.55
(0 0 0) 29 (4 1 0) 31; (1A1 1E) --> E >	4040.454			98.73
(0 0 0) 29 (4 1 0) 31; (1A1 1A2) --> A2 >	4042.969			99.37
(1 0 0) 28 (1 1 1) 33; (1A1 1A1) --> A1 >	4167.256			97.55
(1 0 0) 28 (1 1 1) 33; (1E 1A1) --> E >	4168.251			97.73
(1 1 0) 27 (1 0 0) 35; (1A1 1A1) --> A1 >	4228.108			72.10
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1E 1A1) --> E >	4235.418			79.68
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1A1 1E) --> E >	4239.535			68.40
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1E 1E) --> E >	4244.867			63.44
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1E 1E) --> A2 >	4249.414			65.34
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1A1 2E) --> E >	4251.641			82.86
(1 0 0) 28 (3 0 0) 33; (1E 1E) --> A2 >	4252.270			74.84
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1E 2E) --> A1 >	4252.346			68.93
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1E 2E) --> E >	4252.419			60.91
(1 0 0) 28 (3 0 0) 33; (1E 1E) --> E >	4254.031			73.16
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1A1 1A1) --> A1 >	4254.812			69.12
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1E 1E) --> A1 >	4255.782			99.96
(1 1 0) 27 (1 0 0) 35; (1E 1E) --> A2 >	4257.280			68.81
(1 1 0) 27 (1 0 0) 35; (1A1 1E) --> E >	4257.512			59.77
(1 1 0) 27 (1 0 0) 35; (1E 1E) --> A1 >	4258.106			72.54
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1E 2E) --> A2 >	4259.884			67.02
(1 0 0) 28 (3 0 0) 33; (1E 1A1) --> E >	4260.311			67.47
(1 0 0) 28 (2 1 0) 33; (1A1 1A2) --> A2 >	4265.692			99.08
(0 0 0) 29 (2 2 2) 30; (1A1 1A1) --> A1 >	4346.077			93.37
(0 0 0) 29 (5 0 0) 31; (1A1 1A1) --> A1 >	4357.074			92.51
(0 0 0) 29 (5 0 0) 31; (1A1 1E) --> E >	4357.227			92.25
(1 1 0) 27 (1 0 0) 35; (1E 1A1) --> E >	4408.149			99.29
(2 0 0) 27 (1 0 0) 35; (1E 1E) --> A1 >	4417.494			97.43
(0 0 0) 29 (3 2 1) 30; (1A1 1E) --> E >	4417.534			70.39
(1 1 0) 27 (1 0 0) 35; (1E 1E) --> E >	4417.746			97.04
(2 0 0) 27 (1 0 0) 35; (1E 1E) --> A2 >	4417.857			99.94
(1 0 0) 28 (3 0 0) 33; (1E 1E) --> A1 >	4418.274			24.85
(0 0 0) 29 (3 2 1) 30; (1A1 1A1) --> A1 >	4422.615			92.54
(1 0 0) 28 (3 0 0) 33; (1A1 1E) --> E >	4424.875			88.44
(1 0 0) 28 (3 0 0) 33; (1A1 1A1) --> A1 >	4425.176			89.62
(0 0 0) 29 (3 2 1) 30; (1A1 2E) --> E >	4437.307			71.06
(0 0 0) 29 (3 2 1) 30; (1A1 1A2) --> A2 >	4458.804			99.92
(2 0 0) 27 (1 0 0) 35; (1A1 1E) --> E >	4516.758	4513.000	3.758	99.35
(2 0 0) 27 (1 0 0) 35; (1A1 1A1) --> A1 >	4547.023	4545.000	2.023	99.61
(2 0 0) 27 (1 0 0) 35; (1E 1A1) --> E >	4585.548			99.90
(0 0 0) 29 (3 3 0) 30; (1A1 1E) --> E >	4593.036			93.84
(2 0 0) 27 (1 0 0) 35; (1E 1E) --> E >	4595.781			99.97
(0 0 0) 29 (3 3 0) 30; (1A1 1A1) --> A1 >	4595.820			94.28
(0 0 0) 29 (4 1 1) 30; (1A1 1E) --> E >	4600.115			98.40
(0 0 0) 29 (4 1 1) 30; (1A1 1A1) --> A1 >	4600.566			96.72
(0 0 0) 29 (4 2 0) 30; (1A1 1A2) --> A2 >	4682.196			99.76
(0 0 0) 29 (4 2 0) 30; (1A1 2E) --> E >	4682.628			79.39
(0 0 0) 29 (4 2 0) 30; (1A1 1A1) --> A1 >	4685.885			96.18
(0 0 0) 29 (4 2 0) 30; (1A1 1E) --> E >	4686.237			75.22
(1 0 0) 28 (2 1 1) 32; (1A1 1A1) --> A1 >	4881.880			63.74
(1 0 0) 28 (2 1 1) 32; (1E 1A1) --> E >	4888.273			86.95
(1 1 0) 27 (1 1 0) 34; (1A1 1A1) --> A1 >	4900.341			36.93
(1 0 0) 28 (2 2 0) 32; (1E 1E) --> A1 >	4910.277			88.72
(1 0 0) 28 (2 2 0) 32; (1E 1E) --> A2 >	4910.787			52.31
(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1E 1E) --> A2 >	4911.797			69.42

10

PLUCHART *ET AL*

(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1E 2E) --> A2 >	4912.731	66.19
(1 1 0) 27 (2 0 0) 34; (1A1 1A1) --> A1 >	4915.271	65.92
(1 0 0) 28 (2 1 1) 32; (1E 1E) --> E >	4917.037	99.15
(1 0 0) 28 (2 1 1) 32; (1A1 1E) --> E >	4918.409	75.36
(1 0 0) 28 (2 2 0) 32; (1E 1A1) --> E >	4918.933	86.62
(1 0 0) 28 (2 1 1) 32; (1E 1E) --> A1 >	4918.992	87.92
(1 0 0) 28 (2 1 1) 32; (1E 1E) --> A2 >	4919.156	87.94
(0 0 0) 29 (5 1 0) 30; (1A1 1A1) --> A1 >	4921.184	93.12
(0 0 0) 29 (5 1 0) 30; (1A1 1E) --> E >	4921.274	43.21
(0 0 0) 29 (5 1 0) 30; (1A1 2E) --> E >	4927.769	60.95
(0 0 0) 29 (5 1 0) 30; (1A1 1A2) --> A2 >	4929.068	98.62
(1 0 0) 28 (2 2 0) 32; (1E 1E) --> E >	4985.873	72.09
(1 1 0) 27 (1 1 0) 34; (1E 1E) --> A1 >	4989.035	68.63
(1 0 0) 28 (2 2 0) 32; (1A1 1E) --> E >	4991.646	95.64
(1 0 0) 28 (4 0 0) 32; (1E 1E) --> A2 >	4993.738	99.34
(1 1 0) 27 (2 0 0) 34; (1E 1E) --> A1 >	4994.418	26.30
(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1E 2E) --> E >	4994.428	77.36
(1 0 0) 28 (2 2 0) 32; (1A1 1A1) --> A1 >	4997.236	92.88
(0 0 0) 29 (3 2 2) 29; (1A1 1A1) --> A1 >	4998.932	97.17
(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1E 1E) --> E >	5004.739	57.54
(0 0 0) 29 (3 2 2) 29; (1A1 1E) --> E >	5040.902	97.64
(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1E 1A1) --> E >	5055.772	59.43
(1 1 0) 27 (1 1 0) 34; (1A1 1E) --> E >	5057.437	65.88
(2 0 0) 27 (1 1 0) 34; (1A1 1A1) --> A1 >	5058.023	83.16
(1 1 0) 27 (1 1 0) 34; (1E 1A1) --> E >	5070.990	58.43
(1 1 0) 27 (2 0 0) 34; (1A1 1E) --> E >	5073.055	65.08
(1 1 0) 27 (2 0 0) 34; (1E 1E) --> A2 >	5073.913	40.86
(2 0 0) 27 (2 0 0) 34; (1E 1E) --> A2 >	5074.625	47.16
(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1E 1E) --> A1 >	5075.308	100.00
(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1A1 2E) --> E >	5075.924	77.05
(1 0 0) 28 (4 0 0) 32; (1E 1E) --> A1 >	5076.598	90.18
(1 0 0) 28 (4 0 0) 32; (1E 1E) --> E >	5077.498	84.45
(2 0 0) 27 (1 1 0) 34; (1E 1E) --> A2 >	5079.319	46.66
(1 1 0) 27 (1 1 0) 34; (1E 1E) --> A2 >	5081.061	66.66
(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1A1 1A2) --> A2 >	5083.728	84.94
(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1A1 1A1) --> A1 >	5088.645	81.01
(1 0 0) 28 (4 0 0) 32; (1E 1A1) --> E >	5089.057	61.24
(0 0 0) 29 (3 3 1) 29; (1A1 1E) --> E >	5105.359	93.36
(0 0 0) 29 (3 3 1) 29; (1A1 1A1) --> A1 >	5111.366	94.44
(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1A1 1E) --> E >	5112.520	56.44
(0 0 0) 29 (4 2 1) 29; (1A1 1A1) --> A1 >	5189.330	96.04
(0 0 0) 29 (4 2 1) 29; (1A1 2E) --> E >	5195.075	71.61
(0 0 0) 29 (4 2 1) 29; (1A1 1A2) --> A2 >	5202.702	99.84
(0 0 0) 29 (4 2 1) 29; (1A1 1E) --> E >	5206.972	67.38
(1 0 0) 28 (4 0 0) 32; (1A1 1A1) --> A1 >	5293.912	75.05
(1 0 0) 28 (4 0 0) 32; (1A1 1E) --> E >	5298.509	78.96
(1 0 0) 28 (3 1 0) 32; (1E 2E) --> A1 >	5318.226	64.67
(1 1 0) 27 (2 0 0) 34; (1E 1A1) --> E >	5318.605	89.20
(1 1 0) 27 (2 0 0) 34; (1E 1E) --> E >	5319.454	73.47
(2 0 0) 27 (1 1 0) 34; (1E 1E) --> A1 >	5323.047	99.41
(2 0 0) 27 (2 0 0) 34; (1A1 1A1) --> A1 >	5323.726	86.61
(0 0 0) 29 (4 3 0) 29; (1A1 1E) --> E >	5323.995	75.27
(1 1 0) 27 (1 1 0) 34; (1E 1E) --> E >	5325.731	81.39
(2 0 0) 27 (1 1 0) 34; (1E 1A1) --> E >	5336.115	79.33
(0 0 0) 29 (4 3 0) 29; (1A1 1A1) --> A1 >	5339.230	99.18
(2 0 0) 27 (2 0 0) 34; (1E 1E) --> A1 >	5353.068	97.15
(2 0 0) 27 (1 1 0) 34; (1E 1E) --> E >	5355.187	99.77
(0 0 0) 29 (6 0 0) 30; (1A1 1E) --> E >	5356.464	74.24
(2 0 0) 27 (1 1 0) 34; (1A1 1E) --> E >	5358.232	98.07
(0 0 0) 29 (4 3 0) 29; (1A1 2E) --> E >	5358.495	76.98
(0 0 0) 29 (6 0 0) 30; (1A1 1A1) --> A1 >	5360.509	72.03

VIBRATIONAL MODES OF THE STIBINE MOLECULE

11

(2 0 0) 27 (2 0 0) 34; (1E 1A1) --> E >	5361.802			74.80
(0 0 0) 29 (4 3 0) 29; (1A1 1A2) --> A2 >	5372.995			99.26
(2 0 0) 27 (2 0 0) 34; (1E 1E) --> E >	5434.447			91.15
(0 0 0) 29 (5 1 1) 29; (1A1 1E) --> E >	5437.592			99.04
(0 0 0) 29 (5 1 1) 29; (1A1 1A1) --> A1 >	5437.731			98.67
(2 0 0) 27 (2 0 0) 34; (1A1 1E) --> E >	5439.104			66.54
(3 0 0) 26 (0 0 0) 36; (1A1 1A1) --> A1 >	5478.126	5480.285	-2.159	99.59
(3 0 0) 26 (0 0 0) 36; (1E 1A1) --> E >	5481.244	5480.235	1.009	98.97
(0 0 0) 29 (5 2 0) 29; (1A1 1E) --> E >	5519.440			67.32
(0 0 0) 29 (5 2 0) 29; (1A1 1A2) --> A2 >	5520.560			98.92
(0 0 0) 29 (5 2 0) 29; (1A1 2E) --> E >	5521.328			69.82
(0 0 0) 29 (5 2 0) 29; (1A1 1A1) --> A1 >	5521.342			98.40
(1 0 0) 28 (2 2 1) 31; (1A1 1A1) --> A1 >	5565.854			58.86
(1 0 0) 28 (2 2 1) 31; (1E 1A1) --> E >	5573.017			81.51
(1 1 0) 27 (1 1 1) 33; (1A1 1A1) --> A1 >	5593.251			48.37
(1 1 0) 27 (2 1 0) 33; (1A1 1A1) --> A1 >	5601.511			16.30
(1 0 0) 28 (3 1 1) 31; (1E 1E) --> A2 >	5602.058			81.98
(2 1 0) 26 (1 0 0) 35; (1E 1E) --> A2 >	5605.503			71.01
(1 0 0) 28 (3 2 0) 31; (1E 2E) --> A2 >	5605.887			68.57
(2 1 0) 26 (0 0 0) 36; (1A1 1A1) --> A1 >	5606.420	5607.000	-0.580	99.89
(2 1 0) 26 (1 0 0) 35; (2E 1E) --> A2 >	5608.066			70.96
(1 0 0) 28 (2 2 1) 31; (1E 1E) --> E >	5608.991			99.20
(1 0 0) 28 (2 2 1) 31; (1A1 1E) --> E >	5612.373			98.00
(2 1 0) 26 (0 0 0) 36; (1E 1A1) --> E >	5612.653			95.01
(2 1 0) 26 (1 0 0) 35; (1A1 1E) --> E >	6084.549			82.42
(3 0 0) 26 (1 0 0) 35; (1A1 1E) --> E >	6090.540			72.94
(2 0 0) 27 (2 1 0) 33; (1E 1A1) --> E >	6117.497			80.05
(2 1 0) 26 (1 0 0) 35; (1A1 1A1) --> A1 >	6131.859			75.68
(3 0 0) 26 (1 0 0) 35; (1A1 1A1) --> A1 >	6135.837			60.68
(2 0 0) 27 (2 1 0) 33; (1E 2E) --> E >	6137.272			60.86
(2 0 0) 27 (3 0 0) 33; (1E 1E) --> A1 >	6139.265			57.20
(2 0 0) 27 (2 1 0) 33; (1A1 1E) --> E >	6141.050			98.67
(2 0 0) 27 (3 0 0) 33; (1E 1A1) --> E >	6144.015			77.75
(2 0 0) 27 (2 1 0) 33; (1E 1E) --> E >	6144.539			74.11
(0 0 0) 29 (5 3 0) 28; (1A1 1A2) --> A2 >	6146.434			99.56
(2 1 0) 26 (1 0 0) 35; (1E 1E) --> A1 >	6146.510			92.94
(2 0 0) 27 (3 0 0) 33; (1E 1E) --> E >	6147.198			86.89
(0 0 0) 29 (5 3 0) 28; (1A1 2E) --> E >	6147.200			81.29
(1 1 1) 26 (1 0 0) 35; (1A1 1E) --> E >	6149.487			99.69
(0 0 0) 29 (5 3 0) 28; (1A1 1A1) --> A1 >	6151.944			94.80
(3 0 0) 26 (1 0 0) 35; (1E 1E) --> A1 >	6152.784			69.76
(0 0 0) 29 (5 3 0) 28; (1A1 1E) --> E >	6153.133			75.25
(2 0 0) 27 (1 1 1) 33; (1E 1A1) --> E >	6158.171			65.86
(0 0 0) 29 (3 3 3) 27; (1A1 1A1) --> A1 >	6213.704			87.56
(1 1 0) 27 (2 1 0) 33; (1E 1A1) --> E >	6230.152			73.05
(1 0 0) 28 (2 2 2) 30; (1A1 1A1) --> A1 >	6234.907			88.83
(1 0 0) 28 (5 0 0) 31; (1A1 1A1) --> A1 >	6235.137			78.31
(3 0 0) 26 (1 0 0) 35; (1E 1A1) --> E >	6236.631			98.62
(1 0 0) 28 (2 2 2) 30; (1E 1A1) --> E >	6238.923			92.50
(1 0 0) 28 (5 0 0) 31; (1A1 1E) --> E >	6249.700			93.08
(2 0 0) 27 (2 1 0) 33; (1E 1E) --> A1 >	6255.651			99.89
(1 0 0) 28 (4 1 0) 31; (1E 2E) --> A1 >	6256.496			85.36
(1 1 0) 27 (3 0 0) 33; (1E 1E) --> E >	6257.740			98.82
(2 0 0) 27 (3 0 0) 33; (1E 1E) --> A2 >	6258.711			99.98
(1 1 0) 27 (3 0 0) 33; (1E 1A1) --> E >	6263.973			73.94
(2 0 0) 27 (3 0 0) 33; (1A1 1A1) --> A1 >	6272.931			81.30
(0 0 0) 29 (6 1 1) 28; (1A1 1A1) --> A1 >	6283.625			65.34
(0 0 0) 29 (4 3 2) 27; (1A1 1E) --> E >	6285.890			70.79
(0 0 0) 29 (4 3 2) 27; (1A1 1A1) --> A1 >	6298.680			85.95
(2 1 0) 26 (1 0 0) 35; (2E 1A1) --> E >	6302.425			68.38
(1 0 0) 28 (3 2 1) 30; (1E 1A1) --> E >	6302.636			71.03

12

PLUCHART *ET AL*

I(2 0 0)27 I(2 1 0) 33;(1A1 2E) --> E >	6303.963	99.77
I(0 0 0)29 I(6 1 1) 28;(1A1 1E) --> E >	6306.537	98.40
I(1 0 0)28 I(3 2 1) 30;(1A1 1A1) --> A1 >	6306.675	55.09
I(2 1 0)26 I(1 0 0) 35;(1E 1A1) --> E >	6307.156	74.90
I(2 1 0)26 I(1 0 0) 35;(2E 1E) --> A1 >	6309.360	98.86
I(2 1 0)26 I(1 0 0) 35;(1E 1E) --> E >	6310.405	98.91
I(1 1 0)27 I(2 2 0) 32;(1A1 1A1) --> A1 >	6310.716	42.03
I(1 0 0)28 I(3 2 1) 30;(1A1 1E) --> E >	6313.572	69.71
I(1 0 0)28 I(5 1 0) 30;(1E 1E) --> A2 >	6314.592	47.50
I(0 0 0)29 I(4 3 2) 27;(1A1 2E) --> E >	6316.337	72.39
I(1 0 0)28 I(3 2 1) 30;(1E 1E) --> E >	6317.112	60.22
I(1 1 0)27 I(4 0 0) 32;(1A1 1A1) --> A1 >	6323.850	57.39
I(2 1 0)26 I(2 0 0) 34;(1E 1E) --> A2 >	6327.106	83.39
I(1 0 0)28 I(4 2 0) 30;(1E 1E) --> A2 >	6327.992	30.60
I(1 0 0)28 I(3 3 0) 30;(1E 1A1) --> E >	6329.336	85.14
I(1 0 0)28 I(3 2 1) 30;(1A1 2E) --> E >	6329.729	71.19
I(1 1 0)27 I(3 1 0) 32;(1A1 1A1) --> A1 >	6330.005	74.84
I(1 0 0)28 I(3 2 1) 30;(1E 2E) --> A1 >	6330.064	71.12
I(1 0 0)28 I(3 2 1) 30;(1E 2E) --> E >	6330.062	72.79
I(1 0 0)28 I(5 1 0) 30;(1E 2E) --> A2 >	6330.331	49.25
I(1 0 0)28 I(4 2 0) 30;(1E 2E) --> A2 >	6330.626	63.48
I(1 0 0)28 I(3 3 0) 30;(1E 1E) --> A2 >	6330.655	99.94
I(2 1 0)26 I(1 1 0) 34;(1E 1E) --> A2 >	6332.624	65.34
I(1 0 0)28 I(4 1 1) 30;(1E 1E) --> A2 >	6333.697	76.12
I(1 0 0)28 I(3 3 0) 30;(1E 1E) --> E >	6334.349	84.16
I(1 0 0)28 I(3 2 1) 30;(1E 2E) --> A2 >	6335.803	54.49
I(1 0 0)28 I(4 1 1) 30;(1E 1E) --> A1 >	6336.372	55.23
I(1 0 0)28 I(4 1 1) 30;(1E 1A1) --> E >	6344.029	68.93
I(0 0 0)29 I(4 3 2) 27;(1A1 1A2) --> A2 >	6344.691	99.79
I(1 1 0)27 I(2 1 1) 32;(1A1 1A1) --> A1 >	6344.979	32.31
I(1 0 0)28 I(3 2 1) 30;(1E 1E) --> A2 >	6347.857	44.44
I(0 0 0)29 I(7 0 0) 29;(1A1 1E) --> E >	6349.671	93.94
I(0 0 0)29 I(7 0 0) 29;(1A1 1A1) --> A1 >	6350.110	93.48
I(1 0 0)28 I(3 2 1) 30;(1A1 1A2) --> A2 >	6351.384	99.59
I(0 0 0)29 I(6 2 0) 28;(1A1 1E) --> E >	6383.284	67.03
I(0 0 0)29 I(6 2 0) 28;(1A1 1A2) --> A2 >	6389.423	98.60
I(0 0 0)29 I(6 2 0) 28;(1A1 1A1) --> A1 >	6390.526	97.94
I(0 0 0)29 I(6 2 0) 28;(1A1 2E) --> E >	6392.128	70.61
I(0 0 0)29 I(4 4 1) 27;(1A1 1E) --> E >	6464.945	90.24
I(0 0 0)29 I(5 2 2) 27;(1A1 1A1) --> A1 >	6470.731	26.46
I(1 0 0)28 I(5 1 0) 30;(1E 1E) --> A1 >	6472.826	37.67
I(0 0 0)29 I(4 4 1) 27;(1A1 1A1) --> A1 >	6477.967	31.75
I(2 1 0)26 I(1 1 0) 34;(1A2 1A1) --> A2 >	6478.062	79.34
I(0 0 0)29 I(5 2 2) 27;(1A1 1E) --> E >	6478.446	98.18
I(1 0 0)28 I(4 1 1) 30;(1E 1E) --> E >	6479.676	38.36
I(1 0 0)28 I(3 3 0) 30;(1A1 1E) --> E >	6481.343	86.78
I(2 1 0)26 I(1 0 0) 35;(2E 1E) --> E >	6487.135	99.94
I(2 1 0)26 I(2 0 0) 34;(2E 1E) --> A2 >	6489.534	80.59
I(1 0 0)28 I(5 1 0) 30;(1E 2E) --> A1 >	6491.332	60.16
I(3 0 0)26 I(2 0 0) 34;(1E 1E) --> A2 >	6491.417	78.81
I(1 0 0)28 I(4 1 1) 30;(1A1 1E) --> E >	6491.710	94.43
I(1 0 0)28 I(4 2 0) 30;(1E 2E) --> E >	6491.983	29.67
I(1 0 0)28 I(3 3 0) 30;(1A1 1A1) --> A1 >	6492.049	84.38
I(1 1 0)27 I(2 2 0) 32;(1E 1E) --> A1 >	6492.271	20.46
I(1 0 0)28 I(6 0 0) 30;(1E 1E) --> A2 >	6493.152	95.40
I(1 0 0)28 I(4 2 0) 30;(1E 1A1) --> E >	6493.509	70.36
I(1 1 0)27 I(3 1 0) 32;(1E 2E) --> A1 >	6493.651	48.30
I(1 1 0)27 I(3 1 0) 32;(1E 1E) --> A1 >	6494.607	30.01
I(1 0 0)28 I(4 2 0) 30;(1E 1E) --> E >	6495.357	32.21
I(1 0 0)28 I(5 1 0) 30;(1E 2E) --> E >	6496.301	27.02
I(3 0 0)26 I(1 1 0) 34;(1E 1E) --> A2 >	6496.602	30.57

(2 1 0) 26 (1 1 0) 34 ; (2E 1E) --> A2 >	6497.945	31.89
(1 0 0) 28 (4 1 1) 30 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6498.088	95.79
(1 1 0) 27 (2 1 1) 32 ; (1E 1E) --> A1 >	6500.859	86.25
(2 1 0) 26 (2 0 0) 34 ; (1A2 1A1) --> A2 >	6502.857	78.07
(1 0 0) 28 (5 1 0) 30 ; (1E 1E) --> E >	6506.974	51.45
(1 1 0) 27 (2 2 0) 32 ; (1A1 1E) --> E >	6544.999	74.70
(1 0 0) 28 (5 1 0) 30 ; (1E 1A1) --> E >	6558.976	69.14
(0 0 0) 29 (5 3 1) 27 ; (1A1 1A2) --> A2 >	6559.552	99.44
(0 0 0) 29 (5 3 1) 27 ; (1A1 2E) --> E >	6560.610	73.75
(1 1 0) 27 (4 0 0) 32 ; (1E 1E) --> A1 >	6567.415	70.91
(0 0 0) 29 (5 3 1) 27 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6567.713	93.86
(0 0 0) 29 (5 3 1) 27 ; (1A1 1E) --> E >	6567.857	66.88
(1 1 0) 27 (3 1 0) 32 ; (1A1 1E) --> E >	6573.096	81.95
(1 1 0) 27 (2 2 0) 32 ; (1E 1E) --> A2 >	6573.552	39.31
(1 1 0) 27 (3 1 0) 32 ; (1A1 1A2) --> A2 >	6574.265	83.66
(1 1 0) 27 (3 1 0) 32 ; (1E 1E) --> A2 >	6574.359	24.44
(1 1 0) 27 (3 1 0) 32 ; (1E 2E) --> A2 >	6574.902	24.41
(1 0 0) 28 (4 2 0) 30 ; (1A1 2E) --> E >	6575.176	80.68
(1 0 0) 28 (6 0 0) 30 ; (1E 1E) --> E >	6575.440	99.59
(1 0 0) 28 (3 3 0) 30 ; (1E 1E) --> A1 >	6575.555	100.00
(1 0 0) 28 (4 2 0) 30 ; (1A1 1A2) --> A2 >	6578.098	83.53
(1 1 0) 27 (4 0 0) 32 ; (1E 1E) --> A2 >	6578.806	88.86
(1 1 0) 27 (2 1 1) 32 ; (1E 1E) --> A2 >	6582.010	88.21
(1 0 0) 28 (6 0 0) 30 ; (1E 1E) --> A1 >	6583.496	70.73
(1 0 0) 28 (3 2 1) 30 ; (1E 1E) --> A1 >	6584.393	65.37
(1 0 0) 28 (4 2 0) 30 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6586.536	85.26
(1 0 0) 28 (5 1 0) 30 ; (1A1 1E) --> E >	6895.504	62.97
(3 0 0) 26 (2 0 0) 34 ; (1E 1E) --> E >	6899.588	74.10
(3 0 0) 26 (2 0 0) 34 ; (1E 1A1) --> E >	6901.000	77.85
(1 1 0) 27 (2 2 1) 31 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6904.323	36.14
(3 0 0) 26 (1 1 0) 34 ; (1E 1E) --> E >	6905.760	71.87
(2 1 0) 26 (2 0 0) 34 ; (2E 1E) --> E >	6907.397	87.56
(0 0 0) 29 (4 4 2) 26 ; (1A1 1E) --> E >	6913.266	87.63
(1 0 0) 28 (4 2 1) 29 ; (1E 1E) --> A2 >	6916.684	49.52
(1 0 0) 28 (3 3 1) 29 ; (1E 1E) --> A1 >	6918.419	87.40
(1 0 0) 28 (3 3 1) 29 ; (1E 1E) --> A2 >	6920.732	51.95
(1 0 0) 28 (4 2 1) 29 ; (1E 2E) --> A2 >	6921.715	14.10
(0 0 0) 29 (4 4 2) 26 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6922.279	90.64
(2 1 0) 26 (2 0 0) 34 ; (2E 1A1) --> E >	6923.027	72.15
(2 0 0) 27 (4 1 0) 31 ; (1E 2E) --> A2 >	6923.985	65.34
(2 0 0) 27 (5 0 0) 31 ; (1E 1E) --> A2 >	6924.189	71.03
(1 1 0) 27 (3 1 1) 31 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6927.314	65.92
(1 0 0) 28 (3 2 2) 29 ; (1E 1E) --> E >	6929.850	99.22
(1 0 0) 28 (3 2 2) 29 ; (1A1 1E) --> E >	6932.854	97.73
(1 0 0) 28 (3 2 2) 29 ; (1E 1E) --> A1 >	6933.714	88.04
(1 0 0) 28 (3 2 2) 29 ; (1E 1E) --> A2 >	6934.159	86.60
(1 0 0) 28 (3 3 1) 29 ; (1E 1A1) --> E >	6934.480	84.21
(2 1 0) 26 (1 1 0) 34 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6951.127	81.71
(2 0 0) 27 (3 1 0) 32 ; (1E 1A1) --> E >	6955.433	77.19
(2 0 0) 27 (2 2 0) 32 ; (1E 1E) --> E >	6961.194	76.31
(1 1 1) 26 (2 0 0) 34 ; (1A1 1E) --> E >	6966.442	80.96
(0 0 0) 29 (6 3 0) 27 ; (1A1 1E) --> E >	6967.176	60.37
(0 0 0) 29 (6 3 0) 27 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6967.928	96.66
(2 0 0) 27 (3 1 0) 32 ; (1E 2E) --> E >	6968.203	77.05
(0 0 0) 29 (6 3 0) 27 ; (1A1 1A2) --> A2 >	6968.370	98.36
(0 0 0) 29 (6 3 0) 27 ; (1A1 2E) --> E >	6968.758	63.87
(2 0 0) 27 (4 0 0) 32 ; (1E 1A1) --> E >	6970.066	73.65
(2 0 0) 27 (2 1 1) 32 ; (1E 1E) --> A1 >	6972.701	99.69
(2 1 0) 26 (2 0 0) 34 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6976.724	80.25
(1 1 1) 26 (1 1 0) 34 ; (1A1 1E) --> E >	6979.431	80.99
(2 0 0) 27 (3 1 0) 32 ; (1E 1E) --> E >	6979.965	60.01

14

PLUCHART *ET AL*

(1 1 0) 27 (3 2 0) 31 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6980.367			74.98
(2 0 0) 27 (2 2 0) 32 ; (1E 1A1) --> E >	6991.962			55.38
(1 0 0) 28 (3 3 1) 29 ; (1E 1E) --> E >	6992.729			73.56
(0 0 0) 29 (5 3 2) 26 ; (1A1 1A1) --> A1 >	6998.595			93.54
(1 0 0) 28 (3 3 1) 29 ; (1A1 1E) --> E >	6999.608			93.22
(1 0 0) 28 (5 2 0) 29 ; (1E 1E) --> A2 >	7000.235			89.07
(1 1 0) 27 (4 1 0) 31 ; (1A1 1A1) --> A1 >	7005.465			76.00
(0 0 0) 29 (5 3 2) 26 ; (1A1 2E) --> E >	7005.648			86.70
(1 0 0) 28 (4 2 1) 29 ; (1E 2E) --> E >	7005.852			72.63
(1 0 0) 28 (5 1 1) 29 ; (1E 1E) --> A2 >	7005.924			99.87
(1 0 0) 28 (4 3 0) 29 ; (1E 2E) --> A2 >	7006.214			72.50
(1 0 0) 28 (4 2 1) 29 ; (1E 1E) --> A1 >	7009.962			67.67
(1 0 0) 28 (3 3 1) 29 ; (1A1 1A1) --> A1 >	7013.483			88.40
(0 0 0) 29 (5 3 2) 26 ; (1A1 1A2) --> A2 >	7017.111			99.57
(0 0 0) 29 (5 3 2) 26 ; (1A1 1E) --> E >	7018.099			81.05
(1 0 0) 28 (4 2 1) 29 ; (1E 1E) --> E >	7022.159			53.54
(1 0 0) 28 (4 3 0) 29 ; (1E 1E) --> A2 >	7026.822			63.36
(1 0 0) 28 (4 3 0) 29 ; (1E 1A1) --> E >	7060.587			53.43
(1 0 0) 28 (4 2 1) 29 ; (1E 1A1) --> E >	7072.109			31.25
(1 0 0) 28 (4 3 0) 29 ; (1E 1E) --> E >	7074.298			67.21
(1 0 0) 28 (6 1 0) 29 ; (1E 1E) --> A2 >	7078.212			48.65
(1 0 0) 28 (5 1 1) 29 ; (1E 1E) --> A1 >	7078.749			39.52
(1 1 0) 27 (3 2 0) 31 ; (1E 1E) --> A1 >	7084.138			59.91
(1 1 0) 27 (5 0 0) 31 ; (1A1 1A1) --> A1 >	7084.592			96.63
(2 1 0) 26 (3 0 0) 33 ; (1E 1E) --> A2 >	7085.282			88.40
(1 0 0) 28 (6 1 0) 29 ; (1E 2E) --> A2 >	7086.260			54.88
(2 1 0) 26 (2 1 0) 33 ; (2E 1E) --> A2 >	7087.467			65.92
(1 0 0) 28 (4 2 1) 29 ; (1A1 2E) --> E >	7087.498			71.18
(1 0 0) 28 (4 3 0) 29 ; (1E 2E) --> A1 >	7087.643			77.18
(1 0 0) 28 (5 1 1) 29 ; (1E 1E) --> E >	7087.741			95.01
(1 0 0) 28 (4 3 0) 29 ; (1E 2E) --> E >	7087.812			74.47
(2 1 0) 26 (2 1 0) 33 ; (1E 1E) --> A2 >	7088.131			32.81
(1 0 0) 28 (4 2 1) 29 ; (1A1 1A1) --> A1 >	7089.499			91.85
(1 0 0) 28 (7 0 0) 29 ; (1E 1E) --> A2 >	7089.552			80.78
(1 1 0) 27 (3 1 1) 31 ; (1E 1E) --> A1 >	7090.628			69.65
(2 1 0) 26 (2 1 0) 33 ; (1E 2E) --> A2 >	7092.358			57.44
(1 0 0) 28 (5 2 0) 29 ; (1E 1E) --> A1 >	7095.095			73.35
(1 0 0) 28 (4 2 1) 29 ; (1A1 1A2) --> A2 >	7095.916			99.38
(1 1 0) 27 (2 2 1) 31 ; (1E 1E) --> A1 >	7098.597			73.28
(1 0 0) 28 (5 2 0) 29 ; (1E 2E) --> A2 >	7099.105			70.78
(1 0 0) 28 (4 2 1) 29 ; (1A1 1E) --> E >	7102.534			64.71
(1 0 0) 28 (5 1 1) 29 ; (1E 1A1) --> E >	7103.572			70.82
(0 0 0) 29 (5 4 1) 26 ; (1A1 1E) --> E >	7119.861			66.97
(0 0 0) 29 (5 4 1) 26 ; (1A1 1A1) --> A1 >	7145.875			98.51
(2 1 0) 26 (1 1 0) 34 ; (1A1 1E) --> E >	7152.166			99.15
(0 0 0) 29 (5 4 1) 26 ; (1A1 2E) --> E >	7168.161			70.61
(4 0 0) 25 (0 0 0) 36 ; (1A1 1A1) --> A1 >	7173.359	7173.799	-0.440	99.38
(4 0 0) 25 (0 0 0) 36 ; (1E 1A1) --> E >	7173.616	7173.783	-0.167	99.83
.
.
.
(6 0 0) 23 (0 0 0) 36 ; (1A1 1A1) --> A1 >	10357.513	10358.000	-0.487	99.86
(6 0 0) 23 (0 0 0) 36 ; (1E 1A1) --> E >	10358.618	10358.000	0.618	99.43
.
.
.
(5 1 0) 23 (0 0 0) 36 ; (1E 1A1) --> E >	10689.580	10691.500	-1.920	72.43
(5 1 0) 23 (0 0 0) 36 ; (1A1 1A1) --> A1 >	10691.976	10691.500	0.476	99.36
.
.
.

16

PLUCHART ET AL

(7 0 0)1A1>	0.999	0.999	11850.678	11850.357	11843.500	7.178(+)	6.857(+)	-17.14(*)
(7 0 0)1E1>	0.999	0.929	11850.760	11850.407	11843.500	7.260(+)	6.907(+)	-17.14(*)
.
(8 0 0)1A1>	0.999	0.999	13276.122	13275.584				
(8 0 0)1E1>	0.999	0.928	13276.202	13275.633				
.
(9 0 0)1A1>	0.999	0.998	14634.683	14633.888				
(9 0 0)1E1>	0.999	0.927	14634.762	14633.936				
.
(10 0 0)1A1>	0.999	0.998	15926.362	15925.269				
(10 0 0)1E1>	0.999	0.927	15926.440	15925.316				
.
(11 0 0)1A1>	0.999	0.998	17151.158	17149.726				
(11 0 0)1E1>	0.999	0.927	17151.236	17149.773				
.
(12 0 0)1A1>	0.999	0.997	18309.072	18307.260				
(12 0 0)1E1>	0.999	0.927	18309.149	18307.306				

7. CONCLUSION

In this paper, we describe the vibrational modes of the stibine $^{121}\text{SbH}_3$ by the algebraic formalism $U(p+1)$. Firstly, we have built a Hamiltonian adapted to the stretch modes of the molecule stibine in order to test the quality and efficiency of a pure stretch chain of groups. Then we have built a Hamiltonian to describe all the vibrational degrees of freedom based on the coupling of two chains of groups each devoted to stretching and bending vibrational modes. For that, we built an algebraic coupling operator to describe the stretch-bend resonances. This coupling operator allows to introduce the polyad number $K = 2n_s + n_b$ which simplifies considerably the procedure of diagonalisation of the Hamiltonian matrix. By fitting the experimental data, we obtain the R.M.S $\sigma(23,9) = 1.75 \text{ cm}^{-1}$ and estimate the stretch dissociation limit of the stibine molecule near 28900 cm^{-1} . The spectral amplitude described by our model is about 41% of the total vibrational spectra in energy.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by a special grant of the President of the Russian Federation (Order N° 1626 of the Ministry of Education of the Russian Federation) in the scope of the financial support of the PhD of N. Sanzharov during his stay in the LPUB.

REFERENCES

1. http://www.business.com/directory/electronics_and_semiconductors/semiconductors/equipment_and_supplies/
2. M.S. Child and R.T. Lawton, *Faraday Discussions Chem. Soc.* **71**, 273-285 (1981).
3. M.S. Child and L. Halonen, *Advan. Chem. Phys.* **57**, 1-58 (1984).
4. M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger and P. Moritz, *J. Phys. Chem.* **96**, 4225-4231 (1992).
5. J. Lummila, T. Lukka and L. Halonen, *J. Chem. Phys.* **104**, 488-498 (1996).
6. F. Iachello, *Chem. Phys. Lett.* **78**, 581-585 (1981).
7. F. Iachello and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **77**, 3046-3055 (1982).
8. O.S. Van Roosmalen, R. D. Levine and A. E. L. Dieperink, *Chem. Phys. Lett.* **101**, 512-517 (1983).
9. O.S. Van Roosmalen, F. Iachello, R. D. Levine and A. E. L. Dieperink, *Chem. Phys. Lett.* **79**, 2515-2536 (1983).
10. R. Lemus and A. Franck, *J. Chem. Phys.* **101**, 8321-8332 (1990).
11. Xi-Wen Hou, Shi-Hai Dong, Zong-Liang Fang and Zhong-Qi Ma, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 132-136 (1999).
12. F. Michelot and J. Moret-Bailly, *J. Phys.* **48**, 51-72 (1987) in french.
13. C. Leroy and F. Michelot, *J. Mol. Spectrosc.* **151**, 71-96 (1992).
14. C. Leroy and F. Michelot, *Can. J. Phys.* **72**, 274-289 (1994).
15. C. Leroy, F. Collin and M. Loëte, *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 289-295 (1996).
16. C. Leroy and V. Boujut, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 127-135 (1997).
17. L. Fusina and G. Di Lonardo, *J. Mol. Spectrosc.* **216** 493-500 (2002).
18. L. Fusina, G. Di Lonardo and P. De Natale, *J. Chem. Phys.* **109** 997-1003 (1998).

19. B.M. Dinelli, G. Corbelli, A.C. Fantoni, F. Scappini, G. Di Lonardo and L. Fusina, *J. Mol. Spectrosc.* **153** 307-315 (1992).
20. L. Pluchart, A. Mourbat and C. Leroy, *J. Mol. Spectrosc.* **218** 1-11 (2003).
21. I.M. Gelfand and M.L. Zetlin, *Dolk. Akad. Nauk.* **71**, 825-828 (1950) in russian.
22. J.D. Louck, *Am. J. Phys.* **38**, 3-41 (1970).
23. C. Leroy, Thèse, Université de Dijon, 1991.
24. H. Weyl, *The Theory of Groups and Quantum Mechanics* - Dover Publications, Inc., New York, 1931.
25. B.G. Wybourne, *Classical Lie Groups for Physicists* - Wiley-Interscience, New York, 1974.
26. P. Kramer and M. Moshinsky, *Nuclear Physics* **82**, 241-274 (1966).

APPENDIX: A SYMETRIZED KETS

$$\begin{aligned}
 |(nnn), A_1\rangle &= |nnn\rangle \\
 |(nnn'), A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}[|nnn'\rangle + |nn'n\rangle + |n'n n\rangle] \\
 |(nnn'), E_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}[2|nnn'\rangle - |nn'n\rangle - |n'n n\rangle] \\
 |(nnn'), E_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|nn'n\rangle - |n'n n\rangle] \\
 |(n_1 n_2 n_3), A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}[|n_1 n_2 n_3\rangle + |n_1 n_3 n_2\rangle \\
 &\quad + |n_2 n_1 n_3\rangle + |n_2 n_3 n_1\rangle \\
 &\quad + |n_3 n_1 n_2\rangle + |n_3 n_2 n_1\rangle] \\
 |(n_1 n_2 n_3), A_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}[|n_1 n_2 n_3\rangle - |n_1 n_3 n_2\rangle \\
 &\quad - |n_2 n_1 n_3\rangle + |n_2 n_3 n_1\rangle \\
 &\quad + |n_3 n_1 n_2\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle] \\
 |(n_1 n_2 n_3), 1E_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}[2|n_1 n_2 n_3\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle \\
 &\quad - |n_1 n_3 n_2\rangle + 2|n_2 n_1 n_3\rangle \\
 &\quad - |n_2 n_3 n_1\rangle - |n_3 n_1 n_2\rangle] \\
 |(n_1 n_2 n_3), 1E_2\rangle &= \frac{1}{2}[|n_1 n_3 n_2\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle \\
 &\quad + |n_3 n_1 n_2\rangle - |n_2 n_3 n_1\rangle] \\
 |(n_1 n_2 n_3), 2E_1\rangle &= \frac{1}{2}[-|n_1 n_3 n_2\rangle + |n_2 n_3 n_1\rangle \\
 &\quad - |n_3 n_1 n_2\rangle + |n_3 n_2 n_1\rangle] \\
 |(n_1 n_2 n_3), 2E_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}[-|n_1 n_3 n_2\rangle + |n_2 n_3 n_1\rangle \\
 &\quad + 2|n_2 n_1 n_3\rangle - 2|n_1 n_2 n_3\rangle \\
 &\quad + |n_3 n_1 n_2\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle],
 \end{aligned}$$

where the kets $|(n_1 n_2 n_3), rC_\sigma\rangle$ are defined with the con-

APPENDIX: B SYMETRIZED GENERATORS

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Y}^{1(A_1)} &= \hat{N}_4 \\
 \mathcal{Y}^{2(A_1)} &= \hat{n} \\
 \mathcal{Y}_1^{1(E)} &= \hat{N}_1 + \hat{N}_2 - 2\hat{N}_3 \\
 \mathcal{Y}_2^{1(E)} &= 6\sqrt{3}[\hat{N}_1 - \hat{N}_2] \\
 \mathcal{Y}^{3(A_1)} &= E_{13} + E_{31} + E_{32} + E_{23} + E_{21} + E_{12} \\
 \mathcal{Y}^{1(A_2)} &= -E_{13} + E_{31} - E_{32} + E_{23} - E_{21} + E_{12} \\
 \mathcal{Y}_1^{2(E)} &= -E_{13} - E_{31} - E_{32} - E_{23} + 2E_{21} + 2E_{12} \\
 \mathcal{Y}_2^{2(E)} &= 3\sqrt{3}(E_{13} + E_{31} - E_{32} - E_{23}) \\
 \mathcal{Y}_1^{3(E)} &= E_{32} - E_{23} - E_{13} + E_{31} \\
 \mathcal{Y}_2^{3(E)} &= \sqrt{3}(-2E_{12} + 2E_{21} - E_{32} + E_{23} + E_{31} \\
 &\quad - E_{13}) \\
 \mathcal{Y}^{4(A_1)} &= E_{14} + E_{41} + E_{34} + E_{43} + E_{24} + E_{42} \\
 \mathcal{Y}^{5(A_1)} &= E_{14} - E_{41} + E_{24} - E_{42} + E_{34} - E_{43} \\
 \mathcal{Y}_1^{4(E)} &= E_{14} + E_{41} - 2E_{34} - 2E_{43} + E_{24} + E_{42} \\
 \mathcal{Y}_2^{4(E)} &= 3\sqrt{3}(E_{14} + E_{41} - E_{24} - E_{42}) \\
 \mathcal{Y}_1^{5(E)} &= E_{14} - E_{41} - E_{42} + E_{24} - 2E_{34} + 2E_{43} \\
 \mathcal{Y}_2^{5(E)} &= 3\sqrt{3}(E_{14} - E_{41} + E_{42} - E_{24})
 \end{aligned}$$

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

7.1 Conclusion

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes attachés principalement à l'étude des états vibrationnels très excités des molécules XY_3 non planes. Pour cette étude, nous avons utilisé une approche algébrique du type $U(p+1)$. Ceci signifie, d'une part, que les degrés de liberté vibrationnels ont été traités comme des oscillateurs anharmoniques, et d'autre part, que si p degrés de liberté sont identiques, alors ils sont équivalents à un oscillateur p fois dégénéré. Ainsi, les énergies et les dégénérescences associées sont données par le groupe unitaire $U(p)$: c'est le groupe de dégénérescence.

Cependant, l'ensemble des propriétés dynamiques du système n'est pas accessible par le groupe de dégénérescence. Le formalisme algébrique $U(p+1)$ propose de prendre le groupe unitaire $U(p+1)$ comme sur-groupe du groupe de dégénérescence.

La quasi totalité du formalisme utilisé dans ce travail repose sur l'emploi des groupes unitaires et de leurs propriétés. C'est pourquoi nous avons débuté ce manuscrit par de brefs rappels concernant les groupes continus, en l'occurrence pour les groupes de Lie. Nous avons volontairement débuté ces rappels à un niveau élémentaire, afin d'essayer de satisfaire au didactisme du manuscrit. Puis, nous avons rappelé les techniques de description et d'étude des groupes unitaires. A ce stade, ont été introduits les états de Gelfand-Zetlin (G-Z), les représentations (lexicales, adjointes, totalement symétriques). A l'aide de la notion de poids d'un état de G-Z, nous avons rappelé, dans le cadre des représentations totalement symétriques, le lien existant entre les états de G-Z et les états locaux moléculaires utilisés dans la suite du travail. Ces rappels effectués, nous avons appliqué le formalisme algébrique $U(p+1)$ afin de décrire les états vibrationnels des molécules de symétrie C_{3v} .

Dans un premier temps, nous avons entrepris l'étude des modes vibrationnels d'élongation des molécules locales XY_3 non planes, c'est-à-dire des molécules pour lesquelles il est possible d'étudier séparément les modes d'élongation et les modes de pliage. De plus, le choix des molécules testées dépend également de deux autres critères : l'intérêt scientifique de ces molécules et l'existence de données expérimentales relatives aux niveaux d'énergies vibrationnelles. C'est pourquoi le choix des molécules de stibine (SbH_3) et d'arsine (AsH_3) s'est rapidement imposé. La stibine est d'un intérêt industriel important, car elle est la source la plus pure qui permet de récupérer l'antimoine qui intervient dans la fabrication de certains composés semi-conducteurs. La molécule d'arsine est elle d'intérêt planétologique, puisqu'elle a été détectée dans l'atmosphère de Jupiter.

Ces deux molécules admettent des modes fondamentaux vibrationnels d'élongation très proches : $\nu_1(A_1) \simeq \nu_3(E)$. En conséquence, ces deux molécules se comportent, en élongation, comme trois oscillateurs identiques ou comme un oscillateur trois fois dégénéré. C'est pourquoi, initialement, nous avons utilisé la chaîne de groupe

$$U(4) \supset U(3) \supset S(3) \approx C_{3v} \quad (7.1)$$

ce qui nous a conduit à l'énergie d'ordre zéro.

Mais le Hamiltonien H_0 , d'ordre zéro ne permet pas, par exemple, de connexion entre des états du type $|n n'' n_4\rangle$ et $|n \pm 1 n' \mp 1 n'' n_4\rangle$. Or ces deux types d'états appartiennent à la même représentation totalement symétrique $[n_e, \dot{0}^2]$ (où $n_e = n + n' + n''$). Ainsi nous avons introduit un opérateur de couplage

$$\mathcal{Y}^{3(A_1)} = \sum_{i \neq j=1}^3 b_i^\dagger b_j \quad (7.2)$$

qui vient compléter l'expression du Hamiltonien H_0 . Ce terme permet un échange de quanta entre les liaisons i et j , il s'agit donc d'un opérateur de couplage intramoléculaire. Dès lors, le Hamiltonien utilisé

$$H_1 = a_0 \hat{n} + a_1 \hat{n}^2 + a_2 (\hat{n}_1 \hat{n}_2 + \hat{n}_1 \hat{n}_3 + \hat{n}_2 \hat{n}_3) + a_3 \sum_{i \neq j=1}^3 b_i^\dagger b_j \quad (7.3)$$

possède deux contributions distinctes :

- une contribution anharmonique, représentée par les termes quadratiques
- une contribution de couplage des liaisons permettant l'échange interne de quanta. Cet effet étant représenté par l'opérateur $\mathcal{Y}^{3(A_1)}$

L'intensité relative de ces deux contributions rend compte de la prédominance d'un phénomène physique au sein de notre système moléculaire.

Afin d'ajuster ce modèle, il a fallu dans un premier temps calculer numériquement les éléments matriciels dans la base symétrisée.

Puis, ce modèle a été testé sur les molécules de stibine et d'arsine. Les données expérimentales dont nous disposions concernaient des états caractérisés par un nombre quantique vibrationnel inférieur ou égale à 6. Suite à la procédure d'ajustement (des moindres carrés non-linéaires), nous avons mis en évidence la grande stabilité de notre modèle sur l'ensemble spectral reproduit. En effet, pour ces deux molécules, notre modèle détermine les états les plus excités avec une erreur inférieure à 2 cm^{-1} . D'autres modèles basés sur des approches de type Morse ou développement en coordonnées normales, reproduisent bien l'ensemble des premiers niveaux, mais divergent dès que le nombre quantique vibrationnel atteint 4. La stabilité dont fait preuve notre modèle, nous a conduit à entreprendre une estimation de la limite de dissociation des deux molécules étudiées. Pour ce faire, nous avons remarqué que le meilleur moyen de dissocier une molécule est de concentrer l'ensemble des quanta sur une seule liaison, c'est-à-dire que la dissociation est relative à des états du type $|(n 0 0) A_1, E\rangle$. Suite à la procédure d'ajustement, ces états sont caractérisés par des coefficients de pureté avoisinant 100% ; cette remarque conduit à n'utiliser que la partie diagonale H_0 du Hamiltonien. Par cette méthode, les limites de dissociation ont été estimées avec une erreur relative inférieure à 5%.

Un autre intérêt de notre démarche, est le faible nombre de paramètres mis en jeu : 4 pour le spectre d'élongation. Ce faible nombre de paramètre favorise grandement l'interprétation physique de ces derniers. A titre de comparaison, un modèle de type Morse incluant des termes supplémentaires d'interaction reproduisant le spectre d'élongation peut posséder 7 à 8 paramètres pour une efficacité moindre sur les états fortement excités. Ceci est dû au fait que, dans le cadre d'une approche de type Morse, initialement la forme du potentiel régissant les liaisons est présumée. Or, le potentiel de Morse étant une approximation du potentiel réel, il engendre donc des erreurs sur les états excités. Ces erreurs se retrouvent de manière inhérente dans l'utilisation des fonctions (de base) de Morse servant aux calculs des éléments matriciels. Par contre, dans le cadre de l'approche algébrique, il n'est pas nécessaire de présumer de forme de potentiel. Cette remarque nous a conduit à montrer que, dès l'ordre zéro, notre modèle contient le cas du Morse, c'est-à-dire que, dans un cas particulier il permet de retrouver les résultats du Morse.

Le passage mathématique $U(3) \supset S(3)$ concerne la réduction des représentations d'un groupe continu en représentations irréductibles d'un groupe discret. Un ensemble d'oscillateurs qui possèdent la même énergie peut être décrit comme appartenant à une même couche. Ces remarques conduisent

à introduire le groupe semi-continu $K(3)$ qui est défini comme le produit semi-direct :

$$K(3) = A(3) \wedge S(3). \quad (7.4)$$

Un résultat important a été mis en évidence pour les molécules XY_3 considérées : les représentations du groupe $K(3)$ conduisent aux répartitions énergétiques possibles sur les liaisons de la molécule.

Afin d'améliorer la description des modes vibrationnels d'élongation, nous avons entrepris la construction d'un Hamiltonien d'ordre deux. Pour ce faire, nous avons effectué un développement tensoriel à l'ordre deux des générateurs symétrisés. Suite au grand nombre de termes d'ordre deux, nous avons essayé de déterminer ceux qui étaient prépondérants (ou privilégiés). Malheureusement nous n'avons déterminé aucun critère qui nous aurait permis d'effectuer un choix parmi ces opérateurs. C'est pourquoi la méthode que nous avons utilisée est celle qui consiste à effectuer des ajustements des différents modèles, et de choisir celui qui permet la meilleure reproduction spectrale pour les molécules d'arsine et de stibine.

Pour l'étude du couplage entre les modes d'élongation et de pliage, nous avons utilisé le schéma de couplage

$$(U_e(4) \supset U_e(3) \supset K_e(3) \supset S_e(3) \simeq C_{3v}) \otimes (U_p(4) \supset U_p(3) \supset K_p(3) \supset S_p(3) \simeq C_{3v}) \supset C_{3v} \quad (7.5)$$

Le Hamiltonien H_{e-p} associé étant alors

$$H_{e-p} = H_{0e} + a_3 \mathcal{Y}_e^{3(A_1)} + H_{0p} + a_7 \mathcal{Y}_p^{3(A_1)} + a_8 H_{e \otimes p} \quad (7.6)$$

où $H_{e \otimes p}$ est l'opérateur d'interaction entre les modes d'élongation et de pliage :

$$H_{e \otimes p} = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=5}^7 \sum_{n \geq k=5}^7 \left(b_i^\dagger b_4 b_k b_n b_8^{\dagger 2} + b_i b_4^\dagger b_k^\dagger b_n^\dagger b_8^2 \right). \quad (7.7)$$

En vue d'un ajustement de notre modèle, il a été nécessaire de calculer au préalable les éléments matriciels de l'opérateur $H_{e \otimes p}$ dans la base couplée. Ainsi, nous avons informatisé le problème, en créant un programme (sous FORTRAN 90) qui détermine les éléments matriciels de n'importe quel opérateur (ou somme d'opérateurs), du type

$$b_1^{\dagger p_1} b_2^{\dagger p_2} b_3^{\dagger p_3} b_4^{\dagger p_4} b_5^{\dagger p_5} b_6^{\dagger p_6} b_7^{\dagger p_7} b_8^{\dagger p_8} b_1^{m_1} b_2^{m_2} b_3^{m_3} b_4^{m_4} b_5^{m_5} b_6^{m_6} b_7^{m_7} b_8^{m_8} \quad (7.8)$$

dans la base couplée définie précédemment.

Le schéma de couplage mis en place nous a conduit à la base couplée de travail mais la dimension de cette base devient alors gigantesque.

En effet, la matrice hamiltonienne initiale est de l'ordre de 48000×48000 . La théorie des groupes permet une première diagonalisation de cette matrice en trois sous-blocs de symétrie A_1 , A_2 et E de dimension respective 17000, 14000 et 17000. Puis l'introduction du nombre de polyade K subdivise chacun de ces trois blocs en 28 sous-blocs n de dimension au plus égale à 2200. On peut alors mettre en oeuvre les processus standards de diagonalisation.

7.2 Perspectives

7.2.1 L'effet tunnel

La molécule d'ammoniac NH_3 est une des plus utilisées dans l'industrie, dans les domaines de l'agriculture, des traitements de surfaces, ou encore des piles à combustible. Cette molécule a aussi de nombreux effets sur l'environnement : l'ammoniac contribue aux phénomènes d'eutrophisation. De plus, la communauté spectroscopique lui accorde, depuis de nombreuses années, un grand intérêt planétologique, puisque c'est une des molécules primordiales de l'univers.

Cette molécule présente une barrière de potentiel d'inversion de l'ordre de 2000 cm^{-1} [3, 82] bien inférieure à celle de la stibine et de l'arsine : elle est donc caractérisée par un fort effet tunnel. Une des principales caractéristiques, difficiles à reproduire, de l'effet tunnel de l'ammoniac, est que l'écart énergétique entre les niveaux parapluies (+ et -) croît avec les premières valeurs de n , puis se stabilise à une valeur constante pour des valeurs de n supérieures. De plus, l'algèbre de dégénérescence associée devra posséder deux étiquettes ; à ce titre l'algèbre de spin $su(2)$ apparaît donc comme une possibilité. Il existe déjà des modèles (non algébriques) traitant l'effet tunnel de la molécule d'ammoniac NH_3 . Ceux-ci sont fondés sur l'idée qu'il est possible de décrire par un oscillateur supplémentaire le passage de la molécule entre les deux états parapluie [79, 83, 84, 85].

7.2.2 La rotation algébrique

Le traitement algébrique des degrés de liberté rotationnels présenterait les deux principaux intérêts suivants : un traitement complet et homogène des degrés rovibrationnels et de leurs interactions [86] ; et pouvoir définir une limite de dissociation rotationnelle. Le développement d'un modèle algébrique rovibrationnel permettrait de rendre compte des interactions entre les modes vibrationnels et rotationnels avec, sans doute, un nombre de paramètres moindre que ceux des modèles déjà existant, reposant sur des développements tensoriels ou en coordonnées normales. Le second intérêt d'un traitement algébrique de la rotation serait de pouvoir travailler au sein d'une représentation donnée, donc un espace vectoriel porteur de dimension finie [87, 88]. Dès lors, il sera possible de définir une limite de dissociation rotationnelle.

7.2.3 Détermination de familles de potentiel à partir des Hamiltoniens algébriques

Lors de l'écriture d'Hamiltonien algébrique, on ne suppose pas au départ de forme de potentiel. En utilisant l'une des définitions des opérateurs bosons création et annihilation en fonction des opérateurs position et impulsion, il est possible de définir les potentiels (ou famille de potentiels) qui sont associées aux Hamiltoniens algébriques. Dès lors, il seraient intéressant de pouvoir les comparer avec ceux déjà existants, tels les potentiels de type Morse généralisés [89] pour les modes vibrationnels d'élongation. Un exemple d'une telle application peut être trouvée dans [32]. Ces auteurs montrent que la représentation position, en coordonnées hyperboliques polaires, des opérateurs invariants du groupe (non-compact) $SO(2, 1)$ conduit à l'équation de Schrödinger d'une particule soumise à un potentiel de Pöschl-Teller.

Annexe A

Etat symétrisés dans le chaîne

$$U(4) \supset U(3) \supset K(3) \supset S(3) \simeq C_{3v}$$

A.1 Etats symétrisés du type : $n_1 = n_2 = n_3 \equiv n$

$$|(n n n), A_1\rangle = |n n n\rangle$$

A.2 Etats symétrisés du type : $n_1 = n_2 \equiv n$ et $n_3 \equiv n'$

$$\begin{aligned} |(n n n'), A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}[|n n n'\rangle + |n n' n\rangle + |n' n n\rangle] \\ |(n n n'), E_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}[2|n n n'\rangle - |n n' n\rangle - |n' n n\rangle] \\ |(n n n'), E_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|n n' n\rangle - |n' n n\rangle] \end{aligned}$$

A.3 Etats symétrisés du type : $n_1 \neq n_2 \neq n_3$

Dans les kets symétrisés du type $|(n_1 n_2 n_3), r C_\sigma\rangle$ nous choisissons la conventions de notation $n_1 \geq n_2 \geq n_3$.

$$\begin{aligned} |(n_1 n_2 n_3), A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}[|n_1, n_2, n_3\rangle + |n_1, n_3, n_2\rangle + |n_2, n_1, n_3\rangle \\ &\quad + |n_2, n_3, n_1\rangle + |n_3, n_1, n_2\rangle + |n_3, n_2, n_1\rangle] \\ |(n_1 n_2 n_3), A_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}[|n_1 n_2 n_3\rangle - |n_1 n_3 n_2\rangle - |n_2 n_1, n_3\rangle \\ &\quad + |n_2 n_3 n_1\rangle + |n_3 n_1 n_2\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle] \\ |(n_1 n_2 n_3), 1E_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}[2|n_1 n_2 n_3\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle - |n_1 n_3 n_2\rangle \\ &\quad + 2|n_2 n_1 n_3\rangle - |n_2 n_3 n_1\rangle - |n_3 n_1 n_2\rangle] \\ |(n_1, n_3, n_2), 1E_2\rangle &= \frac{1}{2}[|n_1 n_3 n_2\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle + |n_3 n_1 n_2\rangle \\ &\quad - |n_2 n_3 n_1\rangle] \\ |(n_1 n_2 n_3), 2E_1\rangle &= \frac{1}{2}[-|n_1 n_3 n_2\rangle + |n_2 n_3 n_1\rangle - |n_3 n_1 n_2\rangle + |n_3 n_2 n_1\rangle] \\ |(n_1 n_2 n_3), 2E_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}[-|n_1 n_3 n_2\rangle + |n_2 n_3 n_1\rangle + 2|n_2 n_1 n_3\rangle \\ &\quad - 2|n_1 n_2 n_3\rangle + |n_3 n_1 n_2\rangle - |n_3 n_2 n_1\rangle] \end{aligned}$$

Annexe B

Générateurs symétrisés dans le groupe moléculaire C_{3v}

B.1 Premier ensemble : générateurs symétrisés qui ne dépendent que des opérateur de poids

Ces opérateurs sont donc diagonaux dans la base de G-Z et dans celle des états symétrisés.

$$\begin{aligned}\mathcal{Y}^{1(A_1)} &= \hat{N}_4 \\ \mathcal{Y}^{2(A_1)} &= \hat{n} \\ \mathcal{Y}_1^{1(E)} &= \hat{N}_1 + \hat{N}_2 - 2\hat{N}_3 \\ \mathcal{Y}_2^{1(E)} &= \sqrt{3} [\hat{N}_1 - \hat{N}_2]\end{aligned}$$

B.2 Deuxième ensemble : générateurs symétrisés diagonaux au sein de la représentation totalement symétrique $[n, 0, 0]$ de $U(3)$

Ces générateurs symétrisés couplent donc des états locaux caractérisés par la même valeur de n .

$$\begin{aligned}\mathcal{Y}^{3(A_1)} &= E_{13} + E_{31} + E_{32} + E_{23} + E_{21} + E_{12} \\ \mathcal{Y}^{1(A_2)} &= -E_{13} + E_{31} - E_{32} + E_{23} - E_{21} + E_{12} \\ \mathcal{Y}_1^{2(E)} &= -E_{13} - E_{31} - E_{32} - E_{23} + 2E_{21} + 2E_{12} \\ \mathcal{Y}_2^{2(E)} &= \sqrt{3}(E_{13} + E_{31} - E_{32} - E_{23}) \\ \mathcal{Y}_1^{3(E)} &= E_{32} - E_{23} - E_{13} + E_{31} \\ \mathcal{Y}_2^{3(E)} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-2E_{12} + 2E_{21} - E_{32} + E_{23} + E_{31} - E_{13})\end{aligned}$$

B.3 Troisième ensemble : générateurs symétrisés non-diagonaux au sein de la représentation totalement symétrique $[n, 0, 0]$ de $U(3)$

Ils couplent donc des états locaux caractérisés par des valeurs de n différentes.

$$\begin{aligned}\mathcal{Y}^{4(A_1)} &= E_{14} + E_{41} + E_{34} + E_{43} + E_{24} + E_{42} \\ \mathcal{Y}^{5(A_1)} &= E_{14} - E_{41} + E_{24} - E_{42} + E_{34} - E_{43} \\ \mathcal{Y}_1^{4(E)} &= E_{14} + E_{41} - 2E_{34} - 2E_{43} + E_{24} + E_{42} \\ \mathcal{Y}_2^{4(E)} &= \sqrt{3}(E_{14} + E_{41} - E_{24} - E_{42}) \\ \mathcal{Y}_1^{5(E)} &= E_{14} - E_{41} - E_{42} + E_{24} - 2E_{34} + 2E_{43} \\ \mathcal{Y}_2^{5(E)} &= \sqrt{3}(E_{14} - E_{41} + E_{42} - E_{24})\end{aligned}$$

Annexe C

Détermination du caractère d'un élément de $U(3)$

Nous proposons dans cette annexe une méthode générale pour déterminer le caractère $\chi^{[m_{13} m_{23} m_{33}]}(\mathcal{U})$ d'un élément $\mathcal{U} \in U(3)$ dans la représentation $[m_{13} m_{23} m_{33}]$ du groupe unitaire $U(3)$.

Nous savons que le caractère $\chi^{(\alpha \beta \gamma)}(\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3)$ dans une R.I. $(\alpha \beta \gamma)$ du groupe abélien $A(3)$ pour un élément a représenté par la matrice diagonale \mathcal{A}

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

est donné par la relation

$$\chi^{(\alpha \beta \gamma)}(\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3) = \epsilon_1^\alpha \epsilon_2^\beta \epsilon_3^\gamma \quad (\text{C.2})$$

Or, le groupe $A(3)$ est un sous-groupe du groupe unitaire $U(3)$, ainsi, les caractères $\chi^{[m_{13} m_{23} m_{33}]}(\mathcal{U})$ et $\chi^{(\alpha \beta \gamma)}(\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3) = \epsilon_1^\alpha \epsilon_2^\beta \epsilon_3^\gamma$ sont reliés par [67]

$$\begin{aligned} \chi^{[m_{13} m_{23} m_{33}]}(u) &= \sum_{\alpha \beta \gamma} m([m_{13} m_{23} m_{33}] (\alpha \beta \gamma)) \chi^{(\alpha \beta \gamma)}(\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3) \\ &= \sum_{\alpha \beta \gamma} m([m_{13} m_{23} m_{33}] (\alpha \beta \gamma)) \epsilon_1^\alpha \epsilon_2^\beta \epsilon_3^\gamma \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

où $m([m_{13} m_{23} m_{33}] (\alpha \beta \gamma))$ est la multiplicité de la représentation $(\alpha \beta \gamma)$ du groupe $A(3)$ dans la représentation $[m_{13} m_{23} m_{33}]$ de $U(3)$, c'est-à-dire la multiplicité du poids $(\alpha \beta \gamma)$ dans cette même représentation $U(3)$.

Cette multiplicité représente simplement le nombre total de diagrammes de G-Z possible que nous pouvons écrire pour la représentation $[m_{13} m_{23} m_{33}]$ de $U(3)$

$$\left[\begin{array}{ccc} m_{13} & & m_{23} & & m_{33} \\ & m_{12} & & m_{22} & \\ & & m_{11} & & \end{array} \right] \quad (\text{C.4})$$

avec les conditions d'encadrement

$$\begin{aligned} m_{13} &\geq m_{12} \geq m_{23} \geq m_{22} \geq m_{33} \\ m_{12} &\geq m_{11} \geq m_{22} \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Introduisons le nombre \mathcal{F}

$$\mathcal{F} = \frac{m_{12} - m_{22}}{2} \quad (\text{C.6})$$

donc, les composantes du poids $(\alpha \beta \gamma)$ sont données par les relations

$$\begin{cases} \alpha = m_{11} \\ \beta = m_{12} + m_{22} - m_{11} \\ \gamma = m_{13} + m_{23} + m_{33} - m_{12} - m_{22} \end{cases} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} \alpha + \beta = m_{12} + m_{22} \\ \alpha - \beta = 2m_{11} - m_{12} - m_{22} \end{cases} \quad (\text{C.7})$$

Or, nous disposons de l'inéquation $m_{12} \geq m_{11}$, et nous pouvons réécrire cette inéquation sous la forme

$$\begin{aligned} m_{12} \geq m_{11} &\iff 2m_{12} \geq 2m_{11} \\ &\iff m_{12} \geq 2m_{11} - m_{12} \\ &\iff m_{12} - m_{22} \geq 2m_{11} - m_{12} - m_{22} \\ &\iff 2\mathcal{F} \geq \alpha - \beta. \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Ensuite, nous avons aussi l'inéquation $m_{11} \geq m_{22}$, de la même manière nous obtenons

$$\begin{aligned} m_{11} \geq m_{22} &\iff 2m_{11} \geq 2m_{22} \\ &\iff 2m_{11} - m_{22} \geq m_{22} \\ &\iff 2m_{11} - m_{22} - m_{12} \geq m_{22} - m_{12} \\ &\iff \alpha - \beta \geq -2\mathcal{F}. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Finalement, nous en déduisons que

$$\mathcal{F} \geq \frac{\alpha - \beta}{2} \geq -\mathcal{F} \quad \text{ou} \quad \mathcal{F} \geq \left| \frac{\alpha - \beta}{2} \right|. \quad (\text{C.10})$$

Avec les conditions d'encadrement (C.5), nous obtenons

$$\begin{aligned} m_{13} &\geq m_{12} \geq m_{23} \\ \iff 2m_{13} &\geq 2m_{12} \geq 2m_{23} \\ \iff 2m_{13} - m_{12} &\geq m_{12} \geq 2m_{23} - m_{12} \\ \iff 2m_{13} - m_{12} - m_{22} &\geq m_{12} - m_{22} \geq 2m_{23} - m_{12} - m_{22} \\ \iff m_{13} - \left(\frac{m_{12} + m_{22}}{2} \right) &\geq \frac{m_{12} - m_{22}}{2} \geq m_{23} - \left(\frac{m_{12} + m_{22}}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

et

$$\begin{aligned}
& m_{23} \geq m_{22} \geq m_{33} \\
\iff & -m_{33} \geq -m_{22} \geq -m_{23} \\
\iff & -2m_{33} \geq -2m_{22} \geq -2m_{23} \\
\iff & -2m_{33} + m_{22} \geq -m_{22} \geq -2m_{23} + m_{22} \\
\iff & -2m_{33} + m_{22} + m_{12} \geq -m_{22} + m_{12} \geq -2m_{23} + m_{22} + m_{12} \\
\iff & -m_{33} + \left(\frac{m_{12} + m_{22}}{2}\right) \geq \frac{m_{12} - m_{22}}{2} \geq -m_{23} + \left(\frac{m_{12} + m_{22}}{2}\right)
\end{aligned} \tag{C.12}$$

Ces inégalités (C.11, C.12) peuvent être réécrites comme

$$\left\{ \begin{aligned}
\iff & m_{13} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) \geq \mathcal{F} \geq m_{23} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) \\
\iff & -m_{33} + \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) \geq \mathcal{F} \geq -m_{23} + \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right).
\end{aligned} \right. \tag{C.13}$$

Nous remarquons maintenant que

$$\mathcal{F} \geq \begin{cases} m_{23} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) = X \\ -m_{23} + \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) = -X. \end{cases} \tag{C.14}$$

Mais, avec (C.10 et C.14) la relation (C.13) peut être réécrite comme

$$\min\left(-m_{33} + \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right), m_{13} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right)\right) \geq \mathcal{F} \geq \max\left(\left|\frac{\alpha - \beta}{2}\right|, \left|m_{23} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right)\right|\right). \tag{C.15}$$

Pour des valeurs fixées de $[m_{13} \ m_{23} \ m_{33}]$ ($\alpha \beta \gamma$), toute valeur de \mathcal{F} peuvent apparaître au plus une fois, et ce nombre $n_{\mathcal{F}}$ de \mathcal{F} détermine la multiplicité du poids. Ce nombre $n_{\mathcal{F}}$ vaut

$$n_{\mathcal{F}} = 1 + \min\left(-m_{33} + \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right), m_{13} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right)\right) - \max\left(\left|\frac{\alpha - \beta}{2}\right|, \left|m_{23} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right)\right|\right). \tag{C.16}$$

Comme $n_{\mathcal{F}} = m([m_{13} \ m_{23} \ m_{33}] (\alpha \beta \gamma))$, nous en déduisons que, si cette multiplicité n'est pas nulle, alors elle vérifie $n_{\mathcal{F}} \geq 1$. Ainsi, nous avons la condition d'existence de $n_{\mathcal{F}}$ suivante :

$$\min\left(-m_{33} + \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right), m_{13} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right)\right) \geq \max\left(\left|\frac{\alpha - \beta}{2}\right|, \left|m_{23} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right)\right|\right) \tag{C.17}$$

Finalement, nous obtenons que le caractère $\chi^{[m_{13} \ m_{23} \ m_{33}]}(\mathcal{U})$ d'un élément $\mathcal{U} \in U(3)$ dans la représentation $[m_{13} \ m_{23} \ m_{33}]$ du groupe unitaire $U(3)$ est donné par la formule :

$$\begin{aligned}
\chi^{[m_{13} \ m_{23} \ m_{33}]}(u) &= \sum_{\alpha \beta \gamma} \left[1 + \min\left(-m_{33} + \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right), m_{13} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right)\right) \right. \\
&\quad \left. - \max\left(\left|\frac{\alpha - \beta}{2}\right|, \left|m_{23} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right)\right|\right) \right] \epsilon_1^\alpha \epsilon_2^\beta \epsilon_3^\gamma \bar{\delta}(n_{\mathcal{F}} \geq 1; 0)
\end{aligned} \tag{C.18}$$

avec la notation

$$\bar{\delta}(n_{\mathcal{F}} \geq 1; 0) = \begin{cases} 1 & \text{si } n_{\mathcal{F}} \text{ n'est pas nulle, i.e. (C.17) satisfaite} \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{C.19})$$

Si nous appliquons ce formalisme à la représentation totalement symétrique $[m_{13} 0 0]$ du groupe $U(3)$, le nombre $n_{\mathcal{F}}$ est alors donné par

$$n_{\mathcal{F}} = 1 + \min \left(\left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right), m_{13} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) \right) - \max \left(\left| \frac{\alpha - \beta}{2} \right|, \left| - \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) \right| \right) \quad (\text{C.20})$$

c'est-à-dire

$$\begin{aligned} n_{\mathcal{F}} &= 1 + \min \left(\left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right), m_{13} - \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) \right) - \max \left(\left| \frac{\alpha - \beta}{2} \right|, \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) \right) \\ &= 1 + \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) - \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right). \\ &= 1. \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

Dès lors le caractère $\chi^{[m_{13} 0 0]}(\mathcal{U})$ d'un élément $\mathcal{U} \in U(3)$ de la représentation $[m_{13} 0 0]$ du groupe unitaire $U(3)$ est simplement donné par

$$\chi^{[m_{13} m_{23} m_{33}]}(\mathcal{U}) = \sum_{\alpha \beta \gamma} \epsilon_1^\alpha \epsilon_2^\beta \epsilon_3^\gamma \quad (\text{C.22})$$

résultat identique à (5.53) du chapitre 5.

Annexe D

La méthode des moindres carrés non-linéaires

D.1 Description générale de la méthode

L'ajustement des spectres expérimentaux se fait sur le critère du résidu minimum entre spectres observé et calculé. Nous allons en rappeler les grandes lignes. On pourra trouver un exposé plus complet dans [90].

Soit un jeu de n données expérimentales $y_i(x_i)$ de variance σ_i^2 connue, et soit $y(x_i, a)$ le modèle théorique qui dépend des paramètres $a = \{a_1, a_2, \dots, a_m\}$. Définissons la fonction de mérite χ^2 représentative de la qualité de l'ajustement. C'est la quantité que nous devons minimiser.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i(x_i) - y(x_i, a)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (\text{D.1})$$

L'algorithme d'ajustement nécessite la connaissance de la matrice du gradient de χ^2 mais également de la matrice hessienne G des dérivées secondes de celui-ci. L'introduction de la matrice hessienne est avantageuse dans la mesure où elle apporte une plus grande robustesse de l'ajustement par rapport à des algorithmes de moindres carrés linéaires, soient-ils itératifs. Elle permet également, par le jeu des dérivées croisées, de tenir compte de la corrélation des paramètres dans leur correction d'une itération à la suivante. Mais en contrepartie, le calcul est beaucoup plus coûteux. Pour m paramètres, nous avons m dérivées premières à calculer et m^2 dérivées secondes. Nous pourrions avantageusement utiliser d'autres méthodes issues d'algorithmes généraux de minimisation (méthode des gradients conjugués, méthodes de métrique variable [91] ...) qui approximent d'une itération à la suivante l'expression de la matrice H sans calcul des dérivées secondes, la valeur exacte de cette matrice étant correctement approximée à la convergence. Le gradient du χ^2 par rapport au paramètre a_k vaut :

$$G_k = \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=1}^n \frac{y_i(x_i) - y(x_i, a)}{\sigma_i^2} \frac{\partial y_i(x_i, a)}{\partial a_k} \quad (\text{D.2})$$

La matrice hessienne des dérivées secondes étant donnée par :

$$G_{kl} = \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = 2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \left[\frac{\partial y(x_i, a)}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i, a)}{\partial a_l} - (y_i - y(x_i, a)) \frac{\partial^2 y(x_i, a)}{\partial a_k \partial a_l} \right]. \quad (\text{D.3})$$

D.2 La méthode de Levenberg-Marquardt

L'originalité de la méthode de Levenberg-Marquardt [92, 93] est l'introduction d'un paramètre variable λ dans la matrice hessienne. Il permet de rendre l'algorithme adaptatif aux diverses situations rencontrées, en rendant la matrice hessienne "plus ou moins" dominante diagonalement. Si d'une

itération à la suivante, le χ^2 augmente, la modification du paramètre est rejetée, et λ est multiplié par 10. Si χ^2 diminue, l'itération est acceptée et λ est divisé par 10. L'adaptation de λ permet dans un premier temps d'accélérer la convergence du fit lorsque l'on est loin de la solution recherchée, ou au contraire de réduire les problèmes numériques à l'approche du minimum du χ^2 . Au voisinage de la solution, les matrices des dérivées premières et secondes tendent vers des matrices singulières, et l'introduction d'un paramètre sur la diagonale de G permet d'effectuer son inversion.

$$G \equiv G(1 + \lambda\delta_{ij}). \quad (\text{D.4})$$

La correction du paramètre a_i d'une itération à la suivante est alors donnée par

$$\Delta a_i = [G^{-1}F]_i, \quad (\text{D.5})$$

où $F = -\frac{H}{2}$. A la dernière itération, le paramètre λ est fixé à zéro, la matrice des variances-covariances étant donnée par

$$V = G^{-1}, \quad (\text{D.6})$$

l'incertitude sur le paramètre a_i vaut

$$\delta_{a_i} = \sqrt{V_{ii}} \quad (\text{D.7})$$

et la matrice des corrélations est donnée par

$$C_{ij} = 100 \times \frac{V_{ij}}{\sqrt{V_{ii}V_{jj}}}. \quad (\text{D.8})$$

Bibliographie

- [1] J. CROVISIER. [http : //wwwusr.obspm.fr/ ~ crovisie/basemole/](http://wwwusr.obspm.fr/~crovisie/basemole/). (free available) 2002.
- [2] P.R. BUNKER et P. JENSEN. *Computational Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons, L.T.D., New-York, 2000.
- [3] P. R. BUNKER, W. P. KRAEMER, et V. ŠPIRKO. *An ab initio investigation of the potential function and rotation-vibration energies of NH₃*. Canadian Journal of Physics, **62**, 1801–1805, (1984).
- [4] B. I. ZHILINSKII, V. I. PEREVALOV, et V. G. TYUTEREV. *Méthode des opérateurs tensoriels irréductibles et théorie des spectres des molécules (Traduit du russe)*. 1989.
- [5] E. B. WILSON, J. C. DECIUS, et P. C. CROSS. *Molecular Vibrations*. Editions Mac Graw-Hill, New-York, 1955.
- [6] F. IACHELLO et R. D. LEVINE. *Algebraic theory of molecules*. Editions Oxford University Press, New-York, 1995.
- [7] J. M. CHAMPION. *Algèbres, Molécules et Chaos : Le modèle du vibron pour les molécules triatomiques*. PhD thesis, 1997.
- [8] L. WIESENFELD. *The Vibron Model for Methane : Stretch-Bend Interactions*. Journal of Molecular Spectroscopy, **184**, 277–287, (1997).
- [9] E. P. WIGNER. *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*. Academic Press, New-York, 1959.
- [10] J. D. LOUCK. *Recent Progress Toward a Theory of Tensor Operators in the Unitary Groups*. American Journal of Physics, **38**(1), 3–42, (1970).
- [11] J. D. LOUCK. *Group Theory of Harmonic Oscillators in n-Dimensional Space*. Journal of Mathematical Physics, **6**(11), 1786–1804, (1965).
- [12] F. MICHELOT et J. MORET-BAILLY. *Approche algébrique des spectres vibrationnels des molécules polyatomiques*. Journal de Physique, **48**, 51–72, (1987).
- [13] C. LEROY. *Approche algébrique de la théorie des modes locaux*. PhD thesis, Dijon, 1991.
- [14] V. BOJUT. *Traitement algébrique et système d'oscillateurs. Application aux modes de vibration de pliage des molécules XY₄*. PhD thesis, Dijon, 1996.
- [15] I. M. GELFAND et M. L. ZETLIN. *Finite dimensional representations of the group of unimodular matrices*. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **71**, 825 – 828, (1950).
- [16] C. LEROY et F. MICHELOT. *The Local Group K(4) in the Algebraic Approach to Vibrational Spectra of Tetrahedral Molecules : Application to Silane*. Journal of Molecular Spectroscopy, **151**, 71–92, (1992).
- [17] P. KRAMER. *Irreducible representations of the semidirect-product Group $K_n = A_n : S_n$ and the Harmonic-Oscillator shell model*. Journal of Mathematical Physics, **9**, 639–649, (1966).
- [18] Y. DEMKOV. *Vestnik, Leningrad Stat University*, **11**, 127, (1953).
- [19] Y. DEMKOV. *The definition of the symmetry group of a quantum system. The Anisotropic oscillator*. Soviet Physics JETP, **17**(6), 1349–1351, (1963).

- [20] F. L. HILL et J. M. JAUCH. *On the Problem of Degeneracy in Quantum Mechanics*. Physical Review, **57**(4), 641–645, (1950).
- [21] G. A. BAKER JR. *Degeneracy of the n -Dimensional, Isotropic, Harmonic Oscillator*. Physical Review, **103**(4), 1119–1120, (1956).
- [22] M. PÉTRACHÈNE et E. TRIFONOV. *Applications de la théorie des groupes en mécanique quantique*. Editions Masson, Paris, 1970.
- [23] E. BAUER. *Introduction à la théorie des groupes et à ses applications à la physique*. Editions Jacques Gabay, Paris, 1991.
- [24] T. INUI, Y. TANABE, et Y. ONODERA. *Group Theory and Its Applications in Physics*. Editions Springer, Berlin, 1996.
- [25] H. WEYL. *The theory of groups and quantum Mechanics*. Editions Dover Publications, Inc., New-York, 1931.
- [26] A. MESSIAH. *Mécanique quantique*. Editions Dunod, Paris, 1959.
- [27] F. TESTARD et R. MNEIMNE. *Introduction à la théorie des groupes de Lie classiques*. Editions Hermann, Paris, 1997.
- [28] R. DEHEUVELS. *Formes quadratiques et groupes classiques*. Editions P.U.F., Paris, 1981.
- [29] R. COQUEREAUX. [http : //www.cpt.univ – mrs.fr/ ~ coque/book/sourceforhtml.html](http://www.cpt.univ-mrs.fr/~coque/book/sourceforhtml.html). 2002.
- [30] W. APPEL. *Mathématiques pour la physique et les physiciens*. Editions H&K, Paris, Seconde édition, 2003.
- [31] T. KAHAN. *Théorie des groupes en physique classique et quantique (tome 1)*. Editions Dunod, Paris, 1960.
- [32] W. GREINER et B. MÜLLER. *Mécanique quantique - Symétries*. Editions Springer Verlag France, Paris, 1999.
- [33] E. CARTAN. *Sur la structure des groupes des transformations finis et continus*. PhD thesis, Paris, 1894. Seconde édition 1933.
- [34] B. G. WYBOURNE. *Classical Groups for Physicists*. Editions John Wiley Sons (Interscience Publication), New-York, 1974.
- [35] M. PERRIN. *Représentation de Schrödinger et de Heisenberg des algèbres d'invariance en mécanique quantique. Relation entre l'algèbre de Schrödinger et l'algèbre conforme*. PhD thesis, Paris VII Denis Diderot, 1975.
- [36] G. RACAH. *Group Theory in Spectroscopy*. Princeton Lectures (C.E.R.N. reprint), 1961.
- [37] H. WEYL. *The classical Groups, Their Invariants and Representations*. Editions Princeton University Press, New-York, 1939.
- [38] A. I. MOLIEV. *Gelfand-Tsetlin bases for classical Lie algebras*. arXiv :math.RT/0211289v2 (To appear in Handbook of Algebra (M. Hazewinkel, Edition) Elsevier), pages 1–63, (2002).
- [39] C. LEROY et F. MICHELOT. *An algebraic construction of some self conjugate operators in $U(5)$* . Canadian Journal of Physics, **72**, 274–289, (1994).
- [40] G. E. BAIRD et L. C. BIEDENHARN. *On the Representation of the Semisimple Lie Groups. III. The Explicit Conjugation Operation for $SU(n)$* . Journal of Mathematical Physics, **5**(12), 1723–1730, (1964).
- [41] J. G. NAGEL et M. MOSHINSKY. *Operators that Lower or Raise the Irreducible Vector Spaces of $U(n - 1)$ Contained in an Irreducible Vector Spaces of $U(n)$* . Journal of Mathematical Physics, **6**(5), 682–694, (1965).
- [42] M. KIBLER et P. WINTERNITZ. *Dynamical invariance algebra of the Hartmann potential*. Journal of Physics A, **20**, 4097–4108, (1987).
- [43] H. BACRY. *Leçons sur la théorie des groupes et les symétries des particules élémentaires*. Editions - Gordon and Breach - Dunod, New-York et Londres, 1967.

- [44] F. COOPER, A. KHARE, et U. SUKHATME. *Supersymmetry in Quantum Mechanics*, New-York. Editions World Scientific, 2001.
- [45] L. O'RAIFFEARTAIGH. *Broken symmetry, in Groups theory and its applications*. Editions Academic Press - Edité par E. M. Loebel, New-York et Londres, 1968.
- [46] R. F. CASTEN, P. O. LIPAS, D. D. WARNER, T. OTSUKA, K. HEYDE, et J. P. DRAAYER. *Contemporary concepts in physics (Volume 6) : Algebraic Approaches to Nuclear Structure Interacting Boson and Fermion Models*. Editions Harwood Academic Publishers, édité par R. F. Casten, New-York, 1993.
- [47] M. MOSHINSKY et Y. F. SMIRNOV. *Contemporary concepts in physics (Volume 9) : The Harmonic Oscillator in Modern Physics*. Editions Harwood Academic Publishers, Amsterdam, 1996.
- [48] A. ARIMA et F. IACHELLO. *Collective Nuclear States as Representations of an $SU(6)$ Group*. Physical Review Letters, **35**(16), 1069–1072, (1975).
- [49] F. IACHELLO et O. SCHOLTEN. *The interacting boson-fermion model 2*. Physical Review Letters, **43**(8), 679, (1979).
- [50] J. P. ELLIOT, J. A. EVANS, et P. VAN ISACKER. *The interacting boson-fermion model 3-4*. Nuclear structure, **A481**(8), 679, (1988).
- [51] F. IACHELLO. *Algebraic Methods for Molecular Rotation-Vibration Spectra*. Chemical Physics Letters, **78**, 581, (1981).
- [52] H. KELLMAN. *Noninvariance groups for many-particle systems : Coupled harmonic oscillators*. Journal of Chemical Physics, **81**(1), 389–396, (1984).
- [53] G. E. BAIRD et L. C. BIEDENHARN. *On the Representation of the Semisimple Lie Groups. I. The Explicit Construction of Invariant for the Unimodular Unitary Group in N Dimensions*. Journal of Mathematical Physics, **4**(3), 436–445, (1963).
- [54] G. E. BAIRD et L. C. BIEDENHARN. *On the Representation of the Semisimple Lie Groups. IV. A Canonical Classification for tensor Operators for $SU(3)$* . Journal of Mathematical Physics, **5**(12), 1730–17, (1964).
- [55] M. CIFTAN. *On the Combinatorial Structure of State Vectors in $U(n)$. II. The Generalization of Hypergeometric Functions on $U(n)$ States*. Journal of Mathematical Physics, **10**(9), 1635–1646, (1969).
- [56] M. CIFTAN et L. C. BIEDENHARN. *Combinatorial Structure of State Vectors in $U(n)$. I. Hook Patterns for Maximal and Semimaximal States in $U(n)$* . Journal of Mathematical Physics, **10**(1), 221–232, (1969).
- [57] C. ITZYKSON et M. NAUENBERG. *Unitary Groups : Representations and Decompositions*. Reviews of Modern Physics, **38**(1), 95–120, (1980).
- [58] P. S. PONNAPALLI, M. SCHLESINGER, et R. D. KENT. *$U(n)$ generator matrix element using orthogonal Gel'fand basis states*. Journal of Mathematical Physics, **32**(5), 1203–1217, (1991).
- [59] R. D. KENT et M. SCHLESINGER. *Multibody operator matrix elements and subduction coefficients in $U(n)$: II*. Journal of Mathematical Physics, **38**(3), 1700–1709, (1996).
- [60] R. FLOREANINI, L. LAPOINTE, et L. VINET. *Algebraic description of S_n -invariant oscillator states*. Journal of Mathematical Physics, **39**(11), 5739–5761, (1998).
- [61] A. TACHIBANA et T. IWAI. *Complete molecular Hamiltonian based on the Born-Oppenheimer adiabatic approximation*. Physical Review A, **33**(4), 2262–2269, (1986).
- [62] P. BARCHEWITZ. *Spectroscopie atomique et moléculaire. Tome II*. Editions Masson, Paris, 1971.
- [63] R. GILMORE et J. P. DRAAYER. *Dynamical Group chains and integrity bases*. Journal of Mathematical Physics, **26**(12), 3053–3067, (1985).
- [64] J. LUMMILA, T. LUKKA, et L. HALONEN. *Fermi resonances and local modes in stibine, SbH_3 : A Fourier interferometric and laser photoacoustic study of the overtone spectrum*. Journal of Chemical Physics, **104**, 488–497, (1996).

- [65] O. L. LANGE et R. E. RAAB. *Operator Methods in Quantum Mechanics*. Editions Oxford University Press, New-York, 1991.
- [66] H. LIN, O. ULENIKOV, S. YURCHINKO, X. WANG, et Q. ZHU. *High-Resolution Spectroscopic Study of the (310) Local Mode Combination Band System of AsH₃*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **187**, 89–96, (1998).
- [67] M. MOSHINSKY et P. KRAMER. *Group Theory of Harmonic Oscillators and Nuclear Structure, Groups Theory and its Applications*. Editions Academic Press - Edité par E. M. Loebel, New-York et Londres, 1968.
- [68] C. LEROY, V. BOUJUT, F. MICHELOT, et H.-R. JAUSLIN. *Algebraic time-reversal operation*. *The European Physical Journal D*, **5**, 257–265, (1999).
- [69] E. CHACON et M. MOSCHINSKY. *Representations of finite U(3) transformations*. *Physics Letters*, **23**, 567–569, (1966).
- [70] M. FÉTIZON, H. G. GERVAIS, et A. GUICHARDET. *Théorie des groupes et de leurs représentations*. Editions Ellipses, Paris, 1987.
- [71] H. V. MCINTOSH. *Symmetry adapted functions belonging to the crystallographic groups*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **10**, 51–74, (1963).
- [72] H. V. MCINTOSH. *Towards a theory of the crystallographic point groups*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **5**, 269–283, (1960).
- [73] H. HORIE. *Representations of the symmetric group and the fractional parentage coefficients*. *Journal of Physical Society of Japan*, **10**, 1783–1798, (1963).
- [74] M. HAMERMESH. *Groups Theory and its Application to Physical Problems*. Editions Addison - Wesley publishing company, INC, Londres, 1962.
- [75] A. J. COLEMAN. *The Symmetric Group Made Easy*. *Advances in Quantum Chemistry*, **4**, 83–108, (1968).
- [76] L. PLUCHART, C. LEROY, et A. MOURBAT. *Study of the stretching modes of the arsine molecule*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **218**, 1–11, (2003).
- [77] S. N. YURCHENKO, C. CARVAJAL, P. JENSEN, F. HERREGODTS, et T. R. HUET. *Potential parameters of PH₃ obtained by simultaneous fitting of ab initio data and experimental rovibrational band origins*. *Chemical Physics*, **290**, 59–67, (2003).
- [78] O. N. ULENIKOV. *Communication privée*.
- [79] V. ŠPIRKO et W. P. KRAMER. *Anharmonic potential function and effective geometries for NH₃ molecule*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1333**, 331–344, (1989).
- [80] N.I.S.T. CHEMISTRY WEBBOOK. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2003.
- [81] D. PAPOUŠEK et M. R. ALIEV. *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*. Editions Elsevier, New-York, 1982.
- [82] P.R. BUNKER et P. JENSEN. *Molecular Symmetry and Spectroscopy (Second edition)*. N.R.C. Research Press, Ottawa, 1998.
- [83] K. SARKA et H. W. SCHRÖTTER. *Effective Hamiltonian for Rotation-Inversion States of Ammonia-like Molecules*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **179**, 195–204, (1996).
- [84] R. WALLACE et C. CHU. *Large amplitude Hamiltonian for internal motion in AX₃ molecules. Inversion-rotation and stretching modes of NH₃*. *Journal of Chemical Physics*, **161**, 155–168, (1992).
- [85] V. ŠPIRKO, J. M. R. STONE, et D. PAPOUŠEK. *Vibration-Inversion-Rotation Spectra of Ammonia : Centrifugal Distortion, Coriolis Interactions, and Force Field in ¹⁴NH₃, ¹⁵NH₃, ¹⁴ND₃, and ¹⁴NT₃*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **60**, 159–178, (1976).
- [86] C. LEROY, F. MICHELOT, et V. BOUJUT. *Rovibrational Interactions in the Local-Mode Limit : The (n000) Stretching Overtone Bands of Spherical Tops*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **173**, 333–346, (1995).

- [87] F. MICHELOT. *Dynamical chains for molecular tops. I. Dynamical chains.* Journal de Physique France, **50**, 45–62, (1989).
- [88] F. MICHELOT. *Dynamical chains for molecular tops. II. Applications in molecular spectroscopy.* Journal de Physique France, **50**, 63–75, (1989).
- [89] D. R. HERRICK et S. O’CONNOR. *Inflection spacing symmetry of diatomic potential curves.* Journal of Chemical Physics, **109**(6), 2071–2079, (1998).
- [90] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. WETTERLING, et B. P. FLANNERY. *Numerical Recipes in C. The art of scientific computing*, chapter 15. Cambridge University Press, Second edition, 1992.
- [91] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. WETTERLING, et B. P. FLANNERY. *Numerical Recipes in C. The art of scientific computing*, chapter 10. Cambridge University Press, Second edition, 1992.
- [92] K. LEVENBERG. *A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares.* The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics, **2**, 164–168, (1944).
- [93] D. W. MARQUARDT. *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters.* Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, **11**, 431–441, (1963).

Titre :

Etude algébrique des molécules pyramidales dans des états vibrationnels très excités.

Résumé :

Dans le cadre du formalisme algébrique $U(p+1)$, nous exposons la méthode de construction d'un Hamiltonien vibrationnel relatif à un ensemble de trois oscillateurs identiques. Une application aux molécules de stibine et d'arsine est alors entreprise, en vue de valider notre modèle. Nous introduisons un groupe supplémentaire intermédiaire $K(3)$ inspiré d'un formalisme similaire utilisé en physique nucléaire. Ce "nouveau" groupe $K(3)$ fournit des étiquettes supplémentaires pour classer les niveaux d'énergie. Les valeurs propres de ses invariants distinguent alors les états locaux de la molécule. Puis, nous étudions, pour les molécules XY_3 non planes, le couplage des modes vibrationnels d'élongation avec ceux de pliage. Nous présentons la construction d'un opérateur algébrique de couplage de ces différents degrés de liberté, ainsi que la confrontation de ce modèle avec les données expérimentales. Nous montrons alors, comment l'introduction du nombre quantique de polyade $K = 2n_e + n_p$ (où n_e et n_p représentent les nombres vibrationnels totaux d'élongation et de pliage) nous permet une modélisation informatique du problème, tout particulièrement dans le processus de diagonalisation de la matrice hamiltonienne.

Mots clés :

Spectroscopie moléculaire, molécules pyramidales, approche algébrique, groupe unitaire, vibration, arsine, stibine.

Title :

Algebraic study of pyramidal molecules in the very excited vibrational states.

Summary :

In the frame of the algebraic formalism $U(p+1)$ we develop the method of constructing a vibrational Hamiltonian corresponding to a set of three identical oscillators. In order to test the model we apply it to the molecules of stibine and arsine. We introduce a supplementary intermediate group $K(3)$ inspired by the similar formalism used in Nuclear Physics. This "new group" group $K(3)$ gives additional labels for classification of the energy levels. The eigenvalues of these invariant operators distinguish the local states of the molecule. Then we study the coupling of the vibrational modes of stretching with those of bending for the non plane XY_3 molecules. We present the construction of an algebraic operator of coupling of these different degrees of freedom as well as the correspondance between the model and experimental data. We show how the introduction of the quantum number of polyad $K = 2n_e + n_p$ (where n_e and n_p represent the total vibrational numbers of stretching and bending respectively) allows perform a computer modeling of the problem particularly for the process of Hamiltonian matrix diagonalization.

Keywords :

Molecular spectroscopy, pyramidal molecules, algebraic approach, unitary group, vibration, arsine, stibine.