

THÈSE DE PHYSIQUE

INTERACTIONS ET RESONANCES DANS LES SYSTEMES QUANTIQUES

par
Guillaume SAGET

en vue d'obtenir le grade de Docteur en Physique

Date de soutenance : Vendredi 15 Décembre 2017

Jury

M. JAUSLIN H. R.

Professeur, Examineur
ICB, Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon

M. JOULAKIAN B.

Professeur, Rapporteur
SRSMC, Université de Lorraine, Metz

M. LEROY C.

Professeur, Directeur de thèse
ICB, Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon

M. OBERT D.

IGEN, Doyen du groupe Physique-Chimie, Membre invité
Ministère de l'Education Nationale, Paris

Mme ROTGER-LANGUEREAU M.

Professeur, Rapporteur
GSMA, Université de Reims-Champagne-Ardenne, Reims

Table des matières

Introduction	11
1 Rappels de mécanique classique hamiltonienne	15
1.1 Position du problème	15
1.2 Définitions	15
1.2.1 La fonction hamiltonienne	15
1.2.2 Espace des phases	16
1.2.3 Les crochets de Poisson	16
1.2.4 Coordonnée cyclique	16
1.2.5 Variables canoniques	16
1.2.6 Equations canoniques de Hamilton	17
1.2.7 Transformations canoniques	17
1.2.8 Fonctions génératrices associées aux transformations canoniques	17
1.2.9 Invariants ou intégrales premières du mouvement	18
1.2.10 Transformations canoniques restreintes et transformations symplectiques	19
1.2.11 Multiplieurs symplectiques	20
1.2.12 Flot, courbe de phase, orbite et niveau d'énergie	21
1.2.13 Section ou coupe de Poincaré	21
1.2.14 Champ de vecteurs hamiltoniens	22
1.2.15 Opérateurs adjoints $ad_{\mathcal{F}}$	22
1.2.16 Symétries symplectiques	22
1.3 Formulation hamiltonienne du théorème de Noether : symétries symplectiques et intégrales premières	23
1.3.1 Théorème de Noether	23
1.3.2 Démonstration	23
1.4 Espace des phases réduit	24
1.5 Equation de Hamilton-Jacobi des systèmes hamiltoniens intégrables	25
1.5.1 Position du problème	25
1.5.2 Intégrabilité d'un système hamiltonien	25
1.5.3 Fonction caractéristique de Hamilton	25
1.6 Variables angle-action des systèmes hamiltoniens intégrables	25
1.6.1 Variables action	25
1.6.2 Variables angle	26
1.6.3 Intêret des variables angle-action et quasi-périodicité	27
1.6.4 Dynamique des systèmes hamiltoniens intégrables	27
1.6.5 Théorème KAM	28
1.7 Linéarisation des équations de Hamilton des systèmes hamiltoniens	28
1.7.1 Position du problème	28
1.7.2 Points fixes	28

1.7.3	Système hamiltonien linéarisé	29
1.7.4	Classification des points fixes dans l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^2$	29
1.8	Mise sous forme normale de systèmes hamiltoniens	30
1.8.1	Introduction	30
1.8.2	L'idée fondatrice	31
1.8.3	Normalisation formelle de l'oscillateur harmonique anisotrope à n degrés de liberté	32
1.8.4	Définition d'un degré de liberté vibrationnel	32
1.8.5	La condition de réalité	32
1.8.6	Noyau et image de l'opérateur adjoint $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0} : Ker\ ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ et $Im\ ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$	34
1.8.7	Intérêt des ensembles $Ker\ ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ et $Im\ ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ dans la normalisation	35
1.8.8	Anneau des polynômes complexes invariants par renversement du temps : $\mathbb{C}(z, z^*)^\tau$	35
1.9	Définition d'une résonance $p : q$ pour un système hamiltonien à deux degrés de liberté vibrationnels	35
1.9.1	Position du problème	35
1.9.2	Première définition de la résonance $p : q$ entre deux oscillateurs	35
1.9.3	Deuxième définition : résonance $p : q$ selon Efsthathiou	36
1.9.4	Troisième définition à l'aide des variables angle-action	38
1.10	Conclusion	38
2	Construction de hamiltoniens normalisés non résonnants à n degrés de liberté par la normalisation formelle	39
2.1	Introduction	39
2.2	Quelques éléments théoriques	39
2.2.1	Description de systèmes moléculaires par les modes locaux	39
2.2.2	Système hamiltonien non résonnant	40
2.2.3	Equations du mouvement	40
2.2.4	Flot hamiltonien	40
2.2.5	Base de Hilbert	40
2.2.6	Hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$	41
2.2.7	Ordre du développement	41
2.3	Construction et dénombrement : système de deux oscillateurs ($n = 2$)	41
2.4	Construction et dénombrement : système de trois oscillateurs ($n = 3$)	42
2.5	Généralisation : système de n oscillateurs	42
2.5.1	Construction du hamiltonien normalisé	42
2.5.2	Dénombrement	43
2.6	Application : la molécule ClOH ($n = 3$)	43
2.6.1	Conventions de travail	43
2.6.2	Hamiltonien vibrationnel quantique	44
2.6.3	Base propre du hamiltonien $\hat{H}_0$	45
2.6.4	Simulations numériques	45
2.7	Conclusion	46
3	Construction de hamiltoniens normalisés résonnants à n degrés de liberté par la normalisation formelle	47
3.1	Introduction	47
3.2	Mise sous forme normale	47
3.2.1	Hamiltonien à l'ordre le plus bas : $\tilde{\mathcal{H}}_0$	47

3.2.2	Définition de la résonance $p : q$	47
3.2.3	Equations du mouvement	48
3.2.4	Flot hamiltonien	48
3.2.5	Base de Hilbert	48
3.2.6	Crochets de Poisson entre les générateurs	49
3.2.7	Espace des phases réduits	49
3.2.8	Le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$	49
3.3	Construction du hamiltonien normalisé : système de deux oscillateurs résonnants ($n = 2$)	49
3.3.1	Développement du hamiltonien sur la base de Hilbert	49
3.3.2	Invariance de $\mathcal{K}$ par renversement du temps	51
3.3.3	Domaine de variation des Q_i	51
3.3.4	Dénombrement	52
3.3.5	Insatisfaction du dénombrement	53
3.3.6	Multiplicité de certains λ -monômes	54
3.3.7	Théorèmes de comptage des 2-monômes	55
3.3.8	Théorèmes de comptage des 3-monômes	56
3.4	Construction du hamiltonien normalisé : système de n oscillateurs en présence d'une résonance $p : q$	58
3.4.1	Construction du hamiltonien normalisé	58
3.4.2	Théorème de dénombrement	59
3.5	Hamiltonien vibrationnel quantique	59
3.5.1	Introduction des opérateurs de Bose	59
3.5.2	Base propre du hamiltonien H_0	60
3.5.3	Différentes méthodes de construction du hamiltonien quantique	60
3.5.4	Description des niveaux d'énergie à l'aide de l'indice de polyade P	62
3.6	Application : la molécule ClOH	63
3.6.1	Conventions de travail	63
3.6.2	Hamiltonien vibrationnel quantique développé jusqu'à l'ordre $N = 10$	63
3.6.3	Simulations numériques	64
3.7	Conclusion	65
4	Algorithmes de mise sous forme normale	67
4.1	Introduction	67
4.2	Position du problème	67
4.3	La méthode basée sur la formulation exponentielle	68
4.4	La théorie de Birkhoff et Gustavson (théorie BGPT)	68
4.4.1	Position du problème	68
4.4.2	Première transformation canonique des coordonnées : obtention de $\mathcal{K}_3$	68
4.4.3	Seconde transformation canonique des coordonnées : obtention de $\mathcal{K}_4$	69
4.4.4	Définition du null space $\tilde{\mathcal{N}}_n$	70
4.5	L'algorithme de Deprit (algorithme LTPA)	71
4.5.1	L'algorithme	71
4.5.2	Le triangle de Lie	72
4.5.3	Démonstration	73
4.6	Conclusion	74

5	Construction de hamiltoniens quantiques vibrationnels des systèmes moléculaires triatomiques AB_2 linéaires dans la limite locale en présence de résonances	75
5.1	Introduction	75
5.2	Développement polynômial du hamiltonien vibrationnel "complet" dans le jeu des coordonnées curvilinéaires	76
5.2.1	Cadre de travail	76
5.2.2	Energie cinétique vibrationnelle des molécules triatomiques AB_2	76
5.2.3	Introduction de nouvelles coordonnées q_j et de leurs moments conjugués p_j	77
5.2.4	Mise sous forme canonique de l'énergie cinétique vibrationnelle dans la limite harmonique	79
5.2.5	Expression du potentiel d'interaction V intermoléculaire des systèmes moléculaires triatomiques linéaires AB_2	80
5.2.6	Prise en compte dans le hamiltonien vibrationnel d'un terme de l'énergie cinétique de rotation	82
5.2.7	Hamiltonien "vibrationnel complet"	82
5.2.8	Transformation canonique de coordonnées	83
5.3	Réécriture de l'algorithme LTPA en fonction des variables complexes z_k et z_k^* .	84
5.3.1	Position du problème	84
5.3.2	L'algorithme	85
5.4	Hamiltonien mis sous forme normale en présence d'une seule résonance	87
5.4.1	Position du problème	87
5.4.2	Hamiltonien de plus bas ordre $\mathcal{H}_0$ et le hamiltonien de perturbation $\mathcal{H}_3$ d'ordre 3	87
5.4.3	Résonance 2 : 1 entre l'oscillateur d'élongation "2" et l'oscillateur de pliage (résonance de Fermi)	88
5.4.4	Résonance 2 : 1 entre les deux oscillateurs d'élongation	91
5.4.5	Résonance 1 : 1 entre l'oscillateur d'élongation "1" et le mode de pliage (résonance de Darling-Dennison)	92
5.4.6	Résonance 1 : 1 entre l'autre oscillateur d'élongation et le mode de pliage (résonance de Darling-Dennison)	93
5.4.7	Résonance 3 : 2 entre l'oscillateur d'élongation "2" et le mode de pliage	94
5.4.8	Résonance 4 : 1 entre l'oscillateur d'élongation "2" et le mode de pliage	95
5.4.9	Absence de résonance 3 : 1 à l'ordre 5 du développement de $\mathcal{H}$	96
5.5	Comparaison des résultats donnés par l'algorithme LTPA et la théorie BGPT pour la résonance de Fermi	96
5.6	Hamiltoniens multi-résonnants	97
5.6.1	L'approche de Joyeux par la théorie BGPT	97
5.6.2	L'approche par l'algorithme LTPA	97
5.7	Construction du hamiltonien quantique	99
5.7.1	Base propre commune à H_0 et à P_φ	99
5.7.2	Passage des coefficients du hamiltonien classique $\mathcal{K}$ à ceux de l'opérateur hamiltonien K	101
5.7.3	Eléments matriciels du hamiltonien quantique dans la base de l'oscillateur harmonique	102
5.8	Conclusion	104

6	Application au système moléculaire CO₂	105
6.1	Introduction	105
6.2	Choix des modèles retenus pour les différents oscillateurs	105
6.3	Exemple d'application : la molécule triatomique linéaire CO ₂	106
6.3.1	Données expérimentales tabulées et ajustées jusqu'à l'ordre $N = 4$	106
6.3.2	Hamiltonien K mis sous forme normale jusqu'à l'ordre $N = 4$	107
6.3.3	Matrice $\mathcal{M}$ représentative du hamiltonien quantique dans la base harmonique	108
6.3.4	Assignation des niveaux d'énergie selon Bernath, Dulick, Hardwick et Field	110
6.3.5	Simulations numériques	111
6.3.6	Interprétation des résultats	111
6.3.7	Hamiltonien K mis sous forme normale jusqu'à l'ordre $N = 5$	112
6.3.8	Éléments matriciels des opérateurs de couplage de Fermi à l'ordre $N = 5$	113
6.3.9	Données ajustées jusqu'à l'ordre $N = 5$	114
6.4	Conclusion et perspectives	114
7	Résonance de Fermi dans des systèmes quantiques	117
7.1	Introduction	117
7.2	Construction du hamiltonien quantique 2R des systèmes moléculaires AB ₂ non linéaires	117
7.2.1	Position du problème	117
7.2.2	Construction d'un hamiltonien quantique 2R	118
7.2.3	Exemple d'application : le système moléculaire D ₂ S	118
7.3	Les condensats de Bose-Einstein	120
7.3.1	Formation d'un condensat moléculaire	120
7.3.2	Expression du hamiltonien quantique	121
7.3.3	Equations du mouvement dans l'approximation du champ moyen	121
7.4	Conclusion	122
8	Level-glancing et résonance 1 : 1 dans les systèmes quantiques à deux niveaux	125
8.1	Introduction	125
8.2	Quelques rappels sur la théorie quantique des transitions non-adiabatiques dans les systèmes à deux niveaux	125
8.2.1	Position du problème	125
8.2.2	Introduction des grandeurs pertinentes du problème : pulsations de Rabi généralisée $U(t)$ et de Bohr ω_0 , décalage en fréquence $\frac{\delta(t)}{dt}$ et fonction modulation de fréquence $\delta(t)$	126
8.2.3	Les équations d'évolution des amplitudes de probabilité	126
8.3	Explicitation d'une "résonance 1 : 1" en terme de décalage en fréquence	127
8.4	Connexion du problème avec l'équation de Heun générale	127
8.4.1	Mise en équation du problème	127
8.4.2	Relations entre les différents paramètres	128
8.5	Etude de la classe de Heun générale ($k_1, k_2, k_3 = -1, 0, 0$)	129
8.5.1	Modèle d'opérateur de couplage à modulation de phase périodique et à amplitude constante	129
8.5.2	Les trois comportements possibles : non-croisements, croisements et level-glancing	129
8.5.3	Forme de la solution	130
8.6	Conclusion	131

Conclusion	133
Annexes	137
Annexe A : La procédure de normalisation formelle	137
Annexe B : Démonstration des théorèmes de dénombrement	139
B.1 Dénombrement des 2-monômes	139
B.2 Dénombrement des 3-monômes	145
Annexe C : Démonstration de l'appartenance du hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ au noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$ par la normalisation formelle	157
C.1 Position du problème	157
C.2 Prérequis	157
C.3 Hamiltonien normalisé en l'absence de résonance	157
C.4 Hamiltonien normalisé en présence d'une résonance $p : q$	159
Annexe D : Calculs donnant le développement du hamiltonien "vibrationnel complet" des molécules triatomiques linéaires du type AB_2 jusqu'à l'ordre $N = 5$	162
D.1 Énergie cinétique de rotation prépondérante	162
D.2 Hamiltonien purement vibrationnel	167
D.3 Hamiltonien vibrationnel complet	169
Annexe E : Expression des coefficients de couplage $x_{res3:2}$ et $x_{res4:1}$	171
E.1 Expression du coefficient de couplage $x_{res3:2}$	171
E.2 Expression du coefficient de couplage $x_{res4:1}$	175

"Seules les choses impossibles à réaliser sont dignes d'intérêt" (dicton irlandais)

REMERCIEMENTS

Je remercie très sincèrement Madame Maud ROTGER-LANGUEREAU (dont je garde un très bon souvenir de la qualité des enseignements lorsque j'étais étudiant) et Monsieur Bedros JOURNALAKIAN d'avoir accepté la tâche de rapporter ce mémoire de Thèse de Doctorat. Je remercie également très chaleureusement M. Dominique OBERT, Doyen de l'Inspection Générale de Physique-Chimie, d'avoir accepté d'être membre du jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Professeur Claude LEROY du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (Université de Bourgogne Franche-Comté) d'avoir accepté d'être mon directeur de Thèse durant toutes ces années¹ (2008-2012 et 2013-2017). Je le remercie pour son écoute, sa disponibilité, ses encouragements, sa patience (!) ainsi que pour ses conseils prodigués tout au long de cette période de travail quasi-séculaire !

Je remercie également très chaleureusement le professeur Artur ISHKHANYAN pour nos échanges très constructifs. Un grand merci encore au professeur Hans Rudolf JAUSLIN, directeur de l'Ecole Doctorale pour sa disponibilité.

J'adresse mes remerciements à mon collègue Mikaël MAUNIER qui m'a aidé à réaliser certains des programmes utilisés dans ce manuscrit. Enfin, j'adresse tous mes remerciements à ma famille : ma femme Mireille, ma fille Erine, mes parents, ma soeur Aline, mon frère Médéric, mon oncle Patrick, ma tante Evelyne, ma cousine Céline, ainsi qu'à tous mes amis ("mon vieux Jean-Philippe", mon cher Johan, Christophe, Sabine, Pascal, mon filleul Martin, Sylvain, Gauthier) pour leurs encouragements, leur soutien et leur ferme conviction que j'étais capable de mener de concert mes enseignements en CPGE première année (filière PTSI ; 2008-2010) puis en seconde année (filière MP depuis 2010), mes travaux de jury (CAPES externe puis Centrale-Supélec) et ma charge de travail d'apprenti-chercheur.

1. une année de césure en 2012-2013 suite à de sérieux problèmes de santé.

Introduction

Le sujet de cette thèse est : *Interactions et résonances dans les systèmes quantiques*. Historiquement, c'est Isaac Newton qui introduisit pour la première fois dans son ouvrage *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica* en 1686, à partir de l'étude de la gravitation universelle, la notion d'interaction à distance entre deux objets comme étant les forces qu'exercent entre eux ces deux objets.

Dans ce manuscrit, les objets d'étude seront des systèmes moléculaires (chapitres 2, 3 et 5 à 7), des condensats de Bose-Einstein (chapitre 7) et le modèle quantique du système à deux états d'énergie (chapitre 8). Les distances caractéristiques mises en jeu sont donc le plus souvent celles des dimensions moléculaires, c'est-à-dire de l'ordre de quelques rayons de Bohr, de sorte que l'interaction prédominante est l'interaction électromagnétique.

Dans la littérature, même pour ces objets microscopiques soumis à l'interaction électromagnétique, la notion d'interaction n'est pas toujours aussi clairement définie, elle peut tout aussi bien désigner les forces intermoléculaires de Van der Waals de type dipôle-dipôle induit entre une molécule polaire et une molécule apolaire, les couplages entre les mouvements de vibration et de rotation d'un système moléculaire ("interaction de Coriolis") que les couplages entre deux niveaux d'énergie d'un spectre atomique ou moléculaire. Dans ce manuscrit, nous maintiendrons cet abus de langage et nous retiendrons que l'interaction entre deux systèmes microscopiques se traduit par la prise en compte dans le hamiltonien $\mathcal{H}$ d'un ou plusieurs opérateurs de couplage (par exemple voir la référence [1]).

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la mise en place du vocabulaire et des outils de la mécanique classique hamiltonienne [2–6], outils auxquels nous ferons abondamment appel dans les chapitres 2 à 7 (espace des phases, crochets de Poisson, systèmes hamiltoniens, variables canoniques, transformation symplectique, opérateur adjoint, ensembles Ker et Im ...). Ce chapitre traite également de la normalisation de l'oscillateur harmonique, mise sous forme normale de hamiltoniens au voisinage d'un point fixe elliptique (par exemple [7]).

Outre l'intérêt de construire pour le hamiltonien classique normalisé $\mathcal{K}$ une intégrale première $\mathcal{H}_0$, hamiltonien de l'oscillateur harmonique décrivant à l'ordre le plus bas la structure vibrationnelle des systèmes moléculaires, la normalisation permet de construire les seules quantités dont dépend le hamiltonien normalisé. Ces quantités σ_k qui appartiennent au noyau de l'opérateur adjoint, sont des polynômes au nombre fini et constituent une base dite de Hilbert [8–11] sur une algèbre de Lie, l'algèbre des polynômes invariants (encore appelés générateurs de l'algèbre), structure algébrique construite à partir de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$ de $\mathcal{H}_0$ [12].

Le chapitre 2 est un chapitre d'application du chapitre 1 : nous qualifions de normalisation formelle la procédure de normalisation présentée au chapitre précédent car elle permet de construire un hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ à partir d'un hamiltonien $\mathcal{H}$, sans avoir à expliciter la fonction génératrice $\mathcal{F}$ associée à la transformation symplectique qui réalise la normalisation. Lorsqu'un système hamiltonien à n degrés de liberté ne présente pas de résonance, la base de

Hilbert possède n générateurs σ_k [13]. Le hamiltonien normalisé s'écrit alors en fonction de $\mathcal{H}_0$ et des n générateurs de la base de Hilbert et appartient lui-même au noyau de l'opérateur adjoint.

La normalisation formelle se prête bien à un traitement algébrique : pour des systèmes hamiltoniens non résonnants, nous nous proposons d'élaborer une méthode systématique de construction de hamiltoniens normalisés $\mathcal{K}$, à partir de $\mathcal{H}_0$ et d'un développement en puissances des générateurs de la base de Hilbert (développement de Dunham). Nous dénombrons également le nombre de monômes entrant dans la construction du hamiltonien normalisé (théorèmes de dénombrement 1 et 2).

Le formalisme développé dans ce chapitre est ensuite appliqué à un système intégrable : la molécule triatomique non linéaire à trois degrés de liberté vibrationnels ClOH ($n = 3$) dans des états vibrationnels très excités, système pour lequel le hamiltonien quantique $\hat{K}$ construit jusqu'à l'ordre 8, ainsi que le dénombrement du nombre de paramètres qu'il possède, est comparé avec [14].

Le chapitre 3 reprend la même trame de travail que le chapitre 2 mais il s'agit maintenant de construire le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ d'un système moléculaire à n degrés de liberté vibrationnels en présence d'une résonance $p : q$ entre deux oscillateurs. Nous y définissons la notion de résonance, notion centrale dans cette thèse. Physiquement, la résonance entre deux systèmes traduit une interaction entre eux où les échanges d'énergie sont importants voire dominants, pouvant conduire, selon le modèle adopté, à la divergence du hamiltonien de couplage!

On définit usuellement la résonance lorsqu'il y a égalité entre deux des pulsations caractéristiques des deux systèmes en interaction (cette définition sera utilisée au chapitre 8). Mathématiquement, en demeurant dans le cadre de la normalisation de l'oscillateur harmonique, nous dirons qu'il y a résonance $p : q$ (p et q sont deux entiers naturels premiers entre eux et $p \geq q$) entre deux oscillateurs de pulsation ω_1 et ω_2 du hamiltonien $\mathcal{H}_0$, si il n'existe pas de relation entre les $n - 2$ pulsations ω_k (notées $\omega_3, \omega_4, \dots, \omega_n$), et si ω_1 et ω_2 sont reliées par une relation de la forme (par exemple [7, 13]) :

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{p}{q}.$$

Lorsqu'il y a une résonance au sein du système hamiltonien à n degrés de liberté, la base de Hilbert possède $n + 2$ générateurs (voir [7, 9, 13]), tous appartenant au noyau de l'opérateur adjoint à $\mathcal{H}_0$. Le hamiltonien normalisé s'exprime alors en fonction de $\mathcal{H}_0$ et des $n + 2$ générateurs de la base de Hilbert.

Comme au chapitre précédent, nous explicitons $\mathcal{K}$ à partir de $\mathcal{H}_0$ et d'un développement en puissances des générateurs de la base de Hilbert. Nous énonçons également les théorèmes de comptage du nombre de monômes apparaissant dans le hamiltonien classique mis sous forme normale ; la démonstration de ces théorèmes est proposée dans l'annexe B.

Ce chapitre se termine par une application à la molécule ClOH proche de la limite de dissociation. Après construction et dénombrement du nombre de paramètres dans le hamiltonien vibrationnel quantique $\hat{K}$, nous comparons de nouveau nos résultats à ceux de [14].

Cependant, la normalisation formelle présentée aux chapitres 2 et 3 repose sur la construction d'un hamiltonien développé en séries sur la base des générateurs de Hilbert. Lorsqu'on traite de systèmes moléculaires pour lesquels le hamiltonien est construit comme la somme des énergies cinétiques atomiques et du potentiel intermoléculaire, ce formalisme est inopérant et la mise sous forme normale nécessite d'employer des algorithmes dédiés. Le chapitre 4 est ainsi essentiellement consacré à la présentation de la théorie de Birkhoff-Gustavson (Birkhoff Gustavson Perturbation Theory) [15–17] et à l'algorithme de normalisation dû à Deprit [7, 18]

appelé LTPA (Lie Transform Perturbation Theory) lequel sera mis à profit dans le chapitre suivant.

Dans le chapitre 5, nous abandonnons l'approche algébrique au profit de la construction du hamiltonien vibrationnel $\tilde{\mathcal{H}}$ des molécules triatomiques linéaires AB_2 semi-rigides à l'aide des coordonnées internes de Wilson [19], systèmes pour lesquels une étude analytique simple est possible. Après introduction d'un nouveau jeu de coordonnées q_k (formé à partir des coordonnées internes de Wilson) et de leurs moments conjugués p_k , nous effectuons un développement limité à l'ordre 5 sur la base de ces nouvelles coordonnées. Grâce à l'algorithme de Deprit, la mise sous forme normale du hamiltonien vibrationnel $\tilde{\mathcal{H}}$ est ensuite effectuée. À partir de $\tilde{\mathcal{H}}$, nous commençons par construire tous les hamiltoniens normalisés $\mathcal{K}$ (hamiltonien 1R) en présence d'une seule résonance (résonance 2 : 1, 1 : 1, 3 : 2, 4 : 1). Cette approche permet d'explicitier les opérateurs de couplage apparaissant naturellement dans $\mathcal{K}$ ainsi que les coefficients associés, exprimés en fonction des grandeurs physiques pertinentes (pulsation des oscillateurs, masses atomiques, constantes du potentiel d'interaction intramoléculaire), ... Puis, nous proposons deux méthodes de construction d'un hamiltonien présentant deux résonances simultanément (hamiltonien 2R). Le chapitre se termine par la présentation des hamiltoniens quantiques associés à leurs homologues classiques en calculant notamment les éléments matriciels de ces opérateurs de couplage.

Une application à la molécule triatomique linéaire CO_2 est envisagée dans le chapitre 6 où nous proposons une comparaison de nos résultats à ceux d'autres auteurs [20, 21].

Dans le chapitre 7, nous réutilisons les outils présentés dans les chapitres précédents (définition d'une résonance $p : q$ au sens d'Efstathiou [12], normalisation, hamiltonien 2R, ...) pour l'étude des systèmes moléculaires triatomiques AB_2 non linéaires en présence d'une résonance de Fermi et appliqués à la molécule de D_2S , système pour lequel nous réalisons l'ajustement d'une vingtaine de niveaux d'énergie vibrationnels avec une grande précision.

Nous verrons également que l'interaction de Fermi est capable de décrire, par analogie avec la construction du hamiltonien de systèmes moléculaires AB_2 non linéaires, la formation d'un condensat de Bose-Einstein moléculaire à partir d'un condensat atomique. On propose alors une réalisation en termes d'opérateurs de boson des opérateurs associés aux générateurs de la base de Hilbert, puis nous déduisons de notre formalisme les équations d'évolution du système par une approche plus simple que celle s'appuyant sur les équations de Gross-Pitaevskii.

Dans les chapitres 2 à 7, le phénomène de résonance se produisait au sein du système d'étude ; le dernier chapitre de cette thèse, en revanche, s'intéresse au phénomène de résonance 1 : 1 entre un système et un champ extérieur.

Le cadre d'étude est le modèle du système quantique à deux niveaux d'énergie interagissant avec un champ extérieur à modulation de phase périodique (périodicité temporelle du décalage en fréquence) et à pulsation de Rabi généralisée constante [22]. Nous montrerons que lors de transitions non-adiabatiques, l'évolution des amplitudes de probabilité des états peut être déduite de l'équation de Heun générale pour une classe de solutions particulière, compatible avec le modèle d'opérateur de couplage retenu. Nous mettrons ensuite en évidence trois comportements différents pour le décalage en fréquence : les non-croisements, les croisements et le level-glancing². Pour ces deux derniers comportements, une résonance 1 : 1 se produira entre le système et le champ.

Un chapitre final contient la conclusion et des perspectives possibles de ce travail de thèse,

2. Quelques traductions de "level-glancing" existent en français, tels que lancement de niveaux, jets de niveaux, etc. Nous conserverons la dénomination en anglais dans cette thèse.

comme, par exemple, appliquer le formalisme présenté au chapitre 5 (scénarios de résonances déduits de la construction des hamiltoniens normalisés 1R et 2R des systèmes moléculaires AB_2 linéaires) à d'autres molécules, telles que CS_2 ou BeH_2 , ou encore utiliser ce formalisme pour des cas de résonances $p : q$ dans des systèmes moléculaires plus complexes, notamment si ces résonances sont faiblement couplées avec les autres degrés de liberté du système.

Chapitre 1

Rappels de mécanique classique hamiltonienne

1.1 Position du problème

Ce premier chapitre a pour objet de présenter les premiers outils théoriques essentiels de la mécanique hamiltonienne classique nécessaires à la compréhension de ce manuscrit. Les systèmes conservatifs seront étudiés dans l'essentiel de ce travail, puisque les résultats obtenus par le biais de la mécanique analytique seront transposés, à partir du chapitre 3, à des systèmes moléculaires quantiques conservatifs, plus précisément ceux présentant une résonance $p : q$ dans leur structure vibrationnelle.

On y trouve donc des définitions (fonction hamiltonienne, système conservatif, transformation canonique, système conservatif intégrable, points fixes ou points singuliers, ...), des théorèmes (théorème de Noether, théorème de Komolgorov-Arnold-Moser), des rappels sur l'obtention des équations de Hamilton linéarisées, lesquelles permettent de décrire localement, en première approximation, le comportement du système au voisinage d'un point fixe (ou point singulier ou point critique), et d'autre part, de dresser la terminologie des points singuliers (nœud, col, nœud impropre, foyer et point elliptique).

Le listage des points fixes est en fait crucial, car les procédures de normalisation d'une fonction hamiltonienne que nous présenterons dans le prochain chapitre, diffèrent selon la nature du point fixe au voisinage duquel on souhaite normaliser le hamiltonien en vue de mener une étude plus réaliste que la simple linéarisation des équations du mouvement.

Le lecteur pourra se référer à [23] pour des rappels de ce chapitre 1.

1.2 Définitions

1.2.1 La fonction hamiltonienne

Soit un système mécanique à n degrés de liberté. Notons $q_1, \dots, q_n$ les coordonnées généralisées et $p_1, \dots, p_n$ les moments conjugués. La fonction hamiltonienne ou plus simplement le hamiltonien classique du système est une fonction de ces variables : $\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t)$ noté encore $\mathcal{H}(q_i, p_i, t)$. Le hamiltonien est défini comme la transformée de Legendre du lagrangien $\mathcal{L}(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n, t)$, soit :

$$\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t) = \sum_{i=1}^n \dot{q}_i p_i - \mathcal{L}(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n, t). \quad (1.1)$$

Les $2n$ variables $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$ sont appelées variables dynamiques.

On montre à partir de l'écriture des différentielles des fonctions $\mathcal{L}$ et $\mathcal{H}$ et de la définition du hamiltonien, que :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}, 1 \leq i \leq n. \quad (1.2)$$

Les équations de Hamilton sont des équations différentielles du premier ordre.

1.2.2 Espace des phases

On définit l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^{2n}$ d'un système à n degrés de liberté, l'espace de dimension $2n$ décrit par le jeu de coordonnées $(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$. À chaque instant, ces $2n$ coordonnées définissent un point M dans l'espace des phases. La description du système est ainsi caractérisée dans cet espace par un vecteur $\vec{x}$ à $2n$ coordonnées indexées comme suit :

$$\begin{aligned} x_i &= q_i, 1 \leq i \leq n, \\ x_i &= p_i, n+1 \leq i \leq 2n. \end{aligned} \quad (1.3)$$

1.2.3 Les crochets de Poisson

Les crochets de Poisson sont un outil de description des équations de Hamilton. Les crochets de Poisson sont une application bilinéaire antisymétrique sur l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^{2n}$ définie par :

$$\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial q_i} \right). \quad (1.4)$$

$\mathcal{F}, \mathcal{G}$ étant des fonctions de ces $2n$ coordonnées et éventuellement du temps.

Ses propriétés en tant que forme bilinéaire sont (a et b sont des réels non nuls) :

$$\begin{aligned} \{\mathcal{F}, \mathcal{G} + \mathcal{H}\} &= \{\mathcal{F}, \mathcal{G}\} + \{\mathcal{F}, \mathcal{H}\}, \\ \forall a \in \mathbb{R}^*, \forall b \in \mathbb{R}^* \quad \{a\mathcal{F}, b\mathcal{G}\} &= ab\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Ils vérifient également : $\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\} = -\{\mathcal{G}, \mathcal{F}\}$.

Enfin, les crochets de Poisson satisfont à l'identité de Jacobi :

$$\{\mathcal{F}, \{\mathcal{G}, \mathcal{H}\}\} + \{\mathcal{G}, \{\mathcal{H}, \mathcal{F}\}\} + \{\mathcal{H}, \{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}\} = 0. \quad (1.6)$$

1.2.4 Coordonnée cyclique

Une coordonnée q_i est dite cyclique ou ignorable ou coordonnée de Routh si le hamiltonien ne dépend pas de cette coordonnée. Il en découle que son moment conjugué p_i est une constante puisque $\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = 0$.

1.2.5 Variables canoniques

Les variables dynamiques sont dites canoniques si elles satisfont aux relations suivantes :

$$\forall i, j \in [1, \dots, n], \quad \{q_i, q_j\} = 0, \quad \{q_i, p_j\} = \delta_{ij}, \quad \{p_i, p_j\} = 0. \quad (1.7)$$

1.2.6 Equations canoniques de Hamilton

Les équations dites canoniques sont données par :

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \{q_i, \mathcal{H}\} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad 1 \leq i \leq n, \\ \dot{p}_i &= \{p_i, \mathcal{H}\} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i},\end{aligned}\tag{1.8}$$

ou encore :

$$\dot{x}_i = \{x_i, \mathcal{H}\}, \quad 1 \leq i \leq n, \quad .\tag{1.9}$$

Nous serons amenés par la suite à écrire les équations de Hamilton sous forme matricielle (voir section 1.7.2) mais également sous la forme suivante (cette forme nous servira dans l'étude des systèmes hamiltoniens linéarisés) :

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{\mathcal{G}}(x),\tag{1.10}$$

où $\vec{\mathcal{G}}$ est un champ de vecteurs sur l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^{2n}$ différentiable m fois, disposant de $2n$ composantes ($\mathcal{G}_1 = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1}, \dots, \mathcal{G}_n = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_n}, \mathcal{G}_{n+1} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_1}, \dots, \mathcal{G}_{2n} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_n}$) et $\vec{x}$ le vecteur à $2n$ composantes (définies par (1.3)). x désigne ces $2n$ composantes dans le membre de droite de l'équation (1.10).

1.2.7 Transformations canoniques

Une transformation est un jeu de relations entre les coordonnées y_i (les "anciennes coordonnées" : $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$) et x_i (les "nouvelles coordonnées" : $Q_1, \dots, Q_n, P_1, \dots, P_n$).

On peut exprimer les "anciennes coordonnées" comme des fonctions des "nouvelles coordonnées" et du temps, soit $\forall i \in [1, \dots, 2n], y_i = y_i(x_1, \dots, x_{2n}, t)$ ou bien les nouvelles coordonnées comme des fonctions des anciennes coordonnées : $x_i = x_i(y_1, \dots, y_{2n}, t)$. Formellement, nous écrirons une telle transformation $x = f(y, t)$ ou $y = g(x, t)$.

Une telle transformation est dite canonique si elle préserve les crochets de Poisson¹, c'est-à-dire :

$$\{x_i, x_j\} = \{y_i, y_j\}, \quad 1 \leq i, j \leq 2n.\tag{1.11}$$

Ainsi, par une transformation canonique, si les variables y_i sont canoniques, les variables x_i le sont également.

Une transformation canonique est dite restreinte si elle ne fait pas intervenir explicitement le temps. Le système d'équations de Hamilton est alors dit autonome. Dans ce manuscrit (sauf mention contraire comme pour le prochain chapitre), nous nous limiterons à des transformations canoniques restreintes que nous qualifierons par abus de langage : transformations canoniques (acronyme CT).

1.2.8 Fonctions génératrices associées aux transformations canoniques

La théorie de Hamilton et Jacobi stipule que toute fonction $\mathcal{F}(q_1, \dots, q_n, P_1, \dots, P_n, t)$ des anciennes coordonnées généralisées q_i et des nouveaux moments P_i génère une transformation

1. Voir la section 1.2.10 pour une démonstration dans le cadre des transformations canoniques restreintes.

canonique via les équations :

$$Q_i = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P_i}(q_1, \dots, q_n, P_1, \dots, P_n, t), \quad 1 \leq i \leq n, \quad (1.12)$$

pour les nouvelles coordonnées généralisées Q_i , et

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_i}(q_1, \dots, q_n, P_1, \dots, P_n, t), \quad 1 \leq i \leq n, \quad (1.13)$$

pour les anciens moments p_i .

L'obtention des relations donnant par exemple les nouvelles coordonnées en fonction des anciennes nécessite d'inverser les équations données par (5.53) et (5.54) pour obtenir les relations $P_i(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t)$. La fonction $\mathcal{F}(q_1, \dots, q_n, P_1, \dots, P_n, t)$ est appelée fonction génératrice globale ou plus simplement fonction génératrice.

Le nouvel hamiltonien $\mathcal{K}(Q_1, \dots, Q_n, P_1, \dots, P_n, t)$ exprimé en fonction de l'ancien est :

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(Q_1, \dots, Q_n, P_1, \dots, P_n, t) &= \mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t) \\ &+ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t}(q_1, \dots, q_n, P_1, \dots, P_n, t). \end{aligned} \quad (1.14)$$

Rappelons encore qu'il existe d'autres fonctions génératrices adaptées aux transformations canoniques usitées. Ainsi, la fonction $\mathcal{F}(q_1, \dots, q_n, Q_1, \dots, Q_n, t)$ est la fonction génératrice pour la transformation canonique des $(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ en $(Q_1, \dots, Q_n, P_1, \dots, P_n)$ avec :

$$\begin{aligned} p_i &= \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_i}(q_1, \dots, q_n, Q_1, \dots, Q_n, t), \quad 1 \leq i \leq n, \\ P_i &= -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial Q_i}(q_1, \dots, q_n, Q_1, \dots, Q_n, t), \quad 1 \leq i \leq n. \end{aligned} \quad (1.15)$$

1.2.9 Invariants ou intégrales premières du mouvement

On appelle invariant ou intégrale première du mouvement (ou plus simplement intégrale première) ou constante du mouvement, toute fonction $\mathcal{A}(q_i, p_i, t)$ sur l'espace des phases dont la dérivée totale par rapport au temps est nulle ; il s'ensuit que $\frac{d\mathcal{A}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t} + \{\mathcal{A}, \mathcal{H}\} = 0$.

En particulier, le hamiltonien $\mathcal{H}$ d'un système conservatif est une intégrale première du mouvement. On retrouve un des résultats du théorème de Noether (voir la section 1.3 pour la formulation de ce théorème), à savoir que tout hamiltonien invariant par translation dans le temps est une intégrale première du mouvement.

Soit $\mathcal{F}$ une autre constante du mouvement. On se limite ici à des fonctions ne dépendant pas explicitement du temps. On écrit donc $\frac{d\mathcal{F}}{dt} = 0$, $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} = 0$. Il vient immédiatement que $\{\mathcal{F}, \mathcal{H}\} = 0$. On vérifie ainsi que les fonctions $\mathcal{F}$ et $\mathcal{H}$ commutent au sens de Poisson : elles sont dites en involution.

Enfin, rappelons que si $\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}$ sont deux intégrales premières du mouvement alors $\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}$ en est une aussi. En vertu de l'identité de Jacobi, on a : $\{\mathcal{F}, \{\mathcal{G}, \mathcal{H}\}\} + \{\mathcal{G}, \{\mathcal{H}, \mathcal{F}\}\} + \{\mathcal{H}, \{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}\} = 0$. Or, $\{\mathcal{F}, \mathcal{H}\} = 0$ et $\{\mathcal{G}, \mathcal{H}\} = 0$, d'où $\{\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}, \mathcal{H}\} = 0$. En outre, comme $\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}$ ne dépend pas explicitement du temps, il s'ensuit que :

$$\frac{d\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}}{dt} = \{\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}, \mathcal{H}\} = 0, \quad (1.16)$$

d'où le résultat.

1.2.10 Transformations canoniques restreintes et transformations symplectiques

Considérons une CT agissant sur un espace des phases Γ de dimension $2n$ ($n \in \mathbb{N}^*$), des $2n$ coordonnées : $y_1 = q_1, \dots, y_n = q_n, y_{n+1} = p_1, \dots, y_{2n} = p_n$ vers un jeu de $2n$ nouvelles coordonnées : $x_1 = q'_1, \dots, x_n = q'_n, x'_{n+1} = p'_1, \dots, x'_{2n} = p'_n$.

Des manipulations algébriques peuvent être menées de façon élégante si nous adoptons la notation matricielle. Ainsi, si $X, Y, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}$ et $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial y}$ désignent respectivement 4 matrices colonnes à

$$2n \text{ éléments : } \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_{2n} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_{2n} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_{2n}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial y_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial y_{2n}} \end{pmatrix}.$$

Les équations de Hamilton prennent la forme compacte suivante :

$$\dot{X} = J \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}, \dot{Y} = J \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial y}, \quad (1.17)$$

avec J la matrice carrée ($2n \times 2n$) antisymétrique, composée de 2 blocs $n \times n$ zéros et de matrices identités I , conformément au schéma suivant :

$$J = \begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix}.$$

La matrice transposée de J est :

$$J^T = \begin{pmatrix} 0 & -I \\ I & 0 \end{pmatrix}.$$

avec les propriétés suivantes :

$$J^2 = -I, J J^T = J^T J = I, J^T = J^{-1} = -J.$$

Soit M la matrice jacobienne de la transformation canonique des y_i aux x_j ; les éléments de cette matrice sont : $M_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial y_j}$. Notons encore M^T la matrice transposée de M .

Précisons encore que les crochets de Poisson entre deux fonctions $\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}$ s'écrivent matriciellement à l'aide la matrice symplectique J comme suit :

$$\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\} = \frac{\partial \mathcal{F}^T}{\partial y} J \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial y} \quad (1.18)$$

avec $\frac{\partial \mathcal{F}^T}{\partial y}$ le vecteur ligne à $2n$ composantes : $(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_1}, \dots, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_{2n}})$ et $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial y}$ le vecteur colonne à $2n$ composantes :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial y_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial y_{2n}} \end{pmatrix}$$

Montrons que la transformation canonique restreinte vérifie la relation suivante :

$$M J M^T = J \iff M^T J M = J. \quad (1.19)$$

En effet :

$$\dot{x}_i = \sum_{j=1}^{2n} \frac{\partial x_i}{\partial y_j} \dot{y}_j = \sum_{j=1}^{2n} M_{ij} \dot{y}_j, \quad 1 \leq i \leq 2n, \quad (1.20)$$

ou de façon plus compacte, $\dot{X} = M\dot{Y}$, soit en correspondance avec (1.17) : $\dot{X} = MJ\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial y}$. En outre,

$$\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial y_k} = \sum_{\ell=1}^{2n} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_\ell} \frac{\partial x_\ell}{\partial y_k} = \sum_{\ell=1}^{2n} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_\ell} M_{\ell k} = \sum_{\ell=1}^{2n} M_{\ell k} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_\ell}, \quad 1 \leq k \leq 2n. \quad (1.21)$$

Matriciellement, (1.21) peut se réécrire :

$$\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial y} = \frac{\partial\mathcal{H}^T}{\partial x} M = M^T \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x} = \left(\frac{\partial\mathcal{H}^T}{\partial x} M \right)^T = \frac{\partial\mathcal{H}^T}{\partial y}. \quad (1.22)$$

Avec (1.17), on en déduit :

$$\dot{X} = M\dot{Y} = J \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x}, \quad (1.23)$$

c'est-à-dire, $J = MJM^T$.

L'équation (1.19) définit la condition symplectique (voir par exemple [5]) à laquelle doit satisfaire toute transformation canonique restreinte. La transformation canonique restreinte est encore appelée transformation symplectique et M la matrice symplectique.

Montrons enfin qu'une transformation symplectique préserve les crochets de Poisson.

Les crochets de Poisson des fonctions $\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}$ respectivement dans le jeu des anciennes coordonnées y et des nouvelles coordonnées x sont : $\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}_y = \frac{\partial\mathcal{F}^T}{\partial y} J \frac{\partial\mathcal{G}}{\partial y}$ et $\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}_x = \frac{\partial\mathcal{F}^T}{\partial x} J \frac{\partial\mathcal{G}}{\partial x}$. A l'aide de (1.22), on a :

$$\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}_y = \frac{\partial\mathcal{F}^T}{\partial x} MJM^T \frac{\partial\mathcal{G}}{\partial x} = \frac{\partial\mathcal{F}^T}{\partial x} J \frac{\partial\mathcal{G}}{\partial x} = \{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}_x. \quad (1.24)$$

1.2.11 Multiplieurs symplectiques

Considérons la transformation canonique restreinte des coordonnées y_i aux coordonnées x_i . Lorsque la condition (1.19) est remplacée par

$$MJM^T = \lambda J, \quad (1.25)$$

la transformation n'est pas rigoureusement symplectique. Par abus de langage, on dit que la transformation est symplectique de multiplieur λ avec λ un nombre a priori complexe appelé multiplieur symplectique (par exemple [7]).

La démonstration reprend les points (1.17) à (1.24). Finalement, l'équation (1.24) réexprimée en tenant compte de $MJM^T = \lambda J$ conduit aux équations canoniques de Hamilton dans le jeu des nouvelles coordonnées x_i :

$$\dot{X} = J \frac{\partial\mathcal{K}}{\partial x}, \quad (1.26)$$

à la condition de poser $\mathcal{K} = \lambda\mathcal{H}$.

Par ailleurs, les crochets de Poisson donnent :

$$\begin{aligned} \{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}_y &= \frac{\partial\mathcal{F}^T}{\partial x} MJM^T \frac{\partial\mathcal{G}}{\partial x} \\ &= \lambda \{\mathcal{F}, \mathcal{G}\}_x. \end{aligned} \quad (1.27)$$

1.2.12 Flot, courbe de phase, orbite et niveau d'énergie

Dans l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^{2n}$, l'évolution temporelle d'un système hamiltonien prédite par les équations canoniques de Hamilton, à partir d'une condition initiale arbitraire t_0 (sans restriction de généralité, on choisira cette date nulle dans la suite de cette thèse) par le vecteur $x_0 = (q_{1,0}, \dots, q_{n,0}, p_{1,0}, \dots, p_{n,0})$, représentée géométriquement par un point M_0 dans cet espace, engendre une application $\phi_t^{\mathcal{H}} : \Gamma \rightarrow \Gamma$ de l'espace des phases dans lui-même ($t \in \mathbb{R}$ est le temps), bijective et différentiable² appelée flot de la fonction hamiltonienne $\mathcal{H}$ ou flot généré par le hamiltonien $\mathcal{H}$ ou plus simplement flot hamiltonien. On écrit :

$$x(t) \equiv (q_1(t), \dots, q_n(t), p_1(t), \dots, p_n(t)) = \phi_t^{\mathcal{H}}(x_0). \quad (1.28)$$

Les équations de Hamilton (1.17) réécrites en fonction du flot sont :

$$\frac{d}{dt} \left(\phi_t^{\mathcal{H}}(x_0) \right) = J \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}. \quad (1.29)$$

Le flot est une transformation symplectique des coordonnées (par exemple [6]) donc canonique. Indiquons encore que le flot a une structure de groupe :

- le flot identité $\phi_0^{\mathcal{H}}$ est le flot qui associe au point M_0 le point M_0 lui-même : $\phi_t^{\mathcal{H}}(x_0) = x_0$;
- le flot qui, au point M (à la date t) de l'espace des phases, associe le point M_0 (à la date $t_0 = 0$) est le flot inverse $\phi_{-t}^{\mathcal{H}} : \phi_{-t}^{\mathcal{H}}(x(t)) = x_0$.
- Enfin, $\phi_t^{\mathcal{H}}(\phi_{t'}^{\mathcal{H}}(x_0)) = \phi_t^{\mathcal{H}}(x(t')) = \phi_{t+t'}^{\mathcal{H}}(x_0) = x(t+t')$: le passage du point M_0 au point M à la date $t+t'$ s'effectue par le flot $\phi_{t+t'}^{\mathcal{H}}$ composition du flot $\phi_{t'}^{\mathcal{H}}$ puis du flot $\phi_t^{\mathcal{H}}$.

Dans l'espace des phases, l'évolution temporelle du système sous le flot se traduit par une courbe continue appelée trajectoire ou courbe de phase ou encore orbite.

Le portrait de phase d'un système est la représentation collective d'un ensemble d'orbites. Elles mettent en évidence les caractéristiques globales et qualitatives de la dynamique du système d'étude.

Pour un système hamiltonien à n degrés de liberté, l'énergie $\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ est conservée ce qui définit une courbe de phase particulière appelée surface de niveau d'énergie qui est une hypersurface Σ_{E_0} de dimension $2n-1$ dans l'espace des phases, d'équation $\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = E_0$ constante. En vertu du théorème de Liouville (par exemple [23, 24]) qui assure que le flot hamiltonien préserve le volume dans l'espace des phases, l'hypersurface Σ_{E_0} est invariante par le flot :

$$\phi_t^{\mathcal{H}}(\Sigma_{E_0}) = \Sigma_{E_0}. \quad (1.30)$$

L'image associée, due à Arnold [6] est que "le flot coule sur la surface de niveau d'énergie".

1.2.13 Section ou coupe de Poincaré

On appelle section ou coupe de Poincaré (S_p), l'ensemble des points d'intersection d'une trajectoire avec un plan quelconque (q_i, p_i) de l'espace des phases.

2. On parle alors de difféomorphisme à un paramètre continu, ici le temps ; nous verrons au prochain chapitre un flot hamiltonien dépendant d'un paramètre continu adimensionné ϵ . Un tel flot sera noté $\phi_\epsilon^{\mathcal{H}}$.

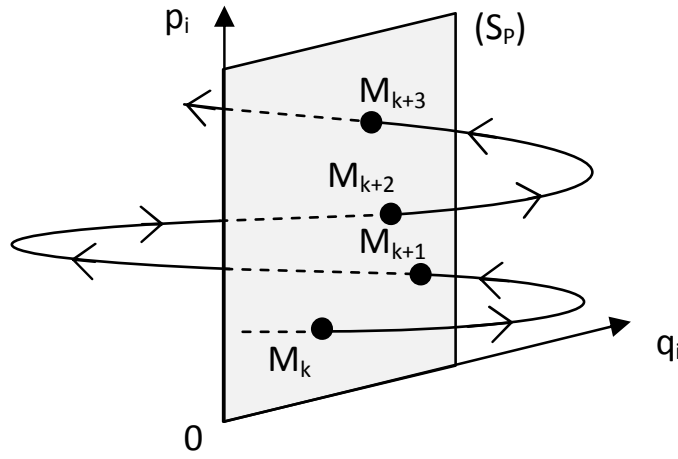


FIGURE 1.1 – Section de Poincaré. Les points d'intersection de la trajectoire avec le plan (q_i, p_i) donnent les points $M_k, M_{k+1}, \dots$

1.2.14 Champ de vecteurs hamiltoniens

Soit $\Gamma = \mathbb{R}^{2n}$, l'espace des phases de dimension $2n$. Considérons le hamiltonien d'un système autonome $\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$. On associe au hamiltonien un champ de vecteurs appelé champ de vecteurs hamiltoniens $X_{\mathcal{H}}$ défini par (par exemple [7, 25]) :

$$X_{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} \right). \quad (1.31)$$

Ce champ de vecteurs appliqué à une fonction $\mathcal{F}$ quelconque conduit à :

$$X_{\mathcal{H}}(\mathcal{F}) = \{\mathcal{H}, \mathcal{F}\} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_i} \right). \quad (1.32)$$

Si $\mathcal{F}$ est une intégrale première du mouvement alors $X_{\mathcal{H}}(\mathcal{F}) = 0$ et réciproquement.

1.2.15 Opérateurs adjoints $ad_{\mathcal{F}}$

Soit $\mathcal{F}$ une fonction définie sur l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^{2n}$. L'opérateur adjoint associé à cette fonction est l'opérateur linéaire $ad_{\mathcal{F}}$ [13] :

$$ad_{\mathcal{F}} : \forall \mathcal{G} \in \Gamma, \mathcal{G} \rightarrow ad_{\mathcal{F}}(\mathcal{G}) = \{\mathcal{F}, \mathcal{G}\} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial q_i} \right).$$

En particulier, si $\mathcal{H}$ est le hamiltonien d'un système physique, $ad_{\mathcal{H}}(\mathcal{F}) = X_{\mathcal{H}}(\mathcal{F})$.

L'étude de la normalisation d'un hamiltonien est facilitée par l'emploi de l'opérateur linéaire $ad_{\mathcal{F}}$ (Cf. chapitres suivants).

1.2.16 Symétries symplectiques

Soient deux systèmes hamiltoniens de hamiltoniens respectifs $\mathcal{J}(x)$ et $\mathcal{H}(x)$; leurs flots hamiltoniens sur l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^{2n}$ sont respectivement $\phi_t^{\mathcal{J}}$ et $\phi_t^{\mathcal{H}}$. Rappelons ici,

à partir des conditions initiales $x_0 = (q_{1,0}, \dots, q_{n,0}, p_{1,0}, \dots, p_{n,0})$ et $x'_0 = (q'_{1,0}, \dots, q'_{n,0}, p'_{1,0}, \dots, p'_{n,0})$, les équations de Hamilton écrites en fonction des flots :

$$\frac{d}{dt} \left(\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0) \right) = J \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial x}, \quad (1.33)$$

et

$$\frac{d}{dt} \left(\phi_t^{\mathcal{H}}(x'_0) \right) = J \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}. \quad (1.34)$$

Le flot $\phi_t^{\mathcal{J}}$ est une symétrie symplectique pour le hamiltonien $\mathcal{H}$ si (par exemple [7]) :

$$\forall t \in \mathbb{R}, \forall x \in \mathbb{R}^{2n}, \mathcal{H}(x) = \mathcal{H}(\phi_t^{\mathcal{J}}(x)). \quad (1.35)$$

1.3 Formulation hamiltonienne du théorème de Noether : symétries symplectiques et intégrales premières

1.3.1 Théorème de Noether

Si $\phi_t^{\mathcal{J}}$ une symétrie symplectique pour le hamiltonien $\mathcal{H}$ alors $\mathcal{J}$ est une intégrale première pour le système hamiltonien $\mathcal{H}$.

Ce résultat constitue la formulation hamiltonienne du théorème de Noether.

1.3.2 Démonstration

La démonstration suivante reprend en substance la démonstration très synthétique proposée dans [7].

À une date t_0 donnée, notons x_0 la position d'un point de l'orbite de $\mathcal{H}$, de coordonnées $(x_1(t_0), \dots, x_{2n}(t_0))$ dans l'espace des phases.

Le hamiltonien du système à cette date est $\mathcal{H}(x_0)$. Or, $\forall t \in \mathbb{R}, \forall x_0 \in \mathbb{R}^{2n}$, le flot de $\mathcal{J}$ est tel que : $x(t) = \phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)$.

Par hypothèse, $\phi_t^{\mathcal{J}}$ est une symétrie symplectique de $\mathcal{H}$, c'est-à-dire que : $\mathcal{H}(x_0) = \mathcal{H}(\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)) = \mathcal{H}(x(t))$.

Mettons à profit cette symétrie en dérivant le hamiltonien (intégrale première du mouvement) par rapport au temps t :

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = 0 = \sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k}(\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)) \frac{dx_k}{dt}. \quad (1.36)$$

Matriciellement, (1.36) prend la forme :

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}^T(\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)) \frac{dx}{dt} = 0. \quad (1.37)$$

Dans cette équation, $\frac{dx}{dt}$ est le vecteur colonne à $2n$ coordonnées :

$$\begin{pmatrix} \frac{dx_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dx_{2n}}{dt} \end{pmatrix},$$

et $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}^T$ le vecteur ligne à $2n$ composantes : $(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_{2n}})$.

En outre, le flot $\phi_t^{\mathcal{J}}$ satisfait à l'équation matricielle suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)}{dt} = J \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial x}(\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)), \quad (1.38)$$

avec $\frac{d\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)}{dt}$ le vecteur colonne à $2n$ composantes :

$$\frac{d\phi_t^{\mathcal{J}}}{dt} \begin{pmatrix} x_1(t_0) \\ \vdots \\ x_{2n}(t_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dx_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dx_{2n}}{dt} \end{pmatrix}, \quad (1.39)$$

J la matrice antisymétrique et $\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial x}$ le vecteur colonne à $2n$ composantes :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial x_{2n}} \end{pmatrix}.$$

On en déduit que (1.37) s'écrit encore :

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}^T(\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)) J \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial x}(\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)) = 0. \quad (1.40)$$

Or, d'après (1.18), (1.40) est encore le crochet de Poisson entre le hamiltonien $\mathcal{H}$ et $\mathcal{J}$:

$$\{\mathcal{H}, \mathcal{J}\}(\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)) = 0. \quad (1.41)$$

On en déduit que si le flot de $\mathcal{J}$, $\phi_t^{\mathcal{J}}$, est une symétrie symplectique pour $\mathcal{H}$, alors $\mathcal{J}$ est en involution avec $\mathcal{H}$; c'est donc une intégrale première du système étudié :

$$\forall t \in \mathbb{R}, \forall x_0 \in \mathbb{R}^{2n}, \mathcal{H}(x_0) = \mathcal{H}(\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)) \implies \{\mathcal{H}, \mathcal{J}\}(\phi_t^{\mathcal{J}}(x_0)) = 0. \quad (1.42)$$

Certains auteurs [12, 26] appellent $\mathcal{J}$ le moment.

1.4 Espace des phases réduit

Lorsque le hamiltonien $\mathcal{H}$ d'un système hamiltonien à n degrés de liberté admet une symétrie symplectique, en vertu du théorème de Noether, le moment est une intégrale première. Il est possible, en mettant à profit l'existence de cette constante du mouvement, d'abaisser le nombre de degrés de liberté de n à $n - 1$ en construisant un espace des phases dit réduit, sur lequel on étudie ensuite la dynamique du système hamiltonien.

Si le système hamiltonien possède p intégrales premières en involution ($p < n$), par réductions successives, le système ainsi réduit ne possède plus que $n - p$ degrés de liberté (voir chapitre 3, section 3.2.7).

À l'origine, ce furent les mathématiciens Smale [27] et Meyer [28] qui introduisirent en mécanique céleste ce concept d'espace des phases réduit en étudiant le problème réduit à trois corps.

1.5 Equation de Hamilton-Jacobi des systèmes hamiltoniens intégrables

1.5.1 Position du problème

En amont des différentes procédures de mise sous forme normale d'un système hamiltonien, se pose le problème de savoir si ce système est intégrable ou pas. La section 1.5.2 rappelle la définition de l'intégrabilité d'un système hamiltonien. La section suivante a pour objet d'introduire la fonction caractéristique de Hamilton, laquelle permet d'introduire les variables angle-action chez les systèmes hamiltoniens intégrables.

1.5.2 Intégrabilité d'un système hamiltonien

Au sens de Liouville [2, 3], un système hamiltonien à n degrés de liberté est intégrable si il possède n intégrales premières $\mathcal{A}_i$ (i entier non nul avec $i \in [1, \dots, n]$) du mouvement indépendantes et en involution, c'est-à-dire :

$$\{\mathcal{A}_i, \mathcal{A}_j\} = 0, 1 \leq i \neq j \leq n \quad (1.43)$$

1.5.3 Fonction caractéristique de Hamilton

Considérons un système hamiltonien sur l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^{2n}$. L'idée de la théorie de Hamilton-Jacobi [5] est de rechercher une transformation canonique restreinte (CT) entre les coordonnées canoniques $(q_1, \dots, q_n)$ et moments conjugués $(p_1, \dots, p_n)$ et un nouveau jeu de $2n$ variables canoniques $(Q_1, \dots, Q_n)$ et $(P_1, \dots, P_n)$ où tous les nouveaux moments conjugués sont des constantes : $P_i = Cste_i, 1 \leq i \leq n$. Dans la théorie de Hamilton-Jacobi, la fonction génératrice ou fonction caractéristique de Hamilton utilisée est $\mathcal{F}(q_i, P_i)$. On écrit :

$$Q_i = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P_i}, p_i = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_i}, 1 \leq i \leq n. \quad (1.44)$$

1.6 Variables angle-action des systèmes hamiltoniens intégrables

1.6.1 Variables action

Pour un système hamiltonien intégrable, il est possible de définir des variables dites angle-action lorsque, dans une section de Poincaré pour tout couple (q_i, p_i) :

- l'orbite est fermée ; on parle de libration ;
- l'orbite est ouverte mais chaque p_i est une fonction périodique de q_i (de période q_{i0}) ; on parle alors de mouvement de type rotation.

On définit les variables action par :

$$\forall i \in [1, \dots, n] \quad J_i = \oint p_i dq_i, \quad (1.45)$$

où l'intégrale curviligne porte sur une révolution complète de l'orbite dans le plan (q_i, p_i) s'il s'agit d'une libration ou sur une période q_{i0} si le mouvement est de type rotation.

Nous supposons dans toute la suite que les variables action sont bien définies. En utilisant la fonction caractéristique $\mathcal{F}$, (1.45) devient :

$$J_i = \oint \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_i} dq_i, \quad 1 \leq i \leq n. \quad (1.46)$$

Pour la transformation canonique introduite dans le paragraphe précédent et mettant en jeu la fonction caractéristique $\mathcal{F}$, nous posons maintenant : $P_i = J_i, 1 \leq i \leq n$.

1.6.2 Variables angle

Pour un système hamiltonien intégrable, les variables angle, variables conjuguées des variables action J_i , sont définies par (1.44) :

$$\varphi_i = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial J_i}, \quad 1 \leq i \leq n. \quad (1.47)$$

En notant $\mathcal{K}$ le hamiltonien exprimé en fonction des variables angle-action, les variables angle satisfont aux équations du mouvement de Hamilton :

$$\begin{aligned} \dot{\varphi}_i &= \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial J_i}(J_1, \dots, J_n), \\ \dot{\varphi}_i &= \omega_i(J_1, \dots, J_n), \quad 1 \leq i \leq n. \end{aligned} \quad (1.48)$$

Or, les $\dot{\varphi}_i$ sont constantes puisque ces variables ne dépendent que des variables action qui sont des constantes du mouvement. Il s'ensuit que :

$$\varphi_i(t) = \omega_i(J_1, \dots, J_n)t + \varphi_{i0}, \quad 1 \leq i \leq n, \quad (1.49)$$

où les φ_{i0} sont des constantes d'intégration.

Les grandeurs ω_i sont les pulsations du système hamiltonien.

La variation de toute variable angle sur une libration ou une rotation est :

$$\begin{aligned} \forall i \in [1, \dots, n] \quad \Delta \varphi_i &= \oint \frac{\partial \varphi_i}{\partial q_i} dq_i = \oint \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial q_i \partial J_i} dq_i = \frac{d}{dJ_i} \oint \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_i} dq_i, \\ &= \frac{d}{dJ_i} \oint p_i dq_i = 1. \end{aligned} \quad (1.50)$$

Les variables action étant les variables conjuguées des variables angle, on vérifie bien que les n variables action sont constantes :

$$\dot{J}_i = -\frac{\partial \mathcal{K}(J_1, \dots, J_n)}{\partial \varphi_i} = 0, \quad 1 \leq i \leq n. \quad (1.51)$$

La CT des variables (q_i, p_i) aux variables angle-action (φ_i, J_i) a permis d'une part de découpler les équations de Hamilton (équations (1.50) et (1.51)) ; dans le jeu de ces variables, les systèmes hamiltoniens sont donc intégrables et ont permis d'exhiber, d'autre part, n constantes du mouvement indépendantes : les n variables action.

Un système hamiltonien intégrable possède ainsi autant de degrés de liberté que de constantes du mouvement indépendantes.

1.6.3 Intêret des variables angle-action et quasi-périodicité

Les variables angle-action donnent accès au calcul des pulsations du système sans avoir à chercher une solution des équations du mouvement.

Lorsque les n pulsations ω_i sont indépendantes, c'est-à-dire lorsqu'il n'existe pas de relation non triviale de la forme :

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i \omega_i = 0 \quad (1.52)$$

où les λ_i sont des entiers tous non nuls, le mouvement est qualifié de quasi-périodique.

1.6.4 Dynamique des systèmes hamiltoniens intégrables

Dans l'espace des phases, à chaque couple de variables angle-action (φ_i, J_i) , on associe un oscillateur dont le portrait de phase dans toute section de Poincaré (φ_i, J_i) est un cercle de rayon J_i parcouru à la vitesse angulaire ω_i . En particulier, le portrait de phase d'un système hamiltonien intégrable à deux degrés de liberté est la composition de deux oscillateurs de pulsations ω_1 et ω_2 : dans l'espace des phases, cette composition engendre un tore $\mathbb{T}^2$ de dimension deux (voir figure 1.2), produit cartésien de deux cercles : $\mathbb{T}^2 = \mathbb{S}^1 \times \mathbb{S}^1$. En outre, si les pulsations ω_1 et ω_2 sont indépendantes dans le sens où le rapport de ces pulsations est incommensurable, les trajectoires ne sont pas fermées : elles s'enroulent sur le tore sans jamais repasser au même endroit ; on dit encore que les orbites sont denses sur le tore et le mouvement est quasi-périodique.

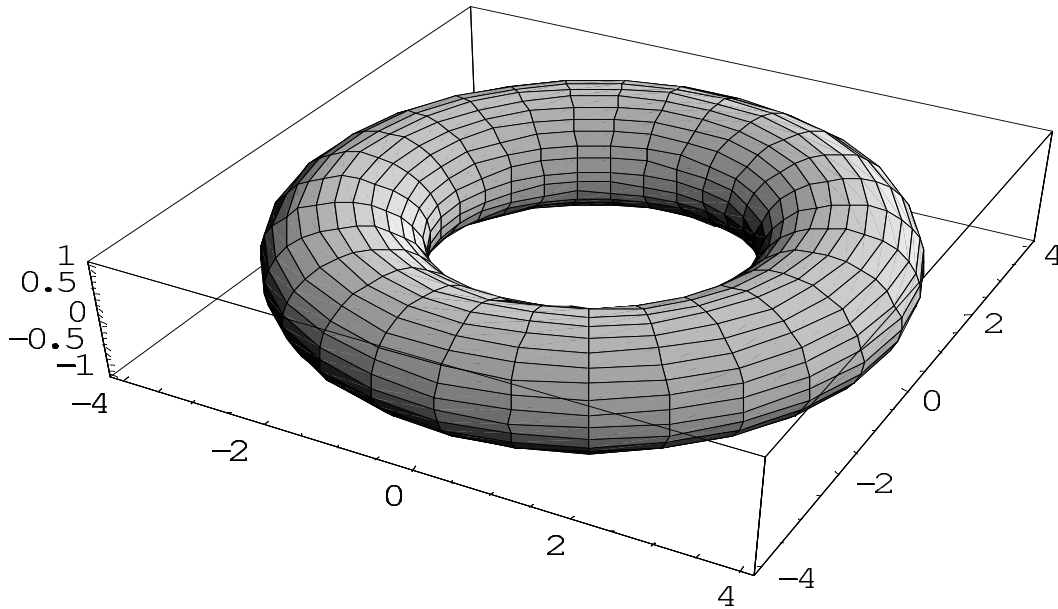


FIGURE 1.2 – Les orbites des systèmes hamiltoniens quasi-périodiques s'enroulent sur un tore $\mathbb{T}^n$ de l'espace des phases. Portrait de phase d'un tore $\mathbb{T}^2$.

En revanche, si le rapport des pulsations est commensurable, c'est-à-dire de la forme : $\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{p}{q}$ avec p et q deux entiers non nuls premiers entre eux, les trajectoires sont des courbes fermées qui s'enroulent sur le tore en repassant périodiquement aux mêmes endroits.

Plus généralement, la dynamique d'un système conservatif intégrable à n degrés de liberté est

celle d'un tore $\mathbb{T}^n$. Si toutes les pulsations sont indépendantes sur $\mathbb{N}$ (toutes les pulsations sont incommensurables entre elles), le mouvement est quasi-périodique. La dynamique de tels systèmes explore donc des tores de dimension n au lieu d'appartenir à des hypersurfaces d'énergie de dimension $2n - 1$.

1.6.5 Théorème KAM

Soit un système hamiltonien intégrable quasi-périodique à n degrés de liberté de hamiltonien $\mathcal{H}_0$. Ajoutons à ce hamiltonien un hamiltonien de perturbation $\mathcal{H}_1$ de sorte que le nouvel hamiltonien s'écrive : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \epsilon \mathcal{H}_1$ (ϵ est un paramètre adimensionné petit devant 1 ; avec ce choix d'écriture, $\mathcal{H}_0$ et $\mathcal{H}_1$ sont du même ordre de grandeur). En règle générale, le nouvel hamiltonien est non intégrable.

Le théorème KAM formulé initialement par le mathématicien Komolgorov en 1954, puis démontré par les mathématiciens Arnold [6] et Moser ([29] page 105) dans les années 1960 énonce la persistance d'un sous-ensemble de tores invariants ("non-résonants") lorsqu'on ajoute une petite perturbation à un système intégrable. Lorsque ϵ augmente, les tores sont détruits et les trajectoires deviennent chaotiques.

1.7 Linéarisation des équations de Hamilton des systèmes hamiltoniens

1.7.1 Position du problème

Au prochain chapitre, nous exposerons une procédure de normalisation de systèmes hamiltoniens au voisinage d'une position d'équilibre (ou point fixe) qui sera un point elliptique (en lien avec l'étude quantique portant sur des systèmes moléculaires). Il est donc tout naturel de rappeler ici la terminologie de ces points fixes et la dynamique du système linéarisé permet de dresser la terminologie des points fixes [4, 7, 24, 30].

Après quelques définitions et rappels sur la linéarisation des équations du mouvement, ce paragraphe passe en revue la terminologie des points fixes dans l'espace des phases de dimension 2.

1.7.2 Points fixes

Le comportement d'un système hamiltonien s'obtient en étudiant la stabilité au voisinage d'une position d'équilibre ou point fixe x_p . En utilisant (1.10)) pour les équations de Hamilton, on a :

$$\frac{d\vec{x}_p}{dt} = \vec{\mathcal{G}}(x_p) = \vec{0}, \quad (1.53)$$

où $\vec{\mathcal{G}}$ est le champ de vecteurs sur l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^{2n}$ disposant de $2n$ composantes ($\mathcal{G}_1 = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1}, \dots, \mathcal{G}_n = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_n}, \mathcal{G}_{n+1} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_1}, \dots, \mathcal{G}_{2n} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_n}$) et $\vec{x}_p$ le vecteur à $2n$ composantes formées des variables canoniques $(q_i, p_i) : (x_1 = q_1, \dots, x_n = q_n, x_{n+1} = p_1, \dots, x_{2n} = p_n)$.

Plus précisément, désignons par "base canonique" la base de l'espace des phases sur laquelle les $2n$ composantes x_i sont les variables canoniques (q_i, p_i) .

La nature des points fixes et l'étude de leur stabilité se font en linéarisant $\vec{\mathcal{G}}$ au voisinage d'un point fixe x_p .

1.7.3 Système hamiltonien linéarisé

Considérons une perturbation $\delta\vec{x}_p = \epsilon\vec{x}'$ (ϵ est un paramètre adimensionné petit devant 1) autour d'un point fixe x_p ; vectoriellement, on écrit : $\vec{x} = \vec{x}_p + \epsilon\vec{x}'$. Dans la base canonique (en choisissant pour origine le point fixe), toute perturbation se décompose comme suit : $\vec{x}'(t) = \sum_{i=1}^{2n} x'_i(t) \vec{e}_i$ (les $x'_i(t)$ sont les composantes de la perturbation dans la base canonique et les $\vec{e}_i$ les vecteurs de la base).

En tenant compte de la définition d'un point fixe et en ne gardant que les termes infiniment petits d'ordre 1, on obtient le système hamiltonien linéarisé; pour chaque composante x'_i de la perturbation, nous avons :

$$\forall i \in [1, \dots, 2n] \quad \frac{dx'_i}{dt} = \sum_{j=1}^{2n} \frac{\partial \mathcal{G}_i(x_p)}{\partial x_j} x'_j. \quad (1.54)$$

Mises sous forme matricielle, les équations linéarisées sont :

$$\frac{dX'}{dt} = \mathcal{L}_{x_p} X'. \quad (1.55)$$

$\mathcal{L}_{x_p}$ est l'opérateur linéaire associées aux équations de Hamilton linéarisées; dans la base canonique, la représentation matricielle de cet opérateur est une matrice A carrée $2n \times 2n$, d'éléments $\mathcal{L}_{ij} = \frac{\partial \mathcal{G}_i}{\partial x_j}(x_p)$ et X' le vecteur colonne à $2n$ composantes x'_i .

1.7.4 Classification des points fixes dans l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^2$

Equations linéarisées

La matrice représentative A de l'opérateur $\mathcal{L}_{x_p}$ dans la base canonique est :

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (1.56)$$

Réécrivons maintenant le système hamiltonien linéarisé (1.55) dans l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^2$:

$$\frac{dX'}{dt} = AX', \quad (1.57)$$

c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \frac{dx'_1}{dt} &= a_{11}x'_1 + a_{12}x'_2, \\ \frac{dx'_2}{dt} &= a_{21}x'_1 + a_{22}x'_2, \end{aligned} \quad (1.58)$$

Cherchons les valeurs propres de l'opérateur $\mathcal{L}_{x_p}$; les valeurs propres et vecteurs propres de $\mathcal{L}_{x_p}$ déterminent le comportement du système linéarisé au voisinage du point fixe $x = x_p$. Dans cette base que nous appellerons la "base propre", les équations de la dynamique ont aussi une forme souvent plus simple que dans la base canonique. Dans cette nouvelle base, toute perturbation autour du point fixe x_p s'écrit : $\vec{x}'(t) = \sum_{i=1}^2 \tilde{x}'_i(t) \vec{v}_i$ (les $\tilde{x}'_i(t)$ sont les composantes de la perturbation dans la base propre et les $\vec{v}_i$ en sont les vecteurs propres).

Nous cherchons donc à résoudre l'équation matricielle suivante :

$$AX'_p = \lambda X'_p \iff (A - \lambda I_2)X'_p = 0, \quad (1.59)$$

où X'_p est maintenant le vecteur colonne représentatif dans la base canonique des composantes (x'_{p1}, x'_{p2}) d'un vecteur propre $\vec{v}$ et I_2 la matrice identité en dimension deux. (1.59) s'écrit encore : $\lambda^2 - \lambda(a_{11} + a_{22}) + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0$ et selon le signe du discriminant Δ , la nature du point fixe x_p diffère.

Nature des points fixes

Si le discriminant est strictement positif, il y a deux solutions réelles distinctes notées $\lambda_1 = \frac{a_{11}+a_{22}+\sqrt{\Delta}}{2}$ et $\lambda_2 = \frac{a_{11}+a_{22}-\sqrt{\Delta}}{2}$.

- Lorsque les deux valeurs propres³ sont de même signe, le point fixe est un noeud (Les orbites sont des branches de parabole).

Si elles sont toutes deux négatives, le noeud est stable ; si elles sont toutes deux positives, il est instable.

- Lorsque les deux valeurs propres sont de signe opposé, le point fixe est un point selle ou col (les trajectoires sont des branches d'hyperbole).

Si le discriminant est nul, il y a une racine réelle double $\tilde{\lambda} = \frac{a_{11}+a_{22}}{2}$. Supposons qu'aucun des coefficients de la matrice A ne soit nul⁴. Dans la base propre, l'opérateur $\mathcal{L}_{x_p}$ n'est pas diagonal et est représenté par une matrice :

$$\begin{pmatrix} \tilde{\lambda} & 1 \\ 0 & \tilde{\lambda} \end{pmatrix} \quad (1.60)$$

Le point fixe x_p est appelé noeud impropre (le noeud impropre est instable si $\tilde{\lambda} > 0$, stable si $\tilde{\lambda} < 0$).

Si le discriminant est strictement négatif, il y a deux racines complexes conjuguées : $\lambda_{\pm} = \frac{a_{11}+a_{22} \pm i\sqrt{-\Delta}}{2} = \sigma \pm i\omega$ et $\lambda_{-} = \frac{a_{11}+a_{22} - i\sqrt{-\Delta}}{2} = \sigma - i\omega$ avec $\sigma = \frac{a_{11}+a_{22}}{2}$ et⁵ $\omega = \frac{\sqrt{-\Delta}}{2} = \sqrt{-a_{12}a_{21} - \frac{(a_{11}-a_{22})^2}{4}}$.

Notons que ce cas ne peut pas se produire chez les systèmes hamiltoniens sauf si $\sigma = 0$ auquel cas le point fixe est un point elliptique ou centre⁶ (les orbites sont des cercles).

1.8 Mise sous forme normale de systèmes hamiltoniens

1.8.1 Introduction

L'étude de la dynamique d'un système hamiltonien⁷ consiste à écrire le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ de ce système, en première approximation, comme un hamiltonien intégrable $\tilde{\mathcal{H}}_0$ ($\tilde{\mathcal{H}}_0$ est par exemple le hamiltonien linéarisé du système hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$), auquel on ajoute ensuite un

3. Nous excluons ici le cas où l'une des valeurs propres serait nulle.

4. Comme $\Delta = (a_{11} + a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = (a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}a_{21} = 0$, le cas a_{12} et/ou a_{21} nul(s) équivaut à $a_{11} = a_{22}$. Si $a_{12} = a_{21} = 0$, l'opérateur $\mathcal{L}_{x_p}$ est alors représenté dans la base canonique par une matrice diagonale de la forme $a_{11}I_2$: toute direction du plan est une direction propre et le point fixe est appelé point étoile.

5. Il faut donc impérativement que les deux conditions suivantes soient simultanément satisfaites : $a_{12}a_{21} < 0$ et $4|a_{12}a_{21}| > (a_{11} - a_{22})^2$.

6. Lorsque $\sigma \neq 0$, le point fixe est un foyer ou point spiral (stable si $\sigma < 0$, instable sinon).

7. L'étude peut être faite avec un système non autonome, la restriction aux systèmes hamiltoniens vient du fait que les outils théoriques seront ensuite appliqués à des systèmes quantiques dont l'équation d'évolution est l'équation de Schrödinger stationnaire.

hamiltonien de perturbation $\tilde{\mathcal{H}}_1$ d'ordre 1, puis si l'étude l'exige, $\tilde{\mathcal{H}}_2$ d'ordre 2, etc ... de sorte que le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ s'écrit comme un développement en séries des puissances de ϵ (ϵ un paramètre adimensionné tel que $0 < \epsilon \ll 1$), les différents hamiltoniens intervenant dans le développement sont alors du même ordre de grandeur :

$$\tilde{\mathcal{H}} = \tilde{\mathcal{H}}_0 + \epsilon \tilde{\mathcal{H}}_1 + \epsilon^2 \tilde{\mathcal{H}}_2 + \dots + o(\epsilon^n). \quad (1.61)$$

Lorsque $\epsilon = 0$, le système hamiltonien est intégrable.

Dans cette approche, le flot du hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_0$ est une symétrie approchée pour le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$; en d'autres termes, $\tilde{\mathcal{H}}_0$ n'est pas rigoureusement une intégrale première pour le système étudié.

A la fin des années 1920, Birkhoff [15] eût l'idée, en utilisant une succession de transformations canoniques de construire un nouvel hamiltonien $\mathcal{K}$ ayant une forme plus simple que $\mathcal{H}$, appelé hamiltonien mis sous forme normale ou hamiltonien normalisé, et, qui, quelque soit l'ordre auquel il est tronqué, commute au sens de Poisson avec $\tilde{\mathcal{H}}_0$; la mise sous forme normale revient donc à construire un nouvel hamiltonien dont $\tilde{\mathcal{H}}_0$ serait une intégrale première du système normalisé.

A l'origine, Birkhoff traita de hamiltoniens possédant une forme quadratique non résonnante, proche d'un équilibre elliptique. Depuis Birkhoff, sous l'impulsion de mathématiciens et physiciens, citons Gustavson [17], Joyeux [31], Cushman et Bates [9], Deprit [18], Cary [32], plus récemment Broer *et al.* [13], la procédure de construction de formes normales a été étendue à des systèmes hamiltoniens au voisinage d'équilibres non elliptiques, au voisinage de systèmes périodiques mais aussi à des systèmes présentant une ou plusieurs résonances. Nous redéfinirons la résonance plus précisément dans la section 1.9.

Dans ce manuscrit, nous présentons la normalisation dite standard de hamiltoniens non résonnants et résonnants au voisinage d'un point fixe elliptique, plus précisément, la normalisation de l'oscillateur harmonique.

1.8.2 L'idée fondatrice

La mise sous forme normale a pour finalité de transformer le hamiltonien originel $\tilde{\mathcal{H}}$ d'un système hamiltonien en une forme plus simple (forme qui conserve la structure symplectique des équations) appelée hamiltonien normalisé, tout en cherchant à rendre "exactes" certaines symétries symplectiques qui n'étaient qu'approchées pour $\mathcal{H}$. Ce dernier aspect est fondamental car, en vertu du théorème de Noether, à toute symétrie symplectique correspond une intégrale première du mouvement. Si le système hamiltonien normalisé à n degrés de liberté possède autant de degrés de liberté que de constantes du mouvement en involution, il est intégrable.

La transformation du hamiltonien $\mathcal{H}$ s'opère via l'emploi d'une fonction génératrice $\mathcal{F}$.

Pour ce faire, considérons une transformation symplectique proche de l'identité générée par une fonction génératrice $\mathcal{F}$, transformation dépendant d'un paramètre adimensionné ϵ ; le passage des coordonnées $(y_1 = q_1, \dots, y_n = q_n, y_{n+1} = p_1, \dots, y_{2n} = p_n)$ aux coordonnées $(x_1 = q'_1, \dots, x_n = q'_n, x_{n+1} = p'_1, \dots, x_{2n} = p'_n)$ s'écrit formellement $x = f(y, \epsilon)$. L'idée consiste à considérer le paramètre adimensionné ϵ comme un paramètre continu petit devant 1 ($\epsilon \in \mathbb{R}^+$ avec $0 \leq \epsilon \ll 1$), la structure symplectique des équations étant prise en compte en imposant à la fonction génératrice $\mathcal{F}$ qui génère le changement de variables, de satisfaire aux équations de Hamilton, le paramètre ϵ remplaçant la variable temps, et $\mathcal{F}$ le hamiltonien, de sorte que l'on écrit pour un système hamiltonien :

$$\frac{dx}{d\epsilon} = J \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x}, \quad (1.62)$$

avec la condition initiale $x = f(y, \epsilon = 0) = y$.

En d'autres termes, la solution de (1.62) est la transformation symplectique ou CT permettant de passer d'un jeu de coordonnées à l'autre. Dans les coordonnées x , le hamiltonien prend une forme plus simple et est le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}(x, \epsilon)$.

On trouve dans la littérature plusieurs méthodes [7, 13] pour réaliser la mise sous forme normale d'un système hamiltonien. La théorie BGPT et l'algorithme de Deprit seront présentés succinctement dans le chapitre 4.

1.8.3 Normalisation formelle de l'oscillateur harmonique anisotrope à n degrés de liberté

Nous présentons ici la normalisation dite standard de l'oscillateur harmonique anisotrope. Nous qualifions cette normalisation de "normalisation formelle" car la méthode ne nécessite aucune condition de structure sur la fonction génératrice⁸. La normalisation formelle sera utilisée dans les chapitres 2 et 3.

La condition de structure sera précisée, une fois présentés les ensembles $\text{Ker } ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ et $\text{Im } ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$, dans le paragraphe 1.8.7 et servira à la mise sous forme normale des modes locaux de vibration des molécules triatomiques linéaires AB_2 au chapitre 5 par l'algorithme de Deprit.

Le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_0$ apparaissant dans le développement (1.61) est celui, par exemple, d'un oscillateur harmonique anisotrope :

$$\tilde{\mathcal{H}}_0 = \sum_{k=1}^n \frac{\omega_k(q_k^2 + p_k^2)}{2}, \quad (1.63)$$

où les n grandeurs ω_k sont les pulsations des n oscillateurs.

1.8.4 Définition d'un degré de liberté vibrationnel

Soit un système moléculaire. Dans ce manuscrit, nous dirons que ce système possède n degrés de liberté vibrationnels si il est possible de le décrire par n oscillateurs unidimensionnels. Ainsi, un système moléculaire auquel on a ôté la rotation et la translation possède $3n - 5$ ou $3n - 6$ degrés de liberté vibrationnels selon que ce système est à géométrie linéaire ou non.

1.8.5 La condition de réalité

Certains auteurs (par exemple [7]) proposent de normaliser le hamiltonien $\mathcal{H}$ en travaillant à partir des variables canoniques $(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$, d'autres (par exemple, [9, 12]) préfèrent introduire les variables complexes $z_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k + ip_k)$ et $z_k^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k - ip_k)$ rendant l'étude théorique plus aisée, notamment lors du passage à la mécanique quantique (ces variables sont les analogues classiques des opérateurs de boson). C'est cette représentation que nous exposons dans les lignes qui suivent. Ces variables satisfont aux relations ($1 \leq j, k \leq n$) :

$$\{z_j, z_k^*\} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial z_j}{\partial q_i} \frac{\partial z_k^*}{\partial p_i} - \frac{\partial z_j}{\partial p_i} \frac{\partial z_k^*}{\partial q_i} \right) = -i\delta_{jk}. \quad (1.64)$$

8. l'équation (1.62) ne donne pas explicitement l'expression du hamiltonien mis sous forme normale.

En outre, la matrice jacobienne (dont les éléments sont $\frac{\partial y_i}{\partial x_j}$) est :

$$M = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & \imath & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & \imath & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 & \imath & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \imath \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & -\imath & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & -\imath & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 & -\imath & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\imath \end{pmatrix}. \quad (1.65)$$

Un rapide calcul conduit à :

$$MJM^T = -\imath J. \quad (1.66)$$

D'après les équations (1.64) ou (1.27) et (1.66), le passage des coordonnées (q_k, p_k) aux variables (z_k, z_k^*) est une transformation symplectique de multiplicateur $\lambda = -\imath$.

Dans les chapitres 2 à 6, nous désignerons par $\mathcal{H}(q_k, p_k)$ (c'est la typographie adoptée depuis le début du paragraphe 1.8) tout hamiltonien exprimé en fonction des variables réelles (q_k, p_k) . Nous omettrons le "tilde" lorsque le hamiltonien exprimé en fonction des coordonnées complexes tient compte du multiplicateur symplectique $\lambda = -\imath$. Dans le but de ne pas surcharger les notations, les autres fonctions à variables complexes (en particulier les monômes ou les fonctions génératrices) bien que non impactées par le multiplicateur, ne seront pas "affublées" d'un "tilde". Ainsi, on écrira par la suite : $\mathcal{H}_0(z_k, z_k^*) = -\imath \tilde{\mathcal{H}}_0(q_k, p_k) = -\imath \tilde{\mathcal{H}}_0(z_k, z_k^*)$.

$\tilde{\mathcal{H}}(q_k, p_k)$ est une fonction à valeurs réelles dans le jeu des (q_k, p_k) ou des (z_k^*, z_k) ; en prenant en compte le multiplicateur, $\mathcal{H}(z_k, z_k^*)$ est imaginaire pur. Pour tout $k \in [1, n]$, on écrira donc :

$$[\mathcal{H}(z_k, z_k^*)]^* = -\mathcal{H}(z_k, z_k^*). \quad (1.67)$$

Nous verrons dans les équations (5.68) à (5.70) de l'algorithme LTPA (Cf. chapitre 5), que les différentes fonctions génératrices $\mathcal{F}_j(z_k, z_k^*)$ ($1 \leq j \leq 3$) sont réelles, soit :

$$[\mathcal{F}_j(z_k, z_k^*)]^* = \mathcal{F}_j(z_k, z_k^*). \quad (1.68)$$

Les propriétés (1.67) et (1.68) sont appelées condition de réalité [7] dans le jeu des variables complexes. Grâce à l'emploi du multiplicateur symplectique dans l'écriture du hamiltonien classique, ces conditions seront mises à profit dans le chapitre 5 lors de l'utilisation de l'algorithme LTPA (pour vérifier la forme du hamiltonien et des différentes fonctions génératrices dans le programme Maple).

Dans ce nouveau jeu de coordonnées, en prenant en compte le multiplicateur symplectique $\lambda = -\imath$, le hamiltonien associé à l'oscillateur harmonique est :

$$\mathcal{H}_0 = -\imath(\omega_1 z_1 z_1^* + \dots + \omega_n z_n z_n^*). \quad (1.69)$$

Le prochain paragraphe expose les ajustements dans la définition de l'opérateur adjoint et des ensembles $Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ et $Im ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ que nécessitent la prise en compte du multiplicateur dans le hamiltonien.

1.8.6 Noyau et image de l'opérateur adjoint $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0} : Ker\ ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ et $Im\ ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$

Notons respectivement $y = (q_k, p_k)$ et $x = (z_k, z_k^*)$ le jeu des anciennes et nouvelles variables.

Dans les coordonnées $y = (q_k, p_k)$, l'opérateur adjoint $(ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0})_y = \{\tilde{\mathcal{H}}_0, .\}$ a pour expression :

$$(ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0})_y = \sum_{k=1}^n \omega_k \left(q_k \frac{\partial}{\partial p_k} - p_k \frac{\partial}{\partial q_k} \right). \quad (1.70)$$

Or, pour toute fonction $\mathcal{G} \in \Gamma$, l'équation (1.27) s'écrit (en remplaçant $\mathcal{F}$ par $\tilde{\mathcal{H}}_0$) :

$$ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{G})_y = \lambda ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{G})_x = ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{G}). \quad (1.71)$$

Dans le jeu de coordonnées complexes, l'opérateur $ad_{\mathcal{H}_0}$ associé à (1.70) s'exprime comme suit :

$$ad_{\mathcal{H}_0} = \imath \sum_{k=1}^n \omega_k \left(z_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k^* \frac{\partial}{\partial z_k^*} \right). \quad (1.72)$$

On définit encore $(ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0})_x$, l'opérateur adjoint de $\tilde{\mathcal{H}}_0$ (ou plus simplement $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$) exprimé en coordonnées complexes (z_k, z_k^*) par (cet opérateur interviendra dans l'algorithme de Deprit exposé au chapitre 4 et utilisé au chapitre 5) :

$$ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0} = \frac{ad_{\mathcal{H}_0}}{\lambda} = \sum_{k=1}^n \omega_k \left(z_k^* \frac{\partial}{\partial z_k^*} - z_k \frac{\partial}{\partial z_k} \right). \quad (1.73)$$

Les monômes complexes $\sigma = z_1^{\alpha_1} z_1^*{}^{\beta_1} \dots z_n^{\alpha_n} z_n^*{}^{\beta_n}$ (avec $\sum_{k=1}^n (\alpha_k + \beta_k) = m$ le degré du monôme, les α_k et β_k sont des nombres entiers) sont les éléments de l'anneau des polynômes complexes $\mathbb{C}(z, z^*)$ et sont vecteurs propres de $\tilde{\mathcal{H}}_0$ puisque :

$$ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\sigma) = \left(\sum_{k=1}^n \omega_k (\beta_k - \alpha_k) \right) (\sigma). \quad (1.74)$$

Les noyaux et image de l'opérateur adjoint que nous notons $Ker\ ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ et $Im\ ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ sont les ensembles vérifiant respectivement [13] $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\sigma) = 0$ et $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\sigma) \neq 0$.

Enfin, toujours en vue d'une utilisation dans l'algorithme de Deprit (via les équations (5.68) à (5.70) du chapitre 5), on définit les crochets de Poisson (via les variables complexes) entre le hamiltonien $\mathcal{H}(z_k, z_k^*)$ et une fonction $\mathcal{G}(z_k, z_k^*)$ par :

$$\{\mathcal{H}, \mathcal{G}\}_x = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_k} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z_k^*} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_k^*} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z_k} \right). \quad (1.75)$$

On rappelle encore que les crochets de Poisson (exprimés en variables complexes) entre deux fonctions $\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}$ sont (l'indice "x" est systématiquement omis pour éviter la confusion avec (1.75)) sont :

$$\{\mathcal{F}, \mathcal{G}\} = \imath \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial z_k^*} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z_k} - \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z_k^*} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial z_k} \right). \quad (1.76)$$

Si $\mathcal{F}$ est la fonction hamiltonienne $\mathcal{H} = -\imath \tilde{\mathcal{H}}$, l'équation (1.76) est égale à l'équation (1.75).

1.8.7 Intérêt des ensembles $Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ et $Im ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ dans la normalisation

Le passage d'un hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$, de partie quadratique $\tilde{\mathcal{H}}_0 = \sum_{k=1}^n \frac{\omega_k(q_k^2 + p_k^2)}{2}$, à un hamiltonien normalisé $\tilde{\mathcal{K}}$ s'opère à partir d'un changement de variables (transformation symplectique) proche de l'identité ou par le flot de la fonction génératrice $\phi_\epsilon^{\mathcal{F}}$ généré par une fonction génératrice $\mathcal{F}$ (ϵ un paramètre adimensionné tel que $0 \leq \epsilon \ll 1$). Par un choix judicieux de la fonction génératrice (la procédure de normalisation formelle est exposée dans l'annexe A ; on y montre que la fonction génératrice doit satisfaire à une condition de structure, laquelle consiste à choisir $\mathcal{F}$ appartenant à $Im ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$), le hamiltonien normalisé appartient au noyau de l'opérateur adjoint $\tilde{\mathcal{H}}_0 : ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\tilde{\mathcal{K}}) = \{\tilde{\mathcal{H}}_0, \tilde{\mathcal{K}}\} = -\{\tilde{\mathcal{K}}, \tilde{\mathcal{H}}_0\} = -ad_{\tilde{\mathcal{K}}}(\tilde{\mathcal{H}}_0) = 0$, en d'autres termes, $\tilde{\mathcal{H}}_0$ est constant sous le flot de $\tilde{\mathcal{K}}$, c'est encore une intégrale première du système normalisé. La normalisation formelle a encore le mérite de préciser les quantités dont dépend le hamiltonien normalisé $\tilde{\mathcal{K}}$. Ces quantités constituent une base de Hilbert (Cf. chapitres 2 et 3) de $Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$.

1.8.8 Anneau des polynômes complexes invariants par renversement du temps : $\mathbb{C}(z, z^*)^\tau$

L'action de l'opérateur renversement du temps τ sur le jeu (z_k, z_k^*) ($1 \leq k \leq n$) est : $\tau(z_k) = z_k^*$, $\tau(z_k^*) = z_k$. On désigne par $\mathbb{C}(z, z^*)^\tau$ le sous-anneau des monômes σ invariants par renversement du temps [34] : $\mathbb{C}(z, z^*)^\tau = \{\sigma \in \mathbb{C}(z, z^*) / \tau(\sigma) = \sigma\}$.

1.9 Définition d'une résonance $p : q$ pour un système hamiltonien à deux degrés de liberté vibrationnels

1.9.1 Position du problème

Considérons un système hamiltonien constitué de deux oscillateurs notés "1" et "2" (de pulsations ω_1 et ω_2). Notons $\tilde{\mathcal{H}}$, le hamiltonien du système et $\tilde{\mathcal{H}}_0 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \omega_k(q_k^2 + p_k^2)$, le hamiltonien dans la limite harmonique. On écrit : $\tilde{\mathcal{H}} = \tilde{\mathcal{H}}_0 + \tilde{\mathcal{H}}_{pert}$ avec $\tilde{\mathcal{H}}_{pert}$ un hamiltonien de perturbation.

Désignons encore par $J_k = \frac{1}{2}(q_k^2 + p_k^2)$ et $\varphi_k = -arctan(\frac{p_k}{q_k})$ ($k = 1, 2$) les variables angle-action (Cf. paragraphe 1.6.2).

Dans la littérature, il existe différentes définitions de la résonance. Nous allons les passer en revue dans les paragraphes 1.9.2 à 1.9.4.

Dans cette thèse, à l'exception du chapitre 7 où nous adopterons la définition d'Efstathiou (paragraphe 1.9.3), nous utiliserons celle proposée dans le paragraphe 1.9.2 car elle est bien adaptée à l'étude de la normalisation formelle (chapitres 2 et 3) ainsi qu'à l'emploi de l'algorithme LTPA (Cf. chapitres 4 et 5). Cette définition sera étendue à des systèmes hamiltoniens à n degrés de liberté vibrationnels dans le chapitre 3.

1.9.2 Première définition de la résonance $p : q$ entre deux oscillateurs

Définition

Le système d'oscillateurs est dit résonnant ou présente une résonance $p : q$ si les deux pulsations sont reliées par une équation de la forme (p et q sont deux entiers naturels non nuls,

premiers entre eux et $p \geq q$) [7, 13] :

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{p}{q}. \quad (1.77)$$

Base de Hilbert

La condition de résonance (1.77) fait que le noyau $Ker ad_{\mathcal{H}_0}$ de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$ est engendré par les 4 monômes ([13] et Annexe C) :

$$\sigma_{-1} = z_1^{*p} z_2^{*q}, \sigma_0 = z_1^p z_2^{*q}, \sigma_1 = z_1 z_1^*, \sigma_2 = z_2 z_2^*. \quad (1.78)$$

Le noyau a la structure d'une algèbre de Lie appelée algèbre des polynômes invariants. Les générateurs σ_k ($-1 \leq k \leq 2$) forment une base de $Ker ad_{\mathcal{H}_0}$ appelée base de Hilbert ([8, 10, 11]). Les générateurs de la base de Hilbert sont invariants par le flot de l'oscillateur harmonique $\phi_t^{\mathcal{H}_0}$, lequel est une symétrie symplectique pour les générateurs.

Les crochets de Poisson entre les générateurs donnant lieu à des relations non nulles sont :

$$\{\sigma_{-1}, \sigma_1\} = ip\sigma_{-1}, \quad (1.79)$$

$$\{\sigma_{-1}, \sigma_2\} = -iq\sigma_{-1}, \quad (1.80)$$

$$\{\sigma_0, \sigma_1\} = -ip\sigma_0, \quad (1.81)$$

$$\{\sigma_0, \sigma_2\} = iq\sigma_0, \quad (1.82)$$

$$\{\sigma_{-1}, \sigma_0\} = i\sigma_1^{p-1}\sigma_2^{q-1}(p^2\sigma_2 - q^2\sigma_1). \quad (1.83)$$

Résonance et mise sous forme normale

La mise sous forme normale du hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ consistera à transformer via un algorithme dédié (LTPA, BGPT, ...) le hamiltonien de perturbation en fonction des générateurs σ_k ($-1 \leq k \leq 2$).

1.9.3 Deuxième définition : résonance $p : q$ selon Efsthathiou

Définition

Chez cet auteur, il y a résonance $p : q$ entre les deux oscillateurs (avec le choix $\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{p}{q}$; on conserve les notations de la section 1.9.2) si le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ commute au sens de Poisson avec le moment $\mathcal{J} = q\sigma_1 + p\sigma_2$ [12] :

$$\{\tilde{\mathcal{H}}, \mathcal{J}\} = 0. \quad (1.84)$$

Conséquence

Les générateurs de la base de Hilbert sont [12] :

$$\mathcal{J} = q\sigma_1 + p\sigma_2, \quad (1.85)$$

$$\Pi_1 = q\sigma_1 - p\sigma_2, \quad (1.86)$$

$$\Pi_2 = \sqrt{2^{p+q}p^q q^p} Re\left(z_1^p z_2^{*q}\right), \quad (1.87)$$

$$\Pi_3 = \sqrt{2^{p+q}p^q q^p} Im\left(z_1^p z_2^{*q}\right). \quad (1.88)$$

Les générateurs satisfont aux relations suivantes :

$$\{\Pi_1, \Pi_2\} = -2pq\Pi_3, \quad (1.89)$$

$$\{\Pi_3, \Pi_1\} = -2pq\Pi_2, \quad (1.90)$$

$$\{\Pi_2, \Pi_3\} = -pq(\mathcal{J} + \Pi_1)^{p-1}(\mathcal{J} - \Pi_1)^{q-1}[\Pi_1(p+q) + \mathcal{J}(q-p)]. \quad (1.91)$$

Résonance et mise sous forme normale

En présence d'une résonance $p : q$ (définition 1.77), le hamilltonien $\mathcal{H}_0$ se déduit facilement du moment puisque

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\omega_1}{q} \mathcal{J}. \quad (1.92)$$

D'après (1.92), il y a résonance $p : q$ entre les deux oscillateurs si le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ commute au sens de Poisson avec $\mathcal{H}_0$:

$$\{\tilde{\mathcal{H}}, \mathcal{H}_0\} = 0. \quad (1.93)$$

En d'autres termes, à la résonance, on construit le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ de façon à ce que $\tilde{\mathcal{H}} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$: on cherche donc à déterminer un hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ mis sous forme normale. En outre, on passe d'un jeu de relations entre les générateurs à l'autre (équations (1.79) à (1.83) et (1.89) à (1.91)) via les équations suivantes :

$$\sigma_1 = \frac{\mathcal{J} + \Pi_1}{2q}, \quad (1.94)$$

$$\sigma_2 = \frac{\mathcal{J} - \Pi_1}{2p}, \quad (1.95)$$

$$\sigma_{-1} = \frac{\Pi_2 - i\Pi_3}{\sqrt{2^{p+q}p^q q^p}}, \quad (1.96)$$

$$\sigma_0 = \frac{\Pi_2 + i\Pi_3}{\sqrt{2^{p+q}p^q q^p}}. \quad (1.97)$$

Au sens d'Esthathiou, la résonance implique que le hamiltonien de perturbation est fonction des générateurs.

Résonance $-p : q$

Cet auteur définit également la résonance $-p : q$ entre deux oscillateurs (avec le choix $\frac{\omega_2}{\omega_1} = -\frac{p}{q}$) par :

$$\{\tilde{\mathcal{H}}, \mathcal{J}\} = 0. \quad (1.98)$$

avec $\mathcal{J} = q\sigma_1 - p\sigma_2$. Les générateurs de la base de Hilbert sont :

$$\mathcal{J} = q\sigma_1 - p\sigma_2, \quad (1.99)$$

$$\Pi_1 = q\sigma_1 + p\sigma_2, \quad (1.100)$$

$$\Pi_2 = \sqrt{2^{p+q}p^q q^p} \text{Re}\left(z_1^p z_2^q\right), \quad (1.101)$$

$$\Pi_3 = \sqrt{2^{p+q}p^q q^p} \text{Im}\left(z_1^p z_2^q\right). \quad (1.102)$$

Certains systèmes moléculaires comme la molécule CO_2 mettent en jeu plusieurs résonances dont une résonance $-2 : 1$ [21, 33].

1.9.4 Troisième définition à l'aide des variables angle-action

Définition

Le système présente une résonance $p : q$ si le hamiltonien de perturbation explicité en fonction des variables angle-action contient un terme de la forme (par exemple [9, 31]) :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}'_{pert}(\varphi_1, \varphi_2, J_1, J_2) = & 2\sqrt{J_1^p J_2^q} \cos(p\varphi_1 - q\varphi_2) \left(\alpha_{resp:q} + \sum_k \alpha_k J_k \right. \\ & \left. + \sum_{i \leq j} \alpha_{ij} J_i J_j + \dots \right), \end{aligned} \quad (1.103)$$

avec $\alpha_{resp:q}$, α_k , α_{ij} des coefficient réels. Dans cette définition, q peut être un entier relatif (par exemple, la résonance $2 : -1$ [31, 33]).

Résonance et mise sous forme normale

Le hamiltonien de perturbation exprimé en fonction des variables complexes $z_k = \sqrt{\sigma_k} e^{-i\varphi_k}$ et $z_k^* = \sqrt{\sigma_k} e^{i\varphi_k}$, analogues classiques des opérateurs de boson $\hat{a}_k$ et $\hat{a}_k^+$ (les variables action J_k sont égaux aux monômes $\sigma_k = z_k z_k^*$), est :

$$\tilde{\mathcal{H}}'_{pert} = (z_1^{*p} z_2^q + z_1^p z_2^{*q}) (\alpha_{resp:q} + \sum_k \alpha_k \sigma_k + \sum_{i \leq j} \alpha_{ij} \sigma_i \sigma_j + \dots). \quad (1.104)$$

En utilisant les équations (C.8) et (C.9) (Cf. annexe C), on en déduit que $\tilde{\mathcal{H}}$ appartient au noyau de l'opérateur adjoint de $\mathcal{H}_0$. Là encore, cette définition conduit à rechercher le hamiltonien du système sous forme normale.

1.10 Conclusion

Une partie des outils essentiels à ce travail de thèse ayant été introduits dans ce chapitre (transformation canonique, multiplieur symplectique, opérateur adjoint, variables angle-action, normalisation formelle, listage des points fixes, définition d'une résonance, ...), nous examinerons dans le prochain chapitre la construction des hamiltoniens normalisés en l'absence de résonance. En particulier, l'opérateur adjoint et la normalisation formelle seront utilisés afin de déterminer un hamiltonien qui commute avec les générateurs de la base de Hilbert. Dans ce chapitre 2, nous déterminerons un ensemble d'opérateurs nécessaires à l'écriture du hamiltonien et nous donnerons explicitement les relations permettant de calculer le nombre de ces opérateurs à un ordre donné du développement.

Chapitre 2

Construction de hamiltoniens normalisés non résonnants à n degrés de liberté par la normalisation formelle

2.1 Introduction

En spectroscopie moléculaire, la construction de hamiltoniens quantiques vibrationnels de systèmes moléculaires fortement excités (limite locale) par un formalisme algébrique requiert d'introduire "à la main" les opérateurs traduisant les échanges d'énergie à plusieurs quanta entre les oscillateurs et il peut devenir fastidieux d'évaluer le nombre total d'opérateurs apparaissant dans le hamiltonien. Ce chapitre a pour objet de proposer, dans la limite locale, en l'absence de résonance, une méthode systématique de construction du hamiltonien classique normalisé vibrationnel d'un système moléculaire décrit par n oscillateurs fortement excités à partir des générateurs d'une algèbre de Lie, l'algèbre des polynômes invariants, mais également de dénombrer le nombre de monômes indépendants nécessaires à la construction du hamiltonien développé sur la base de ces générateurs (développement dit de Dunham) jusqu'à un ordre N donné. Une application à la molécule triatomique non linéaire ClOH est développée à la section 2.6 où nous explicitons alors le hamiltonien quantique vibrationnel déduit de son homologue classique.

2.2 Quelques éléments théoriques

2.2.1 Description de systèmes moléculaires par les modes locaux

En première approximation, les vibrations moléculaires des systèmes triatomiques constituent un jeu de 9 oscillateurs harmoniques couplés, mêlant les coordonnées cartésiennes des vecteurs déplacements des noyaux par rapport à leur configuration d'équilibre. Dans l'étude des modes normaux, les coordonnées normales Q_j (au nombre de $\Upsilon = 3$ ou 4 selon que le système moléculaire est linéaire ou pas) sont introduites de façon à diagonaliser, dans la limite harmonique, la forme quadratique du potentiel V .

A chaque coordonnée normale est alors associé un mode normal de vibration de pulsation ω_j . Lorsque d_j oscillateurs possèdent la même pulsation, le mode normal, noté ν_j , est d_j fois dégénéré. Dans cette description, si le système moléculaire possède k modes normaux, on a : $\sum_{j=1}^k d_j = \Upsilon$ (avec $k \leq \Upsilon$) ; le jeu d'oscillateurs, à l'aide des coordonnées normales, est ainsi décrit, dans la limite harmonique, par un ensemble de k oscillateurs harmoniques fictifs indé-

pendants. Lorsque les mouvements vibrationnels sont très excités, la limite locale qui met en jeu les modes locaux semble mieux adaptée que les modes normaux.

2.2.2 Système hamiltonien non résonnant

En première approximation, le système moléculaire est décrit par le hamiltonien $\mathcal{H}_0$ (équation (1.63) du chapitre 1). Le système est ici non résonnant, c'est-à-dire que le hamiltonien $\mathcal{H}_0$ (par exemple [7]) est tel que les n pulsations ω_k sont indépendantes : il n'existe pas de relation $\sum_{k=1}^n \lambda_k \omega_k = 0$ autre que la relation triviale.

2.2.3 Equations du mouvement

Nous introduisons ici les variables complexes z_k et z_k^* définies en fonction des variables canoniques q_k et p_k , $z_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k + ip_k)$ et $z_k^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k - ip_k)$, $1 \leq k \leq n$. Ces variables satisfont aux relations : $\{z_j, z_k^*\} = \sum_{i=1}^n (\frac{\partial z_j}{\partial q_i} \frac{\partial z_k^*}{\partial p_i} - \frac{\partial z_j}{\partial p_i} \frac{\partial z_k^*}{\partial q_i}) = -i\delta_{jk}$, $1 \leq j, k \leq n$. Le changement de coordonnées des (q_k, p_k) en (z_k, z_k^*) est une transformation symplectique de multiplicateur $-i$. Le hamiltonien $\mathcal{H}_0$ est donné par l'équation (1.69). En coordonnées complexes, pour $1 \leq k \leq n$, les équations du mouvement sont :

$$\frac{dz_k}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial z_k^*} = -i\omega_k z_k. \quad (2.1)$$

2.2.4 Flot hamiltonien

Γ désigne l'espace des phases. A partir d'une condition initiale $z_0 = (z_{1,0}, \dots, z_{n,0})$, la solution des équations du mouvement s'écrit formellement $z(t) = \phi_t^{\mathcal{H}_0}(z_0)$. L'application $\phi_t^{\mathcal{H}_0} : \Gamma \rightarrow \Gamma$ est le flot hamiltonien généré ([6, 12]) par $\mathcal{H}_0$.

$$\begin{aligned} \text{On a : } z(t) = \phi_t^{\mathcal{H}_0}(z_0) &\implies \begin{pmatrix} z_1(t) \\ \vdots \\ z_n(t) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} e^{-i\omega_1 t} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_2 t} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\omega_n t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_{1,0} \\ \vdots \\ z_{n,0} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Les solutions $z(t)$ constituent encore les trajectoires du flot hamiltonien ou les orbites de l'oscillateur harmonique.

2.2.5 Base de Hilbert

En l'absence de résonance, le noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$ est engendré par les n monômes ([13], Annexe C) $\sigma_1 = z_1 z_1^*$, ..., $\sigma_n = z_n z_n^*$. $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$ a la structure d'une algèbre de Lie appelée algèbre des polynômes invariants. Les générateurs σ_k ($1 \leq k \leq n$) forment une base de $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$ appelée base de Hilbert ([8, 10, 11]). Lorsque le hamiltonien est non résonnant, cette base est unique [13, 24].

Les générateurs sont invariants par le flot de l'oscillateur harmonique, soit : $\forall t, 1 \leq k \leq n, \forall z \in \Gamma$,

$$\sigma_k(\phi_t^{\mathcal{H}_0}(z)) = \sigma_k(z). \quad (2.3)$$

(2.3) signifie que $\phi_t^{\mathcal{H}_0}$ est une symétrie symplectique pour les générateurs de l'algèbre ([6,7,12]) ; en d'autres termes, en vertu du théorème de Noether, $1 \leq k \leq n$, $\{\sigma_k, \mathcal{H}_0\} = 0$.

En coordonnées complexes, les crochets de Poisson entre les générateurs sont (pour $1 \leq i, j \leq n$) :

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = i \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial z_k^*} \frac{\partial \sigma_j}{\partial z_k} - \frac{\partial \sigma_i}{\partial z_k} \frac{\partial \sigma_j}{\partial z_k^*} \right) = 0. \quad (2.4)$$

2.2.6 Hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$

On cherche à construire un hamiltonien appelé hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ tel que $\mathcal{H}_0$ commute avec $\mathcal{K}$, i.e. $\{\mathcal{H}_0, \mathcal{K}\} = -ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{K}) = ad_{\mathcal{K}}(\mathcal{H}_0) = 0$. Le hamiltonien normalisé s'écrit sous la forme [13] : $\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + f(\sigma_1, \dots, \sigma_n)$. Comme les générateurs de la base de Hilbert sont invariants par renversement du temps, le hamiltonien l'est également : $\tau(\mathcal{K}) = \mathcal{K}$. Nous démontrerons dans l'annexe C que le hamiltonien $\mathcal{K}$ construit pour un système à n degrés de liberté et donné par l'équation (2.7) appartient bien à $Ker ad_{\mathcal{H}_0}$.

2.2.7 Ordre du développement

Dans ce travail, nous exprimons le hamiltonien normalisé comme un développement polynômial des puissances des générateurs (développement de Dunham). Dans la suite du manuscrit, nous désignerons par λ -monôme de degré $d = \sum_{\ell=1}^{\lambda} 2r_{i_\ell}$, tout monôme constitué par le produit des puissances de λ générateurs de la base de Hilbert ($2 \leq \lambda \leq n$) : $\sigma_{i_1}^{r_{i_1}} \dots \sigma_{i_\lambda}^{r_{i_\lambda}}$ ($d \geq 2\lambda$). Les λ -monômes de plus haut degré $d = N$ dans l'écriture du hamiltonien $\mathcal{K}$ fixeront l'ordre N du développement. Dans ce chapitre, comme les générateurs de la base de Hilbert sont tous de degré 2, l'ordre N est nécessairement pair (avec $N \geq 2$).

2.3 Construction et dénombrement : système de deux oscillateurs ($n = 2$)

Ce cas peut modéliser, par exemple, les deux modes locaux d'élongation des molécules triatomiques linéaires, mais aussi tout système moléculaire ayant au moins deux modes de vibration non résonnants.

Le hamiltonien normalisé non résonnant $\mathcal{K}$, de partie quadratique $\mathcal{H}_0 = -i(\omega_1 \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2)$, n'est fonction que de σ_1 et σ_2 : $\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + f(\sigma_1, \sigma_2)$.

Ecrivons-le comme un développement polynômial en σ_1 et σ_2 jusqu'à l'ordre N ($N \geq 4$ entier naturel) :

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= \mathcal{H}_0 + \sum_{q_0=2}^{Q_0} (\alpha_{q_0}^1 \sigma_1^{q_0} + \alpha_{q_0}^2 \sigma_2^{q_0}) \\ &+ \sum_{r=2}^{Q_0} \sum_{1 \leq i_1 < i_2 \leq 2} \sum_{r_{i_1} \geq 1, r_{i_2} \geq 1}^{r_{i_1} + r_{i_2} = r} \alpha_{r_{i_1}, r_{i_2}}^{i_1, i_2} \sigma_{i_1}^{r_{i_1}} \sigma_{i_2}^{r_{i_2}}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dans l'équation (2.5), les monômes sont tous réels. De plus, la transformation des (q_k, p_k) en (z_k, z_k^*) est une transformation symplectique de multiplieur $-i$, à l'instar du hamiltonien $\mathcal{K}$, on en déduit que tous les coefficients $\alpha_{q_0}^1$, $\alpha_{q_0}^2$, $\alpha_{r_{i_1}, r_{i_2}}^{i_1, i_2}$ sont imaginaires purs ; q_0 , i_1 , i_2 , r_{i_1} et

r_{i_2} sont des entiers naturels ; le degré d des monômes $\sigma_1^{q_0}$, $\sigma_2^{q_0}$ et $\sigma_{i_1}^{r_{i_1}} \sigma_{i_2}^{r_{i_2}}$ vaut respectivement $2q_0$ et $2r$; q_0 et r prennent toutes les valeurs entières de 2 à une valeur maximale Q_0 telle que $Q_0 = E(\frac{N}{2})$ avec $E(x)$ la partie entière de x . Si $N = 2$, les coefficients $\alpha_{r_{i_1}, r_{i_2}}^{i_1, i_2}$, $\alpha_{q_0}^1$ et $\alpha_{q_0}^2$ sont nuls. De plus, $\mathcal{K}$ contient $\frac{Q_0(Q_0+3)}{2}$ monômes.

2.4 Construction et dénombrement : système de trois oscillateurs ($n = 3$)

Cette étude mathématique peut servir de modèle, par exemple, à la description des modes locaux (d'élongation et de pliage) des molécules triatomiques non linéaires ABC [14] ou AB₂ [35].

Le hamiltonien normalisé non résonnant $\mathcal{K}$, de partie quadratique $\mathcal{H}_0 = -\imath(\omega_1\sigma_1 + \omega_2\sigma_2 + \omega_3\sigma_3)$, n'est fonction que de σ_1 , σ_2 et σ_3 : $\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + f(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$.

Ecrivons-le comme un développement polynômial en σ_1 , σ_2 et σ_3 jusqu'à l'ordre N :

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = & \mathcal{H}_0 + \sum_{q_0=2}^{Q_0} (\alpha_{q_0}^1 \sigma_1^{q_0} + \alpha_{q_0}^2 \sigma_2^{q_0} + \alpha_{q_0}^3 \sigma_3^{q_0}) + \\ & \sum_{\ell=2}^3 \sum_{r=\max(2, \ell)}^{Q_0} \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_\ell \leq 3} \sum_{r_{i_1} \geq 1, \dots, r_{i_\ell} \geq 1}^{r_{i_1} + \dots + r_{i_\ell} = r} \alpha_{r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}}^{i_1, \dots, i_\ell} \sigma_{i_1}^{r_{i_1}} \dots \sigma_{i_\ell}^{r_{i_\ell}}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

$i_1, \dots, i_\ell$ sont des entiers naturels non nuls satisfaisant aux relations d'ordre : $1 \leq i_1 < \dots < i_\ell \leq 3$; $r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}$ sont des entiers naturels non nuls satisfaisant à la relation $r_{i_1} + \dots + r_{i_\ell} = r$, avec r un entier naturel compris entre la plus grande des deux valeurs du couple $(2, \ell)$ (notée $\max(2, \ell)$) et Q_0 . Les coefficients $\alpha_{q_0}^k$ ($1 \leq k \leq 3$), $\alpha_{r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}}^{i_1, \dots, i_\ell}$ sont des paramètres imaginaires purs. Pour $N < 6$, tous les termes de la dernière somme de l'équation (2.6) sont nuls. En outre, $\mathcal{K}$ contient $\frac{Q_0(Q_0^2+6Q_0+11)}{6}$ monômes.

2.5 Généralisation : système de n oscillateurs

2.5.1 Construction du hamiltonien normalisé

La partie quadratique du hamiltonien normalisé non résonnant $\mathcal{K}$ est : $\mathcal{H}_0 = -\imath \sum_{k=1}^n \omega_k \sigma_k$. Les n quantités ω_k sont des pulsations caractéristiques des oscillateurs.

Ecrivons $\mathcal{K}$ comme une fonction des n générateurs de la base de Hilbert : $\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + f(\sigma_1, \dots, \sigma_n)$. En l'absence de résonance entre deux quelconques oscillateurs, écrivons $\mathcal{K}$ comme un développement polynômial en $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ ($n \geq 3$ entier naturel) jusqu'à l'ordre N :

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = & \mathcal{H}_0 + \sum_{k=1}^n \sum_{q_0=2}^{Q_0} \alpha_{q_0}^k \sigma_k^{q_0} + \\ & \sum_{\ell=2}^n \sum_{r=\max(2, \ell)}^{Q_0} \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_\ell \leq n} \sum_{r_{i_1} \geq 1, \dots, r_{i_\ell} \geq 1}^{r_{i_1} + \dots + r_{i_\ell} = r} \alpha_{r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}}^{i_1, \dots, i_\ell} \sigma_{i_1}^{r_{i_1}} \dots \sigma_{i_\ell}^{r_{i_\ell}}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

$i_1, \dots, i_\ell$ sont des entiers naturels non nuls satisfaisant aux relations d'ordre : $1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_\ell \leq n$; $r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}$ sont des entiers naturels non nuls satisfaisant à la relation $r_{i_1} + \dots + r_{i_\ell} = r$, avec r un entier naturel compris entre $\max(2, \ell)$ et Q_0 . Les coefficients $\alpha_{q_0}^k$ et $\alpha_{r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}}^{i_1, \dots, i_\ell}$ sont des paramètres imaginaires purs. Pour $E(\frac{N}{2}) < n$, tous les termes de la dernière somme de l'équation (2.7) sont nuls.

2.5.2 Dénombrement

Le dénombrement du nombre Λ d'opérateurs nécessaires à la construction de $\mathcal{K}$ pour le cas $n = 3$ peut se mettre sous la forme ($N \geq 6$) :

$$\begin{aligned} \Lambda &= 3 + 3(Q_0 - 1) + \frac{3Q_0(Q_0 - 1)}{2} \\ &\quad + \frac{Q_0(Q_0 - 1)(Q_0 - 2)}{6}, \\ \Lambda &= \sum_{\lambda=1}^3 C_3^\lambda C_{Q_0}^\lambda. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Généralisons la formule de dénombrement (2.8) pour un système à n degrés de liberté ($n \geq 3$). A un ordre N et d donnés ($2\lambda \leq d \leq N$), il y a C_n^λ façons de choisir les λ générateurs d'un λ -monôme de degré d parmi le jeu $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_n)$. De plus, pour un choix donné de λ générateurs, notons N_r le nombre de façons de réaliser un λ -monôme $\sigma_{i_1}^{r_{i_1}} \dots \sigma_{i_\lambda}^{r_{i_\lambda}}$, le jeu des puissances $(r_{i_1}, \dots, r_{i_\lambda})$ devant satisfaire, d'après (2.7), à la condition $r_{i_1} + \dots + r_{i_\lambda} = r$. On constate que $C_{Q_0}^\lambda = \sum_{r=\lambda}^{Q_0} N_r$. On en déduit donc que pour N et λ donnés, il y a $C_n^\lambda C_{Q_0}^\lambda$ monômes entrant dans la composition de $\mathcal{K}$. Enfin, comme la valeur maximale de λ est, soit fixée par le nombre de degrés de liberté du système hamiltonien si $Q_0 \geq n$, soit par Q_0 si $Q_0 \leq n$, le nombre total de monômes dans $\mathcal{K}$ est obtenu en sommant les $C_n^\lambda C_{Q_0}^\lambda$ de $\lambda = 1$ à la plus petite des deux valeurs n ou Q_0 : $\min(n, Q_0)$. Il vient que $\mathcal{K}$ contient :

$$\Lambda = \sum_{\lambda=1}^{\min(n, Q_0)} C_n^\lambda C_{Q_0}^\lambda \text{ monômes.} \quad (2.9)$$

A titre d'exemple, la table 2.1 indique, pour $n = 3$ et $n = 4$ le nombre de monômes Λ dans $\mathcal{K}$ développé à l'ordre $N = 8$, ainsi que le listage de ceux-ci.

Le cas $n = 4$ peut décrire, pour des molécules rigides, deux modes locaux d'élongation non résonnants et deux modes de pliage non résonnants des molécules tétraédriques AB_3C .

2.6 Application : la molécule ClOH ($n = 3$)

2.6.1 Conventions de travail

La molécule ClOH (voir Figure 2.1) est une molécule triatomique non linéaire à 3 degrés de liberté vibrationnels ($n = 3$). Dans la limite locale, attachons un oscillateur d'élongation aux liaisons O-H (oscillateur "1", longueur r_1) et O-Cl (oscillateur "2", longueur r_2) et un oscillateur de pliage à l'angle α_3 entre ces liaisons (oscillateur "3").

n	Λ	monômes
3	34	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ $\sigma_1^2, \sigma_2^2, \sigma_3^2, \sigma_1^3, \sigma_2^3, \sigma_3^3, \sigma_1^4, \sigma_2^4, \sigma_3^4$ $\sigma_1\sigma_2, \sigma_1^2\sigma_2, \sigma_1\sigma_2^2, \sigma_1^3\sigma_2, \sigma_1^2\sigma_2^2, \sigma_1\sigma_2^3$ $\sigma_1\sigma_3, \sigma_1^2\sigma_3, \sigma_1\sigma_3^2, \sigma_1^3\sigma_3, \sigma_1^2\sigma_3^2, \sigma_1\sigma_3^3$ $\sigma_2\sigma_3, \sigma_2^2\sigma_3, \sigma_2\sigma_3^2, \sigma_2^3\sigma_3, \sigma_2^2\sigma_3^2, \sigma_2\sigma_3^3$ $\sigma_1\sigma_2\sigma_3, \sigma_1^2\sigma_2\sigma_3, \sigma_1\sigma_2^2\sigma_3, \sigma_1\sigma_2\sigma_3^2$
4	69	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ $\sigma_1^2, \sigma_2^2, \sigma_3^2, \sigma_4^2, \sigma_1^3, \sigma_2^3, \sigma_3^3, \sigma_4^3, \sigma_1^4, \sigma_2^4, \sigma_3^4, \sigma_4^4$ $\sigma_1\sigma_2, \sigma_1^2\sigma_2, \sigma_1\sigma_2^2, \sigma_1^3\sigma_2, \sigma_1^2\sigma_2^2, \sigma_1\sigma_2^3$ $\sigma_1\sigma_3, \sigma_1^2\sigma_3, \sigma_1\sigma_3^2, \sigma_1^3\sigma_3, \sigma_1^2\sigma_3^2, \sigma_1\sigma_3^3$ $\sigma_1\sigma_4, \sigma_1^2\sigma_4, \sigma_1\sigma_4^2, \sigma_1^3\sigma_4, \sigma_1^2\sigma_4^2, \sigma_1\sigma_4^3$ $\sigma_2\sigma_3, \sigma_2^2\sigma_3, \sigma_2\sigma_3^2, \sigma_2^3\sigma_3, \sigma_2^2\sigma_3^2, \sigma_2\sigma_3^3$ $\sigma_2\sigma_4, \sigma_2^2\sigma_4, \sigma_2\sigma_4^2, \sigma_2^3\sigma_4, \sigma_2^2\sigma_4^2, \sigma_2\sigma_4^3$ $\sigma_3\sigma_4, \sigma_3^2\sigma_4, \sigma_3\sigma_4^2, \sigma_3^3\sigma_4, \sigma_3^2\sigma_4^2, \sigma_3\sigma_4^3$ $\sigma_1\sigma_2\sigma_3, \sigma_1^2\sigma_2\sigma_3, \sigma_1\sigma_2^2\sigma_3, \sigma_1\sigma_2\sigma_3^2$ $\sigma_1\sigma_2\sigma_4, \sigma_1^2\sigma_2\sigma_4, \sigma_1\sigma_2^2\sigma_4, \sigma_1\sigma_2\sigma_4^2$ $\sigma_1\sigma_3\sigma_4, \sigma_1^2\sigma_3\sigma_4, \sigma_1\sigma_3^2\sigma_4, \sigma_1\sigma_3\sigma_4^2$ $\sigma_2\sigma_3\sigma_4, \sigma_2^2\sigma_3\sigma_4, \sigma_2\sigma_3^2\sigma_4, \sigma_2\sigma_3\sigma_4^2$ $\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$

TABLE 2.1 – Dénombrement et listage des monômes apparaissant dans le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ jusqu'à l'ordre $N = 8$ pour $n = 3$ et $n = 4$.

2.6.2 Hamiltonien vibrationnel quantique

Introduction des opérateurs création et annihilation

Les variables canoniques z_j, z_k^* sont maintenant remplacés par les opérateurs adimensionnés $\hat{a}_j$ and $\hat{a}_k^+$ avec les règles de correspondance (voir chapitre 5) :

$$z_j \longleftrightarrow \sqrt{\hbar} \hat{a}_j, \quad (2.10)$$

$$z_k^* \longleftrightarrow \sqrt{\hbar} \hat{a}_k^+, \quad (2.11)$$

$$\{z_j, z_k^*\} = -i\delta_{jk} \longleftrightarrow \frac{1}{i}[\hat{a}_j, \hat{a}_k^+] = -i\delta_{jk}. \quad (2.12)$$

Nous avons donc : $[\hat{a}_j, \hat{a}_k^+] = \delta_{jk}$, $1 \leq j, k \leq n$. Ces opérateurs satisfont aux relations de comutation de Bose et sont les opérateurs de boson de création $\hat{a}_k^+$ et annihilation $\hat{a}_j$.

Hamiltonien quantique

En mécanique quantique, du fait de la non-commutativité des opérateurs de Bose, le calcul des niveaux d'énergie requiert d'adopter des règles de construction qui permettent d'exprimer les différents opérateurs (formés à partir des opérateurs de création et annihilation) du hamiltonien quantique à partir de leurs équivalents classiques.

Dans le prochain chapitre (section 3.5.3), à l'instar de [31], nous présenterons 9 règles de

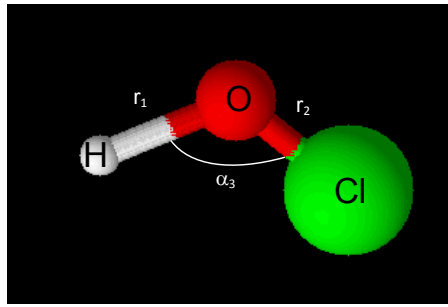


FIGURE 2.1 – Image schématique de la molécule ClOH dans sa configuration d'équilibre.

construction.

Dans une première approche, il nous suffit de remplacer les générateurs σ_k par les opérateurs symétrisés $\frac{\hat{a}_k^+ \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_k^+}{2} = \hat{N}_k + \frac{\hat{I}_d}{2}$. Les opérateurs $\hat{N}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ sont les opérateurs nombre qui représentent le nombre de quanta d'excitation par oscillateur et $\hat{I}_d$ est l'opérateur identité.

Par ailleurs, dans la littérature dédiée à la spectroscopie moléculaire, il n'est pas usuel de prendre en compte le multiplicateur symplectique dans l'expression du hamiltonien classique. De plus, le hamiltonien quantique doit être hermitique. La procédure que nous adoptons est la suivante :

$$\mathcal{K}(z_k, z_k^*) \xrightarrow{\times \iota} \tilde{\mathcal{K}}(z_k, z_k^*) \rightarrow \hat{K}(\hat{a}_k, \hat{a}_k^+). \quad (2.13)$$

Dans le développement de $\hat{K}$, tous les monômes sont hermitiques et les coefficients sont maintenant réels (voir section 5.7.2 pour de plus amples détails). On garde les mêmes notations pour les coefficients apparaissant dans $\hat{K}$.

2.6.3 Base propre du hamiltonien $\hat{H}_0$

Les états propres de $\hat{H}_0$ sont générés à partir de l'état vide par la relation (n_1, n_2, n_3 sont des entiers naturels) :

$$|n_1, n_2, n_3\rangle = (n_1! n_2! n_3!)^{-\frac{1}{2}} (\hat{a}_1^+)^{n_1} (\hat{a}_2^+)^{n_2} (\hat{a}_3^+)^{n_3} |0, 0, 0\rangle. \quad (2.14)$$

Dans cette base (base de l'oscillateur harmonique ou base normale), le hamiltonien développé à l'ordre 8 est diagonal ; on écrit :

$$\begin{aligned} \langle n_1, n_2, n_3 | \hat{K} | n_1, n_2, n_3 \rangle &= \sum_{k=1}^3 \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right) + \sum_{k=1}^4 \sum_{q_0=2}^3 \alpha_{q_0}^k \left(n_k + \frac{1}{2}\right)^{q_0} \\ &+ \sum_{\ell=2}^3 \sum_{r=\max(2, \ell)}^4 \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_\ell \leq n} \sum_{r_{i_1} \geq 1, \dots, r_{i_\ell} \geq 1}^{r_{i_1} + \dots + r_{i_\ell} = r} \alpha_{r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}}^{i_1, \dots, i_\ell} \left(n_{i_1} + \frac{1}{2}\right)^{r_{i_1}} \dots \left(n_{i_\ell} + \frac{1}{2}\right)^{r_{i_\ell}}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

2.6.4 Simulations numériques

La structure vibrationnelle de la molécule ClOH a été étudiée par Jost *et al* dans [14] quasiment jusqu'à la limite de dissociation (les énergies sont données relativement à l'état fondamental $|0, 0, 0\rangle$ situé à $2867,0 \text{ cm}^{-1}$ au dessus du zéro de la surface d'énergie potentielle. L'énergie de dissociation vaut $19\,290 \text{ cm}^{-1}$). Ces auteurs font un développement de Dunham

sur les opérateurs nombre jusqu'à l'ordre $N = 8$; le hamiltonien ainsi construit permet de reproduire la structure vibrationnelle de 314 niveaux d'énergie jusqu'à 70 % de l'énergie de dissociation (soit $13\,500\text{ cm}^{-1}$) en nécessitant 34 coefficients.

Notre formalisme permet la comparaison avec la modélisation proposée par Jost *et al.* En effet, le développement de leur hamiltonien jusqu'à l'ordre 8 est identique à notre hamiltonien dont les éléments matriciels sont donnés par (2.15); en particulier, nous prédisons avant ajustement que le nombre de paramètres dans le hamiltonien quantique est bien de 34 (coefficients dénombrés par l'équation (2.9)) et s'identifient à chaque ordre N , terme à terme, à ceux de Jost (avec nos notations, les valeurs des coefficients sont consignées dans la table 2.2).

N	Λ	Coefficients en cm^{-1}
2	3	$\omega_1 = +3\,748,47, \omega_2 = +739,685$ $\omega_3 = +1\,245,09$
4	9	$\alpha_2^1 = -84,540, \alpha_2^2 = -3,517, \alpha_2^3 = +2,181$ $\alpha_{1,1}^{1,2} = -0,490, \alpha_{1,1}^{1,3} = -16,291, \alpha_{1,1}^{2,3} = -7,049$
6	19	$\alpha_3^1 = -0,173, \alpha_3^2 = -0,259, \alpha_3^3 = -0,778$ $\alpha_{1,2}^{1,2} = -0,122, \alpha_{1,2}^{1,3} = -3,965, \alpha_{1,2}^{2,3} = -0,428$ $\alpha_{2,1}^{1,2} = 0,508, \alpha_{2,1}^{1,3} = -0,154, \alpha_{2,1}^{2,3} = -0,131$ $\alpha_{1,1,1}^{1,2,3} = -0,767$
8	34	$\alpha_4^1 = +0,0153, \alpha_4^2 = +0,0098, \alpha_4^3 = +0,0111$ $\alpha_{3,1}^{1,2} = 0, \alpha_{3,1}^{1,3} = +0,0793, \alpha_{3,1}^{2,3} = +0,0021$ $\alpha_{2,2}^{1,2} = -0,0174, \alpha_{2,2}^{1,3} = -0,0426, \alpha_{2,2}^{2,3} = -0,0079$ $\alpha_{1,3}^{1,2} = -0,0007, \alpha_{1,3}^{1,3} = +0,2885$ $\alpha_{1,3}^{2,3} = 0$ $\alpha_{1,1,2}^{1,2,3} = +0,1003, \alpha_{1,2,1}^{1,2,3} = +0,0854$ $\alpha_{2,1,1}^{1,2,3} = -0,1553$

TABLE 2.2 – Nombre de paramètres de Dunham donné par [14]. Dans la deuxième colonne, Λ est le nombre d'opérateurs et donc de paramètres totaux inclus dans le hamiltonien. Pour un ordre N donné ($4 \leq N \leq 8$), la troisième colonne indique les valeurs de paramètres qui apparaissent pour cet ordre.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons procédé à la construction et au dénombrement du nombre d'opérateurs apparaissant dans le hamiltonien vibrationnel non résonnant à n degrés de liberté, développé sur la base des générateurs σ_k de la base de Hilbert jusqu'à un ordre N donné. Une application au système moléculaire CIOH a ensuite été envisagée et nos résultats sont en bon accord avec les simulations numériques [14]. Cependant, pour les niveaux vibrationnels plus fortement excités, il faut prendre en compte d'éventuelles résonances $p : q$ entre les différents oscillateurs du système moléculaire. Dans le prochain chapitre, dans le cadre d'une résonance $p : q$, nous nous proposons de compléter la méthode de construction et le dénombrement des opérateurs de couplage introduits par la résonance.

Chapitre 3

Construction de hamiltoniens normalisés résonnants à n degrés de liberté par la normalisation formelle

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons une méthode de construction du hamiltonien quantique normalisé vibrationnel classique d'un système moléculaire fortement excité à n degrés de liberté présentant une résonance $p : q$ ainsi que le dénombrement de tous les monômes explicités dans le chapitre précédent. La méthode introduit ainsi de façon systématique tous les monômes, en particulier les monômes de couplage, que l'on peut construire à partir des polynômes formés par les produits des puissances des générateurs d'une algèbre de Lie, l'algèbre des polynômes invariants construite à partir du noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$ ([7,13,24]). Une application à la molécule triatomique non linéaire CIOH est ensuite de nouveau proposée avec la prise en compte de la résonance de Fermi entre les oscillateurs d'élongation O-Cl et de pliage (section 3.6). Nous explicitons alors la méthode de construction du hamiltonien quantique vibrationnel déduit du hamiltonien classique.

3.2 Mise sous forme normale

3.2.1 Hamiltonien à l'ordre le plus bas : $\tilde{\mathcal{H}}_0$

Soit $\tilde{\mathcal{H}}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ le hamiltonien vibrationnel classique d'un système hamiltonien à n degrés de liberté dont la partie quadratique est celle d'un oscillateur harmonique anistrophe $\tilde{\mathcal{H}}_0 = \sum_{k=1}^n \frac{\omega_k(q_k^2 + p_k^2)}{2}$, où les n grandeurs ω_k sont les pulsations (avec $1 \leq i, j \leq n$, $\omega_i \neq \omega_j$) et les q_k et p_k sont les variables canoniques mettant en jeu les coordonnées généralisées et leurs moments conjugués sur l'espace des phases Γ .

3.2.2 Définition de la résonance $p : q$

Nous étendons ici la définition de la résonance exposée au chapitre 1 (paragraphe 1.9.2) à un système à n degrés de liberté vibrationnels.

Le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_0$ présente une seule résonance $p : q$ si deux pulsations (notées ci-après ω_1 et

ω_2) sont reliées par une équation de la forme [13] :

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{p}{q}, \quad (3.1)$$

où p et q sont deux entiers non nuls premiers entre eux, avec $p \geq q$ et les $n-2$ autres pulsations ω_k sont indépendantes (Cf. section 2.2.2 du chapitre 2).

3.2.3 Equations du mouvement

Nous introduisons les variables complexes z_k et z_k^* définies en fonction des variables canoniques q_k et p_k ($1 \leq k \leq n$) $z_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k + ip_k)$ et $z_k^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k - ip_k)$. Le hamiltonien de l'oscillateur harmonique s'écrit maintenant : $\mathcal{H}_0 = -i(\omega_1 z_1 z_1^* + \frac{p}{q} \omega_1 z_2 z_2^* + \sum_{k=3}^n \omega_k z_k z_k^*)$. Les équations du mouvement, avec les variables z_k , sont :

$$\frac{dz_1}{dt} = -i\omega_1 z_1, \quad \frac{dz_2}{dt} = -i\frac{p}{q}\omega_1 z_2, \quad \frac{dz_k}{dt} = -i\omega_k z_k \quad (3 \leq k \leq n). \quad (3.2)$$

3.2.4 Flot hamiltonien

A partir d'une condition initiale $z_0 = (z_{1,0}, \dots, z_{n,0})$, la solution des équations du mouvement s'écrit formellement $z(t) = \phi_t^{\mathcal{H}_0}(z_0)$. L'application $\phi_t^{\mathcal{H}_0} : \Gamma \rightarrow \Gamma$ est le flot hamiltonien généré ([6, 9, 12]) par $\mathcal{H}_0$.

$$\begin{aligned} \text{On a : } z(t) = \phi_t^{\mathcal{H}_0}(z_0) &\Rightarrow \begin{pmatrix} z_1(t) \\ \vdots \\ z_n(t) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} e^{-i\omega_1 t} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{p}{q}\omega_1 t} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\omega_n t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_{1,0} \\ \vdots \\ z_{n,0} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Les solutions $z(t)$ constituent encore les trajectoires du flot hamiltonien ou les orbites de l'oscillateur harmonique en présence d'une résonance $p : q$.

3.2.5 Base de Hilbert

La condition de résonance (5.72) fait que le noyau $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$ de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$, (défini par l'équation (1.72)), est engendré par les $n+2$ monômes ([13] et Annexe C) ($n \geq 2$ entier naturel) :

$$\sigma_{-1} = z_1^{*p} z_2^q, \sigma_0 = z_1^p z_2^{*q}, \sigma_1 = z_1 z_1^*, \dots, \sigma_n = z_n z_n^*. \quad (3.4)$$

Le noyau a la structure d'une algèbre de Lie appelée algèbre des polynômes invariants. Les générateurs σ_k ($-1 \leq k \leq n$) forment une base de $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$ appelée base de Hilbert ([8, 10, 11]). Comme pour le cas non résonnant, les générateurs de la base de Hilbert sont invariants par le flot de l'oscillateur harmonique $\phi_t^{\mathcal{H}_0}$, lequel est une symétrie symplectique pour les générateurs. Contrairement à Efstathiou [12] qui pose pour le cas $n = 2 : J = q\sigma_1 + p\sigma_2$, $\Pi_1 = q\sigma_1 - p\sigma_2$, $\Pi_2 = \sqrt{2^{p+q}p^q q^p} \text{Re} \left(z_1^p z_2^{*q} \right)$ et $\Pi_3 = \sqrt{2^{p+q}p^q q^p} \text{Im} \left(z_1^p z_2^{*q} \right)$, nous préférons conserver les relations données par (3.4), plus aisées à utiliser lors de la construction du hamiltonien normalisé quantique.

3.2.6 Crochets de Poisson entre les générateurs

Les crochets de Poisson entre les générateurs sont tous nuls à l'exception de : $\{\sigma_{-1}, \sigma_1\} = ip\sigma_{-1}$, $\{\sigma_{-1}, \sigma_2\} = -iq\sigma_{-1}$, $\{\sigma_0, \sigma_1\} = -ip\sigma_0$, $\{\sigma_0, \sigma_2\} = iq\sigma_0$ et $\{\sigma_{-1}, \sigma_0\} = i\sigma_1^{p-1}\sigma_2^{q-1}(p^2\sigma_2 - q^2\sigma_1)$.

3.2.7 Espace des phases réduits

Les générateurs de l'algèbre des polynômes invariants, σ_{-1} , σ_0 , σ_1 et σ_2 ($\sigma_1 \geq 0$, $\sigma_2 \geq 0$), ne sont pas indépendants. Ils satisfont à la relation :

$$\left(\frac{\sigma_0 + \sigma_{-1}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_0 - \sigma_{-1}}{2i}\right)^2 = \sigma_1^p \sigma_2^q. \quad (3.5)$$

Dans l'espace des phases $\Gamma = \mathbb{R}^{2n}$, les surfaces iso- $\mathcal{K}$ -énergétiques sont des courbes de $\mathbb{R}^{2n-1}$. Soit $h_0 > 0$ une valeur donnée du hamiltonien (dont on ne tient pas compte du multiplicateur symplectique $-i$) $\mathcal{H}'_0 = -\frac{\mathcal{H}_0}{i}$. En présence d'une résonance $p : q$, l'équation (3.5) devient :

$$\sigma_0'^2 + \sigma_{-1}'^2 = \sigma_1^p \left(\frac{h_0}{\omega_2} - \frac{q}{p}\sigma_1 - \sum_{k=3}^n \left(\frac{\omega_k}{\omega_2} \right) \sigma_k \right)^q, \quad (3.6)$$

avec $\sigma_0' = \frac{\sigma_0 + \sigma_{-1}}{2}$ et $\sigma_{-1}' = \frac{\sigma_0 - \sigma_{-1}}{2i}$ et la condition $h_0 \geq \omega_2 \frac{q}{p} \sigma_2 + \sum_{k=3}^n \omega_k \sigma_k$. Dans l'espace des phases, (3.6) définit l'espace des phases réduit [12], sur lequel la dynamique du mouvement est réduite à un espace de dimension n .

La figure 3.1 représente quelques exemples d'espaces des phases réduit dans le plan (σ_1, σ'_0) pour les valeurs de résonance $p : q = 1 : 1$; $p : q = 2 : 1$; $p : q = 3 : 1$; $p : q = 3 : 2$.

3.2.8 Le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$

On cherche un Hamiltonien appelé hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ tel que $\mathcal{H}_0$ commute avec $\mathcal{K}$, i.e. $\{\mathcal{H}_0, \mathcal{K}\} = -ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{K}) = ad_{\mathcal{K}}(\mathcal{H}_0) = 0$. Le hamiltonien normalisé se met sous la forme [13] : $\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + f(\sigma_{-1}, \sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_n)$. On impose de plus à $\mathcal{K}$ d'être invariant par l'opérateur τ de renversement du temps. Les générateurs sont invariants par cet opérateur ($\tau(\sigma_k) = \sigma_k$ pour $1 \leq k \leq n$) à l'exception de σ_{-1} et σ_0 : $\tau(\sigma_{-1}) = \sigma_0$ et $\tau(\sigma_0) = \sigma_{-1}$. Nous démontrerons dans l'annexe C que le hamiltonien $\mathcal{K}$ construit pour un système à n degrés de liberté et donné par l'équation (3.7) appartient bien à $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$.

3.3 Construction du hamiltonien normalisé : système de deux oscillateurs résonnants ($n = 2$)

Cette section (3.3) traite principalement du dénombrement des différents opérateurs inclus dans le hamiltonien à un ordre donné. Dans une première lecture, le lecteur pourra ignorer cette section, admettre les résultats et passer directement à la section (3.4).

3.3.1 Développement du hamiltonien sur la base de Hilbert

Cette étude peut servir de modélisation du hamiltonien normalisé vibrationnel des modes d'élongation très excités des molécules triatomiques ABC ou AB₂. Le hamiltonien normalisé

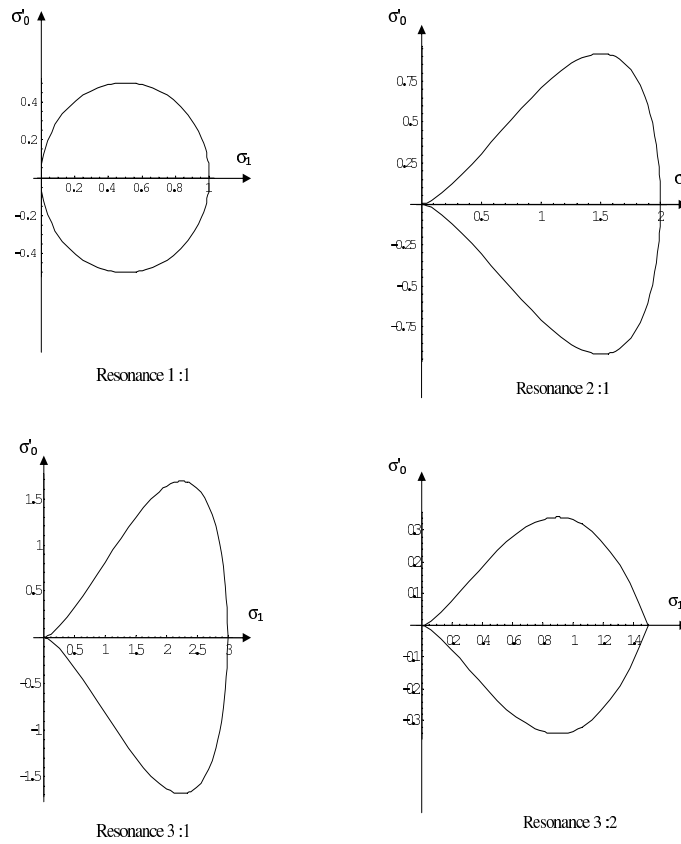


FIGURE 3.1 – Espace des phases réduits pour différentes résonances $p : q$. Tracé dans le plan (σ_1, σ'_0) pour $h_0 = \omega_2$ S.I.

résonnant $\mathcal{K}$, de partie quadratique $\mathcal{H}_0 = -i\frac{\omega_1}{q}(q\sigma_1 + p\sigma_2)$, n'est fonction que de σ_{-1} , σ_0 , σ_1 et de σ_2 : $\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + f(\sigma_{-1}, \sigma_0, \sigma_1, \sigma_2)$.

Ecrivons le hamiltonien normalisé comme un développement polynômial des puissances des générateurs jusqu'à un ordre N ($N \geq p + q + 4$, $q_0, q_1, q_2, q_3, \delta$ et β sont des entiers naturels) ; les valeurs de Q_0, Q_1, Q_2 et Q_3 dans les sommations doivent être précisées pour que le développement en fonction des générateurs de l'algèbre soit bien un développement polynomial. D'après le chapitre précédent (section 2.3), $Q_0 = E(\frac{N}{2})$ ($E(x)$ désigne la partie entière de x) et nous montrerons à la section 3.3.3 que $Q_1 = E(\frac{N}{p+q})$, $Q_2 = E(\frac{\delta-(p+q)}{2})$ et $Q_3 = E(\frac{\beta-(p+q)}{2})$:

$$\begin{aligned}
\mathcal{K} = & \mathcal{H}_0 + \sum_{q_0=2}^{Q_0} (\alpha_{q_0}^1 \sigma_1^{q_0} + \alpha_{q_0}^2 \sigma_2^{q_0}) + \sum_{r=2}^{Q_0} \sum_{1 \leq i_1 < i_2 \leq 2} \sum_{r_{i_1} \geq 1, r_{i_2} \geq 1}^{r_{i_1} + r_{i_2} = r} \alpha_{r_{i_1}, r_{i_2}}^{i_1, i_2} \sigma_{i_1}^{r_{i_1}} \sigma_{i_2}^{r_{i_2}} \\
& + \sum_{q_1=1}^{Q_1} (\alpha_{q_1}^0 \sigma_{-1}^{q_1} + \alpha_{q_1}^{'0} \sigma_0^{q_1}) \\
& + \sum_{\delta=p+q+2}^N \sum_{q_2=1}^{Q_2} \left(\alpha_{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q}), q_2}^{-1, 1} \sigma_{-1}^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} \sigma_1^{q_2} + \alpha_{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q}), q_2}^{0, 1} \sigma_0^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} \sigma_1^{q_2} \right) \\
& + \sum_{\delta=p+q+2}^N \sum_{q_2=1}^{Q_2} \left(\alpha_{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q}), q_2}^{-1, 2} \sigma_{-1}^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} \sigma_2^{q_2} \right)
\end{aligned} \tag{3.7}$$

$$\begin{aligned}
& + \alpha_{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q}), q_2}^{0,2} \sigma_0^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} \sigma_2^{q_2} \Big) \\
& + \sum_{\beta=p+q+4}^N \sum_{q_3=2}^{Q_3} \sum_{\gamma=1}^{q_3-1} \left(\alpha_{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q}), \gamma, q_3-\gamma}^{-1,1,2} \sigma_{-1}^{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})} \sigma_1^\gamma \sigma_2^{q_3-\gamma} \right. \\
& \left. + \alpha_{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q}), \gamma, q_3-\gamma}^{0,1,2} \sigma_0^{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})} \sigma_1^\gamma \sigma_2^{q_3-\gamma} \right).
\end{aligned}$$

Dans ce développement, on montrera dans la section 3.3.2, dans l'hypothèse de l'invariance du hamiltonien $\mathcal{K}$ par renversement du temps, que les coefficients dans les différentes sommes sont imaginaires purs.

En outre, on distingue dans le hamiltonien les monômes construits à partir des puissances des générateurs σ_{-1} ou σ_0 qu'on nommera monômes de couplage entre les deux oscillateurs en résonance : ce sont ceux des sommes $S_0 = \sum_{q_1=1}^{Q_1} (\alpha_{q_1}^0 \sigma_{-1}^{q_1} + \alpha_{q_1}'^0 \sigma_0^{q_1})$,

$$S_{m,\ell}^{(2)} = \sum_{\delta=p+q+2}^N \sum_{q_2=1}^{Q_2} \alpha_{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q}), q_2}^{m,\ell} \sigma_m^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} \sigma_\ell^{q_2} \text{ ou}$$

$$S_m^{(3)} = \sum_{\beta=p+q+4}^N \sum_{q_3=2}^{Q_3} \sum_{\gamma=1}^{q_3-1} \alpha_{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q}), \gamma, q_3-\gamma}^{m,1,2} \sigma_m^{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})} \sigma_1^\gamma \sigma_2^{q_3-\gamma} \quad (m = -1, 0; \ell = 1, 2).$$

Les autres monômes constituent les "monômes non résonnants".

3.3.2 Invariance de $\mathcal{K}$ par renversement du temps

L'hypothèse d'invariance du hamiltonien $\mathcal{K}$ par renversement du temps impose l'égalité des coefficients suivants :

$$\begin{aligned}
\alpha_{q_1}^0 &= \alpha_{q_1}'^0 \\
\alpha_{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q}), q_2}^{-1,\ell} &= \alpha_{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q}), q_2}^{0,\ell} \quad (\ell = 1, 2) \\
\alpha_{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q}), \gamma, q_3-\gamma}^{-1,1,2} &= \alpha_{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q}), \gamma, q_3-\gamma}^{0,1,2}.
\end{aligned} \tag{3.8}$$

En tenant compte de (3.8), on met en facteur les jeux de λ -monômes de même coefficient dans (3.7). Ces λ -monômes sont tous réels, en particulier les monômes de couplage suivants : $\left(\sigma_{-1}^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} + \sigma_0^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} \right) \sigma_\ell^{q_2}$ et $\left(\sigma_0^{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})} + \sigma_{-1}^{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})} \right) \sigma_1^\gamma \sigma_2^{q_3-\gamma}$. De plus, la transformation des (q_k, p_k) en (z_k, z_k^*) est une transformation symplectique de multiplieur $-i$, à l'instar du hamiltonien $\mathcal{K}$, on en déduit que tous les coefficients dans (3.7) sont imaginaires purs.

3.3.3 Domaine de variation des Q_i

Explicitons les domaines de variations des entiers apparaissant dans (3.7).

- Pour Q_1 ; les monômes $\sigma_{-1}^{q_1}$ et $\sigma_0^{q_1}$ sont de degré $d' = (p+q)q_1$. q_1 prend toutes les valeurs entières de 1 à une valeur maximale Q_1 satisfaisant à $(N \geq p+q) : Q_1 = E(\frac{N}{p+q})$. Si $N < p+q$, les coefficients $\alpha_{q_1}^0$ et $\alpha_{q_1}'^0$ sont nuls.
- Pour Q_2 ; les 2-monômes $\sigma_{-1}^{p_2} \sigma_1^{q_2}$, $\sigma_0^{p_2} \sigma_1^{q_2}$, $\sigma_{-1}^{p_2} \sigma_2^{q_2}$ et $\sigma_0^{p_2} \sigma_2^{q_2}$ (p_2 entier naturel non nul) sont de degré $(p+q)p_2 + 2q_2$. Dans un développement de $\mathcal{K}$ à un ordre δ donné, on cherche, autant que possible, à avoir la condition suivante remplie pour le degré des différents 2-monômes :

$$(p+q)p_2 + 2q_2 = \delta. \tag{3.9}$$

Les produits des puissances de ces 2-monômes devant nécessairement toujours apparaître dans $\mathcal{K}$, on doit exiger $p_2 \geq 1$ et $q_2 \geq 1$, soit $\delta \geq p + q + 2$. Nous laissons l'entier q_2 libre de prendre toutes les valeurs entières de 1 à une valeur maximale Q_2 , obtenue pour la plus petite valeur de p_2 ($p_2 = 1$). Grâce à (3.9), on en déduit que $Q_2 = E(\frac{\delta-(p+q)}{2})$.

Déterminons maintenant la plage de variation de l'entier p_2 .

Les conditions (3.9) et p_2 entier font que, à δ fixé, pour $1 \leq q_2 \leq Q_2$, il existe des valeurs de q_2 ne permettant pas d'obtenir p_2 entier. En particulier, pour $q_2 = 1$ et $\delta = p + q + 3$, la condition (3.9) n'est pas satisfaite. Ceci dit, on veut extirper malgré tout, pour tout $q_2 \in [1, Q_2]$, des valeurs entières de p_2 ce qui nécessite l'emploi de la fonction "partie entière" (dans ce texte, $E(x)$ désigne la partie entière de x). Ce faisant, pour $1 \leq q_2 \leq Q_2$, p_2 varie entre les valeurs entières $E(\frac{\delta-2Q_2}{p+q})$ et $E(\frac{\delta-2}{p+q})$. Par exemple, pour $\delta = p + q + 2$ ou $p + q + 3$, $Q_2 = 1$ et $p_2 = 1$; cette procédure de travail ne nuira pas au dénombrement des coefficients dans les sommes $S_{m,\ell}^{(2)}$ mais introduira des redondances parmi les 2-monômes (Cf. paragraphe 3.3.6) qu'il faudra ensuite éliminer (voir Annexe B).

Par la suite, on posera $p_2 = E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})$.

Enfin, δ varie de la valeur $p + q + 2$ à N ($N \geq p + q + 2$).

Si $\delta < p + q + 2$, tous les coefficients dans les sommes mettant en jeu les 2-monômes sont nuls.

- Pour Q_3 ; les 3-monômes $\sigma_{-1}^{p_3} \sigma_1^\gamma \sigma_2^{r_3}$ et $\sigma_0^{p_3} \sigma_1^\gamma \sigma_2^{r_3}$ (p_3, γ et r_3 sont des entiers naturels non nuls) sont de degré $(p + q)p_3 + 2\gamma + 2r_3$. Comme pour les 2-monômes, on cherche autant que possible à réaliser la condition suivante :

$$(p + q)p_3 + 2\gamma + 2r_3 = \beta. \quad (3.10)$$

Les produits des puissances des 3-monômes devant nécessairement toujours être présents dans $\mathcal{K}$, $p_3 \geq 1$, $\gamma \geq 1$ et $r_3 \geq 1$, d'où $\beta \geq p + q + 4$. Posons $q_3 = \gamma + r_3$. À q_3 fixé, γ prend toutes les valeurs entières comprises entre 1 et $q_3 - 1$. En outre, on n'impose aucune "contrainte" à l'entier q_3 qui prend toutes les valeurs entières de 2 ($r_3 = \gamma = 1$) à une valeur maximale Q_3 , obtenue pour $p_3 = 1$. Avec (3.10), on obtient que $Q_3 = E(\frac{\beta-(p+q)}{2})$. Déterminons maintenant la plage de variation de l'entier p_3 . À β fixé, les conditions (3.10) et p_3 entier font que, pour $2 \leq q_3 \leq Q_3$, p_3 varie entre les valeurs entières $E(\frac{\beta-2Q_3}{p+q})$ et $E(\frac{\beta-4}{p+q})$. En particulier, pour $\beta = p + q + 4$ ou $\beta = p + q + 5$, $Q_3 = 2$ et $p_3 = 1$. Pour $\beta = p + q + 5$, la condition (3.10) n'est pas remplie, le dénombrement des coefficients dans les sommes $S_m^{(3)}$ se fera moyennant des redondances parmi les 3-monômes (Cf. section 3.3.6) qu'il faudra ensuite enlever (voir Annexe B). Par la suite, on posera $p_3 = E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})$. Tous les coefficients dans les sommes mettant en jeu les 3-monômes ne sont *a priori* non nuls que si $p + q + 4 \leq \beta \leq N$.

3.3.4 Dénombrement

À N donné, $2E(\frac{N}{p+q})$ monômes figurent dans la somme S_0 . À N et δ fixés, une somme $S_{m,\ell}^{(2)}$ contient Q_2 2-monômes. On en déduit qu'elle possède $\Lambda_1 = \sum_{\delta=p+q+2}^N E(\frac{\delta-(p+q)}{2})$ 2-monômes. En posant $N = p + q + 2 + K$ avec K un entier naturel et $\delta = p + q + 2 + k$ avec k un entier tel que $k = 0, \dots, K$, $\Lambda_1 = \sum_{k=0}^K E(1 + \frac{k}{2})$. La somme contient $K + 1$ monômes mais le calcul de Λ_1 diffère selon la parité de K :

- si $K = 2\tilde{p}$ ($\tilde{p}$ entier naturel) est pair, alors pour $k = 0, \dots, K$, chaque entier dans la somme apparaît deux fois : 1 associé à $E(1)$, $E(3/2)$, ..., à l'exception du dernier terme

donnant $E(\tilde{p} + 1) = \tilde{p} + 1$ qui n'apparaît qu'une fois. Il vient :

$$\Lambda_1 = \frac{1}{4}[N - (p + q)]^2. \quad (3.11)$$

- si $K = 2\tilde{p} + 1$ ($\tilde{p}$ entier naturel) est impair, alors pour $k = 0, \dots, K$, chaque entier dans la somme apparaît deux fois : 1 associé à $E(1)$, $E(3/2)$, ..., $\tilde{p} + 1$ pour $E(\tilde{p} + 1)$ et $E(\tilde{p} + 3/2)$. Après calculs, on obtient :

$$\Lambda_1 = \frac{1}{4}[N - (p + q) - 1][N - (p + q) + 1]. \quad (3.12)$$

A N et β fixés, une somme $S_n^{(3)}$ contient $\sum_{q_3=2}^{Q_3} (q_3 - 1) = \frac{Q_3(Q_3-1)}{2}$. Cette somme possède

$\Lambda_2 = \sum_{\beta=p+q+4}^N \frac{\binom{E(\frac{\beta-(p+q)}{2})}{2} \binom{E(\frac{\beta-(p+q)}{2}-1)}{2}}{2}$ 3-monômes. En posant maintenant $N = p + q + 4 + K$ avec K un entier naturel et $\beta = p + q + 4 + k$ avec k un entier tel que $k = 0, \dots, K$,

$\Lambda_2 = \sum_{k=0}^K \frac{\binom{E(2+\frac{k}{2})}{2} \binom{E(2+\frac{k}{2}-1)}{2}}{2}$. On pose $\tilde{S}_1 = \sum_{k=0}^K E^2(2 + \frac{k}{2})$ et $\tilde{S}_2 = \sum_{k=0}^K E(2 + \frac{k}{2})$. Le calcul de ces deux sommes dépend de la parité de K :

- si $K = 2\tilde{p}$ ($\tilde{p}$ entier naturel) est pair, alors pour $k = 0, \dots, K$, les entiers suivants apparaissent 2 fois dans la somme $\tilde{S}_1$: 4 associé à $E^2(2)$, $E^2(5/2)$, 9 pour $E^2(3)$, $E^2(7/2)$, ... ; seul le dernier terme donnant $E^2(\tilde{p} + 2) = (\tilde{p} + 2)^2$ n'apparaît qu'une fois. En procédant de même pour $\tilde{S}_2$, on obtient finalement : $\tilde{S}_1 = \frac{(\tilde{p}+1)(2\tilde{p}^2+4\tilde{p}+3)}{3}$ et $\tilde{S}_2 = (\tilde{p} + 1)(\tilde{p} + 2) + \tilde{p}$.

On en déduit que :

$$\Lambda_2 = \frac{1}{24}[N - (p + q) - 2][N - (p + q) - 1][N - (p + q)]. \quad (3.13)$$

- si $K = 2\tilde{p} + 1$ ($\tilde{p}$ entier naturel) est impair, pour $k = 0, \dots, K$, les entiers suivants apparaissent tous 2 fois dans la somme $\tilde{S}_1$: 4 associé à $E^2(2)$, $E^2(5/2)$, 9 pour $E^2(3)$, $E^2(7/2)$, ..., $(\tilde{p} + 2)^2$ pour $E^2(\tilde{p} + 2)$ et $E^2(\tilde{p} + 5/2)$. Tous calculs menés, on a : $\tilde{S}_1 = \frac{(\tilde{p}+2)(\tilde{p}+3)(2\tilde{p}+5)}{3} - 2$ et $\tilde{S}_2 = (\tilde{p} + 2)(\tilde{p} + 3) - 2$.

Il vient :

$$\Lambda_2 = \frac{1}{24}[N - (p + q) - 3][N - (p + q) - 1][N - (p + q) + 1]. \quad (3.14)$$

Les autres monômes figurant dans le hamiltonien $\mathcal{K}$ sont au nombre de $\Lambda = \sum_{k=1}^2 C_2^k C_{Q_0}^k = \frac{Q_0(Q_0+3)}{2}$ (équation (2.9) du chapitre 2 pour $n = 2$).

3.3.5 Insatisfaction du dénombrement

Les équations (3.11) à (3.14) tiennent compte de la redondance de certains 2-monômes ou 3-monômes dans le développement de (3.7). Par exemple, pour une résonance 1 : 1, lors d'un développement de $\mathcal{K}$ jusqu'à $N = 7$ ($K = 3$), (3.12) prédit 6 2-monômes dans une somme $S_{m,\ell}^{(2)}$ au lieu de 3 en réalité.

3.3.6 Multiplicité de certains λ -monômes

Position du problème

Dans la formule (3.7), associons les couples d'entiers naturels $C = (p_2, q_2)$ (2-couple) ou (p_3, q_3, γ) (3-couple) à un 2-monôme ou à un 3-monôme. En fait, nous allons dénombrer dans le prochain paragraphe les λ -monômes dans les sommes $S_{m,\ell}^{(2)}$ et $S_m^{(3)}$ ($m = -1, 0$; $\ell = 1, 2$) de proche en proche depuis $\delta = p+q+2$ ou $\beta = p+q+4$ jusqu'à l'ordre souhaité N ($N \geq p+q+2$) en éliminant les 2-monômes et 3-monômes redondants. Pour ce faire, nous mettons en place dans les paragraphes qui suivent les définitions et outils nécessaires au dénombrement.

Définitions

- Nous appelons intervalle principal, tout ensemble de valeurs prises par l'entier N , ordre du développement de $\mathcal{K}$, entre deux entiers N_1 et N_2 ($N_2 > N_1$) : $N \in [N_1, N_2]$. La plus petite valeur de N admissible dans la formule (3.7) est $N = p+q+2$ pour les 2-monômes et $p+q+4$ pour les 3-monômes.
- A δ (respectivement β) fixé, nous définissons un intervalle secondaire IS , comme l'ensemble des valeurs prises par l'entier q_2 (respectivement q_3) entre les entiers 1 (respectivement 2) et $Q_2 = E(\frac{\delta-(p+q)}{2})$ (respectivement $Q_3 = E(\frac{\beta-(p+q)}{2})$). On pose $IS_\delta = [1, Q_2]_\delta$ ou $IS_\beta = [2, Q_3]_\beta$ ou plus simplement IS .
- A δ ou β fixé, nous dirons d'un couple d'entiers C qu'il est présent s'il apparaît dans l'intervalle secondaire IS . Dans le cas contraire, il est dit absent.
- Un couple d'entiers C est dit présent sur un intervalle principal $[N_1, N_2]$ s'il apparaît au moins une fois sur l'un des $N_2 - N_1 + 1$ intervalles secondaires, chacun de ces intervalles secondaires étant constitués à partir de l'une des $N_2 - N_1 + 1$ valeurs de δ ou β composant l'intervalle principal. Si C n'apparaît sur aucun de ces intervalles secondaires, il est dit absent sur l'intervalle principal $[N_1, N_2]$.
- Nous définissons la multiplicité μ d'un couple C comme étant le nombre de fois où ce couple apparaît dans un intervalle (principal ou secondaire) donné.
- La multiplicité cumulée (notée également μ) d'un couple C sur un intervalle secondaire IS est le nombre de fois où ce couple apparaît sur le plus grand intervalle principal $[p+q+2, \delta]$ ou $[p+q+4, \beta]$ construit à partir de cette valeur de δ ou β .
- L'ensemble des couples C de même valeur $p_j = k'$ ($j = 2, 3$) constitue une classe de couples ou plus simplement une classe $C_{k'}$. La population d'une classe est le nombre de couples appartenant à cette classe.
- L'ensemble des couples C de même multiplicité cumulée sur IS constitue une classe de multiplicité. On note $\tilde{\Lambda}_\mu$ sa population.

Propriétés

- Par construction, à une valeur de q_3 donnée correspondent $q_3 - 1$ 3-couples.
- Un 2-couple (k', q_2) ou un 3-couple (k', q_3, γ) présent apparaît une fois et une seule sur un intervalle secondaire : leur multiplicité vaut donc 1.
- La multiplicité d'un couple absent sur un intervalle principal ou secondaire est nulle.
- Dans le cadre de la résonance $p : q$, la multiplicité cumulée d'un couple d'entiers C peut prendre toutes les valeurs entières de 0 à $p+q$. Cette dernière valeur est la multiplicité cumulée maximale du couple. Ce résultat se démontre à l'aide de l'Eq. (3.15). On en déduit que la multiplicité cumulée d'un couple absent est soit nulle, soit maximale. Nous désignons alors par couple éteint un couple absent de multiplicité cumulée maximale.

Calcul d'une multiplicité cumulée

Le calcul de la multiplicité cumulée d'un 2-couple (k', q_2) ou d'un 3-couple (k', q_3, γ) se fait de la même façon. Ainsi, les couples d'entiers appartenant à une classe $C_{k'}(k', q_2)$ ou (k', q_3, γ) n'apparaissent pas encore dans le dénombrement et sont absents (de multiplicité cumulée nulle) si $\delta < k'(p+q) + 2q_j$ ($j = 2, 3$). A contrario, pour $\delta > (k'+1)(p+q) + 2q_j - 1$, ils n'apparaissent plus : ces couples sont éteints ; leur multiplicité cumulée est maximale. Les seuls intervalles principaux où les couples d'entiers sont présents, sont donc de la forme :

$$[k'(p+q) + 2q_j, (k'+1)(p+q) + 2q_j - 1]. \quad (3.15)$$

Pour une valeur de $N = N_1$ appartenant à l'intervalle donné par (3.15), la multiplicité du couple présent (k', q_2) ou (k', q_3, γ) sur l'intervalle principal $[k'(p+q) + 2q_j, N_1]$ se calcule par :

$$\mu = N_1 - N_{app} + 1, \quad (3.16)$$

avec $N_{app} = k'(p+q) + 2q_j$ la valeur de N à partir de laquelle ce couple apparaît sur cet intervalle principal. L'équation (3.16) donne également le calcul de la multiplicité cumulée du couple présent sur l'intervalle secondaire IS_{N_1} . En effet, par définition, la multiplicité cumulée du couple (k', q_2) ou (k', q_3, γ) sur cet intervalle secondaire est sa multiplicité sur le plus grand intervalle principal, ici $[p+q+2, N_1]$. Or, $[p+q+2, N_1] = [p+q+2, N_{app}-1] \cup [N_{app}, N_1]$. En vertu de (3.15), sur l'intervalle principal $[p+q+2, N_{app}-1]$, ce couple est absent ; sa multiplicité est nulle. En revanche, il est présent sur chacun des $N_1 - N_{app} + 1$ intervalles secondaires associés respectivement aux valeurs : $N_{app}, \dots, N_1$. Sa multiplicité sur $[N_{app}, N_1]$ vaut $N_1 - N_{app} + 1$.

3.3.7 Théorèmes de comptage des 2-monômes

Position du problème

Les trois théorèmes de dénombrement suivants donnent le nombre Δ_1 de monômes $\sigma_m^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} \sigma_\ell^{q_2}$ ($m = -1, 0$ et $\ell = 1, 2$) présents dans une somme $S_{m,\ell}^{(2)}$ mais également le nombre $\tilde{\alpha}_1$ de 2-monômes de degré N . Sans restreindre la généralité du problème, nous écrirons $N = k'(p+q) + 2 + i$ avec k' un entier naturel non nul et i un entier tel que : $i \in [0, \dots, p+q-1]$. Ceci dit, il faut distinguer *a posteriori* trois cas dans notre étude selon la parité de $p+q$ et de k' : $p+q$ pair quelque soit la parité de k' , puis pour $p+q$ impair, étudier les situations où k' est pair puis impair. Une démonstration de ces théorèmes est proposée dans l'annexe B.

Théorème 2.a

Si $p+q$ est pair et k' un entier ≥ 1 :

$$\Delta_1 = k' \left[1 + E\left(\frac{i}{2}\right) + \frac{(k'-1)(p+q)}{4} \right]. \quad (3.17)$$

Théorème 2.b

Si $p+q$ impair et k' un entier pair ≥ 2 :

$$\Delta_1 = k' \left[\frac{(k'-1)(p+q) + 2i + 3}{4} \right]. \quad (3.18)$$

Théorème 2.c

Si $p + q$ impair et k' un entier impair ≥ 1 :

$$\Delta_1 = 1 + E\left(\frac{i}{2}\right) + (k' - 1)\left[\frac{k'(p + q) + 2i + 3}{4}\right]. \quad (3.19)$$

N	$p + q$	Δ_1	$p + q$	Δ_1	$p + q$	Δ_1	$p + q$	Δ_1
4	2	1	3	0	4	0	5	0
5	2	1	3	1	4	0	5	0
6	2	3	3	1	4	1	5	0
7	2	3	3	2	4	1	5	1
8	2	6	3	3	4	2	5	1
9	2	6	3	4	4	2	5	2
10	2	10	3	5	4	4	5	2
11	2	10	3	7	4	4	5	3
12	2	15	3	8	4	6	5	4
13	2	15	3	10	4	6	5	5
14	2	21	3	12	4	9	5	6
15	2	21	3	14	4	9	5	7
16	2	28	3	16	4	12	5	8
17	2	28	3	19	4	12	5	10
18	2	36	3	21	4	16	5	11

TABLE 3.1 – Comptage des 2-monômes présents dans une somme $S_{m,\ell}^{(2)}$ ($m = -1, 0$; $\ell = 1, 2$) de (3.7) pour $4 \leq N \leq 18$ et $2 \leq p + q \leq 5$.

3.3.8 Théorèmes de comptage des 3-monômes**Position du problème**

Ce paragraphe donne sans démonstration (voir annexe B) les théorèmes de dénombrement des 3-monômes $\sigma_m^{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})} \sigma_1^\gamma \sigma_2^{q_3-\gamma}$ ($m = -1, 0$) au nombre de Δ_2 figurant dans une somme $S_m^{(3)}$ de (3.7), mais aussi le nombre $\tilde{\alpha}_2$ de 3-monômes de degré N . Sans restreindre la généralité du problème, nous écrirons $N = k'(p + q) + 4 + i$ avec k' un entier naturel non nul et i un entier tel que : $i \in [0, \dots, p + q - 1]$. Comme pour les 2-monômes, il faut distinguer trois cas dans notre étude selon les parité de $p + q$ et de k' . Dans la suite, on pose $\epsilon = i - 2E(\frac{i}{2})$ ($E(i)$ désigne la partie entière de i) ; $\epsilon = 0$ si i pair et $\epsilon = 1$ si i impair.

Théorème 3.a

Si $p + q$ est pair et k' un entier ≥ 1 :

$$\begin{aligned} \Delta_2 &= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} \\ &+ \frac{k'(k' - 1)(p + q)}{48} [(2k' - 1)(p + q) + 6(i + 3 - \epsilon)] \\ &+ \frac{(k' - 1)}{8} [i(i + 6) - 4\epsilon E(\frac{i}{2}) - 7\epsilon + 8]. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Théorème 3.b

Si $p + q$ impair et k' un entier pair ≥ 2 :

$$\begin{aligned}
\Delta_2 &= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} \\
&+ \frac{k'(k' - 1)(p + q)}{48} [(2k' - 1)(p + q) + 3(2i + 5)] \\
&+ \frac{(k' - 1)}{8} [i(i + 6) - 4\epsilon E(\frac{i}{2}) - 7\epsilon + 8] \\
&+ \frac{k'(2\epsilon - 1)}{16} [4E(\frac{i}{2}) + (p + q) + 5 + 2\epsilon].
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Théorème 3.c

Si $p + q$ impair et k' un entier impair ≥ 1 :

$$\begin{aligned}
\Delta_2 &= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} \\
&+ \frac{k'(k' - 1)(p + q)}{48} [(2k' - 1)(p + q) + 3(2i + 5)] \\
&+ \frac{(k' - 1)}{8} [i(i + 6) - 4\epsilon E(\frac{i}{2}) - 7\epsilon + 8] \\
&+ \frac{(k' - 1)(2\epsilon - 1)}{16} [4E(\frac{i}{2}) - (p + q) + 5 + 2\epsilon].
\end{aligned} \tag{3.22}$$

N	$p + q$	Δ_2	$p + q$	Δ_2	$p + q$	Δ_2	$p + q$	Δ_2
6	2	1	3	0	4	0	5	0
7	2	1	3	1	4	0	5	0
8	2	4	3	1	4	1	5	0
9	2	4	3	3	4	1	5	1
10	2	10	3	4	4	3	5	1
11	2	10	3	7	4	3	5	3
12	2	20	3	9	4	7	5	3
13	2	20	3	14	4	7	5	6
14	2	35	3	17	4	13	5	7
15	2	35	3	24	4	13	5	11
16	2	56	3	29	4	22	5	13
17	2	56	3	38	4	22	5	18
18	2	84	3	45	4	34	5	21

TABLE 3.2 – Comptage des 3-monômes présents dans une somme $S_m^{(3)}$ ($m = -1, 0$) de (3.7) pour $6 \leq N \leq 18$ et $2 \leq p + q \leq 5$.

Théorème 4

Le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ donné par (3.7) et mettant en jeu une résonance $p : q$ entre ses deux oscillateurs, est décrit par N_{coef} coefficients, N_{op} monômes dont N_c sont des monômes de couplage comme suit :

$$N_{coef} = \frac{Q_0(Q_0 + 3)}{2} + E\left(\frac{N}{p+q}\right) + 2\Delta_1 + \Delta_2, \quad (3.23)$$

$$N_{op} = \frac{Q_0(Q_0 + 3)}{2} + 2E\left(\frac{N}{p+q}\right) + 4\Delta_1 + 2\Delta_2, \quad (3.24)$$

$$N_c = 2E\left(\frac{N}{p+q}\right) + 4\Delta_1 + 2\Delta_2. \quad (3.25)$$

Δ_1 et Δ_2 sont donnés par les théorèmes de comptage (théorèmes 2.a à 3.c).

$p+q$	N_{coef}	N_{op}	N_c
2	55	90	70
3	37	54	34
4	33	46	26
5	27	34	14

TABLE 3.3 – Comptage des coefficients, des monômes et monômes de couplage dans (3.7) pour $N = 10$ et $2 \leq p+q \leq 5$.

3.4 Construction du hamiltonien normalisé : système de n oscillateurs en présence d'une résonance $p : q$

3.4.1 Construction du hamiltonien normalisé

Soit un système hamiltonien décrit par $n \geq 3$ oscillateurs dont deux oscillateurs de pulsation ω_1 et ω_2 sont en résonance $p : q$. On suppose en outre que le hamiltonien $\mathcal{K}$ est invariant par renversement du temps. La partie quadratique de $\mathcal{K}$ est : $\mathcal{H}_0 = -i \sum_{k=1}^n \omega_k \sigma_k$. Les n quantités ω_k sont des pulsations caractéristiques des oscillateurs. Le hamiltonien s'écrit comme une fonction des n générateurs de la base de Hilbert : $\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + f(\sigma_{-1}, \sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_n)$. Ecrivons $\mathcal{K}$ comme un développement polynômial des générateurs de la base de Hilbert jusqu'à l'ordre $N \geq p+q+4$:

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = & \mathcal{H}_0 + \sum_{k=1}^n \sum_{q_0=2}^{Q_0} \alpha_{q_0}^k \sigma_k^{q_0} + \sum_{\ell=2}^n \sum_{r=\max(2, \ell)}^{Q_0} \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_\ell \leq n} \sum_{r_{i_1} \geq 1, \dots, r_{i_\ell} \geq 1}^{r_{i_1} + \dots + r_{i_\ell} = r} \alpha_{r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}}^{i_1, \dots, i_\ell} \sigma_{i_1}^{r_{i_1}} \dots \sigma_{i_\ell}^{r_{i_\ell}} \\ & + \sum_{q_1=1}^{Q_1} \alpha_{q_1}^0 (\sigma_{-1}^{q_1} + \sigma_0^{q_1}) + \sum_{k=1}^n \sum_{\delta=p+q+2}^N \sum_{q_2=1}^{Q_2} \alpha_{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q}), q_2}^{0, k} \left(\sigma_{-1}^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} + \sigma_0^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} \right) \sigma_k^{q_2} \\ & + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \sum_{\beta=p+q+4}^N \sum_{q_3=2}^{Q_3} \sum_{\gamma=1}^{q_3-1} \alpha_{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q}), \gamma, q_3-\gamma}^{0, i, j} \left(\sigma_{-1}^{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})} + \sigma_0^{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})} \right) \sigma_i^\gamma \sigma_j^{q_3-\gamma}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Dans l'équation (3.26), tous les coefficients sont imaginaires purs ; $i_1, \dots, i_\ell$ ($2 \leq \ell \leq n$) sont des entiers naturels non nuls satisfaisant aux relations d'ordre : $1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_\ell \leq n$; $r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}$ sont des entiers naturels non nuls satisfaisant à la relation $r_{i_1} + \dots + r_{i_\ell} = r$, avec r un entier naturel compris entre $\max(2, \ell)$ et Q_0 ; $Q_0 = E(\frac{N}{2})$, $Q_1 = E(\frac{N}{p+q})$, $Q_2 = E(\frac{\delta-(p+q)}{2})$ et $Q_3 = E(\frac{\beta-(p+q)}{2})$.

$\mathcal{K}$ comprend deux contributions : l'une correspondant à un développement de Dunham sur la base des générateurs (équation (2.7) du chapitre 2) et l'autre au développement polynômial mettant en jeu les monômes de couplage.

3.4.2 Théorème de dénombrement

Dans l'annexe B, on démontre les différents théorèmes de dénombrement. En particulier, le théorème de dénombrement (théorème n° 5) ci-après donne le nombre N_{coef} de coefficients (dont $\frac{N_c}{2}$ coefficients de couplage), le nombre N_{op} de monômes (dont N_c sont des monômes de couplage) apparaissant dans le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$.

Théorème 5

$$N_{coef} = \Lambda + E(\frac{N}{p+q}) + n\Delta_1 + \frac{n(n-1)}{2}\Delta_2, \quad (3.27)$$

$$N_{op} = \Lambda + 2E(\frac{N}{p+q}) + 2n\Delta_1 + n(n-1)\Delta_2, \quad (3.28)$$

$$N_c = 2E(\frac{N}{p+q}) + 2n\Delta_1 + n(n-1)\Delta_2. \quad (3.29)$$

Δ_1 et Δ_2 sont donnés par les théorèmes de comptage (théorèmes 2.a à 3.c) et $\Lambda = \sum_{\lambda=1}^{\min(n, Q_0)} C_n^\lambda C_{Q_0}^\lambda$ (équation (2.9) du chapitre 2).

3.5 Hamiltonien vibrationnel quantique

3.5.1 Introduction des opérateurs de Bose

Nota Bene : à partir de cette section, nous ne parlerons plus que d'opérateurs quantiques. Il n'y a donc plus risque de confusion avec des quantités classiques. Le symbole " $\wedge$ " utilisé dans les chapitres précédents pour représenter les opérateurs est donc omis afin de ne pas alourdir la notation. Nous ferons de même dans les chapitres 5 et 6.

Les relations classiques entre variables $\{z_j, z_k^*\} = -i\delta_{jk}$ (ces variables ont la dimension de $\sqrt{\hbar}$), sont maintenant remplacées par $\frac{1}{i}[a_j, a_k^+] = -i\delta_{jk}$, soit : $1 \leq j, k \leq n$, $[a_j, a_k^+] = \delta_{jk}$. Ces opérateurs satisfont aux relations de commutation de Bose et sont les opérateurs de boson de création a_k^+ et annihilation a_j .

3.5.2 Base propre du hamiltonien H_0

Les états propres de H_0 sont générés à partir de l'état vide par la relation (n_1, n_2, n_3 sont des entiers naturels) :

$$|n_1, n_2, n_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1!n_2!n_3!}} a_1^{+n_1} a_2^{+n_2} a_3^{+n_3} |0, 0, 0\rangle. \quad (3.30)$$

Les kets $|n_1, n_2, n_3\rangle$ constituent une base de l'oscillateur harmonique.

3.5.3 Différentes méthodes de construction du hamiltonien quantique

Comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre précédent (section 2.6.2), du fait que les opérateurs de Bose ne commutent pas, le calcul des niveaux vibrationnels d'énergie nécessite d'adopter des règles de construction du hamiltonien quantique K à partir de son équivalent classique donné par (3.7).

En particulier, le calcul des éléments matriciels des hamiltoniens quantiques dans la base de l'oscillateur harmonique (équation (3.30)) ne sont pas uniques et dépendent de la façon dont les opérateurs de Bose sont arrangés.

Tout d'abord, traitons le cas des opérateurs construits à partir des monômes σ_k (opérateurs du développement de Dunham) ; plusieurs choix sont possibles :

- Les puissances des monômes $\sigma_{i_1}^{r_1}$ sont remplacés par les produits des opérateurs nombre [31] :

$$N_{i_1}^{r_1} = \underbrace{a_{i_1}^+ a_{i_1} \dots a_{i_1}^+ a_{i_1}}_{r_1 \text{ fois}}. \quad (3.31)$$

Génériquement, ces opérateurs seront nommés Dun_1 .

- Les puissances des monômes $\sigma_{i_1}^{r_1}$ sont remplacés par les produits des opérateurs :

$$\underbrace{a_{i_1} a_{i_1}^+ \dots a_{i_1} a_{i_1}^+}_{r_1 \text{ fois}}. \quad (3.32)$$

Ces opérateurs seront notés Dun_2 .

- Aux puissances des monômes $\sigma_{i_1}^{r_1}$, on associe les opérateurs quantiques suivants :

$$Dun_{sym} = \frac{1}{2^{r_1}} \underbrace{(a_{i_1}^+ a_{i_1} + a_{i_1} a_{i_1}^+) \dots (a_{i_1}^+ a_{i_1} + a_{i_1} a_{i_1}^+)}_{r_1 \text{ fois}} \quad (3.33)$$

Par exemple (Cf. équations (5.101) et (5.103) du chapitre 6), aux monômes σ_{i_1} et $\sigma_{i_1}^2$, on associera respectivement les opérateurs notés $N_{i_1}^{sym} = \frac{1}{2}(a_{i_1}^+ a_{i_1} + a_{i_1} a_{i_1}^+)$ et $(N_{i_1}^{sym})^2 = \frac{1}{4}(a_{i_1}^+ a_{i_1} + a_{i_1} a_{i_1}^+)(a_{i_1}^+ a_{i_1} + a_{i_1} a_{i_1}^+)$.

Désignons ensuite par $Cou = \sigma_{-1} + \sigma_0 = a_1^{+p} a_2^q + a_2^{+q} a_1^p$ l'opérateur de couplage, hermitique par construction. Puisque $[a_j, a_k^+] = \delta_{jk}$, on écrit $(Cou)^{q_1}$ sous la forme normale (produit des opérateurs création suivi du produit des opérateurs annihilation) :

$$\sigma_{-1}^{q_1} + \sigma_0^{q_1} = \underbrace{a_1^{+p} \dots a_1^{+p}}_{q_1 \text{ fois}} \underbrace{a_2^q \dots a_2^q}_{q_1 \text{ fois}} + \underbrace{a_2^{+q} \dots a_2^{+q}}_{q_1 \text{ fois}} \underbrace{a_1^p \dots a_1^p}_{q_1 \text{ fois}}. \quad (3.34)$$

Dans une notation plus compacte, (3.34) est :

$$(Cou)^{q_1} = \sigma_{-1}^{q_1} + \sigma_0^{q_1} = (a_1^{+p} a_2^q)^{q_1} + (a_2^{+q} a_1^p)^{q_1}. \quad (3.35)$$

Le traitement des autres opérateurs de couplage dans K donne lieu à 9 combinaisons possibles de composition des opérateurs :

- "Configuration gauche 1" :

$$Dun_1 \circ (Cou)^{q_1}; \quad (3.36)$$

- "Configuration gauche 2" :

$$Dun_2 \circ (Cou)^{q_1}; \quad (3.37)$$

- "Configuration gauche symétrique" :

$$Dun_{sym} \circ (Cou)^{q_1}; \quad (3.38)$$

- "Configuration droite 1" :

$$(Cou)^{q_1} \circ Dun_1; \quad (3.39)$$

- "Configuration droite 2" :

$$(Cou)^{q_1} \circ Dun_2; \quad (3.40)$$

- "Configuration droite symétrique" :

$$(Cou)^{q_1} \circ Dun_{sym}; \quad (3.41)$$

- "Configuration symétrique 1" :

$$\frac{Dun_1 \circ (Cou)^{q_1} + (Cou)^{q_1} \circ Dun_1}{2}; \quad (3.42)$$

- "Configuration symétrique 2" :

$$\frac{Dun_2 \circ (Cou)^{q_1} + (Cou)^{q_1} \circ Dun_2}{2}; \quad (3.43)$$

- "Configuration symétrique 3" :

$$\frac{Dun_{sym} \circ (Cou)^{q_1} + (Cou)^{q_1} \circ Dun_{sym}}{2}. \quad (3.44)$$

Dans tous les cas, quelque soit la méthode de composition des opérateurs, le hamiltonien K est hermitique. Les N_{coef} coefficients sont réels (voir section 5.7.2 au chapitre 5 pour plus de détails).

Dans [31], la façon de procéder est différente et l'auteur, dans le cadre de la résonance de Fermi, retient trois règles de composition ($\sigma_0^+ = \sigma_{-1}$) :

- "Configuration gauche" = $\sigma_{-1} \circ Dun_{sym} + Dun_{sym} \circ \sigma_0$;
- "Configuration droite" = $Dun_{sym} \circ \sigma_{-1} + \sigma_0 \circ Dun_{sym}$;
- "Configuration symétrique" = $\frac{1}{2}(\text{"configuration gauche"} + \text{"configuration droite"})$.

Dans la suite de ce chapitre, notamment dans la section 3.6, nous utiliserons la "configuration droite 1" : les générateurs σ_k et la fonction hamiltonienne $\mathcal{K}$ sont respectivement remplacés par les opérateurs nombre $a_k^+ a_k$, lesquels traduisent physiquement le nombre de quanta d'excitation sur chaque oscillateur k , et l'opérateur hamiltonien K .

Les produits de puissance des opérateurs nombre se substituent alors aux produits des puissances de monômes $\sigma_{i_1}^{r_1} \dots \sigma_{i_\ell}^{r_\ell}$:

$$N_{i_1}^{r_1} \dots N_{i_\ell}^{r_\ell} = \underbrace{a_{i_1}^+ a_{i_1} \dots a_{i_1}^+ a_{i_1}}_{r_1 \text{ fois}} \dots \underbrace{a_{i_\ell}^+ a_{i_\ell} \dots a_{i_\ell}^+ a_{i_\ell}}_{r_\ell \text{ fois}}; \quad (3.45)$$

De même, aux λ -monômes $(\sigma_{-1}^{p_2} + \sigma_0^{p_2})\sigma_k^{q_2}$ et $(\sigma_{-1}^{p_3} + \sigma_0^{p_3})\sigma_i^\gamma \sigma_j^{q_3-\gamma}$, on associe dans K les opérateurs de couplage suivants :

$$(\sigma_{-1}^{p_2} + \sigma_0^{p_2})\sigma_k^{q_2} = \left((a_1^{+p} a_2^q)^{p_2} + (a_2^{+q} a_1^p)^{p_2} \right) \underbrace{a_k^+ a_k \dots a_k^+ a_k}_{q_2 \text{ fois}}. \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} (\sigma_{-1}^{p_3} + \sigma_0^{p_3})N_i^\gamma N_j^{q_3-\gamma} &= \left((a_1^{+p} a_2^q)^{p_3} \right. \\ &\quad \left. + (a_2^{+q} a_1^p)^{p_3} \right) \underbrace{a_i^+ a_i \dots a_i^+ a_i}_{\gamma \text{ fois}} \underbrace{a_j^+ a_j \dots a_j^+ a_j}_{q_3-\gamma \text{ fois}}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Enfin, les théorèmes de dénombrement demeurent licites en mécanique quantique à condition d'adopter les conventions suivantes :

- Les opérateurs "*Dun*_k" ($k = 1, 2$, sym) comptent pour un ;
- Quelque soit la façon de constituer les opérateurs de couplage quantiques (par l'une des 9 méthodes de composition des opérateurs), à chacun des termes des sommes $S_{m,\ell}^{(2)}$ et $S_m^{(3)}$ du hamiltonien classique donné par (3.26) correspond un seul opérateur de couplage.

A titre d'exemple, l'opérateur $(Cou)^{q_1}$ et ceux donnés par les équations (3.46) et (3.47) comptent pour 2 opérateurs de couplage dans le dénombrement.

3.5.4 Description des niveaux d'énergie à l'aide de l'indice de polyade P

Position du problème

Lorsqu'il existe une résonance $p : q$ entre deux oscillateurs de pulsation ω_1 et ω_2 , du fait des échanges d'énergie entre les deux oscillateurs en résonance, n_1 et n_2 ne sont plus de bons nombre quantiques, les variables classiques action σ_1 et σ_2 ne constituant alors plus des constantes du mouvement. En revanche, l'indice de polyade défini par $P = qn_1 + pn_2$ [36], demeure un bon nombre quantique. Pour le montrer, soit $|n_1, n_2\rangle$ un ket propre appartenant au sous-espace des états ϵ_P associé à une polyade P .

Montrons que ces sous-espaces sont stables sous l'action du hamiltonien normalisé K .

Ecrivons K comme la somme de trois hamiltoniens K_D , hamiltonien formé par H_0 et d'un développement développement en puissances des opérateurs nombre (développement de Dunham donné par (3.45)), K_1 , hamiltonien de couplage constitué à partir de (3.34) et K_2 , hamiltonien de couplage formé à partir des équations (3.46) et (3.47).

Les kets $|n_1, n_2\rangle$ sont stables sous l'action du hamiltonien K_D .

L'application du hamiltonien K_1 sur un ket $|n_1, n_2\rangle$ produit une combinaison linéaire des kets $|n_1 + q_1p, n_2 - q_1q\rangle$ et $|n_1 - q_1p, n_2 + q_1q\rangle$. L'indice de polyade associé au ket $|n_1 \pm q_1p, n_2 \mp q_1q\rangle$ est : $P = q(n_1 \pm q_1p) + p(n_2 \mp q_1q)$; donc, $|n_1 \pm q_1p, n_2 \mp q_1q\rangle \in \epsilon_P$. Ces

sous-espaces sont donc stables sous l'action du hamiltonien K_1 .

Il en est de même pour l'application du hamiltonien de couplage K_2 sur un ket $|n_1, n_2\rangle$, les opérateurs nombre ne modifiant pas le nombre de quanta sur chacun des oscillateurs avant application des opérateurs de couplage ; les sous-espaces ϵ_P sont également stables sous l'action du hamiltonien K_2 .

L'espace des états ϵ se décompose en une somme directe des sous-espaces $\epsilon_P : \epsilon = \bigoplus_P \epsilon_P$. Il est alors possible de diagonaliser par blocs la matrice de représentation de l'action du hamiltonien sur la base des kets $|n_1, n_2\rangle$.

Cas de la résonance de Fermi 2 : 1

La résonance de Fermi 2 : 1 se manifeste dans de nombreux systèmes polyatomiques (par exemple [14, 21, 33, 37]). L'indice de polyade est $P = n_1 + 2n_2$.

Commençons par déterminer la dimension de chaque sous-espace ϵ_P . Ecrivons que $n_1 = P - 2n_2$; n_1 et n_2 sont des entiers naturels, soit $0 \leq n_2 \leq \frac{P}{2}$; comme l'indice de polyade est aussi un entier naturel, cette dernière inégalité prend la forme $0 \leq n_2 \leq E(\frac{P}{2})$, où E désigne la fonction partie entière. Il s'ensuit que la dimension de chaque sous-espace des états associé à une polyade est de dimension $E(\frac{P}{2}) + 1$. Les niveaux d'énergie peuvent alors être étiquetés par le couple (P, n_3) (Cf. section (3.6)).

3.6 Application : la molécule ClOH

3.6.1 Conventions de travail

Nous conservons ici les notations adoptées pour la molécule triatomique ClOH dans la section 2.6 du chapitre 2. La résonance de Fermi (approchée) a lieu entre les oscillateurs "2" et "3" ($\frac{\omega_3}{\omega_2} \approx 2$), l'oscillateur "2" étant l'oscillateur d'élongation attaché à la liaison Cl-O et l'oscillateur "3" l'oscillateur de pliage constitué par l'angle entre les deux liaisons Cl-O et O-H. Le hamiltonien normalisé met en jeu des opérateurs de couplage construits à partir de de l'opérateur couplant (opérateur associé à l'échange de 3 quanta d'énergie) à l'ordre le plus bas les deux modes "2" et "3" :

$$a_2^{+2}a_3 + a_2^2a_3^+.$$

3.6.2 Hamiltonien vibrationnel quantique développé jusqu'à l'ordre $N = 10$

Les états propres de H_0 sont donnés par (3.30). Le hamiltonien vibrationnel quantique développé jusqu'à l'ordre $N = 10$ ($Q_0 = 5$) est décrit, d'après le théorème 5, par 115 opérateurs

dont 60 sont des opérateurs de couplage ainsi que 85 coefficients et a pour expression :

$$\begin{aligned}
K = & \hbar(\omega_1 N_1 + \omega_2 N_2 + \omega_3 N_3) + \alpha_2^1 N_1^2 + \alpha_3^1 N_1^3 + \alpha_4^1 N_1^4 + \alpha_5^1 N_1^5 \\
& + \alpha_2^2 N_2^2 + \alpha_3^2 N_2^3 + \alpha_4^2 N_2^4 + \alpha_5^2 N_2^5 + \alpha_2^3 N_3^2 + \alpha_3^3 N_3^3 + \alpha_4^3 N_3^4 + \alpha_5^3 N_3^5 \\
& + \alpha_{1,1}^{1,2} N_1 N_2 + \alpha_{1,2}^{1,2} N_1 N_2^2 + \alpha_{2,1}^{1,2} N_1^2 N_2 + \alpha_{1,3}^{1,2} N_1 N_2^3 + \alpha_{2,2}^{1,2} N_1^2 N_2^2 + \alpha_{3,1}^{1,2} N_1^3 N_2 \\
& + \alpha_{1,4}^{1,2} N_1 N_2^4 + \alpha_{2,3}^{1,2} N_1^2 N_2^3 + \alpha_{3,2}^{1,2} N_1^3 N_2^2 + \alpha_{4,1}^{1,2} N_1^4 N_2 + \alpha_{1,1}^{1,3} N_1 N_3 + \alpha_{1,2}^{1,3} N_1 N_3^2 \\
& + \alpha_{2,1}^{1,3} N_1^2 N_3 + \alpha_{1,3}^{1,3} N_1 N_3^3 + \alpha_{2,2}^{1,3} N_1^2 N_3^2 + \alpha_{3,1}^{1,3} N_1^3 N_3 + \alpha_{1,4}^{1,3} N_1 N_3^4 + \alpha_{2,3}^{1,3} N_1^2 N_3^3 \\
& + \alpha_{3,2}^{1,3} N_1^3 N_3^2 + \alpha_{4,1}^{1,3} N_1^4 N_3 + \alpha_{1,1}^{2,3} N_2 N_3 + \alpha_{1,2}^{2,3} N_2 N_3^2 + \alpha_{2,1}^{2,3} N_2^2 N_3 + \alpha_{1,3}^{2,3} N_2 N_3^3 \\
& + \alpha_{2,2}^{2,3} N_2^2 N_3^2 + \alpha_{3,1}^{2,3} N_2^3 N_3 + \alpha_{1,4}^{2,3} N_2 N_3^4 + \alpha_{2,2}^{2,3} N_2^2 N_3^3 + \alpha_{3,2}^{2,3} N_2^3 N_3^2 + \alpha_{4,1}^{2,3} N_2^4 N_3 \\
& + \alpha_{1,1,1}^{1,2,3} N_1 N_2 N_3 + \alpha_{1,1,2}^{1,2,3} N_1 N_2 N_3^2 + \alpha_{1,2,1}^{1,2,3} N_1 N_2^2 N_3 + \alpha_{2,1,1}^{1,2,3} N_1^2 N_2 N_3 + \alpha_{1,1,3}^{1,2,3} N_1 N_2 N_3^3 \\
& + \alpha_{1,3,1}^{1,2,3} N_1 N_2^3 N_3 + \alpha_{3,1,1}^{1,2,3} N_1^3 N_2 N_3 + \alpha_{1,2,2}^{1,2,3} N_1 N_2^2 N_3^2 + \alpha_{2,1,2}^{1,2,3} N_1^2 N_2 N_3^2 + \alpha_{2,2,1}^{1,2,3} N_1^2 N_2^2 N_3 \\
& + \alpha_1^0 (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) + \alpha_2^0 (a_3^+ a_2^4 + a_2^+ a_3^2) + \alpha_3^0 (a_3^+ a_2^6 + a_2^+ a_3^3) \\
& + \alpha_{1,1}^{0,1} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_1 + \alpha_{1,2}^{0,1} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_1^2 + \alpha_{2,1}^{0,1} (a_3^+ a_2^4 + a_2^+ a_3^2) N_1 \\
& + \alpha_{1,3}^{0,1} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_1^3 + \alpha_{2,2}^{0,1} (a_3^+ a_2^4 + a_2^+ a_3^2) N_1^2 + \alpha_{1,1}^{0,2} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_2 \\
& + \alpha_{1,2}^{0,2} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_2^2 + \alpha_{2,1}^{0,2} (a_3^+ a_2^4 + a_2^+ a_3^2) N_2 + \alpha_{1,3}^{0,2} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_2^3 \\
& + \alpha_{2,2}^{0,2} (a_3^+ a_2^4 + a_2^+ a_3^2) N_2^2 + \alpha_{1,1}^{0,3} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_3 + \alpha_{1,2}^{0,3} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_3^2 \\
& + \alpha_{2,1}^{0,3} (a_3^+ a_2^4 + a_2^+ a_3^2) N_3 + \alpha_{1,3}^{0,3} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_3^3 + \alpha_{2,2}^{0,3} (a_3^+ a_2^4 + a_2^+ a_3^2) N_3^2 \\
& + \alpha_{1,1,1}^{0,1,2} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_1 N_2 + \alpha_{1,1,1}^{0,1,3} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_1 N_3 \\
& + \alpha_{1,1,1}^{0,2,3} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_2 N_3 + \alpha_{1,1,2}^{0,1,2} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_1 N_2^2 \\
& + \alpha_{1,1,2}^{0,1,3} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_1 N_3^2 + \alpha_{1,1,2}^{0,2,3} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_2 N_3^2 \\
& + \alpha_{1,2,1}^{0,1,2} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_1^2 N_2 + \alpha_{1,2,1}^{0,1,3} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_1^2 N_3 \\
& + \alpha_{1,2,1}^{0,2,3} (a_3^+ a_2^2 + a_2^+ a_3) N_2^2 N_3 + \alpha_{2,1,1}^{0,1,2} (a_3^+ a_2^4 + a_2^+ a_3^2) N_1 N_2 \\
& + \alpha_{2,1,1}^{0,1,3} (a_3^+ a_2^4 + a_2^+ a_3^2) N_1 N_3 + \alpha_{2,1,1}^{0,2,3} (a_3^+ a_2^4 + a_2^+ a_3^2) N_2 N_3.
\end{aligned} \tag{3.48}$$

3.6.3 Simulations numériques

Les états vibrationnels fortement excités de la molécule ClOH ont déjà déjà fait l'objet de plusieurs études [38–40]. La structure vibrationnelle de cette molécule a également été étudiée dans [14] quasiment jusqu'à la limite de dissociation. Pour les niveaux d'énergie inférieure à 70 % de l'énergie de dissociation, ces auteurs font un développement de Dunham sur les opérateurs nombre (voir chapitre 2). En revanche, pour les niveaux vibrationnels fortement excités, du fait des couplages accidentels de plus en plus nombreux entre niveaux proches en énergie, lesquels induisent la divergence du développement de Dunham à l'ordre $N = 10$, ces auteurs prennent en compte la résonance de Fermi entre les oscillateurs "2" et "3" ($\frac{\omega_3}{\omega_2} \approx 2$ et $2\omega_2 - \omega_3 = 248,75 \text{ cm}^{-1}$). K n'est plus diagonal dans la base (3.30), les échanges d'énergie par quanta entre les oscillateurs "2" et "3" sont maintenant privilégiés en présence d'une résonance de Fermi, ce qui détruit du même coup les constantes du mouvement σ_2 et σ_3 . Il s'ensuit que les nombres quantiques n_2 et n_3 ne sont plus de bons nombres quantiques et ils sont remplacés par le nombre de polyade $P = n_2 + 2n_3$, nombre quantique associé à l'opérateur $N_2 + 2N_3$. L'étiquetage des états s'effectue alors par les polyades (n_1, P).

Dans [14], Jost *et al.* ajustent 725 niveaux d'énergie, lesquels mettent à contribution jusqu'à 38 quanta d'excitation échangés entre les oscillateurs "2" et "3" ($P \leq 38$) et 7 quanta sur

l'oscillateur "1". En outre, ces auteurs ajoutent dans le hamiltonien K un opérateur de couplage $a_3^{+3}a_1 + a_1^+a_3^3$ (opérateur associé à l'échange de 4 quanta d'excitation) afin de décrire la résonance 3 : 1 entre les oscillateurs "1" et "3" ($\frac{\omega_1}{\omega_3} \approx 3$ et $\omega_1 - 3\omega_3 = 0,325 \text{ cm}^{-1}$). Même si les règles d'arrangement des opérateurs diffèrent, notre formalisme permet là encore la comparaison avec la modélisation proposée dans [14]. Le développement de leur hamiltonien jusqu'à l'ordre 10 permet une identification terme à terme avec (3.48).

Notre modèle prédit en particulier, avant ajustement, que le hamiltonien doit être décrit par 86 coefficients (les 85 coefficients de l'équation (3.48) + α_1^0). Cependant, l'écart quadratique moyen le plus faible ($= 5,29 \text{ cm}^{-1}$) est obtenu pour un ajustement ne mettant en jeu que 28 coefficients non nuls, la mise à zéro de certains coefficients se faisant de façon plus ou moins arbitraire.

Avec nos notations, les valeurs des coefficients sont consignées dans les tables 3.4 et 3.5.

N	Λ	Coefficients en cm^{-1}
2	3	$\omega_1 = +3\,777,067, \omega_2 = +753,834$ $\omega_3 = +1\,258,914$
4	9	$\alpha_2^1 = -80,277, \alpha_2^2 = -7,123, \alpha_2^3 = -3,204$ $\alpha_{1,1}^{1,2} = 0, \alpha_{1,1}^{1,3} = -19,985, \alpha_{1,1}^{2,3} = -10,637$
6	19	$\alpha_3^1 = -0,3619, \alpha_3^2 = +0,0825, \alpha_3^3 = 0$ $\alpha_{1,2}^{1,2} = -0,0532, \alpha_{1,2}^{1,3} = -1,9534, \alpha_{1,2}^{2,3} = -0,0802$ $\alpha_{2,1}^{1,2} = 0, \alpha_{2,1}^{1,3} = 0, \alpha_{2,1}^{2,3} = -0,2503$ $\alpha_{1,1,1}^{1,2,3} = 0$
8	34	$\alpha_4^1 = 0, \alpha_4^2 = -0,00171, \alpha_4^3 = -0,04117$ $\alpha_{3,1}^{1,2} = 0, \alpha_{3,1}^{1,3} = 0, \alpha_{3,1}^{2,3} = -0,01229$ $\alpha_{2,2}^{1,2} = 0, \alpha_{2,2}^{1,3} = -0,15070, \alpha_{2,2}^{2,3} = 0$ $\alpha_{1,3}^{1,2} = 0, \alpha_{1,3}^{1,3} = +0,13189, \alpha_{1,3}^{2,3} = 0$ $\alpha_{1,1,2}^{1,2,3} = 0, \alpha_{1,2,1}^{1,2,3} = +0,02381, \alpha_{2,1,1}^{1,2,3} = 0$
10	55	$\alpha_5^1 = 0, \alpha_5^2 = 0, \alpha_5^3 = +0,00151$ $\alpha_{4,1}^{1,2} = 0, \alpha_{4,1}^{1,3} = 0, \alpha_{4,1}^{2,3} = 0$ $\alpha_{3,2}^{1,2} = 0, \alpha_{3,2}^{1,3} = 0, \alpha_{3,2}^{2,3} = -0,00066$ $\alpha_{2,3}^{1,2} = 0, \alpha_{2,3}^{1,3} = 0, \alpha_{2,3}^{2,3} = 0$ $\alpha_{1,4}^{1,2} = 0, \alpha_{1,4}^{1,3} = 0, \alpha_{1,4}^{2,3} = 0$

TABLE 3.4 – Nombre de paramètres de Dunham donné par [14]. Dans la deuxième colonne, Λ indique le nombre total de paramètres du développement de Dunham inclus dans le hamiltonien. Pour un ordre N donné ($4 \leq N \leq 10$), la troisième colonne donne les valeurs de ces paramètres qui apparaissent pour cet ordre.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons premièrement présenté une méthode de construction du hamiltonien classique vibrationnel normalisé d'un système moléculaire modélisé par un système de n oscillateurs jusqu'à un ordre N élevé. Nous avons également dénombré tous les monômes introduits dans le hamiltonien, en particulier les monômes de couplage. La méthode de construction

N	$\frac{N_c}{2}$	Coefficients en cm^{-1}
3	1	$\alpha_1^0 = 0$
4	1	$(\alpha_1'^0 = +0, 19520)$
5	4	$\alpha_{1,1}^{0,1} = 0, \alpha_{1,1}^{0,2} = -0, 24939, \alpha_{1,1}^{0,3} = -0, 76017$
6	5	$\alpha_2^0 = 0$
7	11	$\alpha_{1,2}^{0,1} = 0, \alpha_{1,2}^{0,2} = +0, 00583, \alpha_{1,2}^{0,3} = -0, 01158$ $\alpha_{1,1,1}^{0,1,2} = 0, \alpha_{1,1,1}^{0,1,3} = 0, \alpha_{1,1,1}^{0,2,3} = +0, 04075$
8	14	$\alpha_{2,1}^{0,1} = 0, \alpha_{2,1}^{0,2} = 0, \alpha_{2,1}^{0,3} = 0$
9	24	$\alpha_3^0 = 0, \alpha_{1,3}^{0,1} = 0, \alpha_{1,3}^{0,2} = 0, \alpha_{1,3}^{0,3} = 0$ $\alpha_{1,1,2}^{0,1,2} = 0, \alpha_{1,2,1}^{0,1,2} = 0, \alpha_{1,1,2}^{0,1,3} = 0, \alpha_{1,2,1}^{0,1,3} = 0$ $\alpha_{1,1,2}^{0,2,3} = 0, \alpha_{1,2,1}^{0,2,3} = 0$
10	30	$\alpha_{2,1,1}^{0,1,2} = 0, \alpha_{2,1,1}^{0,1,3} = 0, \alpha_{2,1,1}^{0,2,3} = 0$ $\alpha_{2,2}^{0,1} = 0, \alpha_{2,2}^{0,2} = 0, \alpha_{2,2}^{0,3} = 0$

TABLE 3.5 – Nombre de paramètres donné par [14]. Dans la deuxième colonne, $\frac{N_c}{2}$ est le nombre total de paramètres de couplage inclus dans le hamiltonien. Pour un ordre N donné ($4 \leq N \leq 10$), la troisième colonne donne les valeurs de ces paramètres qui apparaissent pour cet ordre. Le terme de couplage de la résonance 3 : 1 est mis entre parenthèses et n'est pas comptabilisé dans le dénombrement.

a été transposée dans un second temps avec succès en mécanique quantique à la molécule ClOH par la prise en compte d'une résonance 2 : 1 qui permet de décrire les états vibrationnels très excités de ces systèmes moléculaires.

Cependant, la normalisation formelle usitée aux chapitres 2 et 3 repose sur la construction d'un hamiltonien développé en série sur la base des générateurs de Hilbert. Lorsqu'on traite de systèmes moléculaires pour lesquels le hamiltonien est construit à partir des énergies cinétiques atomiques et du potentiel intermoléculaire, ce formalisme est inutilisable et la mise sous forme normale nécessite d'employer des algorithmes dédiés. Ces algorithmes seront exposés dans le prochain chapitre.

Chapitre 4

Algorithmes de mise sous forme normale

4.1 Introduction

Ce chapitre présente certains algorithmes de mise sous forme normale auxquels nous ferons référence dans cette thèse : l'algorithme nommé algorithme du triangle de Lie (acronyme LTPA en anglais pour Lie Transform Perturbation Algorithm) dû à Deprit et la théorie de Birkhoff-Gustavson (BGPT).

La mise sous forme normale de Birkhoff nécessite de transformer le hamiltonien du système $\tilde{\mathcal{H}}$ en un hamiltonien normalisé $\tilde{\mathcal{K}}$. Il existe dans la littérature différentes méthodes [13] pour réaliser la mise sous forme normale d'un système hamiltonien. Certaines méthodes consistent à réaliser une succession de transformations canoniques en utilisant une fonction génératrice (théorie des perturbations de Poincaré-Zeipel [5, 32] ou la théorie BGPT [15, 17]). D'autres méthodes (la méthode basée sur la formulation exponentielle [41, 42] et les algorithmes de Deprit [7, 13]) préfèrent mettre à profit la structure symplectique des équations de Hamilton. Après un rappel de la méthode de la formulation exponentielle, nous exposons successivement la théorie BGPT puis l'algorithme LTPA développé par Deprit [18] en 1969 puis étendu par Kamel [43] et Henrard [44] en 1970. La présentation de la théorie BGPT et de l'algorithme de Deprit permettra une confrontation des résultats de mise sous forme de hamiltoniens vibrationnels des molécules linéaires du type AB_2 dans le chapitre 5.

4.2 Position du problème

La mise sous forme normale consiste à construire, à partir d'un hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ donné dépendant d'un petit paramètre adimensionné positif ϵ , un nouveau hamiltonien, le hamiltonien normalisé $\tilde{\mathcal{K}}$. Pour ce faire, grâce à une fonction génératrice $\mathcal{F}$, on réalise un changement de variables symplectiques $x = f(y, \epsilon)$ de sorte que le hamiltonien ait une forme plus simple dans le nouveau jeu de variables x . Plus précisément, le passage des coordonnées $(y_1 = q_1, \dots, y_n = Q_n, y_{n+1} = p_1, \dots, y_{2n} = p_n)$ aux coordonnées $(x_1 = q'_1, \dots, x_n = q'_n, x_{n+1} = p'_1, \dots, x_{2n} = p'_n)$ est un changement de variables proche de l'identité, c'est-à-dire que $x = f(y, \epsilon)$ est symplectique pour toute valeur de ϵ . La structure symplectique des équations du mouvement est prise en compte en requérant que la fonction génératrice $\mathcal{F}$ satisfasse aux équations de Hamilton (Eq. (4.1)), le paramètre ϵ et $\mathcal{F}$ remplaçant respectivement la variable temps t et le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$. Ainsi, x est solution de l'équation :

$$\frac{dx}{d\epsilon} = J \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x}, \quad (4.1)$$

avec la condition initiale $x = f(y, \epsilon = 0) = y$.

Dans le jeu des coordonnées x , le hamiltonien prend une forme plus simple et est le hamiltonien normalisé $\tilde{\mathcal{K}}(x, \epsilon)$ (Cf. section 1.8.2 du chapitre 1).

4.3 La méthode basée sur la formulation exponentielle

La méthode de la formulation exponentielle consiste à simplifier le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ par le flot $\phi_\epsilon^{\mathcal{F}}$ de la fonction génératrice $\mathcal{F}$. En considérant la fonction génératrice comme une fonction hamiltonienne, la composition du flot par le hamiltonien est le hamiltonien normalisé $\tilde{\mathcal{K}} = \phi_\epsilon^{\mathcal{F}} \circ \tilde{\mathcal{H}}$, lequel satisfait à l'équation différentielle [45] (par analogie avec un système hamiltonien pour lequel toute fonction $\mathcal{A}$ satisfait à : $\frac{d\mathcal{A}}{dt} = \{\mathcal{A}, \tilde{\mathcal{H}}\}$, on impose $\frac{\partial}{\partial \epsilon}(\phi_\epsilon^{\mathcal{F}} \circ \tilde{\mathcal{H}}) = 0$) :

$$\frac{d}{d\epsilon}(\phi_\epsilon^{\mathcal{F}} \circ \tilde{\mathcal{H}}) = \{\phi_\epsilon^{\mathcal{F}} \circ \tilde{\mathcal{H}}, \mathcal{F}\} = ad_{\mathcal{F}}(\phi_\epsilon^{\mathcal{F}} \circ \tilde{\mathcal{H}}), \quad (4.2)$$

avec $ad_{\mathcal{F}}$ l'opérateur adjoint de $\mathcal{F}$. On vérifie aisément que $\tilde{\mathcal{K}} = \exp^{ad_{\mathcal{F}}}(\tilde{\mathcal{H}})$ est solution de (4.2) et peut donc se développer en série.

4.4 La théorie de Birkhoff et Gustavson (théorie BGPT)

4.4.1 Position du problème

Nous présentons ici les grandes lignes conduisant à la construction du hamiltonien mis sous forme normale à l'ordre 4 [15, 17, 33, 46].

Considérons que le hamiltonien de départ est :

$$\tilde{\mathcal{H}}(q_k, p_k) = \tilde{\mathcal{H}}_0(q_k, p_k) + \tilde{\mathcal{H}}_3(q_k, p_k) + \tilde{\mathcal{H}}_4(q_k, p_k) + \tilde{\mathcal{H}}_5(q_k, p_k) + \dots \quad (4.3)$$

Dans l'équation (4.3), $\tilde{\mathcal{H}}_0 = \sum_{k=1}^3 \frac{\omega_k(q_k^2 + p_k^2)}{2}$ est le hamiltonien d'oscillateurs harmoniques indépendants de pulsation ω_k , $\tilde{\mathcal{H}}_3, \tilde{\mathcal{H}}_4, \tilde{\mathcal{H}}_5, \dots$ sont des polynômes homogènes, de degré 3, 4, 5, ... (infiniments petits d'ordre 1, 2, 3, ... par rapport à $\tilde{\mathcal{H}}_0(q_k, p_k)$) dans le jeu de coordonnées généralisées initiales q_k et de leurs moments conjugués p_k ($1 \leq k \leq 3$).

4.4.2 Première transformation canonique des coordonnées : obtention de $\mathcal{K}_3$

Réécrivons $\tilde{\mathcal{H}}_3(q_k, p_k)$ dans le jeu des coordonnées complexes :

$$\begin{aligned} z_k^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k^{(1)} + ip_k^{(1)}), \\ z_k^{(1)*} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k^{(1)} - ip_k^{(1)}). \end{aligned}$$

$z_k^{(1)}$ et $z_k^{(1)*}$ sont les analogues classiques des opérateurs de boson création et annihilation. Formellement, $\tilde{\mathcal{H}}_3$ s'exprime comme une somme de monômes de degré 3 : $\prod_k z_k^{(1)\alpha_k} z_k^{(1)*\beta_k}$. Ceci fait, $\tilde{\mathcal{H}}_3(z_k^{(1)}, z_k^{(1)*})$ se sépare en deux contributions :

$$\tilde{\mathcal{H}}_3(z_k^{(1)}, z_k^{(1)*}) = \tilde{\mathcal{N}}_3(z_k^{(1)}, z_k^{(1)*}) + \tilde{\mathcal{R}}_3(z_k^{(1)}, z_k^{(1)*}); \quad (4.4)$$

$\tilde{\mathcal{N}}_3(z_k^{(1)}, z_k^{(1)*})$ et $\tilde{\mathcal{R}}_3(z_k^{(1)}, z_k^{(1)*})$ sont respectivement appelés¹ le null space et l'espace reste ou reste². Nous définirons plus précisément le null space dans la prochaine section.

Divisons ensuite chaque terme de la forme $\prod_k z_k^{(1)\alpha_k} z_k^{(1)*\beta_k}$ dans $\tilde{\mathcal{R}}_3$ par $i \sum_{k=1}^3 (\alpha_k - \beta_k) \omega_k$, puis réécrivons le résultat comme une fonction $\mathcal{W}_1(q_k^{(1)}, p_k^{(1)})$ des coordonnées de départ $(q_k^{(1)}, p_k^{(1)})$. Définissons ensuite une tranformation canonique des coordonnées $(q_k^{(1)}, p_k^{(1)})$ aux coordonnées $(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})$ par :

$$\begin{aligned} p_k^{(2)} &= p_k^{(1)} - \frac{\partial \mathcal{W}_1(q_k^{(1)}, p_k^{(1)})}{\partial q_k^{(1)}}, \\ q_k^{(2)} &= q_k^{(1)} + \frac{\partial \mathcal{W}_1(q_k^{(1)}, p_k^{(1)})}{\partial p_k^{(1)}}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Dans (4.5), $\mathcal{W}_1(q_k^{(1)}, p_k^{(2)})$ est la fonction $\mathcal{W}_1$ calculée en $(q_k^{(1)}, p_k^{(2)})$. La fonction génératrice associée est :

$$\mathcal{F}_1(q_k^{(1)}, p_k^{(2)}) = \sum_{k=1}^3 q_k^{(1)} p_k^{(2)} + \mathcal{W}_1(q_k^{(1)}, p_k^{(2)}). \quad (4.6)$$

Dans le jeu des nouvelles coordonnées $(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})$, le hamiltonien $\tilde{\mathcal{K}}(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})$ mis sous forme normale, à une fonction $\tilde{\mathcal{H}}'_{res} = \tilde{\mathcal{H}}'_4(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) + \tilde{\mathcal{H}}'_5(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) + \dots$ (non mise sous forme normale) près, est :

$$\tilde{\mathcal{K}}(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) = \tilde{\mathcal{H}}_0(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) + \tilde{\mathcal{K}}_3(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) + \tilde{\mathcal{H}}'_{res}(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) \quad (4.7)$$

avec $\tilde{\mathcal{H}}_0(q_k^{(1)}, p_k^{(1)}) = \tilde{\mathcal{H}}_0(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})$, $\tilde{\mathcal{K}}_3(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) = \tilde{\mathcal{N}}_3(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})$ et

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}'_4(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) &= \tilde{\mathcal{H}}_4(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \left(\left(\frac{\partial \mathcal{W}_1(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})}{\partial q_k^{(2)}} \right)^2 \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_0(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})}{\partial p_k^{(2)}} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\partial \mathcal{W}_1(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})}{\partial p_k^{(2)}} \right)^2 \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_0(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})}{\partial q_k^{(2)}} \right) \right) + \{ \mathcal{W}_1, \tilde{\mathcal{H}}_3 \}_{(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})}, \end{aligned}$$

avec $\{ \mathcal{W}_1, \tilde{\mathcal{H}}_3 \}_{(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})} = \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial \mathcal{W}_1(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})}{\partial q_k^{(2)}} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_3(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})}{\partial p_k^{(2)}} - \frac{\partial \mathcal{W}_1(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})}{\partial p_k^{(2)}} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_3(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})}{\partial q_k^{(2)}} \right)$ le crochet de Poisson entre les fonctions $\mathcal{W}_1$ et $\tilde{\mathcal{H}}_3$ dans les coordonnées $(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})$.

4.4.3 Seconde transformation canonique des coordonnées : obtention de $\mathcal{K}_4$

Le hamiltonien de départ est maintenant donné par les équations (4.7) et (4.8). Après avoir explicité $\tilde{\mathcal{H}}'_4$ dans le jeu des coordonnées complexes :

$$\begin{aligned} z_k^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k^{(2)} + ip_k^{(2)}), \\ z_k^{(2)*} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k^{(2)} - ip_k^{(2)}), \end{aligned}$$

1. En l'absence de traduction française dans la littérature, nous gardons la dénomination anglaise.

2. Range space en anglais.

ce dernier se scinde comme précédemment en deux termes, l'un appartenant au null space noté $\tilde{\mathcal{N}}_4(z_k^{(2)}, z_k^{(2)*})$, le second appartenant au reste $\tilde{\mathcal{R}}_4(z_k^{(2)}, z_k^{(2)*})$. Chaque terme du reste est ensuite divisé par $i \sum_{k=1}^3 (\alpha_k - \beta_k) \omega_k$ et le résultat réécrit en fonction des coordonnées $(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})$ constitue la fonction $\mathcal{W}_2(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})$. On introduit alors un nouveau jeu de coordonnées $(q_k^{(3)}, p_k^{(3)})$ grâce à la transformation canonique passant des jeux $(q_k^{(2)}, p_k^{(2)})$ à $(q_k^{(3)}, p_k^{(3)})$:

$$\begin{aligned} p_k^{(3)} &= p_k^{(2)} - \frac{\partial \mathcal{W}_2(q_k^{(2)}, p_k^{(3)})}{\partial q_k^{(2)}}, \\ q_k^{(3)} &= q_k^{(2)} + \frac{\partial \mathcal{W}_2(q_k^{(2)}, p_k^{(3)})}{\partial p_k^{(3)}}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

La fonction génératrice associée est :

$$\mathcal{F}_2(q_k^{(2)}, p_k^{(3)}) = \sum_{k=1}^3 q_k^{(2)} p_k^{(3)} + \mathcal{W}_2(q_k^{(2)}, p_k^{(3)}). \quad (4.9)$$

Dans le jeu des nouvelles coordonnées, le hamiltonien $\tilde{\mathcal{K}}(q_k^{(3)}, p_k^{(3)})$ mis sous forme normale, à une fonction $\tilde{\mathcal{H}}''_{res}(q_k^{(3)}, p_k^{(3)}) = \tilde{\mathcal{H}}''_5(q_k^{(3)}, p_k^{(3)}) + \dots$ (non mise sous forme normale) près, est :

$$\tilde{\mathcal{K}}(q_k^{(3)}, p_k^{(3)}) = \tilde{\mathcal{H}}_0(q_k^{(3)}, p_k^{(3)}) + \tilde{\mathcal{K}}_3(q_k^{(3)}, p_k^{(3)}) + \tilde{\mathcal{K}}_4(q_k^{(3)}, p_k^{(3)}) + \tilde{\mathcal{H}}''_{res}(q_k^{(3)}, p_k^{(3)}) \quad (4.10)$$

avec $\tilde{\mathcal{H}}_0(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) = \tilde{\mathcal{H}}_0(q_k^{(3)}, p_k^{(3)})$, $\tilde{\mathcal{K}}_3(q_k^{(2)}, p_k^{(2)}) = \tilde{\mathcal{K}}_3(q_k^{(3)}, p_k^{(3)})$, $\tilde{\mathcal{K}}_4(q_k^{(3)}, p_k^{(3)}) = \tilde{\mathcal{N}}_4(q_k^{(3)}, p_k^{(3)})$. La relation entre $\tilde{\mathcal{H}}''_5(q_k^{(3)}, p_k^{(3)})$ et $\tilde{\mathcal{H}}_5(q_k^{(3)}, p_k^{(3)})$ n'est pas donnée³. On pourra se référer à l'équation (2.7) dans [31] pour établir une relation entre ces quantités.

4.4.4 Définition du null space $\tilde{\mathcal{N}}_n$

Position du problème

À l'origine, le travail de Birkhoff [15] a consisté à transformer le hamiltonien de départ de façon à ce que le hamiltonien transformé (hamiltonien mis sous forme normale de Birkhoff) s'écrive comme un développement en série d'oscillateurs harmoniques indépendants. On requiert qu'à chaque transformation canonique des coordonnées $(q_k^{(n-2)}, p_k^{(n-2)})$ aux nouvelles coordonnées $(q_k^{(n-1)}, p_k^{(n-1)})$ (n entier naturel ≥ 3), le null-space $\tilde{\mathcal{N}}_n$ est construit en ne conservant du hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_n$ exprimé en fonction des coordonnées complexes $(z_k^{(n-2)}, z_k^{(n-2)*})$ que les monômes de la forme $\prod_k (z_k^{(n-2)})^{\alpha_k} (z_k^{(n-2)*})^{\alpha_k}$, les autres constituant le reste $\tilde{\mathcal{R}}_n$. En d'autres termes, le hamiltonien mis sous forme normale après n transformations canoniques de coordonnées constitue un développement de Dunham en termes des variables action $I_k^{(n-2)} = z_k^{(n-2)} z_k^{(n-2)*}$.

Une difficulté apparaît cependant dans la méthode de construction de Birkhoff lorsqu'une résonance, par exemple une résonance 2 : 1 se produit entre deux oscillateurs "1" et "2" (avec $\omega_2 = 2\omega_1$). De ce fait, chaque monôme du reste $\tilde{\mathcal{R}}_n$ de la forme

$$(z_1^{(n-2)})^{2m} (z_2^{(n-2)*})^m \prod_k (z_k^{(n-2)})^{\alpha_k} (z_k^{(n-2)*})^{\alpha_k}$$

3. Au chapitre 5, le terme $\mathcal{K}_5$ calculé par la théorie BGPT dans le cadre d'une résonance de Fermi ne nous servira pas de comparatif avec le hamiltonien $\mathcal{K}_5$ déterminé par l'algorithme de Deprit.

(pour toute valeur de m et des coefficients α_k , entiers non nuls) conduisait à une division par zéro lors de la construction de la fonction $\mathcal{W}_{n-2}(q_k^{(n-1)}, p_k^{(n-1)})$. Pour pallier à cette difficulté, Gustavson [17] a inclus dans le null space" (cet ensemble contient donc des diviseurs par zéro) ces monômes et proposé la méthode de construction présentée dans les paragraphes 4.4.2 et 4.4.3.

Définition

En présence d'une résonance $p : q$ (avec $p \geq q$ deux entiers non nuls premiers entre eux) entre deux oscillateurs "1" et "2" en choisissant, par exemple, $\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{p}{q}$, le null space $\tilde{\mathcal{N}}_n$ est constitué par les monômes de la forme

$\sigma_n = (z_1^{(n-2)})^p (z_2^{(n-2)*})^q \prod_k (z_k^{(n-2)})^{\alpha_k} (z_k^{(n-2)*})^{\alpha_k}$ et $\prod_k (z_k^{(n-2)})^{\alpha_k} (z_k^{(n-2)*})^{\alpha_k}$. Tous ces monômes commutant au sens de Poisson avec le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_0$, le null space $\tilde{\mathcal{N}}_n$ est l'ensemble défini par les monômes σ_n tels que [17] : $\{\tilde{\mathcal{H}}_0, \sigma_n\} = 0$.

En conséquence, le hamiltonien $\mathcal{K}$ mis sous forme normale après $n - 2$ transformations canoniques et tronqué (le reste $\tilde{\mathcal{R}}_n$ est omis) appartient au null space et $\tilde{\mathcal{H}}_0$ constitue une intégrale première du mouvement du système hamiltonien mis sous forme normale.

4.5 L'algorithme de Deprit (algorithme LTPA)

4.5.1 L'algorithme

Il existe plusieurs algorithmes de Deprit dans la littérature. Celui qui nous intéresse est celui dédié aux systèmes hamiltoniens [7].

A partir d'un développement en série du paramètre ϵ des fonctions $\tilde{\mathcal{H}}$, $\tilde{\mathcal{K}}$ et $\mathcal{F}$, l'algorithme de Lie consiste à construire de façon itérative le hamiltonien normalisé $\tilde{\mathcal{K}}$ jusqu'à l'ordre souhaité (dans le manuscrit, rappelons que le ou les λ -monômes de plus haut degré dans l'écriture du hamiltonien $\tilde{\mathcal{K}}$ fixent l'ordre du développement ; voir la section 2.2.7 du chapitre 2).

On commence donc par écrire :

$$\tilde{\mathcal{H}}(x, \epsilon) = \sum_{j=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^j}{j!}\right) \tilde{\mathcal{H}}_j^0(x), \quad (4.11)$$

$$\mathcal{F}(x, \epsilon) = \sum_{k=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^k}{k!}\right) \mathcal{F}_{k+1}(x), \quad (4.12)$$

$$\tilde{\mathcal{K}}(x, \epsilon) = \sum_{i=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^i}{i!}\right) \tilde{\mathcal{K}}_0^i(x). \quad (4.13)$$

L'algorithme introduit ici des fonctions, intermédiaires de calcul, présentant une double indexation $\tilde{\mathcal{H}}_j^i$ avec $i \in \mathbb{N}^+$ et $j \in \mathbb{N}$; l'intérêt de cette mise en forme est de donner un certain "esthétisme" aux fonctions $\tilde{\mathcal{H}}_j^i$ en faisant apparaître les coefficients du binôme de Newton C_j^k . Lorsque i est nul, $\tilde{\mathcal{H}}_j^i$ coïncide avec le $j^{\text{ème}}$ terme du hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$; pour $j = 0$, il est égal au $i^{\text{ème}}$ terme du hamiltonien normalisé : $\tilde{\mathcal{H}}_0^i = \tilde{\mathcal{K}}_0^i$; lorsque i et j sont simultanés nuls, on obtient la partie quadratique des hamiltoniens $\tilde{\mathcal{H}}$ et $\tilde{\mathcal{K}}$: $\tilde{\mathcal{H}}_0 = \tilde{\mathcal{H}}_0^0$.

$\forall i \in \mathbb{N}^+$ et $j \in \mathbb{N}$, les fonctions $\tilde{\mathcal{H}}_j^i$ satisfont à l'équation [7, 13] :

$$\tilde{\mathcal{H}}_j^i = \tilde{\mathcal{H}}_{j+1}^{i-1} + \sum_{k=0}^j C_j^k \{\tilde{\mathcal{H}}_{j-k}^{i-1}, \mathcal{F}_{k+1}\}. \quad (4.14)$$

On trouvera une démonstration détaillée de la formule (4.14) au paragraphe 4.5.3 ou une démonstration succincte dans [7].

4.5.2 Le triangle de Lie

Au départ, on a :

$$\tilde{\mathcal{H}}(x) = \tilde{\mathcal{H}}_0^0(x) + \epsilon \tilde{\mathcal{H}}_0^1(x) + \frac{\epsilon^2}{2} \tilde{\mathcal{H}}_0^2(x) + \frac{\epsilon^3}{6} \tilde{\mathcal{H}}_0^3(x). \quad (4.15)$$

Le triangle de Lie consiste à écrire les différentes étapes du processus itératif sous la forme [7] :

$$\begin{array}{ccccccc} \tilde{\mathcal{H}}_0^0 = \tilde{\mathcal{K}}_0^0 & & & & & & \\ \downarrow & & & & & & \\ \tilde{\mathcal{H}}_1^0 & \rightarrow & \tilde{\mathcal{H}}_0^1 = \tilde{\mathcal{K}}_0^1 & & & & \\ \downarrow & & \downarrow & & & & \\ \tilde{\mathcal{H}}_2^0 & \rightarrow & \tilde{\mathcal{H}}_1^1 & \rightarrow & \tilde{\mathcal{H}}_0^2 = \tilde{\mathcal{K}}_0^2 & & \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\ \tilde{\mathcal{H}}_3^0 & \rightarrow & \tilde{\mathcal{H}}_2^1 & \rightarrow & \tilde{\mathcal{H}}_1^2 & \rightarrow & \tilde{\mathcal{H}}_0^3 = \tilde{\mathcal{K}}_0^3. \end{array}$$

Les coefficients du développement de $\tilde{\mathcal{H}}$ sont écrits dans la colonne de gauche, et ceux donnant les différentes contributions au hamiltonien normalisé sont situés sur la diagonale principale. Dans notre travail portant sur les systèmes moléculaires triatomiques linéaires du type AB₂ (chapitre 5), nous aurons besoin de réaliser le développement en séries de $\tilde{\mathcal{K}}$ jusqu'à des termes d'ordre ϵ^3 .

Explicitement, la première itération dans l'équation (4.14) donne :

$$\tilde{\mathcal{K}}_0^1 = \tilde{\mathcal{H}}_0^1 = \tilde{\mathcal{H}}_1^0 + \{\tilde{\mathcal{H}}_0^0, \mathcal{F}_1\}. \quad (4.16)$$

Pour la seconde itération, on a besoin au préalable de calculer la fonction $\tilde{\mathcal{H}}_1^1$:

$$\tilde{\mathcal{H}}_1^1 = \tilde{\mathcal{H}}_2^0 + \{\tilde{\mathcal{H}}_1^0, \mathcal{F}_1\} + \{\tilde{\mathcal{H}}_0^0, \mathcal{F}_2\}, \quad (4.17)$$

d'où :

$$\tilde{\mathcal{K}}_0^2 = \tilde{\mathcal{H}}_0^2 = \tilde{\mathcal{H}}_1^1 + \{\tilde{\mathcal{H}}_0^1, \mathcal{F}_1\}. \quad (4.18)$$

Enfin, la troisième itération nécessite de calculer à l'avance les fonctions $\tilde{\mathcal{H}}_1^2$ et $\tilde{\mathcal{H}}_2^1$ par :

$$\tilde{\mathcal{H}}_1^2 = \tilde{\mathcal{H}}_2^1 + \{\tilde{\mathcal{H}}_1^1, \mathcal{F}_1\} + \{\tilde{\mathcal{H}}_0^1, \mathcal{F}_2\}, \quad (4.19)$$

et

$$\tilde{\mathcal{H}}_2^1 = \tilde{\mathcal{H}}_3^0 + \{\tilde{\mathcal{H}}_2^0, \mathcal{F}_1\} + 2\{\tilde{\mathcal{H}}_1^0, \mathcal{F}_2\} + \{\tilde{\mathcal{H}}_0^0, \mathcal{F}_3\}, \quad (4.20)$$

d'où :

$$\tilde{\mathcal{K}}_0^3 = \tilde{\mathcal{H}}_0^3 = \tilde{\mathcal{H}}_1^2 + \{\tilde{\mathcal{H}}_0^2, \mathcal{F}_1\}. \quad (4.21)$$

Jusqu'ici, nous n'avons requis aucune condition sur les fonctions génératrices $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \mathcal{F}_3, \dots$ qui sont utilisées dans l'algorithme. En fait, comme le hamiltonien normalisé $\tilde{\mathcal{K}}$ doit commuter (au sens de Poisson) avec $\tilde{\mathcal{H}}_0$, i.e. $\tilde{\mathcal{K}}$ appartient au noyau de $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$, ces fonctions génératrices doivent être déterminées comme suit : lors de la première itération, la fonction génératrice

$\mathcal{F}_1 \in Im_{ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}}$ satisfaisant à (4.16) doit être déterminée de sorte que $\tilde{\mathcal{K}}_0^1$ appartienne au noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$. Une fois $\mathcal{F}_1$ explicitée, de la même manière, nous calculons la fonction génératrice $\mathcal{F}_2 \in Im_{ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}}$ apparaissant dans (4.17) de telle façon que $\tilde{\mathcal{K}}_0^2 \in Ker_{ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}}$ et ainsi de suite. En conséquence, par linéarité de l'opérateur $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$, $\tilde{\mathcal{K}} \in Ker_{ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}}$. Précisons encore que les fonctions $\mathcal{F}$ et $\tilde{\mathcal{K}}$ satisfont à la condition de réalité (Cf. Eq. (1.67) du chapitre 1).

Le hamiltonien mis sous forme normale après 3 itérations s'écrit :

$$\tilde{\mathcal{K}}(x) = \tilde{\mathcal{H}}_0^0(x) + \epsilon \tilde{\mathcal{K}}_0^1(x) + \frac{\epsilon^2}{2} \tilde{\mathcal{K}}_0^2(x) + \frac{\epsilon^3}{6} \tilde{\mathcal{K}}_0^3(x). \quad (4.22)$$

Enfin, il existe une variante de cet algorithme [7] consistant à expliciter les différents fonctions intermédiaires par la formule :

$$\tilde{\mathcal{H}}_j^i = \left((j+1) \tilde{\mathcal{H}}_{j+1}^{i-1} + \sum_{k=0}^j \{ \tilde{\mathcal{H}}_{j-k}^{i-1}, \mathcal{F}_{k+1} \} \right). \quad (4.23)$$

4.5.3 Démonstration

Nous proposons ici une démonstration détaillée de l'algorithme de Deprit. Posons :

$$\tilde{\mathcal{H}}^i(x, \epsilon) = \sum_{j=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^j}{j!} \right) \tilde{\mathcal{H}}_j^i(x), \quad (4.24)$$

et écrivons que :

$$\tilde{\mathcal{H}}^i(x, \epsilon) = \frac{d}{d\epsilon} \left(\tilde{\mathcal{H}}^{i-1} \right). \quad (4.25)$$

Or (par analogie avec un système non autonome pour lequel toute fonction $\mathcal{A}$ satisfait à : $\frac{d\mathcal{A}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t} + \{ \mathcal{A}, \mathcal{H} \}$) :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\epsilon} \left(\tilde{\mathcal{H}}^{i-1} \right) &= \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\tilde{\mathcal{H}}^{i-1} \right) + \{ \tilde{\mathcal{H}}^{i-1}, \mathcal{F} \} \\ \frac{d}{d\epsilon} \left(\tilde{\mathcal{H}}^{i-1} \right) &= \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\sum_{j=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^j}{j!} \right) \tilde{\mathcal{H}}_j^{i-1}(x) \right) + \left\{ \sum_{\ell=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^\ell}{\ell!} \right) \tilde{\mathcal{H}}_\ell^{i-1}(x), \sum_{k=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^k}{k!} \right) \mathcal{F}_{k+1}(x) \right\} \\ \frac{d}{d\epsilon} \left(\tilde{\mathcal{H}}^{i-1} \right) &= \sum_{j=1}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^{j-1}}{(j-1)!} \right) \tilde{\mathcal{H}}_{j-1}^{i-1}(x) + \left\{ \sum_{\ell=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^\ell}{\ell!} \right) \tilde{\mathcal{H}}_\ell^{i-1}(x), \sum_{k=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^k}{k!} \right) \mathcal{F}_{k+1}(x) \right\} \\ \frac{d}{d\epsilon} \left(\tilde{\mathcal{H}}^{i-1} \right) &= \sum_{j=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^j}{j!} \right) \tilde{\mathcal{H}}_j^{i-1}(x) + \sum_{\ell=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^\ell}{\ell!} \right) \left(\frac{\epsilon^k}{k!} \right) \{ \tilde{\mathcal{H}}_\ell^{i-1}(x), \mathcal{F}_{k+1}(x) \} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Dans la sommation, chaque fonction $\tilde{\mathcal{H}}_j^{i-1}$ correspond à un infiniment petit du $j^{\text{ème}}$ ordre en ϵ ; cela implique, que pour j fixé, les termes en infiniment petit du $(\ell + k)^{\text{ème}}$ ordre doivent être également égaux à un infiniment petit du $j^{\text{ème}}$ ordre, soit $k + \ell = j$. Il s'ensuit que :

$$\frac{d}{d\epsilon} \left(\tilde{\mathcal{H}}^{i-1} \right) = \sum_{j=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^j}{j!} \right) \tilde{\mathcal{H}}_j^{i-1}(x) + \sum_{k=0}^j \left(\frac{\epsilon^j}{(j-k)!k!} \right) \{ \tilde{\mathcal{H}}_{j-k}^{i-1}(x), \mathcal{F}_{k+1}(x) \}$$

Or, $\frac{\epsilon^j}{(j-k)!k!} = \frac{\epsilon^j}{j!} \frac{j!}{(j-k)!k!} = \frac{\epsilon^j}{j!} C_j^k$ ($0 \leq k \leq j$). On en déduit que :

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{H}}^i(x, \epsilon) &= \sum_{j=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^j}{j!}\right) \tilde{\mathcal{H}}_j^i(x), \\ \tilde{\mathcal{H}}^i(x, \epsilon) &= \sum_{j=0}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^j}{j!}\right) \left(\tilde{\mathcal{H}}_{j+1}^{i-1}(x) + \sum_{k=0}^j C_j^k \{ \tilde{\mathcal{H}}_{j-k}^{i-1}(x), \mathcal{F}_{k+1}(x) \} \right).\end{aligned}\quad (4.27)$$

Cette équation étant satisfaite pour tout terme de la somme, on en déduit :

$$\tilde{\mathcal{H}}_j^i = \tilde{\mathcal{H}}_{j+1}^{i-1} + \sum_{k=0}^j C_j^k \{ \tilde{\mathcal{H}}_{j-k}^{i-1}, \mathcal{F}_{k+1} \} . \quad (4.28)$$

4.6 Conclusion

Ce chapitre a présenté trois algorithmes de mise sous forme normale, dont la théorie BGPT et l'algorithme LTPA. Le prochain chapitre présente, dans un premier temps, la construction du hamiltonien vibrationnel $\tilde{\mathcal{H}}$ des molécules AB₂ linéaires, puis la mise sous forme normale du hamiltonien de ces systèmes via l'algorithme de Deprit, en prenant en compte une résonance entre deux des oscillateurs (hamiltonien 1R) puis deux résonances simultanés (hamiltonien 2R). En présence d'une résonance 2 : 1, les résultats donnés par l'algorithme LTPA seront comparés à ceux de la théorie BGPT.

Chapitre 5

Construction de hamiltoniens quantiques vibrationnels des systèmes moléculaires triatomiques AB_2 linéaires dans la limite locale en présence de résonances

5.1 Introduction

Les molécules triatomiques sont des molécules présentes dans notre quotidien (H_2O , NO_2 , ...). En particulier, la molécule triatomique linéaire CO_2 , l'une des molécules contribuant activement au réchauffement climatique, a fait l'objet de nombreuses études (par exemple [20, 21, 33]). Ce chapitre a pour objet de présenter, dans la limite locale, la méthode de construction des hamiltoniens vibrationnels normalisés de systèmes moléculaires triatomiques linéaires à l'équilibre du type AB_2 (CO_2 , CS_2 , BeH_2 , ...) déduits du hamiltonien vibrationnel écrit à l'aide des coordonnées internes de Wilson [19], en utilisant l'algorithme de Deprit présenté au chapitre 4.

L'utilisation de ces coordonnées dans le principe de construction des hamiltoniens vibrationnels seuls, ou des hamiltoniens rovibrationnels par la prise en compte des couplages de Coriolis entre les mouvements moléculaires vibrationnels et de rotation, a été réalisée par Richard Quade [47–50] pour les systèmes polyatomiques dans les années 1970 et 1980, mais les calculs, en particulier, pour les molécules triatomiques linéaires ne sont pas clairement explicités. En utilisant la théorie BGPT, cette étude a ensuite été reprise par Joyeux pour la mise sous forme normale des hamiltoniens vibrationnels de certains systèmes moléculaires triatomiques linéaires, CS_2 [31, 37] puis CO_2 [21, 33], en présence d'une résonance de Fermi (hamiltonien que Joyeux nomme hamiltonien 1R).

Après obtention du hamiltonien vibrationnel $\tilde{\mathcal{H}}$, nous déduisons de ce dernier développé jusqu'à l'ordre 5 sur la base de coordonnées infinitésimales ayant la dimension de $\sqrt{\hbar}$, tout un jeu de hamiltoniens normalisés 1R que l'on peut construire pour les molécules linéaires AB_2 . Nous étendons ainsi l'étude menée par Joyeux pour les molécules CO_2 et CS_2 en exhibant toutes les résonances théoriquement compatibles avec $\tilde{\mathcal{H}}$ (résonance 2 : 1, 1 : 1, 3 : 2 et 4 : 1 entre un oscillateur d'élongation et le mode de pliage doublement dégénéré lorsque la molécule est dans un état excité). Puis, nous donnons les expressions des hamiltoniens mettant en jeu deux résonances simultanées (hamiltoniens 2R). Enfin, nous exposons une méthode de construction des hamiltoniens vibrationnels quantiques déduits de leurs homologues classiques, en particulier les opérateurs ainsi que les coefficients de couplage associés en fonction de certains paramètres

caractéristiques (pulsations, constantes de force, ...).

5.2 Développement polynômial du hamiltonien vibrationnel "complet" dans le jeu des coordonnées curvilinéaires

5.2.1 Cadre de travail

Nous commencerons par évoquer les systèmes moléculaires AB_2 non linéaires avant de nous restreindre aux AB_2 linéaires.

D'après l'approximation de Born et Oppenheimer [51] qui permet la séparation des mouvements de vibration et rotation moléculaires, une rotation ou une translation d'une molécule dans son ensemble n'affecte pas son énergie "interne", si bien qu'une molécule triatomique AB_2 ne dépend que de 3 coordonnées indépendantes (4 chez les molécules triatomiques linéaires), par exemple dans une description par les modes locaux, des 3 coordonnées internes, c'est-à-dire des longueurs des liaisons r_1, r_2 , de l'angle α entre les deux liaisons (ainsi que d'un autre angle φ dû à la dégénérescence du mode de pliage¹ pour les AB_2 linéaires).

Notons $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ les vecteurs reliant le centre de l'atome central A de masse M , à chacun des centres des atomes B, de masse m (voir figure 5.1). Lorsque le système moléculaire est dans sa configuration d'équilibre, notons encore r_1^0, r_2^0 ($r_0 = r_1^0 = r_2^0$) et $\alpha^0 = \pi$ les coordonnées internes.

La géométrie particulière des molécules triatomiques AB_2 permet de construire un trièdre lié à la molécule plus facile à utiliser que celui construit par l'approximation de Born-Oppenheimer [47], notamment pour expliciter l'énergie cinétique de rotation.

Lorsque la molécule vibre en mêlant elongations et pliage, le plan "moléculaire" est défini à partir des deux vecteurs non colinéaires $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$. Ce plan est donc un plan de symétrie (contenant le centre de masse C du système moléculaire). L'axe qui lui est perpendiculaire et passant par le centre de masse est un axe principal d'inertie, axe que nous choisissons comme étant (Cx) . Le solide de référence constituant le référentiel relatif est constitué par le plan moléculaire et l'axe principal d'inertie qui lui est constamment orthogonal.

La base cartésienne de projection attaché au référentiel relatif (référentiel lié à la molécule) $(Cxyz)$, l'axe (Cy) est accroché à la liaison AB_1 , l'autre axe (Cz) étant alors orienté de façon à ce que le trièdre $(Cxyz)$ soit direct ; il suffit que ces axes soient constamment orthogonaux entre eux en demeurant dans le plan moléculaire. Les bases attachées au référentiel relatif seront la base cartésienne $(Cxyz)$ et la base principale d'inertie.

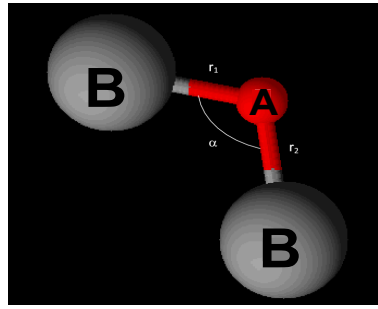
Désignons enfin par $P_{r_1}, P_{r_2}, P_\alpha$ (et P_φ pour les AB_2 linéaires) les moments conjugués de ces coordonnées.

5.2.2 Energie cinétique vibrationnelle des molécules triatomiques AB_2

En fonction des besoins, nous emploierons dans notre étude la notation matricielle.

Dans le référentiel lié au laboratoire, l'énergie cinétique de vibration des systèmes moléculaires AB_2 est donné par la formule [19] :

1. L'étude des modes normaux indique que le mode de pliage ν_2 est doublement dégénéré. Les autres modes normaux sont les modes (non dégénérés) d'elongation ν_1 (mode symétrique) et ν_3 (mode d'elongation antisymétrique).

FIGURE 5.1 – Vibration d’une molécule AB_2 . La taille des atomes A et B arbitraire.

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} P_{r_1} & P_{r_2} & P_\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{31} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{r_1} \\ P_{r_2} \\ P_\alpha \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

avec les $G_{kk'}$ sont les éléments matriciels de la matrice G de Wilson (tabulés dans la table 5.1). L’équation (5.1) s’écrit :

$G_{kk'}$	Expression
G_{11}	$\frac{1}{m} + \frac{1}{M}$
G_{22}	$\frac{1}{m} + \frac{1}{M}$
G_{33}	$\frac{1}{m} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) + \frac{1}{M} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} - \frac{2 \cos \alpha}{r_1 r_2} \right)$
G_{12}	$\frac{\cos \alpha}{M}$
G_{13}	$-\frac{\sin \alpha}{M r_2}$
G_{23}	$-\frac{\sin \alpha}{M r_1}$

TABLE 5.1 – Calcul des éléments matriciels de la matrice G pour les molécules triatomiques linéaires du type AB_2 [19].

$$\begin{aligned} T_{vib} &= \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \left(\frac{1}{2} P_{r_1}^2 + \frac{1}{2} P_{r_2}^2 \right) \\ &+ \frac{1}{2} P_\alpha^2 \left(\left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) - \frac{2 \cos \alpha}{M r_1 r_2} \right) \\ &+ \frac{\cos \alpha}{M} P_{r_1} P_{r_2} - \frac{\sin \alpha}{M} \left(\frac{P_{r_1}}{r_2} + \frac{P_{r_2}}{r_1} \right) P_\alpha. \end{aligned} \quad (5.2)$$

5.2.3 Introduction de nouvelles coordonnées q_j et de leurs moments conjugués p_j

La mise sous forme normale du hamiltonien vibrationnel par l’algorithme de Deprit requiert la connaissance du hamiltonien $\mathcal{H}_0$ du système moléculaire ce qui nécessite de diagonaliser la forme quadratique T_{vib} dans la limite harmonique.

Pour $k = 1$ ou 2 , posons $r_k = r_0 + h_k$ et $\alpha = \pi + h$ (r_0 et $\alpha^0 = \pi$ sont les paramètres du système moléculaire dans sa configuration d’équilibre et $0 < h_k \ll r_0$, $0 < h \ll \pi$) et effectuons un

développement limité de (5.2) à l'ordre 2 (dans le développement limité, h_1 , h_2 , h , P_{r_1} , P_{r_2} et P_α sont des infiniments petits de même ordre de grandeur) ; nous obtenons :

$$T_{vib}^{(0)} = \frac{1}{2}aP_{r_1}^2 + \frac{1}{2}aP_{r_2}^2 + \frac{1}{2}eP_\alpha^2 - cP_{r_1}P_{r_2}, \quad (5.3)$$

avec $a = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$, $e = \frac{2}{r_0^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M} \right)$ et $c = \frac{1}{M}$.

Soit A la matrice :

$$A = \begin{pmatrix} a & -c & 0 \\ -c & a & 0 \\ 0 & 0 & e \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

En notation matricielle, l'énergie cinétique harmonique s'écrit :

$$T_{vib}^{(0)} = \frac{1}{2}(P_{r_1}, P_{r_2}, P_\alpha)A \begin{pmatrix} P_{r_1} \\ P_{r_2} \\ P_\alpha \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

Les valeurs et vecteurs propres orthonormés de A sont respectivement :

$$\lambda_1 = a + c, \lambda_2 = a - c, \lambda_3 = e \text{ et } \vec{vp_1} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right), \vec{vp_2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right), \vec{vp_3} (0, 0, 1). \quad (5.6)$$

Nous souhaitons introduire un premier jeu de coordonnées $\tilde{Q}_k$, de moments conjugués P_k ($1 \leq k \leq 3$), que l'on cherche à exprimer en fonction des coordonnées internes.

Pour ce faire, considérons R la matrice (symétrique) de passage des anciens moments (P_{r_1} , P_{r_2} , P_α) aux nouveaux moments (P_1 , P_2 , P_α) ; cette matrice est telle que :

$$\begin{pmatrix} P_{r_1} \\ P_{r_2} \\ P_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

Dans la base propre, la forme quadratique de l'énergie cinétique harmonique (de représentation matricielle $A' = \frac{1}{2}R^T A R$ avec $R^T = R^{-1}$ la matrice transposée de R) est :

$$T_{vib}^{(0)} = \frac{1}{2}(a + c)P_1^2 + \frac{1}{2}(a - c)P_2^2 + \frac{1}{2}eP_3^2, \quad (5.8)$$

Considérons le lagrangien $\mathcal{L}$ du système moléculaire exprimé dans le jeu des variables $(\tilde{Q}_1, \tilde{Q}_2, \tilde{Q}_3, \dot{\tilde{Q}}_1, \dot{\tilde{Q}}_2, \dot{\tilde{Q}}_3)$. Par définition :

$$P_{r_1} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_1} = P_1 \frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_1}{\partial \dot{r}_1} + P_2 \frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_2}{\partial \dot{r}_1} + P_3 \frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_3}{\partial \dot{r}_1}. \quad (5.9)$$

Or,

$$P_{r_1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}P_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}P_2. \quad (5.10)$$

En comparant cette équation avec (5.9), on en déduit que :

$$\frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_1}{\partial \dot{r}_1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_2}{\partial \dot{r}_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_3}{\partial \dot{r}_1} = 0. \quad (5.11)$$

En procédant de même avec les moments P_{r_2} et P_α , on obtient :

$$\frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_1}{\partial \dot{r}_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_2}{\partial \dot{r}_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_3}{\partial \dot{r}_2} = 0, \quad (5.12)$$

et

$$\frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_1}{\partial \dot{\alpha}} = 0, \quad \frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_2}{\partial \dot{\alpha}} = 0, \quad \frac{\partial \dot{\tilde{Q}}_3}{\partial \dot{\alpha}} = 1. \quad (5.13)$$

Plusieurs choix possibles des variables $\tilde{Q}_1$, $\tilde{Q}_2$ et $\tilde{Q}_3$ sont possibles ; ces 3 variables devant évidemment être compatibles avec les relations (5.11) à (5.13), nous retenons le choix suivant :

$$\tilde{Q}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 - r_1), \quad \tilde{Q}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 + r_1 - 2r_0), \quad \tilde{Q}_3 = \alpha - \pi. \quad (5.14)$$

Dans l'optique de transposer l'étude classique à la mécanique quantique, nous introduisons, à partir des variables $(\tilde{Q}_1, \tilde{Q}_2, \tilde{Q}_3)$ et de leurs moments conjugués, un nouveau jeu de variables (q_1, q_2, q_3) dimensionnés comme $\sqrt{\hbar}$.

Nous désignons par (p_1, p_2, p_3) (également dimensionnés² comme $\sqrt{\hbar}$) les moments conjugués de ces nouvelles variables.

Soient g_{11} , g_{22} , g_{33} , trois constantes. Par analogie avec l'étude des oscillateurs harmoniques, posons³ :

$$\omega_i = \sqrt{K_{ii}g_{ii}}, \quad 1 \leq i \leq 3, \quad (5.15)$$

Les ω_i sont les pulsations caractéristiques d'oscillateurs harmoniques fictifs d'élongation et de pliage dans le jeu des variables q_1 , q_2 et q_3 .

Nous introduisons les variables q_i comme suit :

$$q_i = \tilde{Q}_i \sqrt{\frac{\omega_i}{g_{ii}}}, \quad 1 \leq i \leq 3, \quad (5.16)$$

A l'aide des équations (5.14) à (5.16), les relations liant explicitement les coordonnées internes aux q_i sont :

$$q_1 = \sqrt{\frac{\omega_1}{2g_{11}}}(r_2 - r_1), \quad (5.17)$$

$$q_2 = \sqrt{\frac{\omega_2}{2g_{22}}}(r_1 + r_2 - 2r_0), \quad (5.18)$$

$$q_3 = \sqrt{\frac{\omega_3}{g_{33}}}(\alpha - \pi). \quad (5.19)$$

5.2.4 Mise sous forme canonique de l'énergie cinétique vibrationnelle dans la limite harmonique

Dans cette section, nous explicitons l'énergie cinétique vibrationnelle dans la limite harmonique. Cette quantité apparaît dans le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_0$ qui sert ensuite à réaliser la mise sous forme normale du hamiltonien moléculaire $\tilde{\mathcal{H}}$.

2. Les produits $q_i p_j$ ont ainsi la dimension d'une action.

3. g_{11} et g_{22} sont homogènes à l'inverse d'une masse, g_{33} à l'inverse d'un moment d'inertie.

En repensant le lagrangien comme une fonction des variables indépendantes $(q_1, q_2, q_3, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3)$, on écrit :

$$P_{r_1} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_1} = p_1 \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial \dot{r}_1} + p_2 \frac{\partial \dot{q}_2}{\partial \dot{r}_1}. \quad (5.20)$$

A l'aide de (5.20), on en déduit que :

$$P_{r_1} = -p_1 \sqrt{\frac{\omega_1}{2g_{11}}} + p_2 \sqrt{\frac{\omega_2}{2g_{22}}} = -\frac{1}{\sqrt{2}}P_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}P_2. \quad (5.21)$$

De même, à partir de P_{r_2} et P_α , on démontre que :

$$\begin{aligned} P_{r_2} &= p_1 \sqrt{\frac{\omega_1}{2g_{11}}} + p_2 \sqrt{\frac{\omega_2}{2g_{22}}} = \frac{1}{\sqrt{2}}P_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}P_2, \\ P_\alpha &= p_3 \sqrt{\frac{\omega_3}{g_{33}}} = P_3. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Puis en insérant les expressions (5.21) et (5.22) dans l'énergie cinétique harmonique $T_{vib}^{(0)} = \frac{1}{2}aP_{r_1}^2 + \frac{1}{2}aP_{r_2}^2 + \frac{1}{2}eP_\alpha^2 - cP_{r_1}P_{r_2}$, on obtient :

$$T_{vib}^{(0)} = \frac{1}{2} \left(\frac{a+c}{g_{11}} \right) \omega_1 p_1^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{a-c}{g_{22}} \right) \omega_2 p_2^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{e}{g_{33}} \right) \omega_3 p_3^2. \quad (5.23)$$

De façon à avoir une mise en forme canonique de l'énergie cinétique, posons :

$$\begin{aligned} a+c &= g_{11} = \frac{2}{M} + \frac{1}{m}, \\ a-c &= g_{22} = \frac{1}{m}, \\ e &= g_{33} = \frac{2}{r_0^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M} \right). \end{aligned} \quad (5.24)$$

Finalement, l'énergie cinétique vibrationnelle harmonique s'écrit :

$$T_{vib}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \omega_k p_k^2. \quad (5.25)$$

Nous venons de déterminer l'énergie cinétique vibrationnelle harmonique apparaissant dans le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_0$. Afin de déterminer cet hamiltonien, il nous faut expliciter le modèle de potentiel retenu. Cette étude est effectuée dans le prochain paragraphe.

5.2.5 Expression du potentiel d'interaction V intermoléculaire des systèmes moléculaires triatomiques linéaires AB_2

Développons le potentiel jusqu'à l'ordre N ($N \geq 3$) sur la base des coordonnées $(\tilde{Q}_1, \tilde{Q}_2, \tilde{Q}_3)$, lesquelles mélangent les coordonnées internes :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 K_{jj} \tilde{Q}_j^2 + \sum_{\delta=3}^N \sum_{1 \leq i_1 \leq i_2 \leq \dots \leq i_\delta} K_{i_1 i_2 \dots i_\delta} \tilde{Q}_{i_1} \tilde{Q}_{i_2} \dots \tilde{Q}_{i_\delta}, \quad (5.26)$$

où les constantes de force K_{jj} sont des constantes homogènes à une constante de raideur appelées constantes de force. Or, Q_1 , Q_2 et Q_3 étant respectivement de symétrie u , g et u , seules les puissances paires de Q_1 et Q_3 sont permises dans l'équation (5.26).

Dans le jeu des nouvelles variables, le potentiel est :

$$V = \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^3 \omega_j q_j^2 \right) + \sum_{\delta=3}^N \sum_{1 \leq i_1 \leq i_2 \leq \dots \leq i_\delta} k_{i_1 i_2 \dots i_\delta} q_{i_1} q_{i_2} \dots q_{i_\delta}. \quad (5.27)$$

Dans cette expression,

$$V_0 = \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^3 \omega_j q_j^2 \right) \quad (5.28)$$

est le potentiel harmonique.

Ensuite, à l'aide des équations (5.16) et (5.26), nous posons :

$$k_{i_1 i_2 \dots i_\delta} = K_{i_1 i_2 \dots i_\delta} \left(\frac{g_{i_1 i_1}}{K_{i_1 i_1}} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{g_{i_2 i_2}}{K_{i_2 i_2}} \right)^{\frac{1}{4}} \dots \left(\frac{g_{i_\delta i_\delta}}{K_{i_\delta i_\delta}} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (5.29)$$

Explicitons les coefficients $k_{i_1 i_2, \dots, i_\delta}$ non nuls apparaissant dans le développement du potentiel jusqu'à l'ordre $N = 5$.

$$k_{222} = K_{222} \left(\frac{g_{22}}{K_{22}} \right)^{\frac{3}{4}}, \quad (5.30)$$

$$k_{233} = K_{233} \left(\frac{g_{22}}{K_{22}} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{g_{33}}{K_{33}}}, \quad (5.31)$$

$$k_{112} = K_{112} \sqrt{\frac{g_{11}}{K_{11}}} \left(\frac{g_{22}}{K_{22}} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (5.32)$$

$$k_{1111} = K_{1111} \left(\frac{g_{11}}{K_{11}} \right), \quad (5.33)$$

$$k_{2222} = K_{2222} \left(\frac{g_{22}}{K_{22}} \right), \quad (5.34)$$

$$k_{3333} = K_{3333} \left(\frac{g_{33}}{K_{33}} \right), \quad (5.35)$$

$$k_{2233} = K_{2233} \sqrt{\frac{g_{22}}{K_{22}}} \sqrt{\frac{g_{33}}{K_{33}}}, \quad (5.36)$$

$$k_{1122} = K_{1122} \sqrt{\frac{g_{11}}{K_{11}}} \sqrt{\frac{g_{22}}{K_{22}}}, \quad (5.37)$$

$$k_{1133} = K_{1133} \sqrt{\frac{g_{11}}{K_{11}}} \sqrt{\frac{g_{33}}{K_{33}}}, \quad (5.38)$$

$$k_{22222} = K_{22222} \left(\frac{g_{22}}{K_{22}} \right)^{\frac{5}{4}}, \quad (5.39)$$

$$k_{11233} = K_{11233} \sqrt{\frac{g_{11}}{K_{11}}} \left(\frac{g_{22}}{K_{22}} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{g_{33}}{K_{33}}}, \quad (5.40)$$

$$k_{22233} = K_{22233} \left(\frac{g_{22}}{K_{22}} \right)^{\frac{3}{4}} \sqrt{\frac{g_{33}}{K_{33}}}, \quad (5.41)$$

$$k_{11112} = K_{11112} \left(\frac{g_{11}}{K_{11}} \right) \left(\frac{g_{22}}{K_{22}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.42)$$

$$k_{11222} = K_{11222} \sqrt{\frac{g_{11}}{K_{11}}} \left(\frac{g_{22}}{K_{22}} \right)^{\frac{3}{4}}, \quad (5.43)$$

$$k_{23333} = K_{23333} \left(\frac{g_{22}}{K_{22}} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{g_{33}}{K_{33}} \right). \quad (5.44)$$

Ces constantes de force seront utilisées pour la mise sous forme normale du hamiltonien vibrationnelle aux ordres 3 à 5 à la section 5.4 et au chapitre 6.

Dans la limite harmonique, le hamiltonien vibrationnel est : $\tilde{\mathcal{H}}_{0\text{vib}} = \frac{\omega_1}{2}(q_1^2 + p_1^2) + \frac{\omega_2}{2}(q_2^2 + p_2^2) + \frac{\omega_3}{2}(q_{3b1}^2 + p_{3b1}^2)$.

Pour terminer la construction du hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_0$, il faut rajouter au hamiltonien vibrationnel $\tilde{\mathcal{H}}_{0\text{vib}}$ la contribution prépondérante à l'énergie cinétique de rotation (Cf. sections 5.2.6 et 5.2.7).

5.2.6 Prise en compte dans le hamiltonien vibrationnel d'un terme de l'énergie cinétique de rotation

L'énergie cinétique de rotation est de l'ordre de grandeur du centième de l'énergie cinétique de vibration. Or, pour une molécule triatomique linéaire AB_2 , l'angle φ attaché à une rotation autour d'un axe (axe principal d'inertie (Cx)) passant constamment par le centre de masse moléculaire et constamment orthogonal au plan formé par les deux liaisons possède un moment d'inertie⁴ $I_1 \approx 0$ avec [52] $I_1 = \frac{1}{2}(I_3 - \sqrt{I_3^2 - \frac{4m^2M}{2m+M}r_1^2r_2^2\sin^2\alpha})$ moment principal d'inertie par rapport à l'axe (Cx) et $I_3 = m(r_1^2 + r_2^2) - \frac{m^2}{2m+M}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)^2$. Au hamiltonien vibrationnel mettant en jeu les coordonnées q_1 , q_2 et q_3 , il faut donc ajouter la contribution prépondérante de l'énergie cinétique de rotation : $T_{\text{rot}} \approx \frac{P_2^2}{2I_1}$. En particulier, le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_0$ exprimé dans la limite harmonique est la somme de T_{rot} et de $\tilde{\mathcal{H}}_0$.

Dans la prochaine section, grâce aux coordonnées q_i (et de leurs moments conjugués p_i) introduites dans la section 5.2.3, nous déterminons le hamiltonien "vibrationnel complet" des systèmes moléculaires AB_2 .

5.2.7 Hamiltonien "vibrationnel complet"

Définition

Nous appelons hamiltonien "vibrationnel complet" le hamiltonien formé à partir de la somme des hamiltoniens vibrationnel et de la contribution prépondérante de l'énergie cinétique de rotation.

4. La seconde équation (2.6) dans [33] est dimensionnellement incorrecte ; il faut lire, avec les notations de l'auteur : $\frac{I(A)}{m} = \frac{1}{2} \left(\frac{I_C}{m} (\mp) \sqrt{\frac{I_C^2}{m^2} - 4(1-2\rho)(\vec{r}_1 \times \vec{r}_2)^2} \right)$ avec $\rho = \frac{m}{2m+M}$.

Expression

Si nous traitons les variables q_k et p_k ($1 \leq k \leq 3$) comme des infiniments petits du premier ordre, le hamiltonien vibrationnel complet développé jusqu'au 5^{ème} ordre dans le référentiel du laboratoire est ⁵ :

$$\tilde{\mathcal{H}} = \tilde{\mathcal{H}}_0 + \tilde{\mathcal{H}}_3 + \tilde{\mathcal{H}}_4 + \tilde{\mathcal{H}}_5. \quad (5.45)$$

Les expressions du hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_0$ et des hamiltoniens de perturbation $\tilde{\mathcal{H}}_k$ ($3 \leq k \leq 5$) sont donnés au prochain paragraphe. Les calculs sont explicités dans l'annexe D et sont en accord avec [21, 33].

5.2.8 Transformation canonique de coordonnées

Posons

$$q_{3b1} = q_3 \cos \varphi \text{ et } q_{3b2} = q_3 \sin \varphi. \quad (5.46)$$

Nous avons immédiatement :

$$q_3^2 = q_{3b1}^2 + q_{3b2}^2. \quad (5.47)$$

Si nous réécrivons le lagrangien du système moléculaire comme une fonction des variables indépendantes $q_1, q_2, q_{3b1}, q_{3b2}, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_{3b1}, \dot{q}_{3b2}$, et du fait que p_{3b1}, p_{3b2} et P_φ sont respectivement les moments conjugués de q_{3b1}, q_{3b2} et φ , nous pouvons écrire :

$$P_\varphi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = p_{3b2} q_{3b1} - p_{3b1} q_{3b2}. \quad (5.48)$$

Dans l'équation (5.48), nous reconnaissons que P_φ est le moment angulaire vibrationnel du mode de pliage [33].

En outre, comme p_3 est le moment conjugué de q_3 et d'après (5.46), de la même manière, nous obtenons :

$$p_3 = p_{3b1} \cos \varphi + p_{3b2} \sin \varphi. \quad (5.49)$$

D'après (5.46) et (5.49), on a :

$$p_3 q_3 = q_{3b1} p_{3b1} + q_{3b2} p_{3b2}. \quad (5.50)$$

Les équations (5.48) et (5.50) peuvent être combinées ensemble pour donner :

$$p_3^2 + \frac{P_\varphi^2}{q_3^2} = p_{3b1}^2 + p_{3b2}^2. \quad (5.51)$$

Finalement, les différents hamiltoniens apparaissant dans le développement de $\tilde{\mathcal{H}}$ sont :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_0 &= \frac{\omega_1}{2}(q_1^2 + p_1^2) + \frac{\omega_2}{2}(q_2^2 + p_2^2) + \frac{\omega_3}{2}(q_{3b1}^2 + p_{3b1}^2) \\ &+ \frac{\omega_3}{2}(q_{3b2}^2 + p_{3b2}^2), \end{aligned} \quad (5.52)$$

5. En mécanique quantique, la prise en compte de l'énergie cinétique de translation a pour effet de déplacer "en bloc" tous les niveaux d'énergie. Traditionnellement, elle est omise dans l'étude ce que nous ferons également. A température ambiante ($T \sim 293 K$), l'énergie cinétique moyenne de translation moléculaire vaut, en vertu du théorème de l'équipartition de l'énergie, $\frac{3}{2}k_B T \sim 0,4 \text{ eV}$ (k_B est la constante de Boltzmann). On peut comparer cette énergie à l'énergie cinétique vibrationnelle dans le référentiel relatif qui est de l'ordre de $0,1 \text{ eV}$.

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{H}}_3 &= t_{332}(p_{3b_1}^2 + p_{3b_2}^2)q_2 + t_{233}p_2(q_{3b_1}p_{3b_1} + q_{3b_2}p_{3b_2}) \\ &+ k_{222}q_2^3 + k_{112}q_1^2q_2 + k_{233}q_2(q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2),\end{aligned}\quad (5.53)$$

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{H}}_4 &= \left(p_{3b_1}^2 + p_{3b_2}^2\right)\left(t_{1133}q_1^2 + t_{2233}q_2^2\right. \\ &+ \left.t_{3333}(q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2)\right) \\ &+ (q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2)(t_{3311}p_1^2 + t_{3322}p_2^2) \\ &+ (q_{3b_1}p_{3b_1} + q_{3b_2}p_{3b_2})(t_{1313}q_1p_1 + t_{2323}q_2p_2) \\ &+ t'_{3333}P_\varphi^2 + k_{1111}q_1^4 + k_{2222}q_2^4 + k_{3333}(q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2)^2 \\ &+ k_{1122}q_1^2q_2^2 + k_{1133}q_1^2(q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2) \\ &+ k_{2233}q_2^2(q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2),\end{aligned}\quad (5.54)$$

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{H}}_5 &= \left(p_{3b_1}^2 + p_{3b_2}^2\right)\left(t_{22233}^{(1)}q_2^3 + t_{11233}^{(1)}q_1^2q_2\right. \\ &+ \left.t_{23333}^{(1)}q_2(q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2)\right) \\ &+ (q_{3b_1}p_{3b_1} + q_{3b_2}p_{3b_2})(t_{23333}^{(2)}p_2(q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2) \\ &+ t_{11233}^{(2)}q_1^2p_2 + t_{22233}^{(2)}q_2^2p_2 + t_{11233}^{(3)}q_1q_2p_1) + \tilde{t}_\varphi P_\varphi^2q_2 \\ &+ k_{22222}q_2^5 + k_{11112}q_1^4q_2 + k_{11222}q_1^2q_2^3 \\ &+ k_{22233}q_2^3(q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2) + k_{23333}q_2(q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2)^2 \\ &+ k_{11233}q_1^2q_2(q_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2).\end{aligned}\quad (5.55)$$

Dans les équations (5.52) à (5.55), les coefficients "t" sont les coefficients cinétiques et sont listés dans la table 5.2. On retrouve les résultats de Joyeux (équation (2.9) de [33] en unité $\hbar = 1$).

5.3 Réécriture de l'algorithme LTPA en fonction des variables complexes z_k et z_k^*

5.3.1 Position du problème

Pour $k = 1, 2, 3b_1, 3b_2$, posons :

$$z_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k + ip_k), \quad (5.56)$$

$$z_k^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k - ip_k). \quad (5.57)$$

Rappelons que le changement de coordonnées des variables (q_k, p_k) aux variables complexes (z_k, z_k^*) est symplectique de multiplicateur $-\imath$. La typographie que nous avons adoptée au chapitre 1 consiste à écrire tout hamiltonien exprimé en fonction des variables q_k, p_k ou z_k, z_k^* comme suit : $\tilde{\mathcal{H}}(q_k, p_k)$ ou $\tilde{\mathcal{H}}(z_k, z_k^*)$ tandis que le hamiltonien explicité en fonction du multiplicateur $-\imath$ est notée $\mathcal{H}(z_k, z_k^*)$. Dans le but de ne pas surcharger les notations, les différentes fonctions génératrices ne seront pas "affublées" d'un "tilde".

Ordre	Coefficient cinétique	Expression
3	t_{332}	$-\frac{1}{\sqrt{2m\omega_2}} \frac{\omega_3}{r_0}$
3	t_{233}	$\frac{1}{Mr_0} \sqrt{2m\omega_2}$
4	t_{1133}	$\left(\frac{3M+4m}{mM}\right) \frac{1}{4r_0^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)$
4	t_{2233}	$\frac{3}{4mr_0^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right)$
4	t_{3333}	$-\frac{1}{2Mr_0^2}$
4	t_{3311}	$-\frac{1}{2Mr_0^2} \left(\frac{\omega_1}{\omega_3}\right)$
4	t_{3322}	$\left(\frac{2m+M}{M}\right) \frac{1}{2Mr_0^2} \left(\frac{\omega_2}{\omega_3}\right)$
4	t_{1313}	$\frac{1}{Mr_0^2}$
4	t_{2323}	$-\frac{1}{Mr_0^2}$
4	t'_{3333}	$\frac{8m+M}{12mMr_0^2}$
5	$t_{22233}^{(1)}$	$-\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{mr_0^3} \left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right)$
5	$t_{11233}^{(1)}$	$-\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \left(\frac{4m+3M}{mMr_0^3}\right) \left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)$
5	$t_{23333}^{(1)}$	$\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3}$
5	$t_{23333}^{(2)}$	$-\left(\frac{2m+M}{mM}\right) \frac{1}{3Mr_0^3} \frac{1}{\omega_3} \sqrt{2m\omega_2}$
5	$t_{11233}^{(2)}$	$\sqrt{\frac{m\omega_2}{2}} \left(\frac{2m+M}{mM}\right) \frac{1}{Mr_0^3} \frac{1}{\omega_1},$
5	$t_{22233}^{(2)}$	$\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3}$
5	$t_{11233}^{(3)}$	$-\sqrt{\frac{2}{m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3}$
5	$\tilde{t}_\varphi$	$-\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \left(\frac{8m+M}{6mMr_0^3}\right).$

TABLE 5.2 – Expressions des coefficients cinétiques apparaissant dans les équations (5.52) à (5.55) comme une fonction des masses atomiques M et m (en kg) des atomes A et B, de la longueur à l'équilibre des liaisons r_0 (en m) et des pulsations ω_k (en rad.s⁻¹).

5.3.2 L'algorithme

Dans l'équation (5.45), $\tilde{\mathcal{H}}_0$ est un infiniment petit du second ordre et les hamiltoniens de perturbation $\tilde{\mathcal{H}}_k$ ($3 \leq k \leq 5$) sont des infiniments petits d'ordre k tandis que les hamiltoniens $\tilde{\mathcal{H}}_k$ dans (4.15) sont du même ordre de grandeur.

Afin de relier ces deux expressions, nous pouvons, soit supposer que $q_i = \epsilon \tilde{q}_i$ et $p_i = \epsilon \tilde{p}_i$ ($i = 1, 2, 3b_1, 3b_2$) avec $\frac{q_i}{\tilde{q}_i} \ll 1$ et $\frac{p_i}{\tilde{p}_i} \ll 1$ (et mettre ϵ^2 en facteur dans le développement de l'équation (4.15) de façon à comparer des infiniments petits relatifs comparables), soit "faire comme si" $\epsilon = 1$. Nous pouvons alors établir les relations suivantes :

$$\tilde{\mathcal{H}}_0^0 = \tilde{\mathcal{H}}_0, \tilde{\mathcal{H}}_1^0 = \tilde{\mathcal{H}}_3, \tilde{\mathcal{H}}_2^0 = 2\tilde{\mathcal{H}}_4, \tilde{\mathcal{H}}_3^0 = 6\tilde{\mathcal{H}}_5, \tilde{\mathcal{K}}_0^1 = \tilde{\mathcal{K}}_3, \tilde{\mathcal{K}}_0^2 = 2\tilde{\mathcal{K}}_4, \tilde{\mathcal{K}}_0^3 = 6\tilde{\mathcal{K}}_5, \quad (5.58)$$

et réécrire l'algorithme LTPA sous une forme plus compacte en vue d'une utilisation dans le prochain paragraphe.

Compte tenu de (5.58), les équations (4.16) à (4.21) combinées entre elles conduisent à :

$$\tilde{\mathcal{K}}_3 = \tilde{\mathcal{H}}_3 + ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_1), \quad (5.59)$$

$$\tilde{\mathcal{K}}_4 = \tilde{\mathcal{H}}_4 + \frac{1}{2}ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_2) + \frac{1}{2}\{\tilde{\mathcal{H}}_3, \mathcal{F}_1\} + \frac{1}{2}\{\tilde{\mathcal{K}}_3, \mathcal{F}_1\}, \quad (5.60)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{K}}_5 &= \tilde{\mathcal{H}}_5 + \frac{1}{6}ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_3) + \frac{1}{3}\{\tilde{\mathcal{H}}_3, \mathcal{F}_2\} + \frac{2}{3}\{\tilde{\mathcal{H}}_4, \mathcal{F}_1\} \\ &+ \frac{1}{3}\{\tilde{\mathcal{K}}_4, \mathcal{F}_1\} + \frac{1}{6}\{\tilde{\mathcal{K}}_3, \mathcal{F}_2\} \\ &+ \frac{1}{6}\{\{\tilde{\mathcal{H}}_3, \mathcal{F}_1\}, \mathcal{F}_1\} + \frac{1}{6}\{ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_2), \mathcal{F}_1\}. \end{aligned} \quad (5.61)$$

Dans le jeu des variables $y = (q_k, p_k)$, ces équations s'écrivent :

$$\tilde{\mathcal{K}}_3(q_k, p_k) = \tilde{\mathcal{H}}_3(q_k, p_k) + ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_1)_y, \quad (5.62)$$

$$\tilde{\mathcal{K}}_4(q_k, p_k) = \tilde{\mathcal{H}}_4(q_k, p_k) + \frac{1}{2}ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_2)_y + \frac{1}{2}\{\tilde{\mathcal{H}}_3, \mathcal{F}_1\}_y + \frac{1}{2}\{\tilde{\mathcal{K}}_3, \mathcal{F}_1\}_y \quad (5.63)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{K}}_5(q_k, p_k) &= \tilde{\mathcal{H}}_5(q_k, p_k) + \frac{1}{6}ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_3)_y + \frac{1}{3}\{\tilde{\mathcal{H}}_3, \mathcal{F}_2\}_y + \frac{2}{3}\{\tilde{\mathcal{H}}_4, \mathcal{F}_1\}_y \\ &+ \frac{1}{3}\{\tilde{\mathcal{K}}_4, \mathcal{F}_1\}_y + \frac{1}{6}\{\tilde{\mathcal{K}}_3, \mathcal{F}_2\}_y \\ &+ \frac{1}{6}\{\{\tilde{\mathcal{H}}_3, \mathcal{F}_1\}_y, \mathcal{F}_1\}_y + \frac{1}{6}\{ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_2), \mathcal{F}_1\}_y. \end{aligned} \quad (5.64)$$

A l'aide des équations ((1.27)), (1.71) et (1.75), on écrit dans le jeu des variables $x = (z_k, z_k^*)$:

$$\tilde{\mathcal{K}}_3(z_k, z_k^*) = \tilde{\mathcal{H}}_3(z_k, z_k^*) + ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_1)_x, \quad (5.65)$$

$$\tilde{\mathcal{K}}_4(z_k, z_k^*) = \tilde{\mathcal{H}}_4(z_k, z_k^*) + \frac{1}{2}ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_2)_x + \frac{1}{2}\{\mathcal{H}_3, \mathcal{F}_1\}_x + \frac{1}{2}\{\mathcal{K}_3, \mathcal{F}_1\}_x \quad (5.66)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{K}}_5(z_k, z_k^*) &= \tilde{\mathcal{H}}_5(z_k, z_k^*) + \frac{1}{6}ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_3)_x + \frac{1}{3}\{\mathcal{H}_3, \mathcal{F}_2\}_x + \frac{2}{3}\{\mathcal{H}_4, \mathcal{F}_1\}_x \\ &+ \frac{1}{3}\{\mathcal{K}_4, \mathcal{F}_1\}_x + \frac{1}{6}\{\mathcal{K}_3, \mathcal{F}_2\}_x \\ &- \frac{\imath}{6}\{\{\mathcal{H}_3, \mathcal{F}_1\}_x, \mathcal{F}_1\}_x - \frac{\imath}{6}\{ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_2), \mathcal{F}_1\}_x. \end{aligned} \quad (5.67)$$

Enfin, en multipliant ces équations par $\lambda = -\imath$ et toujours à l'aide des équations ((1.27)) et (1.71), on en déduit que :

$$\mathcal{K}_3(z_k, z_k^*) = \mathcal{H}_3(z_k, z_k^*) - ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_1)_x, \quad (5.68)$$

$$\mathcal{K}_4(z_k, z_k^*) = \mathcal{H}_4(z_k, z_k^*) - \frac{1}{2}ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_2)_x - \frac{i}{2}\{\mathcal{H}_3, \mathcal{F}_1\}_x - \frac{i}{2}\{\mathcal{K}_3, \mathcal{F}_1\}_x \quad (5.69)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_5(z_k, z_k^*) &= \mathcal{H}_5(z_k, z_k^*) - \frac{1}{6}ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_3)_x - \frac{i}{3}\{\mathcal{H}_3, \mathcal{F}_2\}_x - \frac{2i}{3}\{\mathcal{H}_4, \mathcal{F}_1\}_x \\ &- \frac{i}{3}\{\mathcal{K}_4, \mathcal{F}_1\}_x - \frac{i}{6}\{\mathcal{K}_3, \mathcal{F}_2\}_x \\ &- \frac{1}{6}\{\{\mathcal{H}_3, \mathcal{F}_1\}_x, \mathcal{F}_1\}_x - \frac{1}{6}\{ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_2), \mathcal{F}_1\}_x. \end{aligned} \quad (5.70)$$

Les équations (5.68) à (5.70) sont celles que nous utiliserons dès le prochain paragraphe. Au final, le hamiltonien mis sous forme normale après 3 itérations est :

$$\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{K}_3 + \mathcal{K}_4 + \mathcal{K}_5. \quad (5.71)$$

5.4 Hamiltonien mis sous forme normale en présence d'une seule résonance

5.4.1 Position du problème

Lorsqu'une seule résonance entre deux oscillateurs est à prendre en compte, le hamiltonien normalisé est appelé hamiltonien mono-résonnant [33, 37] (hamiltonien 1R). Dans les paragraphes suivants, nous montrerons que nous pouvons expliciter du hamiltonien polynômial $\tilde{\mathcal{H}}$ développé jusqu'à l'ordre 5 (et donné à partir des équations (5.52) à (5.55)), certaines résonances déduites de l'algorithme de Deprit.

Désignons par oscillateur "1", "2" et "3" les oscillateurs respectivement d'élongation totalement antisymétrique, d'élongation symétrique et de pliage. Nommons encore oscillateur " $3b_1$ " et " $3b_2$ " les deux oscillateurs unidimensionnels formant le mode de pliage doublement dégénéré. Nous exhiberons un ensemble de hamiltoniens normalisés 1R mettant en jeu tour à tour :

- une résonance de Fermi (résonance 2 : 1) entre l'oscillateur "2" et l'oscillateur de pliage ; cette résonance est mise en évidence à partir du développement de $\mathcal{H}$ à l'ordre 3 ;
- une résonance de Fermi entre les deux oscillateurs d'élongation ; cette résonance est également mise en évidence à partir du développement de $\mathcal{H}$ à l'ordre 3 ;
- une résonance 1 : 1 entre chaque oscillateur d'élongation et l'oscillateur de pliage ; ces résonances sont appréciables à partir du développement de $\mathcal{H}$ à l'ordre 2 mais l'obtention du terme de couplage nécessite un développement à l'ordre 4 ;
- une résonance 3 : 2 entre les oscillateurs "2" et "3" ;
- une résonance 4 : 1 entre les oscillateurs "2" et "3".

Ces deux dernières résonances apparaissent à partir du développement de $\mathcal{H}$ à l'ordre 5.

5.4.2 Hamiltonien de plus bas ordre $\mathcal{H}_0$ et le hamiltonien de perturbation $\mathcal{H}_3$ d'ordre 3

Exprimés en fonction des variables complexes (z_k, z_k^*) et des générateurs $\sigma_k = z_k z_k^*$ (pour $k = 1, 2, 3b_1, 3b_2$) de l'algèbre des polynômes invariants, les hamiltoniens $\mathcal{H}_0$ and $\mathcal{H}_3$ respectivement du second et troisième ordre sont :

$$\mathcal{H}_0 = -i(\omega_1\sigma_1 + \omega_2\sigma_2 + \omega_3(\sigma_{3b_1} + \sigma_{3b_2})), \quad (5.72)$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_3 = & -\imath \tilde{a}_1 (z_2 z_{3b1}^{*2} + z_2^* z_{3b1}^2 + z_2 z_{3b2}^{*2} + z_2^* z_{3b2}^2) \\
& - \imath \tilde{a}_2 (z_2 z_{3b1}^2 + z_2^* z_{3b1}^{*2} + z_2 z_{3b2}^2 + z_2^* z_{3b2}^{*2}) \\
& - \imath \tilde{a}_3 (z_2 \sigma_{3b1} + z_2^* \sigma_{3b1} + z_2 \sigma_{3b2} + z_2^* \sigma_{3b2}) \\
& - \imath \tilde{a}_4 (z_2^* z_1^2 + z_2 z_1^{*2} + z_2 z_1^2 + z_2^* z_1^{*2}) \\
& - 2\imath \tilde{a}_4 (z_2 \sigma_1 + z_2^* \sigma_1) - \imath \tilde{a}_5 (z_2^3 + z_2^{*3}) \\
& - 3\imath \tilde{a}_5 (\sigma_2 z_2 + \sigma_2 z_2^*).
\end{aligned} \tag{5.73}$$

Dans (5.73), nous avons posé :

$$\begin{aligned}
\tilde{a}_1 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (k_{233} + t_{233} - t_{332}), \\
\tilde{a}_2 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (k_{233} - t_{233} - t_{332}), \\
\tilde{a}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (k_{233} + t_{332}), \\
\tilde{a}_4 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} k_{112}, \\
\tilde{a}_5 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} k_{222},
\end{aligned} \tag{5.74}$$

5.4.3 Résonance 2 : 1 entre l'oscillateur d'élongation "2" et l'oscillateur de pliage (résonance de Fermi)

Première étape : la mise sous forme normale du hamiltonien $\mathcal{H}_3$

Le hamiltonien perturbé $\mathcal{H}_3$ d'ordre 3 est donné par l'équation (5.73).

– Eléments du noyau de $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$

Supposons qu'il existe une résonance 2 : 1 entre les oscillateurs "2" and "3" avec ⁶ $\frac{\omega_2}{\omega_3} = 2$.

Les monômes (complexes) de degré 3 appartenant à $Ker ad_{\mathcal{H}_0}$ sont :

$$z_2 z_{3b1}^{*2}, z_2^* z_{3b1}^2, z_2 z_{3b2}^{*2}, z_2^* z_{3b2}^2. \tag{5.75}$$

– Détermination de la fonction génératrice $\mathcal{F}_1$

Par construction, tous les monômes figurant dans (5.72) appartiennent au noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$. D'autre part, nous déterminons $\mathcal{K}_3$ donné par (5.68) de sorte que la fonction génératrice $\mathcal{F}_1$ annule tous les termes de $\mathcal{H}_3$. A l'exception des monômes qui appartiennent à $Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$, cette procédure est possible. A titre d'exemple, considérons le monôme $-\imath \tilde{a}_2 (z_2 z_{3b1}^2)$ figurant dans $\mathcal{H}_3$ et choisissons la fonction génératrice de la forme : $\mathcal{F}_1 = \alpha_1 (z_2 z_{3b1}^2)$. Nous calculons $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}(\mathcal{F}_1) = -\alpha_1 (\omega_2 + 2\omega_3) z_2 z_{3b1}^2$.

A l'aide de (5.68), nous obtenons $\mathcal{F}_1 = \frac{\imath \tilde{a}_2}{\omega_2 + 2\omega_3} (z_2 z_{3b1}^2)$.

6. Si nous choisissons $\frac{\omega_3}{\omega_2} = 2$, le hamiltonien normalisé à l'ordre 5 est un développement de Dunham s'écrivant : $\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{K}_4$ ($\mathcal{K}_3 = \mathcal{K}_5 = 0$).

Grâce à un programme sous Maple, nous avons déterminé la fonction $\mathcal{F}_1$ par :

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_1 = & -\frac{\imath\tilde{a}_2}{\omega_2 + 2\omega_3}(z_2^* z_{3b1}^{*2} - z_2 z_{3b1}^2) \\
& -\frac{\imath\tilde{a}_2}{\omega_2 + 2\omega_3}(z_2^* z_{3b2}^{*2} - z_2 z_{3b2}^2) \\
& -\frac{\imath\tilde{a}_3}{\omega_2}(z_2^* \sigma_{3b1} - z_2 \sigma_{3b1}) - \frac{\imath\tilde{a}_3}{\omega_2}(z_2^* \sigma_{3b2} - z_2 \sigma_{3b2}) \\
& -\frac{\imath\tilde{a}_4}{2\omega_1 + \omega_2}(z_2^* z_1^{*2} - z_2 z_1^2) \\
& -\frac{\imath\tilde{a}_4}{2\omega_1 - \omega_2}(z_2 z_1^{*2} - z_2^* z_1^2) \\
& -\frac{2\imath\tilde{a}_4}{\omega_2}(\sigma_1 z_2^* - \sigma_1 z_2) - \frac{\imath\tilde{a}_5}{3\omega_2}(z_2^{*3} - z_2^3) \\
& -\frac{3\imath\tilde{a}_5}{\omega_2}(\sigma_2 z_2^* - \sigma_2 z_2).
\end{aligned} \tag{5.76}$$

On vérifie que cette fonction (comme toutes les fonctions génératrices construites via l'algorithme de Deprit) satisfait à la condition de réalité (1.8.5).

– Expression de $\mathcal{K}_3$

Par application de l'algorithme LTPA, nous avons :

$$\mathcal{K}_3 = -\imath\tilde{a}_1(z_2 z_{3b1}^{*2} + z_2^* z_{3b1}^2 + z_2 z_{3b2}^{*2} + z_2^* z_{3b2}^2). \tag{5.77}$$

En anticipant l'étude quantique présentée au paragraphe 5.7, $\mathcal{K}_3$ est le hamiltonien de couplage traduisant la résonance de Fermi entre l'oscillateur totalement symétrique et le mode de pliage.

Seconde étape : le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}_4$

– Eléments du noyau de $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$

Les monômes de degré 4 contenus dans $Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ sont de la forme :

$$\sigma_i \sigma_j, z_{3b1}^2 z_{3b2}^{*2}, z_{3b1}^{*2} z_{3b2}^2 \text{ avec } i, j = 1, 2, 3b_1, 3b_2. \tag{5.78}$$

– Explicitation d'une deuxième fonction génératrice $\mathcal{F}_2$

D'après l'équation (5.69) de l'algorithme LTPA, la deuxième fonction génératrice $\mathcal{F}_2$ est construite de façon à éliminer de $\mathcal{H}_4$ tous les termes qui ne sont pas dans le noyau de $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$. L'expression de $\mathcal{F}_2$ n'est pas explicitement donnée ici car nous ne l'utiliserons pas.

– Expression de $\mathcal{K}_4$

Après calculs réalisés sous Maple, nous obtenons que $\mathcal{K}_4$ s'exprime par :

$$\begin{aligned}
\mathcal{K}_4 = & -\imath x_{11} \sigma_1^2 - \imath x_{22} \sigma_2^2 - \imath x_{33} (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2})^2 \\
& - \imath x_{12} \sigma_1 \sigma_2 - \imath x_{13} \sigma_1 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - \imath x_{23} \sigma_2 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \\
& + \imath x_{\ell\ell} (z_{3b1}^2 z_{3b2}^{*2} + z_{3b1}^{*2} z_{3b2}^2 - 2\sigma_{3b1} \sigma_{3b2}).
\end{aligned} \tag{5.79}$$

Les coefficients x_{ik} sont tous réels et donnés par :

$$x_{11} = \frac{3}{2}k_{1111} + \frac{1}{4}k_{112}^2 \left(\frac{3\omega_2^2 - 8\omega_1^2}{\omega_2(4\omega_1^2 - \omega_2^2)} \right), \quad (5.80)$$

$$x_{22} = \frac{3}{2}k_{2222} - \frac{15}{4\omega_2}k_{222}^2, \quad (5.81)$$

$$x_{33} = \frac{3}{2}k_{3333} + \frac{1}{2}t_{3333} - \frac{(k_{233} + t_{332})^2}{8\omega_2} - \frac{1}{8(\omega_2 + 2\omega_3)} \left(k_{233} - t_{233} - t_{332} \right)^2, \quad (5.82)$$

$$x_{12} = k_{1122} - \frac{2\omega_1}{4\omega_1^2 - \omega_2^2}k_{112}^2 - \frac{3}{\omega_2}k_{112}k_{222}, \quad (5.83)$$

$$x_{13} = k_{1133} + t_{3311} + t_{1133} - \frac{1}{2\omega_2}k_{112}(t_{332} + k_{233}), \quad (5.84)$$

$$x_{23} = k_{2233} + t_{3322} + t_{2233} - \frac{3}{2\omega_2}k_{222}(t_{332} + k_{233}) - \frac{1}{2(\omega_2 + 2\omega_3)}(k_{233} - t_{233} - t_{332})^2, \quad (5.85)$$

$$x_{\ell\ell} = \frac{1}{2}t_{3333} + t'_{3333} - \frac{1}{2}k_{3333} + \frac{1}{8(\omega_2 + 2\omega_3)}(k_{233} - t_{332} - t_{233})^2. \quad (5.86)$$

– Expression du hamiltonien normalisé

L'expression du hamiltonien mis sous forme normale prend une forme plus simple d'emploi si nous introduisons (Cf. (5.48)) $P_\varphi = \imath(z_{3b1}z_{3b2}^* - z_{3b1}^*z_{3b2})$ le moment angulaire vibrationnel du mode de pliage (intégrale première du mouvement) exprimé en variables complexes ; ainsi, le hamiltonien normalisé est :

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = & -\imath \left(\omega_1\sigma_1 + \omega_2\sigma_2 + \omega_3(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \right) \\ & - \imath \tilde{a}_1(z_2z_{3b1}^{*2} + z_2^*z_{3b1}^2 + z_2z_{3b2}^{*2} + z_2^*z_{3b2}^2) \\ & - \imath x_{11}\sigma_1^2 - \imath x_{22}\sigma_2^2 - \imath x_{33}(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2})^2 - \imath x_{12}\sigma_1\sigma_2 \\ & - \imath x_{13}\sigma_1(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - \imath x_{23}\sigma_2(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - \imath x_{\ell\ell}P_\varphi^2. \end{aligned} \quad (5.87)$$

Nous limitons la procédure de l'algorithme LTPA à la deuxième itération (c'est-à-dire au 4^{ème} ordre du développement de $\tilde{\mathcal{H}}$) car, anticipant une fois encore le point de vue quantique, la méthode suffit pour mettre en évidence un opérateur de couplage (opérateur de Fermi K_3 associé à $\mathcal{K}_3$) et le développement de Dunham donné par les opérateurs H_0 et K_4 (opérateurs dont les éléments matriciels ne contiennent pas, dans la base de l'oscillateur hamonique, d'éléments en dehors de la diagonale ; voir paragraphe 5.7 pour plus de détails).

5.4.4 Résonance 2 : 1 entre les deux oscillateurs d'élongation

Eléments du noyau de $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$

Supposons ici qu'il existe maintenant une résonance 2 : 1 entre les oscillateurs "1" et "2", avec ⁷ $\frac{\omega_2}{\omega_1} = 2$.

Jusqu'à l'ordre 4, les monômes appartenant à $Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ sont :

$\sigma_i, z_1^{*2} z_2, z_1^2 z_2^*, \sigma_i \sigma_j, z_{3b_1}^2 z_{3b_2}^{*2}, z_{3b_1}^{*2} z_{3b_2}^2$ avec $i, j = 1, 2, 3b_1, 3b_2$.

Fonctions génératrices $\mathcal{F}_1$ et $\mathcal{F}_2$

Grâce aux fonctions génératrices $\mathcal{F}_1$ et $\mathcal{F}_2$, les hamiltoniens $\mathcal{K}_3$ et $\mathcal{K}_4$ mis sous forme normale sont donnés par les équations (5.88) et (5.89).

Expression de $\mathcal{K}_3$

$\mathcal{K}_3 \in Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ a pour expression :

$$\mathcal{K}_3 = -i\tilde{a}_4(z_1^{*2} z_2 + z_1^2 z_2^*). \quad (5.88)$$

Expression de $\mathcal{K}_4$

Grâce à un programme effectué sous Maple, le hamiltonien $\mathcal{K}_4$ est :

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_4 = & -i\tilde{x}_{11}\sigma_1^2 - i\tilde{x}_{22}\sigma_2^2 - i\tilde{x}_{33}(\sigma_{3b_1} + \sigma_{3b_2})^2 \\ & - i\tilde{x}_{12}\sigma_1\sigma_2 - i\tilde{x}_{13}\sigma_1(\sigma_{3b_1} + \sigma_{3b_2}) - i\tilde{x}_{23}\sigma_2(\sigma_{3b_1} + \sigma_{3b_2}) \\ & + i\tilde{x}_{\ell\ell}(z_{3b_1}^2 z_{3b_2}^{*2} + z_{3b_1}^{*2} z_{3b_2}^2 - 2\sigma_{3b_1}\sigma_{3b_2}). \end{aligned} \quad (5.89)$$

Les différents coefficients sont :

$$\begin{aligned} \tilde{x}_{11} &= \frac{3}{2}k_{1111} - \frac{1}{2\omega_2}k_{112}^2 - \frac{1}{8(2\omega_1 + \omega_2)}k_{112}^2, \\ \tilde{x}_{22} &= x_{22}, \\ \tilde{x}_{33} &= \frac{3}{2}k_{3333} + \frac{1}{2}t_{3333} - \frac{(k_{233} + t_{332})^2}{8\omega_2} \\ &\quad - \frac{1}{8(\omega_2 + 2\omega_3)}\left(k_{233} - t_{233} - t_{332}\right)^2 \\ &\quad - \frac{1}{8(\omega_2 - 2\omega_3)}\left(k_{233} + t_{233} - t_{332}\right)^2, \\ \tilde{x}_{12} &= k_{1122} - \frac{1}{2(2\omega_1 + \omega_2)}k_{112}^2 - \frac{3}{\omega_2}k_{112}k_{222}, \\ \tilde{x}_{13} &= x_{13}, \end{aligned} \quad (5.90)$$

7. Le choix $\frac{\omega_1}{\omega_2} = 2$ conduirait à $\mathcal{K}_3 = \mathcal{K}_5 = 0$. Le hamiltonien normalisé serait un développement de Dunham.

$$\begin{aligned}
\tilde{x}_{23} &= k_{2233} + t_{3322} + t_{2233} - \frac{3}{2\omega_2} k_{222}(t_{332} + k_{233}) \\
&- \frac{1}{2(\omega_2 + 2\omega_3)} (k_{233} - t_{233} - t_{332})^2 \\
&- \frac{1}{2(2\omega_3 - \omega_2)} (k_{233} + t_{233} - t_{332})^2,
\end{aligned} \tag{5.91}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{x}_{\ell\ell} &= \frac{1}{2} t_{3333} + t'_{3333} - \frac{1}{2} k_{3333} \\
&+ \frac{1}{8(\omega_2 + 2\omega_3)} (k_{233} - t_{233} - t_{332})^2 \\
&+ \frac{1}{8(\omega_2 - 2\omega_3)} (k_{233} + t_{233} - t_{332})^2.
\end{aligned} \tag{5.92}$$

Expression du hamiltonien normalisé

A l'aide une nouvelle fois de (5.48), on obtient :

$$\begin{aligned}
\mathcal{K} &= -i \left(\omega_1 \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2 + \omega_3 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \right) - i \tilde{x}_{11} \sigma_1^2 \\
&- i x_{22} \sigma_2^2 - i \tilde{x}_{33} (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2})^2 - i \tilde{x}_{12} \sigma_1 \sigma_2 \\
&- i x_{13} \sigma_1 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - i \tilde{x}_{23} \sigma_2 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \\
&- i \tilde{x}_{\ell\ell} P_\varphi^2.
\end{aligned} \tag{5.93}$$

5.4.5 Résonance 1 : 1 entre l'oscillateur d'élongation "1" et le mode de pliage (résonance de Darling-Dennison)

Eléments du noyau de $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$

On suppose ici qu'il existe une résonance 1 : 1 entre les oscillateurs "1" et "3", soit $\frac{\omega_1}{\omega_3} = 1$. Jusqu'à l'ordre 5, les monômes appartenant à $Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$ sont : $z_1 z_{3b1}^*$, $z_1 z_{3b2}^*$, $z_1^2 z_{3b1}^{*2}$, $z_1^2 z_{3b2}^{*2} + \text{c.c.}$ ainsi que ceux donnés par l'équation (5.78).

Fonctions génératrices $\mathcal{F}_1$ à $\mathcal{F}_3$

Conformément aux équations (5.68) à (5.70) de l'algorithme LTPA, à l'exception de $\mathcal{H}_4$, tous les termes dans $\mathcal{H}_3$ et $\mathcal{H}_5$ peuvent être éliminés par applications successives des fonctions génératrices $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$ et $\mathcal{F}_3$.

Expression de $\mathcal{K}_4$

Tous calculs menés, $\mathcal{K}_4$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
\mathcal{K}_4 &= -i x'_{11} \sigma_1^2 - i x'_{22} \sigma_2^2 - i x'_{33} (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2})^2 \\
&- i x'_{12} \sigma_1 \sigma_2 - i x'_{13} \sigma_1 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - i x'_{23} \sigma_2 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \\
&- i x_{add}^1 (z_1^2 z_{3b1}^{*2} + z_1^2 z_{3b2}^{*2} + z_1^{*2} z_{3b1}^2 + z_1^{*2} z_{3b2}^2) \\
&+ i x'_{\ell\ell} (z_{3b1}^2 z_{3b2}^{*2} + z_{3b1}^{*2} z_{3b2}^2 - 2 \sigma_{3b1} \sigma_{3b2}).
\end{aligned} \tag{5.94}$$

Les différents coefficients sont :

$$\begin{aligned}
 x'_{11} &= x_{11}, \\
 x'_{22} &= x_{22}, \\
 x'_{33} &= \tilde{x}_{33} \\
 x'_{12} &= x_{12}, \\
 x'_{13} &= x_{13},
 \end{aligned} \tag{5.95}$$

$$\begin{aligned}
 x'_{23} &= \tilde{x}_{23}, \\
 x^1_{add} &= \frac{1}{4}t_{1313} + \frac{1}{4}k_{1133} - \frac{1}{4}t_{1133} - \frac{1}{4}t_{3311} \\
 &\quad - \frac{1}{8}k_{112}[k_{233}\omega_2 + 2(t_{233} - t_{332})\omega_3] \frac{1}{\omega_2^2 - 4\omega_3^2} \\
 &\quad - \frac{1}{8}k_{112}[k_{233}\omega_2 + 2(t_{233} - t_{332})\omega_1] \frac{1}{\omega_2^2 - 4\omega_1^2}.
 \end{aligned} \tag{5.96}$$

$$x'_{\ell\ell} = \tilde{x}_{\ell\ell}.$$

Expression du hamiltonien normalisé

En utilisant une fois de plus (5.48), nous avons :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{K} &= -i \left(\omega_1 \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2 + \omega_3 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \right) - ix_{11} \sigma_1^2 \\
 &\quad - ix_{22} \sigma_2^2 - i\tilde{x}_{33} (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2})^2 - ix_{12} \sigma_1 \sigma_2 \\
 &\quad - ix_{13} \sigma_1 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - i\tilde{x}_{23} \sigma_2 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \\
 &\quad - ix^1_{add} (z_1^2 z_{3b1}^{*2} + z_1^* z_{3b1}^2 + z_1 z_{3b2}^{*2} + z_1^{*2} z_{3b2}^2) \\
 &\quad - i\tilde{x}_{\ell\ell} P_\varphi^2.
 \end{aligned} \tag{5.97}$$

5.4.6 Résonance 1 : 1 entre l'autre oscillateur d'élongation et le mode de pliage (résonance de Darling-Dennison)

Eléments du noyau de $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$

Considérons maintenant une résonance 1 : 1 entre les oscillateurs "2" et "3", soit $\frac{\omega_2}{\omega_3} = 1$. La procédure est en tout point similaire à celle réalisée dans le paragraphe 5.4.5. Nous donnons ci-après les résultats sans démonstration.

Expression du hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$

Le hamiltonien mis sous forme normale explicité jusqu'à l'ordre 5 inclus ($\mathcal{K}_5 = 0$) est :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{K} &= -i \left(\omega_1 \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2 + \omega_3 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \right) - ix_{11} \sigma_1^2 \\
 &\quad - ix_{22} \sigma_2^2 - i\tilde{x}_{33} (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2})^2 - ix_{12} \sigma_1 \sigma_2 \\
 &\quad - ix_{13} \sigma_1 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - i\tilde{x}_{23} \sigma_2 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \\
 &\quad - ix^2_{add} (z_2^2 z_{3b1}^{*2} + z_2^* z_{3b1}^2 + z_2 z_{3b2}^{*2} + z_2^{*2} z_{3b2}^2) \\
 &\quad - i\tilde{x}_{\ell\ell} P_\varphi^2,
 \end{aligned} \tag{5.98}$$

avec

$$\begin{aligned}
x_{add}^2 &= \frac{1}{4}t_{2323} + \frac{1}{4}k_{2233} - \frac{1}{4}t_{2233} - \frac{1}{4}t_{3322} \\
&- \frac{1}{16} \frac{k_{222}(k_{233} - t_{332} - t_{233})}{\omega_2} + \frac{3}{16} \frac{k_{222}(k_{233} + t_{233} - t_{332})}{\omega_2} \\
&- \frac{1}{8} \frac{(k_{222} + t_{332})(k_{233} + t_{233} - t_{332})}{\omega_2} \\
&- \frac{3}{16} \frac{k_{222}(k_{233} + t_{233} - t_{332})}{\omega_2 - 2\omega_3} + \frac{1}{8} \frac{(k_{222} + t_{332})(k_{233} + t_{233} - t_{332})}{\omega_2 - 2\omega_3} \\
&- \frac{3}{16} \frac{k_{222}(k_{233} - t_{233} - t_{332})}{\omega_2 + 2\omega_3}.
\end{aligned} \tag{5.99}$$

5.4.7 Résonance 3 : 2 entre l'oscillateur d'élongation "2" et le mode de pliage

Première étape : la mise sous forme normale du hamiltonien $\mathcal{H}_3$

Le hamiltonien perturbé d'ordre 3 est donné par (5.73).

– Eléments du noyau de $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$

Considérons une résonance 3 : 2 entre les oscillateurs "2" et "3" de sorte que⁸

$$\frac{\omega_3}{\omega_2} = \frac{3}{2}. \tag{5.100}$$

Il n'existe pas de monômes de degré 3 contenus dans $Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$.

– Détermination de la fonction génératrice $\mathcal{F}_1$

En l'absence de monômes de degré 3 dans le noyau de $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$, la fonction génératrice $\mathcal{F}_1$ annule tous les termes de $\mathcal{H}_3$. $\mathcal{F}_1$ est donnée par l'équation (5.76).

– Expression de $\mathcal{K}_3$

D'après ce qui précède, $\mathcal{K}_3 = 0$.

Deuxième étape : le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}_4$

– Eléments du noyau de $ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$

Les monômes de degré 4 appartenant à $Ker ad_{\mathcal{H}_0}$ sont donnés par (5.78).

– Emploi de la fonction génératrice $\mathcal{F}_2$

La deuxième fonction génératrice $\mathcal{F}_2$ est déterminée par l'équation (5.69) de l'algorithme de Deprit, de façon à ôter de $\mathcal{H}_4$ tous les termes non contenus dans $Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$. Son expression n'est pas explicitement donnée ici mais nous la conservons pour réaliser la troisième itération permettant de mettre sous forme normale $\mathcal{H}_5$ au paragraphe 5.4.7.

– Expression de $\mathcal{K}_4$

Après calculs, $\mathcal{K}_4$ s'exprime par :

$$\begin{aligned}
\mathcal{K}_4 &= -ix_{11}\sigma_1^2 - ix_{22}\sigma_2^2 - i\tilde{x}_{33}(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2})^2 \\
&- ix_{12}\sigma_1\sigma_2 - ix_{13}\sigma_1(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - i\tilde{x}_{23}\sigma_2(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \\
&+ i\tilde{x}_{\ell\ell}(z_{3b1}^2 z_{3b2}^{*2} + z_{3b1}^{*2} z_{3b2}^2 - 2\sigma_{3b1}\sigma_{3b2}).
\end{aligned} \tag{5.101}$$

8. Si nous avons choisi $\frac{\omega_2}{\omega_3} = \frac{3}{2}$ au lieu de (5.100), l'algorithme the LTPA aurait donné comme résultat : $\mathcal{K}_3 = \mathcal{K}_5 = 0$.

Jusqu'ici, l'algorithme LTPA n'a pas pu mettre en évidence, du point de vue quantique, un opérateur de couplage caractéristique des oscillateurs en résonance. Nous procédons donc à une dernière itération ce qui requiert le hamiltonien perturbé $\tilde{\mathcal{H}}_5$ d'ordre 5 et le calcul de la fonction génératrice $\mathcal{F}_3$ (section 5.4.7).

Troisième étape : le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}_5$

- Éléments de $Ker ad_{\tilde{\mathcal{H}}_0}$

Les monômes de degré 5 appartenant à $Ker ad_{\mathcal{H}_0}$ sont listés ci-après :

$$z_2 z_{3b1}^{*4}, z_2^* z_{3b1}^4, z_2 z_{3b2}^{*4}, z_2^* z_{3b2}^4. \quad (5.102)$$

- Expression de $\mathcal{K}_5$

En introduisant la fonction génératrice $\mathcal{F}_3$ par (5.70) de l'algorithme LTPA, en utilisant le même raisonnement pour expliciter $\mathcal{F}_1$ et $\mathcal{F}_2$, nous pouvons déterminer $\mathcal{K}_5$:

$$\mathcal{K}_5 = -ix_{res_{3:2}}(z_2^3 z_{3b1}^{*2} + z_2^* z_{3b1}^2 + z_2^3 z_{3b2}^{*2} + z_2^* z_{3b2}^2), \quad (5.103)$$

- Expression de $\mathcal{K}$

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = & -i(\omega_1 \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2 + \omega_3 \sigma_3) - ix_{11} \sigma_1^2 - ix_{22} \sigma_2^2 \\ & - i\tilde{x}_{33}(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2})^2 \\ & - ix_{12} \sigma_1 \sigma_2 - ix_{13} \sigma_1(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - i\tilde{x}_{23} \sigma_2(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \\ & - ix_{res_{3:2}}(z_2^3 z_{3b1}^{*2} + z_2^* z_{3b1}^2 + z_2^3 z_{3b2}^{*2} + z_2^* z_{3b2}^2) \\ & - i\tilde{x}_{\ell\ell} P_\varphi^2. \end{aligned} \quad (5.104)$$

L'expression (lourde) du coefficient $x_{res_{3:2}}$ est donnée dans l'annexe E (cette expression a été déterminée via un code écrit en Maple).

5.4.8 Résonance 4 : 1 entre l'oscillateur d'élongation "2" et le mode de pliage

Supposons qu'il y a une résonance 4 : 1 entre les oscillateurs "2" et "3" avec $\frac{\omega_2}{\omega_3} = 4$.

Les arguments exposés au paragraphe 5.4.7 peuvent être réinvestis pour l'étude de cette résonance. Le résultat conduit au hamiltonien mis sous forme normale suivant :

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = & -i(\omega_1 \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2 + \omega_3 \sigma_3) - ix_{11} \sigma_1^2 - ix_{22} \sigma_2^2 \\ & - i\tilde{x}_{33}(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2})^2 \\ & - ix_{12} \sigma_1 \sigma_2 - ix_{13} \sigma_1(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - i\tilde{x}_{23} \sigma_2(\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \\ & - ix_{res_{4:1}}(z_2 z_{3b1}^{*4} + z_2^* z_{3b1}^4 + z_2 z_{3b2}^{*4} + z_2^* z_{3b2}^4 + z_2 z_{3b1}^{*2} z_{3b2}^{*2} + z_2^* z_{3b1}^2 z_{3b2}^2) \\ & - i\tilde{x}_{\ell\ell} P_\varphi^2. \end{aligned} \quad (5.105)$$

L'expression (lourde) du coefficient $x_{res_{4:1}}$ est listée dans l'annexe E (cette expression a été déterminée via un code écrit en Maple).

5.4.9 Absence de résonance 3 : 1 à l'ordre 5 du développement de $\mathcal{H}$

Résultat de la procédure

Considérons une résonance 3 : 1 entre deux oscillateurs : $\frac{\omega_{k'}}{\omega_k} = 3$ ($k, k' = 1, 2, 3b_1, 3b_2$ avec $k \neq k'$). En employant une nouvelle fois l'algorithme LTPA au hamiltonien $\mathcal{H}$ développé à l'ordre 5, nous pouvons construire 3 fonctions génératrices $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$ et $\mathcal{F}_3$ de telle manière que le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ s'écrive comme un développement de Dunham. A titre d'exemple, pour une résonance telle que $\omega_1 = 3\omega_3$, on a :

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = & -i \left(\omega_1 \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2 + \omega_3 (\sigma_{3b_1} + \sigma_{3b_2}) \right) - ix_{11} \sigma_1^2 \\ & - ix_{22} \sigma_2^2 - i\tilde{x}_{33} (\sigma_{3b_1} + \sigma_{3b_2})^2 - ix_{12} \sigma_1 \sigma_2 \\ & - ix_{13} \sigma_1 (\sigma_{3b_1} + \sigma_{3b_2}) - i\tilde{x}_{23} \sigma_2 (\sigma_{3b_1} + \sigma_{3b_2}) \\ & - i\tilde{x}_{\ell\ell} P_\varphi^2. \end{aligned} \quad (5.106)$$

Les différents coefficients sont ceux donnés par les équations (5.80) à (5.86) et (5.90) à (5.92).

Discussion

Considérons un système moléculaire AB_2 linéaire pour lequel il existe une résonance "exacte" 3 : 1, par exemple, entre les oscillateurs "1" et "2" et une résonance 2 : 1 approchée entre les oscillateurs "2" et "3" ($\frac{\omega_2}{\omega_3} \approx 2$). L'absence d'opérateur de couplage associée à la résonance 3 : 1 fait qu'il vaut mieux introduire un opérateur de Fermi via une résonance de Fermi approchée plutôt qu'un opérateur de couplage traduisant une "vraie" résonance 3 : 1 dont on sait maintenant qu'aucun opérateur de couplage n'existe à l'ordre 5 de notre étude. De façon plus générale, ce résultat est bien connu des spectroscopistes qui introduisent des opérateurs de couplage "à la main" de manière à réaliser au mieux les "fits" des spectres d'énergie [20, 53, 54].

5.5 Comparaison des résultats donnés par l'algorithme LTPA et la théorie BGPT pour la résonance de Fermi

Les expressions des coefficients obtenus par l'algorithme de normalisation de Deprit (équations (5.80) à (5.86)) dans le cadre de l'étude d'une résonance de Fermi (Cf. paragraphe 5.4.3) sont identiques avec ceux de Joyeux qui utilise la théorie BGPT [33] à l'exception de ceux listés dans la table 5.3.

Il est surprenant que les deux méthodes ne donnent pas rigoureusement les mêmes résultats ! Certes, la construction de hamiltoniens mis sous forme normale n'est pas unique [13] mais l'ajout de la condition de l'appartenance des différentes fonctions génératrices à $Im ad_{\mathcal{H}_0}$ assure ensuite le caractère unique de la construction [17].

Analysons plus en détail les deux algorithmes. Lors de la première itération, l'algorithme LTPA s'appuie sur la fonction génératrice $\mathcal{F}_1$ pour éliminer du noyau de l'opérateur adjoint les monômes *ad hoc* tandis que la théorie BGPT retire "à la main" (et les met dans le null space) les monômes susceptibles de conduire à une division par zéro s'ils étaient placés dans le reste $\mathcal{R}_3$. On a donc $\mathcal{N}_3 = Ker ad_{\mathcal{H}_0}$ et les hamiltoniens $\mathcal{K}_3$ sont identiques par les deux approches. De la même façon, la seconde itération consiste à construire une deuxième fonction génératrice qui exclut du noyau de $ad_{\mathcal{H}_0}$ les monômes qui ne conduiraient pas à des "divisions par zéro" chez LTPA et à déterminer une seconde transformation canonique de coordonnées (via une fonction génératrice) qui permette de séparer les monômes appartenant au null space et

ceux placés dans le range space (l'analogie de $Im ad_{\mathcal{H}_0}$) chez BGPT. Après deux itérations, $\mathcal{N}_3 \cup \mathcal{N}_4 = Ker ad_{\mathcal{H}_0}$. Les deux méthodes devraient donc conduire aux mêmes résultats.

On remarque également (sans pouvoir l'expliquer) que les différences entre les deux approches ne portent que sur des coefficients mettant en jeu l'oscillateur de pliage doublement dégénéré.

Expression donnée par (5.80) à (5.86)	Expression donnée dans [33]
$x_{13} = k_{1133} + t_{3311} + t_{1133} - \frac{1}{2\omega_2} k_{112}(t_{332} + k_{233})$	$x_{13} = k_{1133} + t_{3311} + t_{1133} - \frac{1}{\omega_2} k_{112}(t_{332} + k_{233})$
$x_{23} = k_{2233} + t_{3322} + t_{2233} - \frac{3}{2\omega_2} k_{222}(t_{332} + k_{233}) - \frac{1}{2(\omega_2+2\omega_3)}(k_{233} - t_{233} - t_{332})^2$	$x_{23} = k_{2233} + t_{3322} + t_{2233} - \frac{3}{\omega_2} k_{222}(t_{332} + k_{233}) - \frac{1}{2(\omega_2+2\omega_3)}(k_{233} - t_{233} - t_{332})^2$
$x_{33} = \frac{3}{2}k_{3333} + \frac{1}{2}t_{3333} - \frac{1}{8(\omega_2+2\omega_3)}(k_{233} - t_{233} - t_{332})^2 - \frac{(k_{233}+t_{332})^2}{8\omega_2}$	$x_{33} = \frac{3}{2}k_{3333} + \frac{1}{2}t_{3333} - \frac{1}{8(\omega_2+2\omega_3)}(k_{233} - t_{233} - t_{332})^2 - \frac{(k_{233}+t_{332})^2}{2\omega_2}$
$x_{\ell\ell} = \frac{1}{2}t_{3333} + t'_{3333} - \frac{1}{2}k_{3333} + \frac{1}{8(\omega_2+2\omega_3)}(k_{233} - t_{332} - t_{233})^2$	$x_{\ell\ell} = -\frac{1}{2}t_{3333} + t'_{3333} - \frac{1}{2}k_{3333} + \frac{1}{8(\omega_2+2\omega_3)}(k_{233} - t_{332} - t_{233})^2$

TABLE 5.3 – Comparaison (en unité $\hbar = 1$) des coefficients apparaissant dans le hamiltonien $\mathcal{K}$ développé à l'ordre $N = 4$ par l'algorithme de Deprit et par la théorie BGPT dans [33].

5.6 Hamiltoniens multi-résonnants

5.6.1 L'approche de Joyeux par la théorie BGPT

Dans l'étude de la structure vibrationnelle de la molécule CO_2 , [33] a commencé par introduire une résonance de Fermi entre l'oscillateur d'élongation symétrique et l'oscillateur de pliage. En termes de variables angle, cela revenait à placer à l'ordre le plus bas dans le null space les quantités lentement variables du temps $\varphi_2 - 2\varphi_{3b_1}$, $\varphi_2 - 2\varphi_{3b_2}$ et $\varphi_{3b_1} - \varphi_{3b_2}$. Il construit ensuite grâce à la théorie BGPT un hamiltonien mis sous forme normale qu'il qualifia de hamiltonien mono-résonnant (hamiltonien 1R) [21, 33]. Dans le but d'améliorer la précision des résultats obtenus, il propose ensuite de prendre en compte simultanément deux résonances traitées avec la même importance, en incluant dans le null space, outre les angles $\varphi_2 - 2\varphi_{3b_1}$, $\varphi_2 - 2\varphi_{3b_2}$, $\varphi_{3b_1} - \varphi_{3b_2}$ de la résonance de Fermi, l'angle φ_2 via une résonance qualifiée de résonance "1 : 0" entre les oscillateurs d'élongation symétrique et de pliage. A l'aide de la définition (1.103), cela équivalait en fait à ajouter dans le null space, un terme variant comme $2\sqrt{\sigma_2} \cos \varphi_2$. Le hamiltonien mis sous forme normale est qualifié de "hamiltonien 2R" (hamiltonien multi-résonnant mettant en jeu deux résonances). Enfin, un "hamiltonien 3R" est construit en incorporant dans le null space, en sus des variables angle caractéristiques des résonances 2 : 1 et 1 : 0, les angles $\varphi_2 + 2\varphi_{3b_1}$, $\varphi_2 + 2\varphi_{3b_2}$ et $\varphi_{3b_1} + \varphi_{3b_2}$ responsables d'une résonance 2 : -1.

5.6.2 L'approche par l'algorithme LTPA

Position du problème

On a montré que la mise sous forme normale du hamiltonien vibrationnel $\tilde{\mathcal{H}}$ (donné par les équations (5.52) à (5.55)) des AB_2 linéaires développé à l'ordre 5 révélait tour à tour, à

l'ordre 3 du développement, deux résonances de Fermi, deux résonances de Darling-Dennison à l'ordre 4 et à l'ordre 5, des résonances 3 : 2 et 4 : 1. La méthode de construction proposée dans [33] (et que nous adoptons) consiste à traiter toutes ces résonances sur "le même pied d'égalité"⁹ plutôt que de considérer une résonance de Fermi dominante à laquelle on ajoute une (ou plusieurs) résonance(s) "secondaire(s)".

Par ailleurs, l'algorithme LTPA (via un programme sous Maple) permet facilement de traiter simultanément deux ou plusieurs résonances en incorporant dans le noyau de l'opérateur adjoint de $\mathcal{H}_0$, les monômes de $\mathcal{H}$ *ad hoc*. Dans l'essentiel de ce travail, nous avons adopté comme définition de la résonance entre deux oscillateurs, celle donnée par l'équation (1.77). Les pulsations étant définies positives (et non nulles!), nous excluons la résonance 2 : -1. De même, nous écartons la résonance 1 : 0. En effet, de façon à éliminer du hamiltonien normalisé la dépendance de certains coefficients de termes de la forme " $\frac{1}{\omega_k}$ " (avec $\omega_k \neq 0$), la prise en compte de cette résonance reviendrait en fait à introduire, à l'ordre le plus bas, un monôme σ_k dans le noyau de l'opérateur adjoint. Or, mathématiquement, ce choix est incompatible avec le programme sous Maple basé sur l'algorithme LTPA qui requiert d'écrire pour cela $\omega_k = 0$!

Construction d'un hamiltonien 2R

Une première stratégie de construction d'un hamiltonien 2R consiste à prendre en compte toutes les combinaisons mathématiquement compatibles, ce qui correspond aux conditions ("exactes" ou "approchées") simultanément satisfaites : $(\omega_2 = 2\omega_3, \omega_2 = 2\omega_1)$, $(\omega_2 = 2\omega_3, \omega_1 = \omega_3)$, $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_2 = \omega_3)$, $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_1 = \omega_3)$, $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_3 = \frac{3}{2}\omega_2)$, $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_2 = 4\omega_3)$, $(\omega_2 = \omega_3, \omega_1 = \omega_3)$, $(\omega_1 = \omega_3, \omega_2 = 4\omega_3)$, $(\omega_1 = \omega_3, \omega_3 = \frac{3}{2}\omega_2)$, puis d'éliminer ceux dont les termes dans $\mathcal{K}$ produisent une divergence dans le développement du fait de la division par de faibles écarts entre pulsations. Ainsi, en se limitant à un hamiltonien mis sous forme normale à l'ordre 4, il faut retenir les 7 couples de pulsation suivants : $(\omega_2 = 2\omega_3, \omega_2 = 2\omega_1)$, $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_2 = \omega_3)$, $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_3 = \frac{3}{2}\omega_2)$, $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_2 = 4\omega_3)$, $(\omega_2 = \omega_3, \omega_1 = \omega_3)$, $(\omega_1 = \omega_3, \omega_2 = 4\omega_3)$ et $(\omega_1 = \omega_3, \omega_3 = \frac{3}{2}\omega_2)$. En poussant à l'ordre 5, il ne faut plus conserver que les 5 couples : $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_2 = \omega_3)$, $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_3 = \frac{3}{2}\omega_2)$, $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_2 = 4\omega_3)$, $(\omega_1 = \omega_3, \omega_2 = 4\omega_3)$ et $(\omega_1 = \omega_3, \omega_3 = \frac{3}{2}\omega_2)$.

Au passage, cette étude met en défaut l'assertion selon laquelle plus les calculs sont menés à un ordre élevé et meilleure est la précision des résultats, point notamment relevé dans [31] : ainsi, le hamiltonien normalisé 2R associé aux couples de pulsation $(\omega_2 = 2\omega_1, \omega_2 = \omega_3)$ diverge à l'ordre 5 (l'autre couple $(\omega_2 = \omega_3, \omega_1 = \omega_3)$ conduit à $\mathcal{K}_5 = 0$).

Une seconde stratégie consiste [31], à partir du hamiltonien normalisé 1R mettant en jeu une résonance "quasi-exacte" (rapport de pulsations proche de $\frac{p}{q}$), à chercher dans $\mathcal{K}$ les termes susceptibles de faire diverger le développement, puis de construire un hamiltonien normalisé 2R en incluant dans le noyau de l'opérateur adjoint de $\mathcal{H}_0$ les monômes associés à cette deuxième résonance approchée.

En fait, ces deux stratégies reposent sur des arguments mathématiques consistant à explorer tous les cas possibles de rapports de pulsations compatibles. Or, ce qui fait en quelque sorte force de loi chez les spectroscopistes est d'obtenir les meilleurs ajustements possibles. On préférera pour cela privilégier une seconde résonance approchée plutôt qu'une "résonance exacte" si cela conduit à une meilleure valeur de l'écart quadratique moyen δ , voire même à introduire dans le hamiltonien 2R une résonance du type " $2\omega_3 \approx 0$ " ("résonance 1 : 0) dans le cas du système moléculaire HCP ou CO₂ [31, 33].

Par ailleurs, quelque soit le scénario de résonance retenu pour construire à l'ordre $N = 4$ tout

9. Nous reprenons ici l'expression de son auteur [33].

hamiltonien mis sous forme normale 1R ou 2R, on constate, dans notre étude, que ce sont toujours les mêmes coefficients qui interviennent dans le développement de Dunham, à savoir (pour $1 \leq i \leq j \leq 3$) : ω_i , x_{ij} , $\tilde{x}_{ij}$, $x_{\ell\ell}$, $\tilde{x}_{\ell\ell}$ (Cf. table 5.4). Enfin, on remarque que les coefficients x_{22} et x_{13} gardent la même expression et ce, quelque soit le scénario de résonance envisagé.

	$\omega_2 = 2\omega_1$ $\omega_2 = 2\omega_3$	$\omega_2 = 2\omega_1$ $\omega_2 = \omega_3$	$\omega_2 = 2\omega_1$ $\omega_3 = \frac{3}{2}\omega_2$	$\omega_2 = 2\omega_1$ $\omega_2 = 4\omega_3$	$\omega_2 = \omega_3$ $\omega_1 = \omega_3$	$\omega_2 = 4\omega_3$ $\omega_1 = \omega_3$	$\omega_3 = \frac{3}{2}\omega_2$ $\omega_1 = \omega_3$
x_{11}					×	×	×
x_{22}	×	×	×	×	×	×	×
x_{33}	×						
x_{12}					×	×	×
x_{13}	×	×	×	×	×	×	×
x_{23}	×						
$x_{\ell\ell}$	×						
$\tilde{x}_{11}$	×	×	×	×			
$\tilde{x}_{33}$		×	×	×	×	×	×
$\tilde{x}_{12}$	×	×	×	×			
$\tilde{x}_{23}$		×	×	×	×	×	×
$\tilde{x}_{\ell\ell}$		×	×	×	×	×	×
$\tilde{a}_1$	×						
$\tilde{a}_4$	×	×	×	×			
x_{add}^1					×	×	×
x_{add}^2		×			×		

TABLE 5.4 – Listage des coefficients intervenant dans la construction du hamiltonien normalisé 2R à l'ordre $N = 4$. Une croix indique que le coefficient *ad hoc* apparaît dans $\mathcal{K}$.

Construction d'un hamiltonien 3R

La construction d'un hamiltonien 3R (mettant en jeu trois résonances simultanées) consisterait à rajouter une condition "triviale", par exemple, pour le couple de pulsations ($\omega_2 = 2\omega_3$, $\omega_2 = 2\omega_1$), $\omega_1 = \omega_3$. Parmi les 7 couples possibles pour les hamiltoniens 2R, le rajout d'une condition "triviale" peut modifier *a priori* les coefficients de $\mathcal{K}$ qui donneraient lieu à une division par zéro. Or, *a posteriori* ce cas ne se rencontrant pas, les hamiltoniens 3R sont égaux à leurs versions 2R à l'ordre $N = 4$.

5.7 Construction du hamiltonien quantique

5.7.1 Base propre commune à H_0 et à P_φ

D'après le principe de correspondance, associons respectivement aux variables q_k , p_k ($k = 1, 2, 3b_1, 3b_2$) et le moment angulaire P_φ , les opérateurs canoniques $\hat{q}_k$, $\hat{p}_k$ et l'opérateur l'opérateur $\hat{P}_\varphi$. Rappelons que les variables (q_k , p_k , z_k , z_k^*) sont dimensionnés dans notre étude comme $\sqrt{\hbar}$.

Nota Bene : à partir de cette section, nous ne parlerons plus que d'opérateurs quantiques. Il n'y a donc plus risque de confusion avec des quantités classiques. Le

symbole " $\wedge$ " utilisé dans les chapitres précédents pour représenter les opérateurs est donc omis afin de ne pas alourdir la notation.

La construction de la base propre de l'oscillateur harmonique qui servira à calculer les éléments matriciels de tous les opérateurs figurant dans le hamiltonien K se fait en deux temps : notons tout d'abord $|n_3, \ell > n_3$ entier naturel et $\ell = -n_3, -n_3+2, \dots, n_3-2, n_3$ la base de l'oscillateur de pliage doublement dégénéré $H_{0,b} = \frac{\omega_3}{2}(q_{3b_1}^2 + p_{3b_1}^2 + q_{3b_2}^2 + p_{3b_2}^2)$ (base commune à $H_{0,b}$ et à P_φ). Cette dernière a été construite par Shaffer [55] à l'aide des polynômes de Laguerre. Les éléments matriciels des opérateurs $A_\pm = \frac{1}{\sqrt{\hbar}}(q_{3b_1} \pm iq_{3b_2})$ et $B_\pm = \frac{1}{\sqrt{\hbar}}(p_{3b_1} \pm ip_{3b_2})$ sont consignés dans la table 5.5 (Cette table permet de calculer les éléments matriciels de tous les opérateurs de couplage construits à l'aide de l'algorithme LTPA).

n'_3	ℓ'	A_-	A_+	B_-	B_+
$n_3 + 1$	$\ell + 1$	0	$-\sqrt{\frac{n_3+\ell+2}{2}}$	0	$-\imath\sqrt{\frac{n_3+\ell+2}{2}}$
$n_3 + 1$	$\ell - 1$	$\sqrt{\frac{n_3-\ell+2}{2}}$	0	$\imath\sqrt{\frac{n_3-\ell+2}{2}}$	0
$n_3 - 1$	$\ell + 1$	0	$\sqrt{\frac{n_3-\ell}{2}}$	0	$-\imath\sqrt{\frac{n_3-\ell}{2}}$
$n_3 - 1$	$\ell - 1$	$-\sqrt{\frac{n_3+\ell}{2}}$	0	$\imath\sqrt{\frac{n_3+\ell}{2}}$	0

TABLE 5.5 – Calcul des éléments matriciels non nuls $\langle n'_3, \ell' | A_j | n_3, \ell \rangle$ et $\langle n'_3, \ell' | B_j | n_3, \ell \rangle$ ($j = 1, 2$) ; n_3 entier naturel et $\ell = -n_3, -n_3+2, \dots, n_3-2, n_3$.

Ensuite, les états propres communs à H_0 et à P_φ (base de l'oscillateur harmonique ou base harmonique) sont construits par produit tensoriel des états propres $|n_m > (m = 1, 2)$ et $|n_3, \ell >$ associés à chacun des différents oscillateurs : $|n_1, n_2, n_3, \ell > = |n_1 > \otimes |n_2 > \otimes |n_3, \ell >$. Introduisons enfin à partir des opérateurs q_k and p_k , les opérateurs de Bose (adimensionnés) de création et d'annihilation définis par :

$$a_k^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(q_k - ip_k), \quad (5.107)$$

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(q_k + ip_k). \quad (5.108)$$

Cela conduit à la règle de correspondance :

$$z_k \longleftrightarrow \sqrt{\hbar} a_k, \quad (5.109)$$

$$z_k^* \longleftrightarrow \sqrt{\hbar} a_k^+. \quad (5.110)$$

En outre, du fait de la correspondance entre les crochets de Poisson et le commutateurs entre observables, le commutateur entre opérateurs de boson se substitue aux crochets de Poisson entre les variables $\{z_j, z_k^*\} = -i\delta_{jk}$:

$$\frac{1}{\hbar}[a_j, a_k^+] = -i\delta_{jk}, \quad (5.111)$$

d'où

$$[a_j, a_k^+] = \delta_{jk}. \quad (5.112)$$

Pour $j = 1, 2$, les opérateurs de boson associés aux deux oscillateurs unidimensionnels d'élongation satisfont aux relations habituelles, à savoir (n_j entier naturel) : $a_j^+ |n_j > = \sqrt{n_j + 1} |n_j + 1 >$

$1 >$ et $a_j|n_j\rangle = \sqrt{n_j}|n_j - 1\rangle$.

Les éléments matriciels de K dans la base de l'oscillateur harmonique sont donnés au paragraphe 5.7.3.

5.7.2 Passage des coefficients du hamiltonien classique $\mathcal{K}$ à ceux de l'opérateur hamiltonien K

Le changement de coordonnées des variables (q_k, p_k) aux variables complexes (z_k, z_k^*) ($k = 1, 2, 3b_1, 3b_2$) est symplectique de multiplicateur $-i$. Jusqu'à maintenant, le hamiltonien classique $\tilde{\mathcal{H}}(q_k, p_k)$ était remplacé par le hamiltonien $\mathcal{H}(z_k, z_k^*) = -i\tilde{\mathcal{H}}(q_k, p_k)$ lequel satisfaisait, comme les différentes fonctions génératrices mises en jeu, à la condition de réalité (1.67). Cette dernière a ainsi été mise à profit pour vérifier notamment les expressions des fonctions génératrices calculées selon l'algorithme LTPA grâce à un programme sous Maple.

Or, comme déjà indiqué dans les chapitres 2 et 3, dans la littérature dédiée à la spectroscopie moléculaire, il n'est pas usuel de prendre en compte le multiplicateur symplectique dans l'expression du hamiltonien classique. De plus, le hamiltonien quantique doit être hermitique. La procédure que nous adoptons est la suivante :

$$\tilde{\mathcal{H}}(q_k, p_k) \rightarrow \mathcal{H}(z_k, z_k^*) \xrightarrow{\times i} \tilde{\mathcal{H}}(z_k, z_k^*) \rightarrow H(a_k, a_k^+). \quad (5.113)$$

Du point de vue quantique, nous devons aussi prendre en considération que certaines expressions doivent être symétrisés comme les opérateurs associés aux générateurs σ_k ; en d'autres mots, nous remplaçons les monômes σ_k par les opérateurs $\frac{a_k^+ a_k + a_k a_k^+}{2} = N_k + \frac{I_d}{2}$. Les opérateurs $N_k = a_k^+ a_k$ sont les opérateurs nombre qui représentent le nombre de quanta d'excitation par oscillateur et I_d est l'opérateur identité (Cf. chapitre 3).

D'autre part, à cause des différentes résonances mis en évidence dans l'étude classique, nous devons prendre en compte les équations (5.107) à (5.112) afin d'explicitier les coefficients (réels) figurant dans les hamiltoniens quantiques K associés à leurs équivalents classiques $\mathcal{K}$. Ces coefficients sont listés dans la table 5.6.

Coefficients de $\mathcal{K}$	Coefficients de K
$\forall k \in [1, 3] \omega_k$	$\hbar\omega_k$
$\tilde{a}_1$	$\alpha_{res2:1} = \hbar\sqrt{\hbar} \times \tilde{a}_1 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^{\frac{3}{2}}(k_{233} + t_{233} - t_{332})$
$\tilde{a}_4$	$\alpha'_{res2:1} = \hbar\sqrt{\hbar} \times \tilde{a}_4 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^{\frac{3}{2}}k_{112}$
$\forall k \in [1, 3] x_{kk}^{(\cdot)}$	$\alpha_k^{(\cdot)} = \hbar^2 \times x_{kk}^{(\cdot)}$
$x_{12}^{(\cdot)}$	$\alpha_{12}^{(\cdot)} = \hbar^2 \times x_{12}^{(\cdot)}$
x_{13}	$\alpha_{13} = \hbar^2 \times x_{13}$
$x_{23}^{(\cdot)}$	$\alpha_{23}^{(\cdot)} = \hbar^2 \times x_{23}^{(\cdot)}$
$x_{\ell\ell}^{(\cdot)}$	$\alpha_{\ell\ell}^{(\cdot)} = \hbar^2 \times x_{\ell\ell}^{(\cdot)}$
x_{add}^1	$\alpha_{res1:1}^1 = \hbar^2 \times x_{add}^1$
x_{add}^2	$\alpha_{res1:1}^2 = \hbar^2 \times x_{add}^2$
$x_{res4:1}$	$\alpha_{res4:1} = \hbar^2\sqrt{\hbar} \times x_{res4:1}$
$x_{res3:2}$	$\alpha_{res3:2} = \hbar^2\sqrt{\hbar} \times x_{res3:2}$

TABLE 5.6 – Passage des coefficients de $\mathcal{K}$ à ceux de K .

5.7.3 Eléments matriciels du hamiltonien quantique dans la base de l'oscillateur harmonique

Position du problème

L'algorithme LTPA nous a permis de mettre sous forme normale le hamiltonien vibrationnel d'une molécule linéaire AB₂ en présence d'une résonance $p : q$. Le hamiltonien quantique (explicité à l'ordre 4 ou 5 selon les besoins) est la somme d'un développement de Dunham donné par la présence des opérateurs H_0 et K_4 , et d'un opérateur de couplage (l'opérateur de Fermi $K_{2:1} = \alpha_{res2:1} a_2 (a_{3b_1}^{+2} + a_{3b_2}^{+2}) + c.h.$ dans le cas d'une résonance entre l'oscillateur "2" et l'oscillateur de pliage¹⁰, $K_{2:1} = \alpha_{res2:1} a_2 a_1^{+2} + c.h.$ entre les deux oscillateurs d'élongation, $K_5 = \alpha_{res3:2} a_2^3 (a_{3b_1}^{+2} + a_{3b_2}^{+2}) + c.h.$ et $K_5 = \alpha_{res4:1} a_2 (a_{3b_1}^{+4} + a_{3b_2}^{+4} + a_{3b_1}^{+2} a_{3b_2}^{+2}) + c.h.$ respectivement pour des résonances 3 : 2 et 4 : 1), $K_{1:1} = \alpha_{res1:1}^j a_j^2 (a_{3b_1}^{+2} + a_{3b_2}^{+2}) + c.h.$ ($j = 1, 2$) pour une résonance 1 : 1. Ainsi, à partir de maintenant, nous désignerons par $K_D = H_0 + K_4$ l'opérateur donnant le développement de Dunham et par $K_{p:q}$ l'opérateur de couplage déduit mathématiquement du hamiltonien vibrationnel par l'algorithme LTPA.

Eléments matriciels de K_D

D'après ce qui précède, on est amené à considérer le hamiltonien quantique vibrationnel 1R : $K = K_D + K_{p:q}$.

En fonction de la résonance prise en compte, les éléments matriciels de K_D exprimés dans la base de l'oscillateur harmonique sont :

$$\begin{aligned}
 & \langle n_1, n_2, n_3, \ell | K_D | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \hbar \sum_{k=1}^3 \omega_k (n_k + d_k) \\
 & + \sum_{k=1}^3 \alpha_k^{(\cdot)} (n_k + d_k)^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq 3} \alpha_{ij}^{(\cdot)} (n_i + d_i) (n_j + d_j) \\
 & + \alpha_{\ell\ell}^{(\cdot)} \ell^2,
 \end{aligned} \tag{5.114}$$

où $d_1 = d_2 = \frac{1}{2}$ et $d_3 = 1$.

Eléments matriciels de $K_{p:q}$

– Cas d'une résonance 2 : 1 (entre les oscillateurs "2" et "3")

$$\begin{aligned}
 & \langle n_1, n_2 - 1, n_3 + 2, \ell | K_{2:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
 & - \alpha_{res2:1} \sqrt{n_2 [(n_3 + 2)^2 - \ell^2]}
 \end{aligned} \tag{5.115}$$

et

$$\begin{aligned}
 & \langle n_1, n_2 + 1, n_3 - 2, \ell | K_{2:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
 & - \alpha_{res2:1} \sqrt{(n_2 + 1)(n_3^2 - \ell^2)}.
 \end{aligned} \tag{5.116}$$

– Cas d'une résonance 2 : 1 (entre les oscillateurs "1" et "2")

$$\begin{aligned}
 & \langle n_1 + 2, n_2 - 1, n_3, \ell | K_{2:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
 & + \alpha_{res2:1} \sqrt{(n_1 + 1)(n_1 + 2)n_2}
 \end{aligned} \tag{5.117}$$

10. c.h. pour conjugué hermitique.

et

$$\begin{aligned}
& \langle n_1 - 2, n_2 + 1, n_3, \ell | K_{2:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& + \alpha_{res2:1} \sqrt{n_1(n_1 - 1)(n_2 + 1)}.
\end{aligned} \tag{5.118}$$

– Cas d'une résonance 1 : 1 (entre les oscillateurs "1" et "3")

$$\begin{aligned}
& \langle n_1 - 2, n_2, n_3 + 2, \ell | K_{1:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& - \alpha_{res1:1}^1 \sqrt{n_1(n_1 - 1)[(n_3 + 2)^2 - \ell^2]}
\end{aligned} \tag{5.119}$$

et

$$\begin{aligned}
& \langle n_1 + 2, n_2, n_3 - 2, \ell | K_{1:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& - \alpha_{res1:1}^1 \sqrt{(n_1 + 1)(n_1 + 2)(n_3^2 - \ell^2)}.
\end{aligned} \tag{5.120}$$

– Cas d'une résonance 1 : 1 (entre les oscillateurs "2" et "3")

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, n_2 - 2, n_3 + 2, \ell | K_{1:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& - \alpha_{res1:1}^2 \sqrt{n_2(n_2 - 1)[(n_3 + 2)^2 - \ell^2]}
\end{aligned} \tag{5.121}$$

et

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, n_2 + 2, n_3 - 2, \ell | K_{1:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& - \alpha_{res1:1}^2 \sqrt{(n_2 + 1)(n_2 + 2)(n_3^2 - \ell^2)}.
\end{aligned} \tag{5.122}$$

– Cas d'une résonance 3 : 2 (entre les oscillateurs "2" et "3")

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, n_2 - 3, n_3 + 2, \ell | K_{3:2} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& - \alpha_{res3:2} \sqrt{n_2(n_2 - 1)(n_2 - 2)[(n_3 + 2)^2 - \ell^2]},
\end{aligned} \tag{5.123}$$

et

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, n_2 + 3, n_3 - 2, \ell | K_{3:2} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& - \alpha_{res3:2} \sqrt{(n_2 + 1)(n_2 + 2)(n_2 + 3)(n_3^2 - \ell^2)},
\end{aligned} \tag{5.124}$$

– Cas d'une résonance 4 : 1 (entre les oscillateurs "2" et "3")

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, n_2 - 1, n_3 + 4, \ell \pm 4 | K_{4:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& + \frac{\alpha_{res4:1}}{16} \sqrt{n_2 \prod_{k=1}^4 (n_3 \pm \ell + 2k)},
\end{aligned} \tag{5.125}$$

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, n_2 - 1, n_3 + 4, \ell | K_{4:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& + \frac{7\alpha_{res4:1}}{8} \sqrt{n_2[(n_3 + 2)^2 - \ell^2][(n_3 + 4)^2 - \ell^2]},
\end{aligned} \tag{5.126}$$

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, n_2 + 1, n_3 - 4, \ell \pm 4 | K_{4:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& + \frac{\alpha_{res4:1}}{16} \sqrt{(n_2 + 1) \prod_{k=0}^3 (n_3 \pm \ell - 2k)},
\end{aligned} \tag{5.127}$$

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, n_2 + 1, n_3 - 4, \ell | K_{4:1} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& + \frac{7\alpha_{res4:1}}{8} \sqrt{(n_2 + 1)[n_3^2 - \ell^2][(n_3 - 2)^2 - \ell^2]}.
\end{aligned} \tag{5.128}$$

5.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exprimé, dans un premier temps, le hamiltonien vibrationnel $\tilde{\mathcal{H}}$ des systèmes moléculaires AB_2 linéaires en fonction des coordonnées q_k (formés à partir des coordonnées internes) et de leurs moments conjugués p_k jusqu'à l'ordre 5. Dans un second temps, nous avons déterminé via l'algorithme LTPA tout un ensemble de hamiltoniens 1R mis sous forme normale en explicitant les résonances mathématiquement compatibles avec $\tilde{\mathcal{H}}$ (résonance 2 : 1, 1 : 1, 3 : 2 et 4 : 1), avant de construire les hamiltoniens mettant en jeu deux résonances simultanées (hamiltoniens 2R). Enfin, en vue d'une application au système moléculaire CO_2 dans le prochain chapitre, nous avons terminé cette étude par la construction des hamiltoniens vibrationnels quantiques et la détermination des éléments matriciels des opérateurs de couplage dans la base de l'oscillateur harmonique.

Chapitre 6

Application au système moléculaire CO₂

6.1 Introduction

Ce chapitre consiste à appliquer au système moléculaire CO₂ l'étude menée dans le chapitre précédent. En modélisant les oscillateurs d'élongation de la structure vibrationnelle par un oscillateur de Morse et en adoptant un potentiel anharmonique quartique pour la coordonnée de pliage, nous commençons par déterminer les paramètres apparaissant dans le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ (pulsations des oscillateurs, coefficients cinétiques, ...) en fonction de coefficients caractéristiques du modèle utilisé (énergie de liaison, constantes de force, ...). Puis, en ne retenant du jeu de hamiltoniens 1R explicités au chapitre 5, que le hamiltonien 1R (développé à l'ordre 4 puis 5) mettant en jeu une résonance de Fermi (approchée) entre un des oscillateurs d'élongation et le mode de pliage, nous ajustons les paramètres du hamiltonien quantique K de façon à reproduire les niveaux d'énergie du système moléculaire proposé. Enfin, nous comparons nos résultats à ceux d'autres auteurs qui utilisent la théorie BGPT.

6.2 Choix des modèles retenus pour les différents oscillateurs

Pour le calcul des constantes de force non nulles, on modélise les modes d'élongation des liaisons par des oscillateurs de Morse. Le choix de potentiel retenu et écrit en fonction des variables de Morse $y_1 = 1 - e^{-\alpha(r_1-r_0)}$ et $y_2 = 1 - e^{-\alpha(r_2-r_0)}$ (α étant un paramètre) pour les oscillateurs d'élongation et en fonction de $\tilde{Q}_3$ (pour le mode de pliage) s'exprime par :

$$V = D(y_1^2 + y_2^2) + \frac{1}{2}K_{33}\tilde{Q}_3^2 + K_{yy}y_1y_2 + K_{y33}(y_1 + y_2)\tilde{Q}_3^2 + K_{3333}\tilde{Q}_3^4. \quad (6.1)$$

Dans (6.1), D est l'énergie de liaison A-B. En effectuant un développement limité à l'ordre $N = 4$ de (6.1), on explicite les constantes de force apparaissant dans (5.26) :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 K_{jj} \tilde{Q}_j^2 + \sum_{\delta=3}^N \sum_{1 \leq i_1 \leq i_2 \leq \dots \leq i_\delta} K_{i_1 i_2 \dots i_\delta} \tilde{Q}_{i_1} \tilde{Q}_{i_2} \dots \tilde{Q}_{i_\delta},$$

en fonction des paramètres α , D , K_{33} , K_{y33} , K_{3333} . Ces relations sont données dans la table 6.1.

Paramètre	Expression
K_{11}	$\alpha^2(-K_{yy} + 2D)$
K_{22}	$\alpha^2(K_{yy} + 2D)$
K_{33}	K_{33}
K_{112}	$\frac{\alpha^3}{2\sqrt{2}}(K_{yy} - 6D)$
K_{233}	$\alpha\sqrt{2}K_{y33}$
K_{222}	$-\frac{\alpha^3}{2\sqrt{2}}(K_{yy} + 2D)$
K_{1111}	$\frac{\alpha^4}{48}(-K_{yy} + 14D)$
K_{2222}	$\frac{7\alpha^4}{48}(K_{yy} + 2D)$
K_{3333}	K_{3333}
K_{1122}	$\frac{\alpha^4}{8}(-K_{yy} + 14D)$
K_{1133}	$-\frac{\alpha^2}{2}K_{y33}$
K_{2233}	$-\frac{\alpha^2}{2}K_{y33}$
K_{22222}	$-\frac{\alpha^5}{2^{\frac{9}{2}}}(K_{yy} + 2D)$
K_{22233}	$\frac{\alpha^3}{3 \times 2^{\frac{3}{2}}}K_{y33}$
K_{23333}	0
K_{11233}	$\frac{\alpha^3}{2^{\frac{3}{2}}}K_{y33}$
K_{11222}	$\frac{\alpha^5}{3 \times 2^{\frac{7}{2}}}(K_{yy} - 30D)$
K_{11112}	$\frac{\alpha^5}{3 \times 2^{\frac{9}{2}}}(K_{yy} - 30D)$

TABLE 6.1 – Expression des coefficients usités dans le potentiel V .

6.3 Exemple d'application : la molécule triatomique linéaire CO_2

6.3.1 Données expérimentales tabulées et ajustées jusqu'à l'ordre $N = 4$

Pour la molécule CO_2 , les masses des noyaux (nucléides $^{12}_6\text{C}$ et $^{16}_8\text{O}$) sont [56] : $m = 2,656018 \times 10^{-26}$ kg et $M = 1,99442 \times 10^{-26}$ kg ; la distance tabulée [20] entre les centres de masse des noyaux d'oxygène et de carbone dans la configuration d'équilibre est $r_0 = 0,11600$ nm.

Les applications numériques des paramètres α , D , K_{33} , K_{y33} , K_{yy} , K_{3333} sont donnés dans la table 6.2. La table 6.3 rassemble les valeurs numériques des constantes de force usitées à partir

Paramètre	Application numérique (A.N.)
α	$2,5776 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$
$\alpha^2 D$	$8,082 \times 10^2 \text{ N.m}^{-1}$
K_{33}	$7,710 \times 10^{-19} \text{ N.m}$
K_{yy}	$2,176 \times 10^{-19} \text{ N.m}^{-3}$
K_{y33}	$-3,000 \times 10^{-19} \text{ N.m}^{-1}$
K_{3333}	$-9,30 \times 10^{-21} \text{ N.m}$

TABLE 6.2 – Application numérique des paramètres ajustés.

de la section suivante.

Pour la molécule CO₂, les rapports des pulsations (Cf. table 6.4 pour les valeurs des pulsations des oscillateurs harmoniques figurant dans H_0) des oscillateurs valent : $\frac{\omega_1}{\omega_2} \approx 1,75$, $\frac{\omega_1}{\omega_3} \approx 3,58$ et $\frac{\omega_2}{\omega_3} \approx 2,05$.

D'après l'étude menée au chapitre précédent, la résonance 3 : 1 entre l'oscillateur d'élongation antisymétrique et l'oscillateur de pliage est exclue (absence d'opérateurs de couplage). Des deux résonances de Fermi envisageables, celle retenue est celle entre les oscillateurs d'élongation symétrique (oscillateur "2") et de pliage doublement dégénéré (oscillateur "3"), la résonance de Fermi étant "quasi-exacte" entre ces oscillateurs. Grâce aux équations (5.30) à (5.38), nous

Constante de force	A.N.
K_{11}	1471,9 N.m ⁻¹
K_{22}	1761,1 N.m ⁻¹
K_{33}	$7,71 \times 10^{-19}$ N.m
K_{222}	$-1,5934 \times 10^{13}$ N.m ⁻²
K_{112}	$-1,605 \times 10^{13}$ N.m ⁻²
K_{233}	$-1,094 \times 10^{-8}$ N
K_{1111}	$1,546 \times 10^{23}$ N.m ⁻³
K_{2222}	$1,706 \times 10^{23}$ N.m ⁻³
K_{3333}	$-9,30 \times 10^{-21}$ N.m
K_{1122}	$9,277 \times 10^{23}$ N.m ⁻³
K_{1133}	99,660 N.m ⁻¹
K_{2233}	99,660 N.m ⁻¹

TABLE 6.3 – Application numérique des constantes de force $K_{i_1, i_2, \dots, i_\delta}$ pour la molécule CO₂.

Coefficients	A.N.
ω_1	2392,05
ω_2	1367,01
ω_3	667,44

TABLE 6.4 – Application numérique des pulsations harmoniques en cm⁻¹ des différents oscillateurs.

calculons ensuite les constantes $k_{i_1, i_2, \dots, i_\delta}$, lesquelles sont consignées dans la table 6.5. Nous calculons également les constantes cinétiques $t_{i_1, i_2, \dots, i_\delta}$ à l'aide de la table 5.2. Les résultats sont tabulés dans la table 6.6.

6.3.2 Hamiltonien K mis sous forme normale jusqu'à l'ordre $N = 4$

Les niveaux d'énergie vibrationnels sont calculés à partir du hamiltonien quantique normalisé K dont l'expression est donnée par (Cf. équations (5.114), (5.115) et (5.116)) :

$$K = \hbar \left(\omega_1 \left(N_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(N_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_3 (N_{3b_1} + N_{3b_2} + 1) \right) \quad (6.2)$$

$$+ \alpha_{res2:1} (a_2 a_{3b_1}^+)^2 + a_2 a_{3b_2}^+{}^2 + a_2^+ a_{3b_1}^2 + a_2^+ a_{3b_2}^2) \quad (6.3)$$

Constante de force	A.N.	A.N. en cm^{-1}	A.N. en cm^{-1} [21]
k_{222}	$-8,973 \times 10^{29} \text{ kg}^{-\frac{1}{2}}.\text{s}^{-\frac{1}{2}}.\text{m}^{-1}$	-48,921	-47,854
k_{233}	$-6,818 \times 10^{29} \text{ kg}^{-\frac{1}{2}}.\text{s}^{-\frac{1}{2}}.\text{m}^{-1}$	-37,176	-29,996
k_{112}	$-5,0191 \times 10^{30} \text{ kg}^{-\frac{1}{2}}.\text{s}^{-\frac{1}{2}}.\text{m}^{-1}$	-273,631	-268,213
k_{1111}	$1,448 \times 10^{46} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	8,113	7,757
k_{2222}	$3,648 \times 10^{45} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	2,042	1,963
k_{3333}	$-2,473 \times 10^{44} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	-0,138	0,984
k_{1122}	$4,152 \times 10^{46} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	23,250	22,364
k_{1133}	$4,974 \times 10^{45} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	2,785	2,195
k_{2233}	$2,376 \times 10^{45} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	1,330	1,055

TABLE 6.5 – Application numérique des constantes de force $k_{i_1, i_2, \dots, i_\delta}$ pour la molécule CO_2 .

Constantes cinétiques	A.N.	A.N. en cm^{-1}	A.N. en cm^{-1} [21]
t_{233}	$1,599 \times 10^{30} \text{ kg}^{-\frac{1}{2}}.\text{s}^{-\frac{1}{2}}.\text{m}^{-1}$	87,156	87,020
t_{332}	$-2,930 \times 10^{29} \text{ kg}^{-\frac{1}{2}}.\text{s}^{-\frac{1}{2}}.\text{m}^{-1}$	-15,977	-16,021
t_{3311}	$-6,6845 \times 10^{45} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	-3,743	-3,744
t_{3322}	$1,398 \times 10^{46} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	7,827	7,792
t_{3333}	$-1,863 \times 10^{45} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	-1,043	-1,043
t_{1133}	$1,625 \times 10^{45} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	0,910	0,908
t_{2233}	$1,025 \times 10^{45} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	0,574	0,576
t_{1313}	$3,726 \times 10^{45} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	2,086	2,087
t_{2323}	$-3,726 \times 10^{45} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	-2,086	-2,087
t'_{3333}	$2,717 \times 10^{44} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^{-2}$	1,521	0,478

TABLE 6.6 – Valeurs des constantes cinétiques $t_{i_1, i_2, \dots, i_\delta}$ pour la molécule CO_2 .

$$\begin{aligned}
& + \alpha_{11}(N_1 + \frac{1}{2})^2 + \alpha_{22}(N_2 + \frac{1}{2})^2 + \alpha_{33}(N_{3b_1} + N_{3b_2} + 1)^2 + \alpha_{12}(N_1 + \frac{1}{2})(N_2 + \frac{1}{2}) \\
& + \alpha_{13}(N_1 + \frac{1}{2})(N_{3b_1} + N_{3b_2} + 1) + \alpha_{23}(N_2 + \frac{1}{2})(N_{3b_1} + N_{3b_2} + 1) + \alpha_{\ell\ell}P_\varphi^2.
\end{aligned}$$

Les différents paramètres ω_i , α_{jk} , $\alpha_{\ell\ell}$, $\alpha_{res2:1}$ sont calculés à partir des constantes de force et des constantes cinétiques.

6.3.3 Matrice $\mathcal{M}$ représentative du hamiltonien quantique dans la base harmonique

En présence d'une résonance de Fermi, les niveaux d'énergie de CO_2 sont regroupés en polyades. Les kets de la base harmonique $|n_1, n_2, n_3, \ell\rangle$, $|n_1, n_2 - 1, n_3 + 2, \ell\rangle$ et $|n_1, n_2 + 1, n_3 - 2, \ell\rangle$ d'une polyade P définie par $P = 2n_2 + n_3$ sont couplés par l'opérateur de couplage de Fermi K_3 entre le mode d'élongation symétrique à $\omega_2 = 1367 \text{ cm}^{-1}$ et le mode de pliage à $\omega_3 = 667 \text{ cm}^{-1}$.

Or, l'écart $\omega_2 - 2\omega_3 \approx 32 \text{ cm}^{-1}$ est sensiblement du même ordre de grandeur que les éléments matriciels $\langle n_1, n_2 \mp 1, n_3 \pm 2, \ell | K_3 | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ à 1300 cm^{-1} (180 cm^{-1} à 7000 cm^{-1}).

En conséquence, l'importance de la résonance de Fermi fait que la description des niveaux

Coefficients	A.N.	A.N. données dans [20]	A.N. données dans [21]
ω_1	2392,050	2395,89	2400,371
ω_2	1367,010	1349,97	1361,033
ω_3	667,441	674,85	669,035
$\alpha_{res2:1}$	23,318	24,692	24,724
α_{11}	-13,998	-12,40	-14,191
α_{22}	-3,501	-2,38	-3,495
α_{33}	-1,531	-0,23	-0,269
α_{12}	-23,167	-18,5	-23,098
α_{13}	-5,362	-12,61	-10,245
α_{23}	4,705	1,01	2,252
$\alpha_{\ell\ell}$	1,612	-0,38	0,954

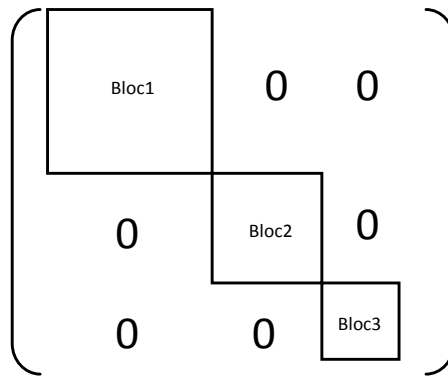
TABLE 6.7 – Valeurs des coefficients en cm⁻¹ du hamiltonien K développé jusqu'à $N = 4$.

d'énergie par les modes normaux (base $|n_1, n_2, n_3, \ell\rangle$) n'est plus licite et les nombres quantiques n_2 et n_3 ne sont plus de "bons" nombres quantiques : même aux basses énergies vibrationnelles, la molécule CO₂ est très anharmonique et la description par les modes locaux est privilégiée. En revanche, l'indice de polyade¹ P et n_1 demeurent de "bons" nombres quantiques [36, 53]. D'un point de vue physique, ce résultat est bien connu [36] car l'opérateur de Fermi K_3 traduisant les échanges d'énergie entre les oscillateurs "2" et "3" détruit, du point de vue classique, les intégrales premières du mouvement $\tilde{\mathcal{H}}_{02} = \omega_2(\frac{q_2^2 + p_2^2}{2})$ et $\tilde{\mathcal{H}}_{0b} = \omega_3(\frac{q_{3b1}^2 + p_{3b1}^2}{2} + \frac{q_{3b2}^2 + p_{3b2}^2}{2})$. En revanche, comme déjà indiqué ci-avant, cet opérateur ne couple que des niveaux d'énergie appartenant au même couple (n_1, P) , si bien que $\mathcal{I} = 2\tilde{\mathcal{H}}_{02} + \tilde{\mathcal{H}}_{0b}$ et $\tilde{\mathcal{H}}_{01} = \omega_1(\frac{q_1^2 + p_1^2}{2})$ demeurent des intégrales premières (indépendantes) : à chaque "bon" nombre quantique (ici l'indice de polyade, n_1 et ℓ) correspond en effet classiquement une constante du mouvement ($\mathcal{I}$, $\tilde{\mathcal{H}}_{01}$ et P_φ).

Les kets $|n_1, n_2, n_3, \ell\rangle$ ont initialement été ordonnés comme suit (on ne conserve que les valeurs positives de ℓ) : $|n_1, 0, 0, 0\rangle, |n_1, 0, 1, 1\rangle, |n_1, 0, 2, 0\rangle, |n_1, 0, 2, 2\rangle, \dots, |n_1, 0, n_3, \ell\rangle, |n_1, 1, 0, 0\rangle, |n_1, 1, 1, 1\rangle, |n_1, 1, 2, 0\rangle, |n_1, 1, 2, 2\rangle, \dots, |n_1, n_2, n_3, \ell\rangle, |n_1 + 1, 0, 0, 0\rangle, |n_1 + 1, 0, 1, 1\rangle, |n_1 + 1, 0, 2, 0\rangle, |n_1 + 1, 0, 2, 2\rangle, \dots$

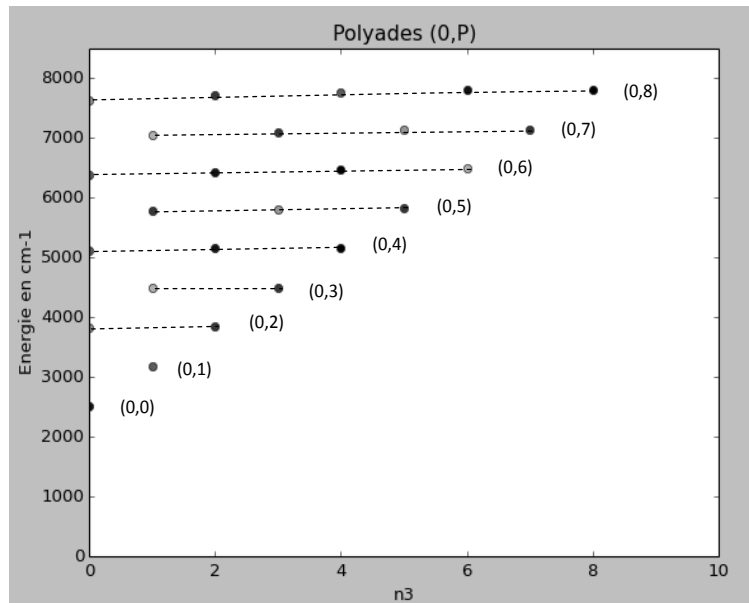
La matrice $\mathcal{M}$ représentative du hamiltonien quantique dans la base harmonique est diagonale par blocs (à chaque bloc correspond un couple (n_1, P)). Moyennant la permutation de certaines colonnes au sein de chaque polyade, chaque bloc se décompose en blocs plus petits, chacun d'eux indicé par le même triplet (n_1, P, ℓ) . La matrice $\mathcal{M}_P$ associée à un couple donné (n_1, P) prend alors la forme indiquée sur la figure (6.1).

1. Une polyade est donnée par $P = 2n_2 + n_3$; n_2 prend toutes les valeurs entières de 0 à $E(\frac{P}{2})$. Ainsi, pour une valeur de n_3 donnée, il y a $\frac{n_3}{2} + 1$ ou $\frac{n_3-1}{2} + 1$ valeurs de ℓ (on se restreint en fait aux seules valeurs de $\ell \geq 0$ puisque les valeurs $\pm\ell$, toutes choses égales par ailleurs, conduisent aux mêmes niveaux d'énergie calculés à partir de (6.2)) qui conviennent selon que n_3 est pair ou impair (n_3 et P sont de même parité). Or, les valeurs de n_3 à retenir sont celles qui satisfont à $n_3 = P - 2n_2$. On en déduit qu'une polyade met en jeu $\sum_{n_2=0}^{E(\frac{P}{2})-\frac{P}{2}} \frac{P-2n_2}{2} + 1$ kets (n_3, P pairs) ou $\sum_{n_2=0}^{E(\frac{P}{2})-\frac{P-2n_2-1}{2}} \frac{P-2n_2-1}{2} + 1$ kets (n_3, P impairs). On en déduit que la dimension d'une polyade est : $d_P = \frac{(\frac{P}{2}+1)(\frac{P}{2}+2)}{2}$ ou $\frac{(E(\frac{P}{2})+1)(P+1-E(\frac{P}{2}))}{2}$ selon que P est pair ou impair.

FIGURE 6.1 – Matrice $\mathcal{M}_P$ associée à un couple donné (n_1, P) .

6.3.4 Assignation des niveaux d'énergie selon Bernath, Dulick, Hardwick et Field

On diagonalise ensuite chacun des petits blocs (de dimension $d \leq d_P$) de la matrice $\mathcal{M}_P$ et on obtient les valeurs propres d'énergie.

FIGURE 6.2 – Couples de Polyades $(0, P)$ calculées par le hamiltonien normalisé de Dunham pour $P \leq 8$ et $\ell = 0$. A chaque barre horizontale en pointillés correspondent les énergies appartenant à un couple de polyade donné.

Nous étiquetons les niveaux d'énergie selon Bernath *et al* [54]. Chez ces auteurs, le nombre de polyade (pour la résonance de Fermi) est défini par $N = n_2 + \frac{n_3}{2} = \frac{P}{2}$. La méthode consiste à étiqueter un état d'énergie (la base de départ est la base harmonique $|n_1, n_2, n_3\rangle$) par les nombres n_1 , N et un entier M appelé rang dans la polyade. M prend les valeurs 1, 2, ..., $\dim Poly$ (dimension de la polyade égale à $N + 1$ si n_3 est pair, $N + \frac{1}{2}$ si n_3 est impair). On attribue la valeur $M = 1$ pour le niveau de plus faible énergie, 2 pour le niveau d'énergie immédiatement supérieur, ..., $M = N + 1$ (ou $N + \frac{1}{2}$) pour le niveau de plus grande valeur. En l'absence de l'opérateur de couplage K_3 , les kets $|n_1, N, M = 1\rangle$ et $|n_1, N, M = N + 1\rangle$ (ou

$|n_1, N, M = N + \frac{1}{2} \rangle$) correspondent respectivement aux seuls modes de pliage ou d'élongation totalement symétrique.

Enfin, le passage d'un ket $|n_1, N, M \rangle$ au ket $|n_1, n_2, n_3 \rangle$ se fait via la correspondance $n_2 = M - 1$ et $n_3 = 2(N + 1 - M)$.

Adaptons cette notation à notre étude : la base de départ est la base harmonique $|n_1, n_2, n_3, \ell \rangle$. A un état d'énergie, correspondent les nombres n_1, P, M et ℓ . Le rang de la polyade prend maintenant les valeurs 1, 2, ..., d_P . La valeur $M = 1$ est associée au niveau de plus faible énergie, ..., d_P pour le niveau de plus grande énergie. En l'absence de résonance de Fermi², les modes de pliage ou d'élongation totalement symétrique seuls sont décrits par les kets $|n_1, P, M = 1, \ell \rangle$ et $|n_1, P, M = d_P, \ell \rangle$. Enfin, le passage d'un ket $|n_1, P, M, \ell \rangle$ au ket $|n_1, n_2, n_3, \ell \rangle$ se fait via la correspondance $n_2 = M - 1$ et $n_3 = P + 2 - 2M$.

6.3.5 Simulations numériques

Les simulations numériques ont été réalisées avec le langage de programmation Python.

Les données expérimentales sont tirées de [20, 57, 58] et de [59] et portent sur 41 niveaux d'énergie compris entre le niveau fondamental situé à 2534,94 cm⁻¹ et 8000 cm⁻¹.

Les résultats sont consignés dans la table 6.8.

- Dans la table 6.8 (présentée en plusieurs parties), la première colonne indique l'indice de polyade ;
- La deuxième colonne correspond à la base harmonique $|n_1, n_2, n_3, \ell \rangle$;
- La colonne n°4 présente les valeurs des niveaux calculés en omettant l'opérateur de couplage de Fermi : le hamiltonien K est diagonal (hamiltonien de Dunham $K = K_D$) dans la base harmonique $|n_1, n_2, n_3, \ell \rangle$;
- La colonne n°5 renseigne sur les niveaux calculés en ajoutant à K_D le hamiltonien de couplage K_3 . L'étiquetage des niveaux se fait à l'aide des "bons" nombres quantiques (n_1, P, M, ℓ) dans la notation de Bernath *et al.* (colonne n°3).
- La colonne n°6 indique les valeurs expérimentales des niveaux d'énergie [20, 57, 58] (incertitude absolue sur la mesure du centre d'une bande vibrationnelle).
- Les deux dernières colonnes indiquent les écarts entre les niveaux calculés et déterminés expérimentalement ;
- A la dernière ligne de la table, on calcule également l'écart quadratique moyen $\delta = \sqrt{\sum_{k=1}^{N_{vib}} \frac{(E_{calc} - E_{exp})^2}{N_{vib}}}$ (N_{vib} est le nombre de niveaux vibrationnels).

6.3.6 Interprétation des résultats

Notre étude conduit à un écart quadratique moyen δ de l'ordre de 10² cm⁻¹ pour le développement de Dunham du hamiltonien vibrationnel, valeur qui tombe à 16,5 cm⁻¹ en prenant en compte la résonance de Fermi entre les oscillateurs "2" et "3". A l'ordre $N = 4$, nos résultats sont donc en deçà de ceux de Suzuki [20] et Joyeux [21] chez lesquels $\delta = 0,20$ cm⁻¹ (ajustement sur 33 niveaux) et $\delta = 1,80$ cm⁻¹ (ajustement sur 57 niveaux).

On ne peut pas améliorer la précision de nos résultats en tentant de construire un hamiltonien 2R puisqu'aucun des 7 couples de pulsations n'est compatible avec les valeurs des pulsations du système moléculaire étudié ($\frac{\omega_1}{\omega_2} \approx 1,75$, $\frac{\omega_1}{\omega_3} \approx 3,58$ et $\frac{\omega_2}{\omega_3} \approx 2,05$). L'idée est plutôt de conserver le hamiltonien normalisé 1R mais en poussant le développement à l'ordre $N = 5$ (toujours en présence d'une résonance de Fermi entre les oscillateurs "2" et "3").

2. Avec la condition $P \neq 0$ ou 1. Pour $P = 0, 1$, on choisit la convention $M = 1$.

P	(n_1, n_2, n_3, ℓ)	(n_1, P, M, ℓ)	Calc1	Calc2	Exp	Calc1 - Exp	Calc2 - Exp
0	(1, 0, 0, 0)	(1, 0, 1, 0)	2347, 1	2347, 1	2349, 2	-2, 1	-2, 1
	(3, 0, 0, 0)	(3, 0, 1, 0)	6957, 3	6957, 3	6972, 5	-15, 2	-15, 2
	(5, 0, 0, 0)	(5, 0, 1, 0)	11455, 6	11455, 6	11496, 8	-41, 2	-41, 2
1	(0, 0, 1, 1)	(0, 1, 1, 1)	664, 1	664, 1	667, 4	-3, 3	-3, 3
	(2, 0, 1, 1)	(2, 1, 1, 1)	5319, 6	5319, 6	5316, 1	3, 5	3, 5
	(3, 0, 1, 1)	(3, 1, 1, 1)	7605, 4	7605, 4	7602, 8	2, 6	2, 6
2	(0, 0, 2, 0)	(0, 2, 1, 0)	1322, 0	1288, 4	1285, 4	36, 6	3, 0
	(0, 0, 2, 2)	(0, 2, 2, 2)	1328, 4	1328, 4	1335, 1	-6, 7	-6, 7
	(0, 1, 0, 0)	(0, 2, 3, 0)	1353, 1	1386, 7	1388, 2	-35, 1	-1, 5
2	(1, 0, 2, 0)	(1, 2, 1, 0)	3658, 4	3620, 1	3612, 8	45, 6	7, 3
	(1, 0, 2, 2)	(1, 2, 2, 2)	3664, 8	3664, 8	3632, 9	31, 9	31, 9
	(1, 1, 0, 0)	(1, 2, 3, 0)	3677, 1	3715, 3	3659, 3	17, 7	56, 0
2	(2, 1, 0, 0)	(2, 2, 1, 0)	5973, 0	5923, 1	—	—	—
	(2, 0, 2, 2)	(2, 2, 2, 2)	5973, 2	5973, 2	5960, 1	13, 1	13, 1
	(2, 0, 2, 0)	(2, 2, 3, 0)	5966, 7	6016, 6	—	—	—

TABLE 6.8 – Comparaison des énergies calculées et tabulées (repérées par rapport au niveau fondamental) en cm^{-1} pour les couples (n_1, P, ℓ) avec $n_1 \leq 5$ et $P \leq 8$.

6.3.7 Hamiltonien K mis sous forme normale jusqu'à l'ordre $N = 5$

En exploitant l'algorithme LTPA en présence d'une résonance 2 : 1 entre l'oscillateur d'élongation "2" et l'oscillateur de pliage, le hamiltonien mis sous forme normale jusqu'à l'ordre $N = 5$ est :

$$\begin{aligned}
\mathcal{K} = & -i \left(\omega_1 \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2 + \omega_3 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) \right) \\
& - i \tilde{a}_1 (z_2 z_{3b1}^{*2} + z_2^* z_{3b1}^2 + z_2 z_{3b2}^{*2} + z_2^* z_{3b2}^2) \\
& - i x_{11} \sigma_1^2 - i x_{22} \sigma_2^2 - i x_{33} (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2})^2 - i x_{12} \sigma_1 \sigma_2 \\
& - i x_{13} \sigma_1 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - i \tilde{x}_{23} \sigma_2 (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) - i x_{\ell\ell} P_\varphi^2 \\
& - i x_{2:1,1}^{(5)} \sigma_1 (z_2 z_{3b1}^{*2} + z_2^* z_{3b1}^2 + z_2 z_{3b2}^{*2} + z_2^* z_{3b2}^2) \\
& - i x_{2:1,2}^{(5)} \sigma_2 (z_2 z_{3b1}^{*2} + z_2^* z_{3b1}^2 + z_2 z_{3b2}^{*2} + z_2^* z_{3b2}^2) \\
& - i x_{2:1,3}^{(5)} (\sigma_{3b1} + \sigma_{3b2}) (z_2 z_{3b1}^{*2} + z_2^* z_{3b1}^2 + z_2 z_{3b2}^{*2} + z_2^* z_{3b2}^2).
\end{aligned} \tag{6.4}$$

Les coefficients $x_{2:1,k}^{(5R)}$ ($1 \leq k \leq 3$) caractéristiques de l'interaction de Fermi à l'ordre $N = 5$ sont fonctions des coefficients cinétiques ($j = 1, 2$) $t_{233}, t_{332}, \dots, t_{22233}^{(j)}, t_{11233}^{(j)}, t_{11233}^{(3)}, t_{23333}^{(j)}, \tilde{t}_\varphi$ ainsi que des constantes de force $k_{222}, k_{233}, \dots, k_{11233}, k_{22233}, k_{11112}, k_{11222}$ et k_{23333} . En raison de la lourdeur des expressions, ces trois coefficients ne sont pas explicités ici. On en donnera une application numérique une fois le fit réalisé au paragraphe 6.3.9.

En adoptant la "configuration droite symétrique" (équation (3.41) du chapitre 3), le hamiltonien

3	(0, 0, 3, 1)	(0, 3, 1, 1)	1980, 0	1931, 8	1932, 5	47, 5	-0, 7
	(0, 0, 3, 3)	(0, 3, 2, 3)	1992, 9	1992, 9	2003, 3	-10, 4	-10, 4
	(0, 1, 1, 1)	(0, 3, 3, 1)	2022, 0	2070, 2	2076, 9	-54, 9	-6, 7
3	(1, 0, 3, 1)	(1, 3, 1, 1)	4311, 0	4258, 2	4247, 7	63, 3	10, 5
	(1, 0, 3, 3)	(1, 3, 2, 3)	4323, 9	4323, 9	—	—	—
	(1, 1, 1, 1)	(1, 3, 3, 1)	4340, 5	4393, 4	4390, 6	-50, 1	2, 8
3	(2, 0, 3, 1)	(2, 3, 1, 1)	6614, 0	6556, 1	6538, 0	76, 0	10, 1
	(2, 0, 3, 3)	(2, 3, 2, 3)	6626, 9	6626, 9	—	—	—
	(2, 1, 1, 1)	(2, 3, 3, 1)	6631, 1	6689, 1	6679, 7	-48, 6	9, 4
4	(1, 0, 4, 0)	(1, 4, 1, 0)	4957, 4	4867, 7	4853, 6	103, 8	14, 1
	(1, 0, 4, 2)	(1, 4, 2, 2)	4963, 8	4900, 7	4888, 0	75, 8	12, 7
	(1, 1, 2, 0)	(1, 4, 3, 0)	4997, 7	4986, 2	4977, 8	19, 9	8, 4
	(1, 0, 4, 4)	(1, 4, 4, 4)	4983, 2	4983, 2	—	—	—
	(1, 1, 2, 2)	(1, 4, 5, 2)	5004, 2	5067, 2	5061, 8	-57, 6	5, 4
	(1, 2, 0, 0)	(1, 4, 6, 0)	5000, 0	5101, 2	5099, 6	-99, 6	1, 6

Table 6.8 (suite)

nien quantique mis sous forme normale K a pour expression :

$$\begin{aligned}
K = & \hbar \left(\omega_1(N_1 + \frac{1}{2}) + \omega_2(N_2 + \frac{1}{2}) + \omega_3(N_{3b_1} + N_{3b_2} + 1) \right) \\
& + \alpha_{res2:1}(a_2 a^+_{3b_1}{}^2 + a_2 a^+_{3b_2}{}^2 + a_2^+ a_{3b_1}{}^2 + a_2^+ a_{3b_2}{}^2) \\
& + \alpha_{11}(N_1 + \frac{1}{2})^2 + \alpha_{22}(N_2 + \frac{1}{2})^2 + \alpha_{33}(N_{3b_1} + N_{3b_2} + 1)^2 + \alpha_{12}(N_1 + \frac{1}{2})(N_2 + \frac{1}{2}) \\
& + \alpha_{13}(N_1 + \frac{1}{2})(N_{3b_1} + N_{3b_2} + 1) + \alpha_{23}(N_2 + \frac{1}{2})(N_{3b_1} + N_{3b_2} + 1) + \alpha_{\ell\ell} P_\varphi^2 \\
& + \alpha_{2:1,1}^{(5)}(a_2 a^+_{3b_1}{}^2 + a_2 a^+_{3b_2}{}^2 + a_2^+ a_{3b_1}{}^2 + a_2^+ a_{3b_2}{}^2)(N_1 + \frac{1}{2}) \\
& + \alpha_{2:1,2}^{(5)}(a_2 a^+_{3b_1}{}^2 + a_2 a^+_{3b_2}{}^2 + a_2^+ a_{3b_1}{}^2 + a_2^+ a_{3b_2}{}^2)(N_2 + \frac{1}{2}) \\
& + \alpha_{2:1,3}^{(5)}(a_2 a^+_{3b_1}{}^2 + a_2 a^+_{3b_2}{}^2 + a_2^+ a_{3b_1}{}^2 + a_2^+ a_{3b_2}{}^2)(N_{3b_1} + N_{3b_2} + 1).
\end{aligned} \tag{6.5}$$

Dans l'équation (6.5), les coefficients $\alpha_{2:1,k}^{(5)}$ ($1 \leq k \leq 3$) sont reliés aux coefficients $x_{2:1,k}^{(5)}$ par :
 $\alpha_{2:1,k}^{(5)} = \hbar^2 \sqrt{\hbar} x_{2:1,k}^{(5)}$.

6.3.8 Eléments matriciels des opérateurs de couplage de Fermi à l'ordre $N = 5$

A l'ordre $N = 5$, les opérateurs de couplage caractéristiques de la résonance de Fermi sont :
 $K_{2:1}^{(5,1)} = \alpha_{2:1,1}^{(5)}(a_2 a^+_{3b_1}{}^2 + a_2 a^+_{3b_2}{}^2 + a_2^+ a_{3b_1}{}^2 + a_2^+ a_{3b_2}{}^2)(N_1 + \frac{1}{2})$, $K_{2:1}^{(5,2)} = \alpha_{2:1,2}^{(5)}(a_2 a^+_{3b_1}{}^2 + a_2 a^+_{3b_2}{}^2 + a_2^+ a_{3b_1}{}^2 + a_2^+ a_{3b_2}{}^2)(N_2 + \frac{1}{2})$, $K_{2:1}^{(5,3)} = \alpha_{2:1,3}^{(5)}(a_2 a^+_{3b_1}{}^2 + a_2 a^+_{3b_2}{}^2 + a_2^+ a_{3b_1}{}^2 + a_2^+ a_{3b_2}{}^2)(N_{3b_1} + N_{3b_2} + 1)$.

Les éléments matriciels de l'opérateur $K_{2:1}^{(5)} = \sum_{k=1}^3 K_{2:1}^{(5,k)}$ dans la base harmonique $|n_1, n_2, n_3, \ell\rangle$ sont :

5	(0, 0, 5, 1)	(0, 5, 1, 1)	3283, 6	3178, 4	3182, 0	101, 6	-3, 6
	(0, 0, 5, 3)	(0, 5, 2, 3)	3296, 5	3229, 8	—	—	—
	(0, 0, 5, 5)	(0, 5, 3, 5)	3322, 3	3322, 3	3341, 8	-19, 5	-19, 5
	(0, 1, 3, 1)	(0, 5, 4, 1)	3347, 2	3337, 9	3339, 3	7, 9	-1, 4
	(0, 1, 3, 3)	(0, 5, 5, 3)	3360, 1	3426, 9	—	—	—
	(0, 2, 1, 1)	(0, 5, 6, 1)	3487, 3	3487, 3	—	—	—
6	(1, 0, 6, 0)	(1, 6, 1, 0)	6244, 1	6093, 0	6075, 9	168, 2	17, 1
	(1, 0, 6, 2)	(1, 6, 2, 2)	6250, 6	6119, 6	—	—	—
	(1, 0, 6, 4)	(1, 6, 3, 4)	6269, 9	6192, 1	—	—	—
	(1, 1, 4, 0)	(1, 6, 4, 0)	6306, 1	6242, 6	6227, 9	78, 2	14, 7
	(1, 1, 4, 2)	(1, 6, 5, 2)	6312, 6	6300, 4	—	—	—
	(1, 0, 6, 6)	(1, 6, 6, 6)	6302, 2	6302, 2	—	—	—
	(1, 2, 2, 0)	(1, 6, 7, 0)	6330, 1	6355, 8	6347, 8	-17, 7	8, 0
	(1, 1, 4, 4)	(1, 6, 8, 4)	6331, 9	6409, 7	—	—	—
	(1, 2, 2, 2)	(1, 6, 9, 2)	6336, 5	6479, 7	—	—	—
	(1, 3, 0, 0)	(1, 6, 10, 0)	6316, 0	6505, 1	6503, 1	-187, 1	2, 0

Table 6.8 (suite)

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, n_2 - 1, n_3 + 2, \ell | K_{2:1}^{(5)} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& - \left(\alpha_{2:1,1}^{(5)}(n_1 + \frac{1}{2}) + \alpha_{2:1,2}^{(5)}(n_2 + \frac{1}{2}) + \alpha_{2:1,3}^{(5)}(n_3 + 1) \right) \sqrt{n_2[(n_3 + 2)^2 - \ell^2]}
\end{aligned} \tag{6.6}$$

et

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, n_2 + 1, n_3 - 2, \ell | K_{2:1}^{(5)} | n_1, n_2, n_3, \ell \rangle = \\
& - \left(\alpha_{2:1,1}^{(5)}(n_1 + \frac{1}{2}) + \alpha_{2:1,2}^{(5)}(n_2 + \frac{1}{2}) + \alpha_{2:1,3}^{(5)}(n_3 + 1) \right) \sqrt{(n_2 + 1)[n_3^2 - \ell^2]}
\end{aligned} \tag{6.7}$$

6.3.9 Données ajustées jusqu'à l'ordre $N = 5$

L'assignation des niveaux d'énergie est identique à celle réalisée pour $N = 4$. Numériquement, $\alpha_{2:1,1}^{(5)} \sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_{2:1,2}^{(5)} \sim 1,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha_{2:1,3}^{(5)} \sim -1,5 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Les résultats conduisent à un écart quadratique moyen du même ordre de grandeur que pour le cas $N = 4$.

6.4 Conclusion et perspectives

En explicitant le hamiltonien normalisé jusqu'à l'ordre $N = 4$ (l'ordre $N = 5$ n'améliore pas la précision des mesures) en présence d'une résonance de Fermi entre un des oscillateurs d'élongation et le mode de pliage, nous reproduisons avec une bonne précision les données expérimentales pour la molécule CO_2 . Afin d'appliquer d'autres scénarios de résonances déduits de la construction des hamiltoniens normalisés 1R et 2R, il faudrait maintenant considérer d'autres systèmes moléculaires (CS_2 , BeH_2 , ...).

7	(1, 0, 7, 1)	(1, 7, 1, 1)	6884, 5	6704, 5	6688, 5	196, 0	16, 0
	(1, 0, 7, 3)	(1, 7, 2, 3)	6897, 4	6752, 0	—	—	—
	(1, 0, 7, 5)	(1, 7, 3, 5)	6923, 2	6839, 7	—	—	—
	(1, 1, 5, 1)	(1, 7, 4, 1)	6957, 4	6879, 0	6893, 9	63, 5	-14, 9
	(1, 1, 5, 3)	(1, 7, 5, 3)	6970, 3	6958, 1	—	—	—
	(1, 0, 7, 7)	(1, 7, 6, 7)	6961, 9	6961, 9	—	—	—
	(1, 2, 3, 1)	(1, 7, 7, 1)	6992, 1	7032, 6	7024, 2	-32, 0	8, 4
	(1, 1, 5, 5)	(1, 7, 8, 5)	7079, 5	7079, 5	—	—	—
	(1, 2, 3, 3)	(1, 7, 9, 3)	7005, 0	7162, 7	—	—	—
	(1, 3, 1, 1)	(1, 7, 10, 1)	6988, 9	7206, 9	7204, 2	-215, 3	2, 7
8	(1, 0, 8, 0)	(1, 8, 1, 0)	7518, 7	7299, 1	7284, 0	234, 6	15, 1
	(1, 0, 8, 2)	(1, 8, 2, 2)	7525, 1	7321, 8	—	—	—
	(1, 0, 8, 4)	(1, 8, 3, 4)	7544, 4	7386, 8	—	—	—
	(1, 1, 6, 0)	(1, 8, 4, 0)	7602, 3	7483, 0	7460, 5	141, 8	22, 5
	(1, 0, 8, 6)	(1, 8, 5, 6)	7576, 7	7488, 2	—	—	—
	(1, 1, 6, 2)	(1, 8, 6, 2)	7608, 8	7520, 6	—	—	—
	(1, 1, 6, 6)	(1, 8, 7, 6)	7660, 4	7616, 0	—	—	—
	(1, 0, 8, 8)	(1, 8, 8, 8)	7621, 8	7621, 8	—	—	—
	(1, 2, 4, 0)	(1, 8, 9, 0)	7647, 9	7628, 0	7594, 0	53, 9	34, 0
	(1, 2, 4, 2)	(1, 8, 10, 2)	7654, 4	7704, 8	—	—	—
	(1, 1, 6, 4)	(1, 8, 11, 4)	7628, 2	7748, 8	—	—	—
	(1, 3, 2, 0)	(1, 8, 12, 0)	7655, 5	7751, 9	7734, 0	-78, 5	17, 9
	(1, 2, 4, 4)	(1, 8, 13, 4)	7673, 7	7843, 5	—	—	—
	(1, 3, 2, 2)	(1, 8, 14, 2)	7661, 9	7903, 0	—	—	—
	(1, 4, 0, 0)	(1, 8, 15, 0)	7624, 9	7924, 3	7920, 8	-295, 9	3, 5
δ						98, 8	16, 4

Table 6.8 (fin)

Dans le chapitre suivant, nous reprenons certaines notions exposées au cours de la thèse pour montrer qu'il est également possible de construire, via le hamiltonien explicité par analogie avec le hamiltonien vibrationnel des systèmes moléculaires AB_2 en présence de l'interaction de Fermi, les équations du mouvement décrivant la formation d'un condensat de Bose-Einstein moléculaire à partir d'un condensat atomique.

Chapitre 7

Résonance de Fermi dans des systèmes quantiques

7.1 Introduction

Certains outils présentés dans les chapitres précédents (définition d'une résonance $p : q$ au sens d'Efstathiou [12], mise sous forme normale, hamiltonien 2R, etc) sont employés dans ce chapitre pour l'étude de systèmes moléculaires triatomiques AB_2 non linéaires en présence d'une résonance de Fermi et appliqués à la molécule de D_2S . L'approche est différente de celle employée dans les chapitres 2 et 3 : il s'agit ici de construire un hamiltonien quantique 2R pour ces systèmes moléculaires en prenant en compte l'interaction de Fermi. Nous verrons également qu'une autre application de cette interaction est la construction, par analogie avec celle du hamiltonien de ces systèmes moléculaires, d'un hamiltonien décrivant la dynamique du passage d'un condensat de Bose-Einstein (CBE) atomique à un CBE moléculaire.

7.2 Construction du hamiltonien quantique 2R des systèmes moléculaires AB_2 non linéaires

7.2.1 Position du problème

Les systèmes moléculaires AB_2 non linéaires sont décrits par deux liaisons $A-B_1$ et $A-B_2$ (Cf. figure 7.1). Lorsque la condition de résonance de Fermi (approchée) $\omega_{sk} \approx 2\omega_b$ ($k = 1, 2$) est remplie entre deux des oscillateurs (ω_{sk} et ω_b désignent respectivement les pulsations d'un des modes d'élongation et de pliage), deux quanta du mode de pliage s'annihilent pour créer un quanta dans le mode d'élongation. Ainsi, le hamiltonien est formé à partir des opérateurs suivants :

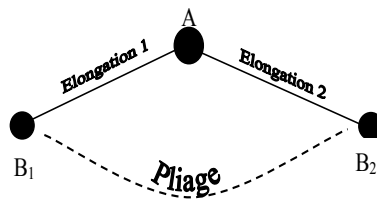


FIGURE 7.1 – Schéma d'une molécule AB_2 non linéaire.

$$K_{AB_2} \supset a_1^+ a_1; a_2^+ a_2; a_4^+ a_4; a_4 a_4 a_1^+ + a_4 a_4 a_2^+ + a_1 a_4^+ a_4^+ + a_2 a_4^+ a_4^+. \quad (7.1)$$

Dans l'équation (7.1), a_1 (a_1^+), a_2 (a_2^+) et a_4 (a_4^+) sont les opérateurs de Bose d'annihilation (de création) associés respectivement au nombre de quanta d'excitation sur les liaisons A-B₁ et A-B₂ et l'oscillateur de pliage. En outre, le hamiltonien est complété par l'introduction des opérateurs nombre pour chacun des modes du système.

7.2.2 Construction d'un hamiltonien quantique 2R

Le mode de construction de l'opérateur de couplage caractéristique de la résonance de Fermi est différent de celui proposé jusqu'à maintenant dans le manuscrit (chapitre 2, 3, 5 et 6). Ici, la démarche consiste à introduire deux degrés de liberté extérieurs au système moléculaire. En introduisant les indice "3" et "5" comme représentant respectivement des interactions entre les oscillateurs d'élongation et de pliage avec un degré de liberté externe, on a¹ :

$$K_{res\,2:1} = \Gamma_5(a_1^+ a_3 a_4^2 a_5^{+2} + a_2^+ a_3 a_4^2 a_5^{+2} + c.h.). \quad (7.2)$$

et

$$K_{res\,1:1} = \Gamma_4(a_2^+ a_1 + a_1^+ a_2). \quad (7.3)$$

Par prise en compte simultanée des résonances de Fermi entre chacun des oscillateurs d'élongation et le mode de pliage (opérateur $K_{res\,2:1}$) et de la résonance 1 : 1 entre les deux oscillateurs d'élongation (opérateur $K_{res\,1:1}$), on construit le hamiltonien 2R suivant :

$$\begin{aligned} K_{AB_2} = & \delta_s(a_1^+ a_1 + a_2^+ a_2) + \delta_b a_4^+ a_4 + \chi(a_1^+ a_1 + a_2^+ a_2) a_4^+ a_4 + \Gamma_1(a_1^+ a_1 + a_2^+ a_2)^2 \\ & + \Gamma_2(a_4^+ a_4 a_4^+ a_4) + \Gamma_3(a_1^+ a_1 a_2^+ a_2) + \Gamma_4(a_1^+ a_2 + a_2^+ a_1) \\ & + \Gamma_5(a_1^+ a_3 a_4^2 a_5^{+2} + a_2^+ a_3 a_4^2 a_5^{+2}) + \dots + c.h, \end{aligned} \quad (7.4)$$

avec δ_s , δ_b , χ , Γ_k ($1 \leq k \leq 5$) des paramètres réels.

7.2.3 Exemple d'application : le système moléculaire D₂S

Le hamiltonien K_{AB_2} donné par l'équation (7.4) décrit des systèmes moléculaires comme D₂S, H₂S, H₂O.

Système moléculaire	Conditions de résonance approchées
H ₂ ³² S	$\omega_{s1} = 2614,4 \text{ cm}^{-1} \approx \omega_{s2} = 2628,4 \text{ cm}^{-1} \approx 2\omega_b = 2 \times 1182,5 \text{ cm}^{-1}$
D ₂ ³² S	$\omega_{s1} = 1896,4 \text{ cm}^{-1} \approx \omega_{s2} = 1910,2 \text{ cm}^{-1} \approx 2\omega_b = 2 \times 855,4 \text{ cm}^{-1}$
H ₂ ¹⁶ O	$\omega_{s1} = 3657,1 \text{ cm}^{-1} \approx \omega_{s2} = 3755,9 \text{ cm}^{-1} \approx 2\omega_b = 2 \times 1594,8 \text{ cm}^{-1}$

TABLE 7.1 – Valeurs des pulsations de certains systèmes moléculaires AB₂ non linéaires.

Le hamiltonien K_{AB_2} agit sur une base constituée de kets étiquetés par les représentations irréductibles symétrique (A₁ ou +) et antisymétrique (B₂ ou -) du groupe de symétrie ponctuel de ces systèmes moléculaires (groupe C_{2v}). Cette base est générée à partir du ket $|n_1, n_2, n_3 = N_s - (n_1 + n_2), n_4, n_5 = N_b - n_4 \rangle$, où N_s et N_b (nombre de quanta d'excitation dans les modes

1. *c.h.* désigne le conjugué hermitique.

d'élongation et de pliage) sont reliés à la dimension de l'espace de Hilbert associé respectivement aux modes d'élongation et de pliage. On en déduit que la matrice hamiltonienne se divise en deux blocs A_1 et B_2 , chacun d'eux se divisant en blocs plus petit étiquetés par le nombre de polyade $P = 2n_s + n_b = 2(n_1 + n_2) + n_4$. Dans le hamiltonien, l'opérateur $K_{res1:1} = a_1^+ a_2 + a_2^+ a_1$ couple les deux oscillateurs d'élongation tandis que $K_{res2:1} = a_1^+ a_3 a_4^2 a_5^{+2} + a_2^+ a_3 a_4^2 a_5^{+2} + c.h.$ est l'opérateur de couplage entre les modes d'élongation et de pliage.

En exploitant les données expérimentales, nous avons ajusté les paramètres du hamiltonien K_{D_2S} dans la table 7.2 et les écarts entre les niveaux vibrationnels observés et calculés sont listés dans la table 7.3. Dans cette dernière table, les colonnes 1 à 5 indiquent respectivement l'indice de polyade, les kets initiaux, les énergies calculées, les énergies expérimentales et le poids en pourcentage du ket initial après diagonalisation de la matrice hamiltonienne.

δ_s	δ_b	χ	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
1927,908	858,821	-10,488	-24,665	-3,103	49,832	-6,428	-0,005

TABLE 7.2 – Paramètres ajustés par la méthode des moindres carrés non linéaire (en cm^{-1}).

Nous déterminons la dimension des espaces de Hilbert des modes d'élongation et de pliage grâce à la limite de dissociation atteinte lorsqu'une liaison possède N_s quanta d'excitation (correspond au maximum des états liés $E_s^0(n_s)$ dans la base initiale). Si l'on suppose que les n_s quanta sont localisés sur chaque liaison, un moyen d'obtenir les valeurs de N_s et N_b est d'utiliser pour $E_s^0(n_s)$ la valeur expérimentale de l'énergie de dissociation D [60] : $E_s^0(n_s) = D = 32050 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$. Cela conduit à $N_s \approx 24$. Comme le paramètre N_b doit remplir la condition $N_b \geq 2N_s$, nous choisissons $N_b \approx 48$.

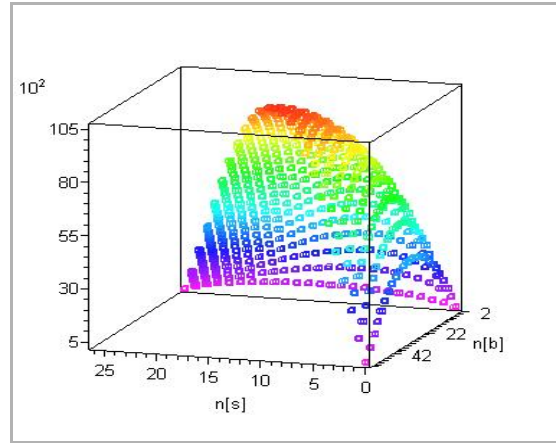


FIGURE 7.2 – Représentation en 3D des éléments matriciels de l'opérateur de Fermi $K_{res2:1}$.

L'un des indicateurs de convergence du fit est de minimiser la déviation standard $\sigma(d, p) = \sum_{k=1}^d \sqrt{\frac{(E_k^{calc} - E_k^{obs})^2}{d-p}}$ (d et p sont respectivement le nombre de données expérimentales et le nombre de paramètres dans l'ajustement).

Il apparaît que dans une large gamme de valeurs, cet indicateur est peu sensible au paramètre N_b . On trouve : $\sigma = 0,514 \text{ cm}^{-1}$, valeur en deçà de la précision moyenne des données expérimentales.

Les éléments de la matrice associée à l'opérateur de Fermi sont calculés et représentés pour $0 \leq N_s \leq 24$ et $0 \leq N_b \leq 48$. La matrice de taille 21 518 par 21 518 est divisée en blocs de taille

croissante. La diagonalisation du bloc correspondant aux éléments matriciels de plus haute énergie de K_{D_2S} , et compte-tenu de la précision des paramètres, donne :

$$D_{calc} = 32\,062 \pm 66 \text{ cm}^{-1}.$$

La comparaison de cette valeur calculée à celle expérimentale de $32\,050 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ conduit à une incertitude relative de moins de 1 % ce qui constitue un résultat satisfaisant.

P	$(n_1, n_2^\pm, n_4)$	Calc.	Exp.	%
1	(0, 0 ⁺ , 1)	855,41	855,46	0,999
2	(1, 0 ⁺ , 0)	1896,85	1896,43	0,999
	(1, 0 ⁻ , 0)	1910,03	1910,2	1,000
3	(0, 0 ⁺ , 3)	2549,09	2549,07	0,996
	(1, 0 ⁺ , 1)	2742,45	2742,67	0,996
	(1, 0 ⁻ , 1)	2754,58	2754,45	1,000
4	(1, 0 ⁻ , 2)	3593,26	3593,13	0,998
	(2, 0 ⁺ , 0)	3753,92	3753,47	0,967
	(2, 0 ⁻ , 0)	3757,27	3757,46	0,998
	(1, 1 ⁺ , 0)	3809,22	3809,15	0,969
5	(1, 0 ⁺ , 3)	4426,18	4426,08	0,994
	(2, 0 ⁺ , 1)	4589,20	4589,23	0,967
	(2, 0 ⁻ , 1)	4592,08	4592,18	0,994
	(1, 1 ⁺ , 1)	4643,31	4643,48	0,971
6	(2, 0 ⁻ , 2)	5420,84	5421,30	0,985
	(3, 0 ⁺ , 0)	5560,00	5560,15	0,987
	(3, 0 ⁻ , 0)	5560,36	5560,74	0,991
	(2, 1 ⁺ , 0)	5647,01	5647,13	0,988
	(2, 1 ⁻ , 0)	5673,04	5672,89	0,994
7	(3, 0 ⁺ , 1)	6384,99	6384,63	0,981
	(3, 0 ⁻ , 1)	6385,27	6384,99	0,984

TABLE 7.3 – Energies calculées [61] et expérimentales en cm^{-1} de D_2S .

7.3 Les condensats de Bose-Einstein

7.3.1 Formation d'un condensat moléculaire

Sous certaines conditions, l'interaction entre un photon et une paire d'atomes de faible vitesse relative peut conduire à la production d'une molécule diatomique froide. Ce phénomène est connu sous le nom de photoassociation [62–65]. Une autre technique, la résonance de Feshbach, consiste à utiliser un champ magnétique pour produire des molécules froides (par exemple [66,67]). Dans tous les cas, deux atomes froids "s'annihilent" pour former une molécule diatomique. Ainsi, le hamiltonien peut être décrit formellement par l'interaction de Fermi et a une structure analogue à (7.1) :

$$K_{CBE} \supset a^+a; b^+b; aab^+ + ba^+a^+. \quad (7.5)$$

Dans l'équation (7.5), a (a^+) est l'opérateur annihilation (création) d'un atome, b^+ (b) l'opérateur création (annihilation) d'une molécule. Ces opérateurs (de boson) satisfont aux règles de commutation : $[a, a^+] = 1$ et $[b, b^+] = 1$.

7.3.2 Expression du hamiltonien quantique

A l'instar du hamiltonien vibrationnel moléculaire donné par (7.4), nous voulons écrire le hamiltonien normalisé en présence d'une résonance de Fermi comme un polynôme fonction des opérateurs a , a^+ , b et b^+ . Efstathiou a montré dans [12] que le hamiltonien remplissant la condition $\mathcal{K} = \mathcal{K}^*$ était construit à partir des générateurs $\mathcal{J}$, Π_1 , Π_2 et Π_3 (équations (1.85) à (1.88)). La transposition de ces expressions classiques en mécanique quantique est ($p = 2$ et $q = 1$) :

$$z_1 \longleftrightarrow b, z_1^* \longleftrightarrow b^+, z_2 \longleftrightarrow a \text{ et } z_2^* \longleftrightarrow a^+.$$

Le hamiltonien satisfaisant à $K_{CBE} = K_{CBE}^+$ et commutant avec $J = 2a^+a + b^+b$ peut être construit à partir des générateurs suivants : J , $\Pi_1 = 2a^+a - b^+b$, $\Pi_2 = aab^+ + ba^+a^+$ et $\Pi_3 = -i(aab^+ - ba^+a^+)$.

De façon à comparer dans le prochain paragraphe les équations du mouvement obtenues par notre formalisme à celles fournies dans la littérature, on exprime le hamiltonien par :

$$\begin{aligned} K_{CBE} = & \delta_1 a^+ a + \delta_2 b^+ b + \frac{U}{2}(a^2 b^+ + b a^{+2}) + \Gamma_1 a^+ a a^+ a \\ & + \Gamma_2 b^+ b b^+ b + \Gamma_3 a^+ a b^+ b + \Gamma_4 b^+ a^+ a^3 + \Gamma_5 b^{+2} b a^2 \\ & + \Gamma_6 b a^+ a a^{+2} + \Gamma_7 b b^+ b a^{+2} + \dots \end{aligned} \quad (7.6)$$

Dans l'équation (7.6), il faut distinguer les paramètres Γ_k déterminées par ajustement du hamiltonien des paramètres $\delta_1(t)$, $\delta_2(t)$ et $U(t)$ (pulsation de Rabi généralisée), fonctions du temps dont la forme dépend du modèle employé (modèles de Landau-Zener, Rosen-Zener, ...). A titre indicatif, des valeurs expérimentales des paramètres Γ_k ($1 \leq k \leq 3$) pour le rubidium sont donnés dans [68] tandis que des exemples de modèle de pulsation de Rabi $U(t)$ sont proposés dans [69].

7.3.3 Equations du mouvement dans l'approximation du champ moyen

La formation d'un CBE moléculaire diatomique à partir d'un CBE atomique peut se schématiser par un système quantique à deux niveaux : un niveau "fondamental" et un niveau "excité".

Du point de vue de la physique statistique, la condensation de Bose-Einstein se produit lorsque le nombre N_0 d'atomes dans un état quantique devient macroscopique, si bien que l'approximation du champ moyen est licite [70]. Les opérateurs de boson se comportent alors comme de simples nombres complexes.

Une réalisation de ces opérateurs en termes de variables canoniques classiques est réalisée comme suit :

$$\begin{aligned} a & \equiv a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + ip_1), b \equiv b = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 + ip_2), \\ a^+ & \equiv a^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - ip_1), b^+ \equiv b^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 - ip_2). \end{aligned} \quad (7.7)$$

Les équations classiques du mouvement $\dot{x}_k = \frac{\partial \mathcal{K}_{CBE}(x,p)}{\partial p_k}$ et $\dot{p}_k = -\frac{\partial \mathcal{K}_{CBE}(x,p)}{\partial x_k}$ ($k = 1, 2$) prennent la forme : $\dot{a} = -i\frac{\partial \mathcal{K}_{CBE}}{\partial a^*}$ et $\dot{b} = -i\frac{\partial \mathcal{K}_{CBE}}{\partial b^*}$. On en déduit alors le système d'équa-

tions différentielles couplées suivant :

$$\dot{a} = -i(\delta_1 a + Uba^* + 2\Gamma_1 a^* a^2 + \Gamma_3 ab^* b + \Gamma_4 b^* a^3 + 3\Gamma_6 ba^{*2} a + 2\Gamma_7 b^2 b^* a^*), \quad (7.8)$$

$$\dot{b} = -i(\delta_2 b + \frac{U}{2} a^2 + 2\Gamma_2 b^* b^2 + \Gamma_3 a^* ab + \Gamma_4 a^* a^3 + 2\Gamma_5 bb^* a^2 + \Gamma_7 b^2 a^{*2}). \quad (7.9)$$

Afin de comparer les équations (7.8), (7.9) avec les équations plus usuelles de Gross-Pitaevskii dans la littérature, nous négligeons les termes d'ordre 4 et nous obtenons le jeu d'équations :

$$i\dot{a} = \delta_1 a + Uba^* + 2\Gamma_1 |a|^2 a + \Gamma_3 |b|^2 a \quad (7.10)$$

$$i\dot{b} = \delta_2 b + \frac{U}{2} a^2 + 2\Gamma_2 |b|^2 b + \Gamma_3 |a|^2 b, \quad (7.11)$$

L'interaction de Fermi se manifeste par la présence de la pulsation de Rabi $U(t)$ dans le jeu d'équations couplées tandis que les paramètres Γ_k ($1 \leq k \leq 3$) sont associés aux opérateurs représentant les interactions atome-atome (Γ_1), atome-molécule (Γ_3) et molécule-molécule (Γ_2). Enfin, via le changement de variables $a = a_1 e^{-i \int \delta_1(t) dt}$ et $b = a_2 e^{-i \int \delta_2(t) dt}$, les équations (7.10) et (7.11) deviennent :

$$i\dot{a}_1 = Ua_2 a_1^* e^{-i\delta(t)} + \Lambda_{11} |a_1|^2 a_1 + \Lambda_{12} |a_2|^2 a_1, \quad (7.12)$$

$$i\dot{a}_2 = \frac{U}{2} a_1^2 e^{i\delta(t)} + \Lambda_{21} |a_1|^2 a_2 + \Lambda_{22} |a_2|^2 a_2, \quad (7.13)$$

où nous avons posé $\delta(t) = \int [\delta_2(t) - 2\delta_1(t)] dt$ et $\Lambda_{11} = 2\Gamma_1$, $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = \Gamma_3$ et $\Lambda_{22} = 2\Gamma_2$.

Les équations (7.12) et (7.13) sont le point de départ d'étude en dynamique non linéaire des condensats couplés cohérents atomique et moléculaire (par exemple [65, 70, 71]).

Dans ces équations, $U(t)$ est la pulsation de Rabi, $\delta(t)$ est la fonction de modulation du décalage (en fréquence), $a_1(t)$ et $a_2(t)$ sont les amplitudes de probabilité dans les états fondamental et excité et satisfont à l'équation :

$$|a_1|^2 + 2|a_2|^2 = \text{constante}. \quad (7.14)$$

Dans la littérature, moyennant des approximations comme l'approximation de Raman-Nath ou celle de Fermi, on obtient habituellement ce jeu d'équations à partir du formalisme de Gross-Pitaevskii. A partir de la notion de résonance 2 : 1, nous avons obtenu ces équations de façon plus simple et retrouvé le modèle donné dans la littérature. Cependant, dans notre formalisme, les paramètres Γ_k , U et δ doivent être modélisés.

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé une partie du matériel défini dans les chapitres précédents et, à titre applicatif, appliqué à la molécule de D₂S. En particulier, nous avons nettement mis en évidence la résonance de Fermi 2 : 1 entre les modes de pliage et d'élongation pour construire le hamiltonien. Une application relativement inattendue a été la construction, par analogie avec celle du hamiltonien des molécules AB₂ non linéaires, d'un hamiltonien décrivant la dynamique du passage d'un CBE atomique à un CBE moléculaire.

Au contraire des chapitres 2 à 7 où le phénomène de résonance se produit au sein du système d'étude, le dernier chapitre de cette thèse est dédié conjointement au phénomène de résonance

1 : 1 entre un système et un champ extérieur et à l'équation de Heun dont les applications en physique sont nombreuses [75, 80, 81, 84–87]. Le cadre d'étude sera le modèle du système quantique à deux niveaux d'énergie interagissant avec un champ extérieur à modulation de phase périodique (périodicité du décalage en fréquence) et à pulsation de Rabi généralisée constante. Nous montrerons en particulier lors de transitions non adiabatiques, que l'évolution des amplitudes de probabilité des états peut être déduite de l'équation de Heun générale pour une classe de solutions particulière. Trois comportements différents se dessineront alors pour la fonction de décalage en fréquence : les non-croisements, les croisements et le level-glancing. Pour ces deux derniers comportements, nous mettrons en évidence une résonance 1 : 1 se produisant périodiquement entre le système et le champ.

Chapitre 8

Level-glancing et résonance 1 : 1 dans les systèmes quantiques à deux niveaux

8.1 Introduction

L'étude des condensats de Bose-Einstein au chapitre précédent est un exemple de système quantique à deux niveaux. Ce modèle est licite lorsqu'une transition entre deux niveaux d'un système (comportant en général plusieurs niveaux d'énergie) est suffisamment proche de la résonance pour que les effets du champ sur les autres niveaux soient négligeables.

Des méthodes de résolution analytique de ce modèle ont été développées en cherchant des solutions de l'équation de Schrödinger dépendante du temps en termes de fonctions spéciales hypergéométriques (par exemple [73]). D'autres méthodes ont émergé en cherchant à exprimer la solution du problème en termes des fonctions de Heun, solutions des 5 équations de Heun (par exemple [74, 75]). En revanche, peu de modèles analytiques décrivant l'étude des croisements de niveaux d'énergie lors des transitions non-adiabatiques sont connus (voir [76–79]).

Après quelques rappels sur la théorie quantique des transitions non adiabatiques, ce chapitre est consacré à l'étude d'un modèle spécifique d'opérateur de couplage décrivant l'interaction entre le système et un champ extérieur : le modèle du champ à modulation de phase périodique et à amplitude constante (pulsation de Rabi constante). Nous verrons que ce modèle peut provoquer dans l'évolution temporelle de la fonction décalage en fréquence, des non-croisements, des croisements et du level-glancing. Ces deux derniers comportements mettent en jeu une résonance 1 : 1 entre le système et le champ.

8.2 Quelques rappels sur la théorie quantique des transitions non-adiabatiques dans les systèmes à deux niveaux

8.2.1 Position du problème

Grâce aux progrès réalisés dans la conception, la stabilité et l'accordabilité des lasers, la théorie semi-classique dépendante du temps des transitions non-adiabatiques connaît actuellement un regain d'intérêt [22, 80, 81]. En lien avec le paragraphe 8.4 qui traite de l'interaction entre un système à deux niveaux non dégénérés (ϵ_1 et ϵ_2 avec $\epsilon_1 < \epsilon_2$ sont les niveaux d'énergie du système stationnaire non perturbé) et un champ extérieur, par exemple un laser dans le domaine des longueurs d'onde optiques, nous mettons en forme les équations couplées liant les

amplitudes de probabilité.

8.2.2 Introduction des grandeurs pertinentes du problème : pulsations de Rabi généralisée $U(t)$ et de Bohr ω_0 , décalage en fréquence $\frac{\delta(t)}{dt}$ et fonction modulation de fréquence $\delta(t)$

L'interaction du champ laser avec le système est modélisée par un opérateur (potentiel d'interaction) écrit sous la forme : $V(t) = 2\hbar U(t) \cos(\int_{-\infty}^t \omega(t') dt')$ avec $\omega(t)$ la pulsation du champ laser (avec le choix $\omega(-\infty) = 0$) et $U(t)$ une grandeur homogène à une pulsation appelée pulsation de Rabi généralisée. Désignons par $\omega_0 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\hbar}$ la pulsation de Bohr du système, $\frac{d\delta(t)}{dt} = \omega_0 - \omega(t)$ le décalage (en fréquence) [82] et $\delta(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\delta(t')}{dt'} dt'$ la fonction de modulation en fréquence (avec le choix $\delta(-\infty) = 0$).

8.2.3 Les équations d'évolution des amplitudes de probabilité

La fonction d'onde $\Psi(t)$ décrivant l'état quantique du système interagissant avec le champ satisfait à l'équation de Schrödinger dépendante du temps $i\hbar \frac{d\Psi(t)}{dt} = H(t)\Psi(t)$ où $H(t)$ est le hamiltonien du système en interaction avec le champ à une date t . On écrit la fonction d'onde sous la forme [83] $\Psi(t) = \sum_{k=1}^2 c_k(t) e^{-i\xi_k(t)} \Psi_k$ avec Ψ_k la fonction d'onde stationnaire du niveau non perturbé ϵ_k et $\xi_k(t)$ une phase ($k = 1, 2$). Les équations couplées auxquelles satisfont les amplitudes de probabilité $c_1(t)$ et $c_2(t)$ sont (on pose $\theta(t) = \xi_2(t) - \xi_1(t)$) :

$$i\hbar \begin{pmatrix} \frac{dc_1(t)}{dt} \\ \frac{dc_2(t)}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 - \hbar \dot{\xi}_1(t) & \hbar U(t) e^{-i\theta(t)} [e^{i \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'} + e^{-i \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'}] \\ \hbar U(t) e^{i\theta(t)} [e^{i \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'} + e^{-i \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'}] & \epsilon_2 - \hbar \dot{\xi}_2(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix}. \quad (8.1)$$

On ne restreint en rien la généralité du problème à choisir : $\epsilon_1 = 0$ et $\forall t, \xi_1(t) = (\frac{\epsilon_1}{\hbar} + \frac{\omega_0}{2})t$ et $\xi_2(t) = (\frac{\epsilon_2}{\hbar} - \frac{\omega_0}{2})t$. Ceci implique que $\forall t, \xi_1(t) = \xi_2(t)$. Il vient :

$$i\hbar \begin{pmatrix} \frac{dc_1(t)}{dt} \\ \frac{dc_2(t)}{dt} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\omega_0 & 2U(t) [e^{i \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'} + e^{-i \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'}] \\ 2U(t) [e^{i \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'} + e^{-i \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'}] & \omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix}. \quad (8.2)$$

Effectuons le changement de variables suivant [82] : $c_1(t) = b_1(t) e^{\frac{i}{2} \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'}$ et $c_2(t) = b_2(t) e^{-\frac{i}{2} \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'}$. Les équations (8.2) deviennent :

$$i \begin{pmatrix} \frac{db_1(t)}{dt} \\ \frac{db_2(t)}{dt} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\frac{d\delta(t)}{dt} & 2U(t) [1 + e^{-2i \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'}] \\ 2U(t) [1 + e^{2i \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'}] & \frac{d\delta(t)}{dt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \end{pmatrix}. \quad (8.3)$$

On applique la Rotation-Wave Approximation (RWA) qui consiste à négliger dans les équations (8.3) les termes contenant des facteurs de phase oscillant rapidement dans le temps.

Dans le cadre de cette approximation, les équations (8.3) prennent la forme approchée :

$$i \begin{pmatrix} \frac{db_1(t)}{dt} \\ \frac{db_2(t)}{dt} \end{pmatrix} \approx \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\frac{d\delta(t)}{dt} & 2U(t) \\ 2U(t) & \frac{d\delta(t)}{dt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \end{pmatrix}. \quad (8.4)$$

On réalise enfin le second changement de variables : $b_1(t) = a_1(t)e^{\frac{i}{2} \int_{-\infty}^t \frac{d\delta(t')}{dt'} dt'}$ et $b_2(t) = a_2(t)e^{-\frac{i}{2} \int_{-\infty}^t \frac{d\delta(t')}{dt'} dt'}$. Les équations (8.4) deviennent :

$$i \begin{pmatrix} \frac{da_1(t)}{dt} \\ \frac{da_2(t)}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & U(t)e^{-i\delta(t)} \\ U(t)e^{i\delta(t)} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \end{pmatrix}. \quad (8.5)$$

Dans la suite de ce chapitre, nous adoptons l'hypothèse supplémentaire suivante :

- Le décalage en fréquence $\frac{d\delta}{dt}$ est une fonction $T = \frac{2\pi}{\Delta}$ -périodique du temps à la pulsation Δ .

8.3 Explicitation d'une "résonance 1 : 1" en terme de décalage en fréquence

On définit usuellement la résonance lorsqu'il y a égalité entre deux des pulsations caractéristiques des deux systèmes en interaction. Dans notre étude, la résonance 1 : 1 est définie par $\omega = \omega_0$ ce qui équivaut à $\frac{d\delta}{dt} = 0$. On peut donc considérer formellement une résonance 1 : 1 entre une pulsation caractéristique du système (ici la pulsation de Bohr) et une pulsation "externe" au système, ici $\omega(t)$.

8.4 Connexion du problème avec l'équation de Heun générale

8.4.1 Mise en équation du problème

Les équations gouvernant respectivement les amplitudes de probabilité $a_1(t)$ et $a_2(t)$ des états fondamental et excité sont données par (8.5) et constituent le système d'équations différentielles linéaires couplées du premier ordre :

$$i \frac{da_1(t)}{dt} = U(t)e^{-i\delta(t)} a_2(t), \quad (8.6)$$

$$i \frac{da_2(t)}{dt} = U(t)e^{i\delta(t)} a_1(t). \quad (8.7)$$

On se ramène à une équation différentielle linéaire du second ordre écrite pour chacune des amplitudes de probabilité. Par exemple, a_2 satisfait à l'équation :

$$\frac{d^2 a_2(t)}{dt^2} - \left(i \frac{d\delta(t)}{dt} + \frac{1}{U(t)} \frac{dU(t)}{dt} \right) \frac{da_2(t)}{dt} + U^2(t) a_2(t) = 0. \quad (8.8)$$

Il est possible à partir de l'équation (8.8) de se ramener à l'équation de Heun générale (avec $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon, \delta, \gamma$ des paramètres en général complexes satisfaisant à la relation de Fuchs : $\gamma + \delta + \epsilon = \alpha + \beta + 1$; q et a sont également des paramètres complexes avec $a \neq 0, 1$) [84] :

$$\frac{d^2 u(z)}{dz^2} + \left(\frac{\gamma}{z} + \frac{\delta}{z-1} + \frac{\epsilon}{z-a} \right) \frac{du(z)}{dz} + \frac{\alpha\beta z - q}{z(z-1)(z-a)} u(z) = 0, \quad (8.9)$$

Pour ce faire, introduisons une variable auxilaire z fonction du temps $z(t)$ et faisons le changement de variables suivant :

$$a_2(t) = a_2^*(z(t)) = u(z)\varphi(z), \quad (8.10)$$

$$U(t) = U^*(z)\left(\frac{dz}{dt}\right), \quad (8.11)$$

$$\frac{d\delta(t)}{dt} = \frac{d\delta^*(z)}{dz}\left(\frac{dz}{dt}\right). \quad (8.12)$$

L'équation (8.8) conduit à :

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 u(z)}{dz^2} + \left(\frac{2}{\varphi(z)} \frac{d\varphi(z)}{dz} - i \frac{d\delta^*(z)}{dz} - \frac{1}{U^*(z)} \frac{dU^*(z)}{dz} \right) \frac{du(z)}{dz} \\ & + \left(\frac{1}{\varphi(z)} \frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} - [i \frac{d\delta^*(z)}{dz} + \frac{1}{U^*(z)} \frac{dU^*(z)}{dz}] [\frac{1}{\varphi(z)} \frac{d\varphi(z)}{dz}] + U^{*2}(z) \right) u(z) = 0. \end{aligned} \quad (8.13)$$

L'équation (8.13) est l'équation de Heun générale à la condition que les fonctions $\varphi(z)$, $U^*(z)$, $\delta^*(z)$ satisfassent aux équations suivantes [75] :

$$\frac{\gamma}{z} + \frac{\delta}{z-1} + \frac{\epsilon}{z-a} = \frac{2}{\varphi(z)} \frac{d\varphi(z)}{dz} - i \frac{d\delta^*(z)}{dz} - \frac{1}{U^*(z)} \frac{dU^*(z)}{dz}, \quad (8.14)$$

et

$$\frac{\alpha\beta z - q}{z(z-1)(z-a)} = \frac{1}{\varphi(z)} \frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} - [i \frac{d\delta^*(z)}{dz} + \frac{1}{U^*(z)} \frac{dU^*(z)}{dz}] [\frac{1}{\varphi(z)} \frac{d\varphi(z)}{dz}] + U^{*2}(z). \quad (8.15)$$

Cherchons maintenant des solutions des équations précédentes sous la forme :

$$\varphi(z) = z^{\alpha_1} (z-1)^{\alpha_2} (z-a)^{\alpha_3}, \quad (8.16)$$

$$U^*(z) = U_0^* z^{k_1} (z-1)^{k_2} (z-a)^{k_3}, \quad (8.17)$$

$$\frac{d\delta^*}{dz} = \frac{\delta_1}{z} + \frac{\delta_2}{z-1} + \frac{\delta_3}{z-a}. \quad (8.18)$$

Les paramètres α_i , k_i , δ_i et U_0^* ($1 \leq i \leq 3$) sont des constantes. En particulier, U_0^* et les coefficients δ_i sont complexes.

Les paramètres k_i sont des entiers ou demi-entiers vérifiant les conditions suivantes [75] :

$$k_i \geq -1 \text{ et } k_1 + k_2 + k_3 \leq -1. \quad (8.19)$$

Cette résolution conduit à 35 classes possibles de configuration du champ $U(t)$, chaque classe correspondant à une valeur du triplet (k_1, k_2, k_3) compatible avec les conditions (8.19).

8.4.2 Relations entre les différents paramètres

Injectons les relations (8.16), (8.17) et (8.18) dans l'équation (8.15). En regroupant ensemble les termes en $\frac{1}{z}$, $\frac{1}{z-1}$ et $\frac{1}{z-a}$, on obtient un premier jeu de trois relations :

$$2\alpha_1 - k_1 - i\delta_1 = \gamma, \quad (8.20)$$

$$2\alpha_2 - k_2 - i\delta_2 = \delta, \quad (8.21)$$

$$2\alpha_3 - k_3 - i\delta_3 = \epsilon. \quad (8.22)$$

Multiplions ensuite l'équation (8.15) par z^2 et compte-tenu de (8.20), évaluons la en $z = 0$. On obtient une quatrième relation :

$$\alpha_1(\alpha_1 - \gamma + 1) = [z^2 U^{*2}]_{z=0}. \quad (8.23)$$

En procédant de même en multipliant respectivement (8.15) par $(z-1)^2$ et $(z-a)^2$, et à l'aide de (8.21) et (8.22), les équations obtenues évaluées en $z = 1$ et $z = a$ conduisent aux deux autres relations suivantes :

$$\alpha_2(\alpha_2 - \delta + 1) = [(z-1)^2 U^{*2}]_{z=1}. \quad (8.24)$$

$$\alpha_3(\alpha_3 - \epsilon + 1) = [(z-a)^2 U^{*2}]_{z=a}. \quad (8.25)$$

Enfin, multiplions respectivement l'équation (8.15) par z et $z-1$; injectons les équations (8.20) à (8.22) et évaluons le résultat obtenu en $z = 0$ et en $z = 1$. Tous calculs menés, et grâce à la relation de Fuchs, on a [75] :

$$q = -a \left(z U^{*2} - \frac{\alpha_1(\alpha_1 + 1 - \gamma)}{z} \right)_{z=0} + (\gamma - 2\alpha_1)(\alpha_3 + a\alpha_2) + (a\delta + \epsilon)\alpha_1, \quad (8.26)$$

$$\begin{aligned} \alpha\beta &= q + \epsilon\alpha_2 + \alpha_3(\delta - 2\alpha_2) - (1-a)(2\alpha_1\alpha_2 - \delta\alpha_1 - \gamma\alpha_2) \\ &+ (1-a) \left((z-1)U^{*2} - \frac{\alpha_2(\alpha_2 + 1 - \delta)}{z-1} \right)_{z=1}. \end{aligned} \quad (8.27)$$

8.5 Etude de la classe de Heun générale ($k_1, k_2, k_3 = -1, 0, 0$)

8.5.1 Modèle d'opérateur de couplage à modulation de phase périodique et à amplitude constante

Le modèle d'opérateur de couplage que nous avons introduit appartient à la classe de Heun générale ($k_1, k_2, k_3 = -1, 0, 0$) [75]. Dans cette classe, on a $U^*(z) = \frac{U_0^*}{z}$. En outre, le modèle à modulation de phase périodique ($\frac{d\delta}{dt}$ fonction périodique du temps) et à pulsation de Rabi U constante consiste à choisir certains paramètres du problème comme suit (a choisi réel strictement positif et différent de 1) :

$$U_0^* = -i\frac{U_0}{\Delta}, \delta_1 = -i\frac{\Delta_1}{\Delta}, \delta_2 = -\delta_3 = i\frac{\Delta_2}{\Delta}, z(t) = \sqrt{a}e^{i\Delta(t-t_0)}. \quad (8.28)$$

On déduit que $U(t) = U_0$. En outre, compte-tenu de $z(t) = \sqrt{a}e^{i\Delta(t-t_0)}$ et de l'expression du décalage $\frac{d\delta(t)}{dt} = i\Delta z(t) \left(\frac{\delta_1}{z} + \frac{\delta_2}{z-1} + \frac{\delta_3}{z-a} \right)$, les calculs conduisent à l'équation :

$$\frac{d\delta(t)}{dt} = \Delta_1 + \frac{\Delta_2(1-a)}{1+a-2\sqrt{a}\cos[\Delta(t-t_0)]}, \quad (8.29)$$

avec $U_0, a, \Delta_1, \Delta_2, \Delta$ des paramètres caractéristiques du problème (réels arbitraires) associés au champ interagissant avec le système.

8.5.2 Les trois comportements possibles : non-croisements, croisements et level-glancing

Selon les valeurs retenues pour les paramètres caractéristiques $\Delta_1, \Delta_2, \Delta$, il peut se produire des croisements, des non-croisements de la fonction de décalage ainsi que du level-glancing (Cf.

figure 8.2). En outre, les dates pour lesquelles le décalage en fréquence s'annule traduisent la condition de résonance 1 : 1 entre le système et le champ. Cette condition n'est vérifiée que si les rapports $\frac{\Delta_2}{\Delta_1}$ satisfont à :

$$\text{Pour } 0 < a < 1, \quad \frac{\sqrt{a} + 1}{\sqrt{a} - 1} \leq \frac{\Delta_2}{\Delta_1} \leq \frac{\sqrt{a} - 1}{\sqrt{a} + 1}, \quad (8.30)$$

$$\text{Pour } 1 < a, \quad \frac{\sqrt{a} - 1}{\sqrt{a} + 1} \leq \frac{\Delta_2}{\Delta_1} \leq \frac{\sqrt{a} + 1}{\sqrt{a} - 1}. \quad (8.31)$$

Enfin, le level-glancing se produit si les dates pour lesquelles la condition (8.30) ou (8.31) est remplie correspond à un extremum de la fonction cosinus. Les dates correspondantes sont

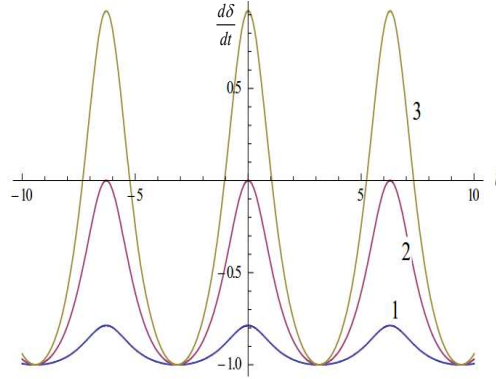


FIGURE 8.1 – Modulation de la fonction de décalage en fréquence. Pour le tracé, on a choisi $a = 16$, $t_0 = 0$, $\Delta = 1$, $\Delta_1 = -1 + \frac{3\Delta_2}{5}$. Les valeurs $\Delta_2 = -0,2$ et $-1,8$ conduisent aux courbes 1 (non-croisement) et 3 (croisement). La courbe 2 correspond au level-glancing (limite de croisement) ($\Delta_2 = -\frac{15}{16}$). Les courbes 2 et 3 mettent en évidence la résonance 1 : 1 se produisant périodiquement entre le système et le champ.

donc : $t = t_0$ et $t = t_0 + \frac{\pi}{\Delta}$ et les rapports $\frac{\Delta_2}{\Delta_1}$ valent :

$$\frac{\Delta_2}{\Delta_1} = \frac{\sqrt{a} + 1}{\sqrt{a} - 1} \text{ ou } \frac{\Delta_2}{\Delta_1} = \frac{\sqrt{a} - 1}{\sqrt{a} + 1}. \quad (8.32)$$

8.5.3 Forme de la solution

La solution de l'équation (8.8) s'écrit [75] :

$$a_2(t) = C_0 z^{\alpha_1} (z - 1)^{\alpha_2} (z - a)^{\alpha_3} H(a, q, \alpha, \beta, \gamma, z) \quad (8.33)$$

avec C_0 une constante et $H(a, q, \alpha, \beta, \gamma, z)$ est la fonction de Heun satisfaisant à l'équation (8.9) [84]. Sans restreindre la généralité du problème, posons $\Delta = 1$.

En exploitant les équations (8.20), (8.23) et (8.28), on obtient le polynôme du second degré $\alpha_1^2 - \Delta_1 \alpha_1 - U_0^2 = 0$ dont la résolution donne : $\alpha_1 = \frac{\Delta_1}{2} \pm \sqrt{\frac{\Delta_1^2}{4} + U_0^2}$.

Notons au passage que les signes $\pm$ dans l'expression de α_1 produisent deux solutions indépendantes.

De même, l'exploitation respective des relations (8.21), (8.24) et (8.28) d'une part, et (8.22), (8.25) et (8.28) d'autre part, donne : $\alpha_2 = 0$ ou $1 - \Delta_2$ et $\alpha_3 = 0$ ou $1 + \Delta_2$.

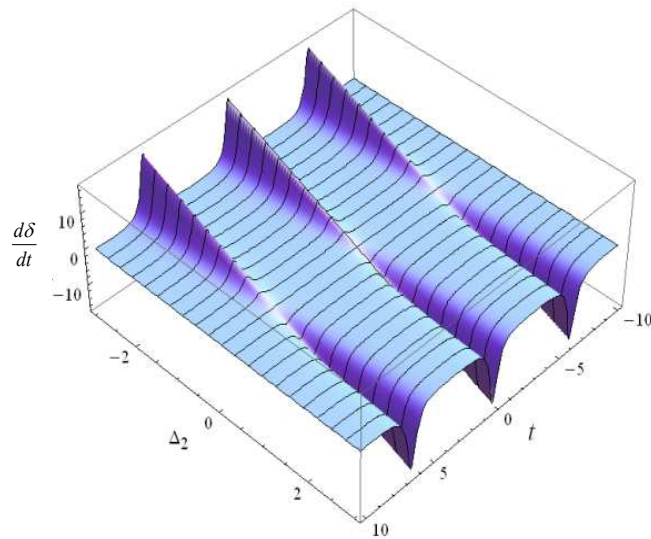


FIGURE 8.2 – Sous-famille de level-glancing de la fonction de décalage en fréquence. Tracé pour $a = 2$, $t_0 = 0$.

En ne conservant que les valeurs nulles de α_2 et α_3 , on tire des équations (8.26) et (8.27) les expressions des paramètres α et β , à savoir : $q = (a - 1)\Delta_2\alpha_1$ et $\beta = 0$.

Au final, nous avons :

$$(\gamma, \delta, \epsilon, \alpha, \beta, q) = (1 \pm \sqrt{\Delta_1^2 + 4U_0^2}, \Delta_2, -\Delta_2, 0, 0, (a - 1)\Delta_1\alpha_1). \quad (8.34)$$

8.6 Conclusion

Le dernier chapitre de cette thèse a été consacré, d'une part, à l'interaction entre un système quantique (modélisé par deux niveaux d'énergie) et un champ extérieur et, d'autre part, à l'équation de Heun. Nous avons ainsi montré que lors de transitions non-adiabatiques, l'évolution des amplitudes de probabilité des états peut être déduite de l'équation de Heun générale pour une classe de solutions particulière, compatible avec le modèle d'opérateur de couplage à modulation de phase périodique et à pulsation de Rabi généralisée constante. Trois comportements différents pour la fonction de décalage en fréquence ont alors été obtenus : les non-croisements, les croisements et le level-glancing. Ces deux derniers comportements ont permis de mettre en évidence une résonance 1 : 1 se produisant périodiquement entre le système et le champ.

Pour terminer ce chapitre, précisons que même si l'équation de Heun générale a été formulée à la fin du XIX^{ème} siècle, son étude théorique est peu développée. Cependant, au cours de ces dernières décennies, des progrès ont été faits grâce à l'approche de Svartholm [85] et Erdélyi [86]. De nouveaux développements en séries de l'équation de Heun générale ont également été construits en termes de fonctions spéciales plus simples, comme par exemple, les fonctions beta incomplètes [22], la fonction de Gauss hypergéométrique, la fonction hypergéométrique généralisée à deux variables appelée fonction de Apell [80, 81, 87].

Conclusion

Cette thèse s'est articulée autour trois axes d'étude. Dans un premier temps (chapitres 2 et 3), nous avons étudié la mise sous forme normale de systèmes hamiltoniens classiques à n degrés de liberté au voisinage d'un point fixe elliptique, le hamiltonien $\mathcal{H}_0$ d'ordre zéro étant le hamiltonien de l'oscillateur harmonique (polynôme du second degré en les variables canoniques q_k et des moments conjugués p_k , variables ayant la dimension de $\sqrt{\hbar}$) $\mathcal{H}_0 = \sum_{k=1}^n \frac{\omega_k(q_k^2 + p_k^2)}{2}$, les ω_k étant les pulsations des oscillateurs. Plutôt que d'utiliser la théorie BGPT développée par Birkhoff et Gustavson, nous avons proposé une approche algébrique basée sur des outils développés récemment dans le domaine des mathématiques appliquées, approche que nous avons qualifiée de normalisation formelle car la procédure ne requiert pas d'explicitier la fonction génératrice $\mathcal{F}$ qui réalise la normalisation et repose seulement sur l'emploi des seules quantités dont dépend le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$. Ces quantités σ_k , qui sont des polynômes au nombre fini, constituent une base dite base de Hilbert sur une algèbre de Lie, l'algèbre des polynômes invariants, structure algébrique notée $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$ formée par le noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$ de $\mathcal{H}_0$. Lorsque le système hamiltonien ne présente pas de résonance, la base de Hilbert possède n générateurs σ_k . Nous avons vérifié, au passage, par des calculs de crochets de Poisson (Cf. annexe C) que le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ s'écrivait bien en fonction de $\mathcal{H}_0$ et des n générateurs de la base de Hilbert et appartenait lui-même à $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$.

Nous avons ensuite construit en mécanique classique un hamiltonien vibrationnel normalisé $\mathcal{K}$ écrit comme un développement de Dunham sur la base des générateurs de l'algèbre des polynômes invariants et nous avons dénombré tous les monômes présents dans le hamiltonien développé jusqu'à un ordre N .

Le passage à la mécanique quantique s'est effectué par la seconde quantification, les opérateurs de Bose se substituant aux variables complexes z_k et z_k^* (présentes tout au long de ce travail en fonction des variables canoniques q_k et des moments conjugués p_k), analogues classiques des opérateurs de Bose. Cependant, du fait de la non-commutativité de ces opérateurs, nous avons explicité des règles d'arrangement permettant de construire le hamiltonien normalisé quantique K à partir de son analogue classique, règles assurant le caractère hermitique de K . Une application à la molécule triatomique non linéaire ClOH a ensuite été réalisée. Le hamiltonien K a permis de reproduire la structure vibrationnelle de 314 niveaux d'énergie jusqu'à 70 % de l'énergie de dissociation en nécessitant 34 coefficients ce qui est en bon accord avec ceux de Jost *et al.*

En présence d'une résonance $p : q$ entre deux oscillateurs du hamiltonien classique $\mathcal{H}_0$, la base de Hilbert possède $n + 2$ générateurs tous appartenant à $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$. Là encore, nous avons vérifié (Cf. annexe C) que le hamiltonien normalisé s'écrivait en fonction de $\mathcal{H}_0$ et des $n + 2$ générateurs de la base de Hilbert ainsi que son appartenance à $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$.

En spectroscopie moléculaire, les opérateurs de couplage (lequels remplacent en mécanique quantique les monômes de couplage) sont placés à la main de façon plus ou moins arbitraire et il est laborieux de prédire à l'avance le nombre total d'opérateurs apparaissant dans le hamiltonien quantique. Aussi, nous avons présenté une méthode de construction du hamiltonien

normalisé vibrationnel K d'un système moléculaire à 2 degrés de liberté présentant une résonance $p : q$ (p et q sont deux entiers non nuls premiers entre eux) ainsi que le dénombrement de tous les opérateurs et le nombre de coefficients mis en jeu, avant d'étendre la méthode aux systèmes à n degrés de liberté vibrationnels. La méthode a introduit de façon systématique tous les opérateurs, en particulier les opérateurs de couplage, que l'on peut constituer à partir de leurs équivalents classiques formés par les produits des puissances des générateurs de l'algèbre des polynômes invariants; nous avons ensuite énoncé les théorèmes de dénombrement des opérateurs intervenant dans le hamiltonien normalisé. La démonstration de ces théorèmes qui a nécessité la mise en place d'un vocabulaire dédié a été exposée dans l'annexe B.

Une application à la molécule triatomique non linéaire à trois degrés de liberté vibrationnels CIOH a de nouveau été envisagée; afin d'en décrire la structure vibrationnelle dans des états très excités, il a été nécessaire de prendre en compte une résonance $2 : 1$ entre l'oscillateur d'élongation associé à la liaison O-Cl et l'oscillateur de pliage associé à la déformation angulaire entre les liaisons O-Cl et O-H. Nous avons alors dénombré tous les opérateurs figurant dans le hamiltonien quantique décrivant la structure vibrationnelle de la molécule CIOH jusqu'à 98 % de la limite de dissociation et nous avons comparé une nouvelle fois avec succès nos résultats à ceux de Jost *et al.*

Dans un second temps (chapitres 4 à 6), après avoir rappelé les algorithmes de mise sous forme normale de Deprit (LTPA) et de Birkhoff-Gustavson (BGPT) (chapitre 4), à partir du formalisme lagrangien, nous avons construit jusqu'à l'ordre 5, dans la limite locale, le hamiltonien quantique vibrationnel $\tilde{\mathcal{H}}$ des molécules triatomiques linéaires AB₂ semi-rigides en fonction des variables canoniques q_k et des moments conjugués p_k .

Puis, à l'aide de l'algorithme LTPA (moyennant un programme sous Maple), nous avons construit tous les hamiltoniens normalisés en présence d'une résonance (hamiltoniens 1R) en explicitant toutes les résonances mathématiquement compatibles avec le hamiltonien vibrationnel $\tilde{\mathcal{H}}$, à savoir les résonances : $2 : 1$, $1 : 1$, $3 : 2$ et $4 : 1$, ainsi que les opérateurs de couplage à l'ordre le plus bas (ordre 3 à 5 selon la résonance mise en jeu) et les coefficients associés, exprimés en fonction des grandeurs physiques pertinentes (pulsation des oscillateurs, masses atomiques, constantes de force du potentiel d'interaction). Plusieurs scénarios de construction de hamiltoniens mettant en jeu simultanément deux résonances (hamiltoniens 2R) ont ensuite été proposés. Une application à un système moléculaire triatomique linéaire CO₂ a alors été envisagée et notre étude s'est terminée par une comparaison de nos résultats à ceux de Suzuki et de Joyeux. Le hamiltonien quantique 1R mettant en jeu une seule résonance de Fermi entre l'oscillateur d'élongation totalement symétrique et le mode pliage développé jusqu'à l'ordre $N = 5$ a permis de reproduire les données expérimentales avec une bonne précision.

Le chapitre 7 traite des systèmes moléculaires AB₂ non linéaires pour lesquels on construit un hamiltonien 2R en présence de l'interaction de Fermi. Une application (à titre indicatif) à la molécule de D₂S a été proposée. Puis, nous avons montré, par analogie avec les systèmes moléculaires AB₂ non linéaires, que la description de la formation d'un condensat moléculaire à partir d'un condensat atomique se faisait simplement à l'aide de l'interaction de Fermi. L'établissement des équations d'évolution a été alors menée à l'aide d'une réalisation des générateurs d'Efstathiou en termes d'opérateurs de boson.

En dernier lieu, le dernier chapitre de cette thèse a été consacré à certains comportements des systèmes à deux états dont les condensats de Bose-Einstein sont un exemple. Il a mis en jeu conjointement le phénomène de résonance $1 : 1$ entre un système et un champ extérieur et l'équation de Heun. Le cadre d'étude a été le modèle du système quantique à deux niveaux d'énergie interagissant avec un champ extérieur à modulation de phase périodique (périodicité

temporelle du décalage en fréquence) et à pulsation de Rabi constante. Nous avons alors montré que les équations d'évolution des amplitudes de probabilité des états pouvaient être déduites de l'équation de Heun générale pour une classe de solutions particulière. Nous avons alors mis en évidence trois comportements différents pour la fonction de décalage en fréquence : les non-croisements, les croisements et le level-glancing, ces deux derniers comportements mettant en jeu une résonance 1 : 1 se produisant périodiquement entre le système et le champ.

Des perspectives possibles de ce travail de thèse sont, par exemple, d'appliquer le formalisme exposé au chapitre 5 (scénarios de résonances déduits de la construction des hamiltoniens normalisés 1R et 2R des systèmes moléculaires AB_2 linéaires) à d'autres molécules, comme par exemple CS_2 ou BeH_2 , ou encore appliquer ce travail aux cas de résonances $p : q$ dans des systèmes moléculaires plus complexes, notamment si ces résonances sont faiblement couplées avec les autres degrés de liberté du système. Typiquement, notre formalisme est applicable aux systèmes moléculaires SiH_4 ou GeH_4 , les pulsations des modes de vibration fondamentales de pliage étant bien distinctes des pulsations des modes d'élongation pour ces systèmes moléculaires.

Une autre perspective intéressante concerne la modélisation de systèmes quantiques par l'équation de Heun. Le modèle à pulsation de Rabi constante que nous avons présenté ne décrit pas rigoureusement l'interaction entre le champ, notamment le régime transitoire précédant l'établissement du régime permanent. Par ailleurs, la prise en compte de rayonnements photo-associatifs physiquement plus réalistes que le modèle proposé dans cette thèse est à examiner. Des travaux sont d'ailleurs en cours sur le sujet.

Annexes

Annexe A : La procédure de normalisation formelle

En lien avec la section (1.8.3) du chapitre 1, nous présentons ici la procédure de normalisation formelle. Les notations du chapitre 1 sont conservées.

Soit $\mathcal{Q}_k = \mathcal{P}_{k+2}$ l'ensemble des monômes complexes de degré $k+2$ (k est un entier naturel non nul).

$\forall k$, les espaces $\mathcal{Q}_k$ possèdent la propriété suivante ([7, 13] : $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0} \oplus \text{Im } ad_{\mathcal{H}_0} = \bigoplus_{k=1}^{+\infty} \mathcal{Q}_k$). Il existe une transformation symplectique générée par la fonction génératrice $\mathcal{F}$ telle que :

$$\mathcal{K} = \phi_{\epsilon}^{\mathcal{F}} \circ \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \epsilon \mathcal{K}_1 + \epsilon^2 \mathcal{K}_2 + \dots + \epsilon^m \mathcal{K}_m + \dots \quad (\text{A.1})$$

avec $\forall m$ entier naturel non nul, $\mathcal{K}_m \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$. Tout comme les hamiltoniens $\mathcal{H}$ et $\mathcal{K}$, la fonction génératrice est également développée en séries de ϵ :

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_1 + \epsilon \mathcal{F}_2 + \dots + \epsilon^{m-1} \mathcal{F}_m + \dots \quad (\text{A.2})$$

Le principe de la normalisation (que nous qualifions de formelle dans la thèse) est exposé dans [13] mais la démonstration n'est pas réellement explicitée. Nous proposons ici une démonstration personnelle.

La construction du hamiltonien normalisé est un processus itératif.

Nous proposons, comme suggéré dans [13] une démonstration par récurrence sur m .

- Pour $m = 0$, par construction, le hamiltonien normalisé est $\mathcal{H}_0$. $\mathcal{H}_0 \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$. Le flot de la fonction génératrice $\mathcal{F}_0$ qui assure cette transformation est le flot $\phi_{\epsilon=0}^{\mathcal{F}_0}$: en vertu de l'équation (A.1), on a, à l'ordre le plus bas ($\epsilon = 0$) :

$$\begin{aligned} \phi_{\epsilon=0}^{\mathcal{F}_0} \circ \mathcal{H}_0 &= \phi_{\epsilon=0}^{\mathcal{F}_0}(\mathcal{H}_0) \approx \mathcal{H}_0 + 0 \times ad_{\mathcal{F}_0}(\mathcal{H}_0) + \dots, \\ &= \mathcal{H}_0. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$\phi_{\epsilon=0}^{\mathcal{F}_0}$ est donc le flot identité. La fonction génératrice associée au flot identité est choisie nulle ($\mathcal{F}_0 = 0$) si bien que le développement en séries dans (A.2) débute avec la fonction génératrice $\mathcal{F}_1$.

- Pour $m = 1$, soit $\phi_{\epsilon}^{\mathcal{F}_1}$ le flot de la fonction génératrice $\mathcal{F}_1$ qui assure la normalisation du hamiltonien à l'ordre 1. Toujours, d'après (A.1), et en tenant compte de (A.3), on écrit :

$$\begin{aligned} \phi_{\epsilon}^{\mathcal{F}_1} \circ \phi_{\epsilon=0}^{\mathcal{F}_0} \circ \mathcal{H} &= \phi_{\epsilon}^{\mathcal{F}_1}(\phi_{\epsilon=0}^{\mathcal{F}_0}(\mathcal{H})) \approx \mathcal{H} + \epsilon ad_{\mathcal{F}_1}(\mathcal{H}) + \dots, \\ &\approx \mathcal{H}_0 + \epsilon \mathcal{H}_1 + \epsilon^2 \mathcal{H}_2 + \epsilon ad_{\mathcal{F}_1}(\mathcal{H}) + \dots, \\ &\approx \mathcal{H}_0 + \epsilon \mathcal{H}_1 + \epsilon^2 \mathcal{H}_2 \\ &\quad + \epsilon ad_{\mathcal{F}_1}(\mathcal{H}_0 + \epsilon \mathcal{H}_1) + \dots. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Par linéarité de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{F}_1}$ et en exploitant le caractère antisymétrique des crochets de Poisson : $ad_{\mathcal{F}_1}(\mathcal{H}_0) = \{\mathcal{H}_0, \mathcal{F}_1\} = -\{\mathcal{F}_1, \mathcal{H}_0\} = -ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_1)$, il vient que :

$$\phi_{\epsilon}^{\mathcal{F}_1}(\phi_{\epsilon=0}^{\mathcal{F}_0}(\mathcal{H})) \approx \mathcal{H}_0 + \epsilon(\mathcal{H}_1 - ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_1)) + \epsilon^2 \left(ad_{\mathcal{F}_1}(\mathcal{H}_1) + \mathcal{H}_2 \right) + \dots \quad (\text{A.5})$$

Or, comme $\mathcal{H}_1 \in \mathcal{Q}_1$, on fait également le choix que $\mathcal{F}_1 \in \mathcal{Q}_1$; cependant, du fait que $ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_1) \in \mathcal{Q}_1$ et que $Ker ad_{\mathcal{H}_0} \oplus Im ad_{\mathcal{H}_0} = \bigoplus_{k=1}^{+\infty} \mathcal{Q}_k$, on choisit plus précisément la fonction génératrice $\mathcal{F}_1 \in Im ad_{\mathcal{H}_0}$ de sorte qu'on pose :

$$\mathcal{K}_1 = \mathcal{H}_1 - ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_1) \in Ker ad_{\mathcal{H}_0}, \quad (\text{A.6})$$

et $H'_2 = ad_{\mathcal{F}_1}(\mathcal{H}_1) + \mathcal{H}_2$.

$\mathcal{K}_1$ est la contribution d'ordre 1 au hamiltonien normalisé : $\mathcal{K} \approx \mathcal{H}_0 + \epsilon \mathcal{K}_1$.

- Supposons maintenant que $\phi_{\epsilon^m}^{\mathcal{F}_m}$ est le flot de la fonction génératrice $\mathcal{F}_m$ qui assure la normalisation du hamiltonien à l'ordre m et écrivons le hamiltonien normalisé à cet ordre :

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= \phi_{\epsilon^m}^{\mathcal{F}_m} \circ \dots \circ \phi_{\epsilon=0}^{\mathcal{F}_0} \circ \mathcal{H} \approx \mathcal{H}_0 + \sum_{k=1}^m \epsilon^k \mathcal{K}_k + \epsilon^{m+1} H'_{m+1} + \epsilon^{m+2} H'_{m+2} \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

avec $H'_{m+1} \in \mathcal{Q}_{m+1}$, $H'_{m+2} \in \mathcal{Q}_{m+2}$, ... contributions d'ordre $m+1$, $m+2$, etc... non encore mises sous forme normale.

Montrons qu'il est possible de normaliser le hamiltonien à l'ordre $m+1$.

Soit $\phi_{\epsilon^{m+1}}^{\mathcal{F}_{m+1}}$ le flot de la fonction génératrice $\mathcal{F}_{m+1}$.

D'après (A.1), et en tenant compte de (A.7), on écrit :

$$\begin{aligned} \phi_{\epsilon^{m+1}}^{\mathcal{F}_{m+1}} \circ \dots \circ \phi_{\epsilon=0}^{\mathcal{F}_0} \circ \mathcal{H} &\approx \mathcal{H} + \epsilon ad_{\epsilon^m \mathcal{F}_{m+1}}(\mathcal{H}), \\ &\approx \mathcal{H} + \epsilon^{m+1} ad_{\mathcal{F}_{m+1}}(\mathcal{H}), \\ &\approx \mathcal{H}_0 + \sum_{k=1}^m \epsilon^k \mathcal{K}_k + \epsilon^{m+1} H'_{m+1} \\ &+ \epsilon^{m+2} H'_{m+2} + \epsilon^{m+1} ad_{\mathcal{F}_{m+1}}(\mathcal{H}) + \dots, \\ &\approx \mathcal{H}_0 + \sum_{k=1}^m \epsilon^k \mathcal{K}_k + \epsilon^{m+1} H'_{m+1} \\ &+ \epsilon^{m+1} ad_{\mathcal{F}_{m+1}}(\mathcal{H}_0 + \epsilon \mathcal{K}_1) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

En vertu de la linéarité de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{F}_{m+1}}$ et en exploitant le caractère antisymétrique des crochets de Poisson : $ad_{\mathcal{F}_{m+1}}(\mathcal{H}_0) = \{\mathcal{H}_0, \mathcal{F}_{m+1}\} = -\{\mathcal{F}_{m+1}, \mathcal{H}_0\} = -ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_{m+1})$, il vient que :

$$\begin{aligned} \phi_{\epsilon}^{\mathcal{F}_{m+1}} \circ \dots \circ \phi_{\epsilon=0}^{\mathcal{F}_0} \circ \mathcal{H} &\approx \mathcal{H}_0 + \sum_{k=1}^m \epsilon^k \mathcal{K}_k + \epsilon^{m+1} \left(H'_{m+1} - ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_{m+1}) \right) \\ &+ \epsilon^{m+2} \left(ad_{\mathcal{F}_{m+1}}(\mathcal{K}_1) + H'_{m+2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Or, comme $\mathcal{H}_{m+1} \in \mathcal{Q}_{m+1}$, on choisit également $\mathcal{F}_{m+1} \in \mathcal{Q}_{m+1}$; cependant, du fait que $ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_{m+1}) \in \mathcal{Q}_{m+1}$ et que $Ker ad_{\mathcal{H}_0} \oplus Im ad_{\mathcal{H}_0} = \bigoplus_{k=1}^{+\infty} \mathcal{Q}_k$, on prend plus précisément la fonction génératrice $\mathcal{F}_{m+1} \in Im ad_{\mathcal{H}_0}$ si bien qu'on pose :

$$\mathcal{K}_{m+1} = H'_{m+1} - ad_{\mathcal{H}_0}(\mathcal{F}_{m+1}) \in Ker ad_{\mathcal{H}_0}, \quad (\text{A.10})$$

et $H''_{m+2} = ad_{\mathcal{F}_{m+1}}(\mathcal{K}_1) + H'_{m+2}$.

$\mathcal{K}_{m+1}$ est la contribution d'ordre $m+1$ au hamiltonien normalisé : $\mathcal{K} \approx \mathcal{H}_0 + \sum_{k=1}^{m+1} \epsilon^k \mathcal{K}_k$.

Pour clore la démonstration, indiquons encore que la transformation symplectique assurant la normalisation à l'ordre $m+1$ est la composition des $m+1$ flots $\phi_\epsilon^{\mathcal{F}_1}, \dots, \phi_{\epsilon^{m+1}}^{\mathcal{F}_{m+1}}$ générés par les $m+1$ fonctions génératrices $\mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{F}_{m+1}$.

La transformation symplectique peut encore s'écrire comme le flot d'une fonction génératrice $\mathcal{F}$ telle que $\phi_\epsilon^{\mathcal{F}} = \phi_{\epsilon^m}^{\mathcal{F}_m} \circ \dots \circ \phi_\epsilon^{\mathcal{F}_1}$.

Annexe B : Démonstration des théorèmes de dénombrement

B.1 Dénombrement des 2-monômes

Position du problème

Au chapitre 3, nous proposons les théorèmes de dénombrement des 2-monômes et 3-monômes. Nous exposons dans cette section B.1 la démonstration des trois théorèmes de dénombrement des 2-monômes tandis que celle relative aux théorèmes des 3-monômes sera exposée dans la section suivante.

Pour ce faire, écrivons que l'ordre N du développement de (3.7) du chapitre 3 sous la forme $N = k'(p+q) + 2 + i$ avec k' et $i \in [0, \dots, p+q-1]$ deux entiers non nuls. On travaille donc sur l'intervalle secondaire $IS = [1, Q_2]_{N=k'(p+q)+2+i}$ avec $Q_2 = E(\frac{(k'-1)(p+q)+2+i}{2})$.

Les différentes classes de couples

Sur IS , les différentes valeurs prises par q_2 appartiennent à différentes classes de couples : $C_1, \dots, C_{k'-1}$ et $C_{k'}$. Commençons par chercher les couples appartenant à la classe $C_{k'}$ ainsi que la population $\tilde{\Lambda}''$ de cette classe. Les couples (k', q_2) de cette classe sont : $(k', 1), (k', 2), \dots, (k', \tilde{q}_2)$ avec $\tilde{q}_2$ la plus grande valeur entière de q_2 permise telle que $p_2 = E(\frac{k'(p+q)+2+i-2\tilde{q}_2}{p+q}) = k'$, c'est-à-dire $\tilde{q}_2 = 1 + E(\frac{i}{2})$. Les multiplicités de ces $1 + E(\frac{i}{2})$ couples se calculent grâce aux équations (3.15) et (3.16). Les multiplicités cumulées des couples $(k', 1), (k', 2), \dots, (k', \tilde{q}_2)$ sur IS valent respectivement $\mu = i+1, i-1, \dots, i+3-2q_2, \dots, 1+\epsilon$ avec $\epsilon = i - 2E(\frac{i}{2})$. On peut maintenant dénombrer tous les couples de cette classe : la population de $C_{k'}$ est la somme de tous les couples présents dans cette classe en tenant compte de la multiplicité cumulée de chacun des couples sur IS , ce qui revient à calculer le nombre de fois où un couple apparaît sur l'intervalle principal $[p+q+2, k'(p+q)+2+i]$. On écrit :

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}'' &= \sum_{q_2=1}^{\tilde{q}_2} (i+3-2q_2), \\ &= [E(\frac{i}{2}) + 1][i+1 - E(\frac{i}{2})], \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

ou encore selon la parité de i :

$$\tilde{\Lambda}'' = \frac{i^2}{4} + i + 1 \quad (i \text{ pair}), \quad (\text{B.2})$$

$$\tilde{\Lambda}'' = \frac{i^2}{4} + i + \frac{3}{4} \quad (i \text{ impair}). \quad (\text{B.3})$$

Les couples des différentes autres classes de IS se répartissent comme suit : $(k'-1, E(\frac{i}{2})+2), (k'-1, E(\frac{i}{2})+3), \dots, (k'-1, E(\frac{p+q+i+2}{2}))$ pour la classe $C_{k'-1}$, $(k'-2, E(\frac{p+q+i+4}{2})), (k'-2, E(\frac{p+q+i+6}{2})), \dots, (k'-2, E(\frac{2(p+q)+i+2}{2}))$ pour la classe $C_{k'-2}$, $\dots, (2, E(\frac{(k'-3)(p+q)+i+4}{2})), (2,$

$E(\frac{(k'-3)(p+q)+i+6}{2}), \dots, (2, E(\frac{(k'-2)(p+q)+i+2}{2}))$ pour la classe C_2 et enfin $(1, E(\frac{(k'-2)(p+q)+i+4}{2}))$, $(1, E(\frac{(k'-2)(p+q)+i+6}{2}))$, ..., $(1, Q_2 = E(\frac{(k'-1)(p+q)+i+2}{2}))$ pour la classe C_1 .

Le calcul de la multiplicité cumulée des 2-couples nécessite de distinguer trois cas : $p + q$ pair (cas A), $p + q$ impair avec k' pair (cas B) et $p + q$ impair avec k' impair (cas C). Les résultats sont consignés dans les tables B.1 à B.5.

Le cas A

Notons $\tilde{\Lambda}'$ la population des classes $C_{k'-1}$ à C_1 ; sur chacune de ces classes, chaque multiplicité cumulée (au nombre de $\frac{p+q}{2}$) $p + q - 1 + \epsilon$, $p + q - 3 + \epsilon$, ..., $1 + \epsilon$ apparaît une fois et une seule ; on écrit ainsi :

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}' &= (k' - 1) \sum_{j=0}^{\frac{p+q-2}{2}} (2j + 1 + \epsilon), \\ &= \frac{(k' - 1)(p + q)}{2} [\frac{p + q}{2} + \epsilon]. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

La population $\tilde{\Lambda}$ de toutes les classes C_j ($j = 1, \dots, k'$) est la somme de (B.1) et (B.4). Pour obtenir le nombre de 2-monômes, il faut, au préalable, déterminer le nombre de couples éteints α sur IS . Pour ce faire, il convient, en fonction de la parité de $K = (k' - 1)(p + q) + i$, de retrancher à Λ_1 (donné par (3.11) ou (3.12)) la population $\tilde{\Lambda}$ de tous les couples présents sur IS . Comme la multiplicité cumulée de tous les couples éteints vaut $p + q$, $\tilde{\Lambda}$ est divisible par $p + q$. Plus précisément, on calcule Λ_1 en remplaçant dans (3.11) ou (3.12) N par $k'(p + q) + 2 + i$; on obtient :

$$\Lambda_1 = \frac{1}{4}(k' - 1)^2(p + q)^2 + \frac{1}{2}(k' - 1)(p + q)(i + 2) + R, \quad (\text{B.5})$$

avec

$$R = \frac{i^2}{4} + i + 1 \quad (K \text{ pair}), \quad (\text{B.6})$$

$$R = \frac{i^2}{4} + i + \frac{3}{4} \quad (K \text{ impair}). \quad (\text{B.7})$$

Pour le cas A, K est de même parité que i de sorte que R est annulé par $\tilde{\Lambda}''$ dans $\alpha = \Lambda_1 - \tilde{\Lambda}' - \tilde{\Lambda}''$. Il vient :

$$\alpha = \frac{1}{4}(k' - 1)(k' - 2)(p + q)^2 + \frac{1}{2}(k' - 1)(i + 2 - \epsilon)(p + q). \quad (\text{B.8})$$

Pour éliminer les redondances des couples éteints sur IS , il suffit de diviser α par $p + q$. Le nombre de couples, donc de 2-monômes Δ_1 dans une somme $S_{m,\ell}^{(2)}$ ($m = -1, 0$, $\ell = 1, 2$), s'obtient en sommant $\frac{\alpha}{p+q}$ et $\tilde{\alpha}_1$, le nombre de couples présents sans multiplicité sur IS (pour ce faire, on attribue artificiellement une multiplicité cumulée de un à chacun des couples des $k' - 1$ différentes classes $C_{k'-1}$ à C_1 , chaque multiplicité cumulée apparaissant exactement 1 fois dans chaque classe, et d'ajouter les $\tilde{q}_2$ couples de la classe $C_{k'}$), soit :

$$\tilde{\alpha}_1 = (\frac{p + q}{2})(k' - 1) + E(\frac{i}{2}) + 1.$$

On en déduit que : $\Delta_1 = k'[1 + E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{4}]$. Le théorème 2.a est démontré.

classe C_j	q_2	μ
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 2$	$p + q - 1 + \epsilon$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 3$	$p + q - 3 + \epsilon$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + 1$	$1 + \epsilon$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + 2$	$p + q - 1 + \epsilon$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + 3$	$p + q - 3 + \epsilon$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + p + q + 1$	$1 + \epsilon$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 2$	$p + q - 1 + \epsilon$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 3$	$p + q - 3 + \epsilon$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 1$	$1 + \epsilon$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 2$	$p + q - 1 + \epsilon$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 3$	$p + q - 3 + \epsilon$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{2} + 1$	$1 + \epsilon$

TABLE B.1 – Cas A . Table donnant les différentes classes de couples avec les multiplicités cumulées. Si i pair ($\epsilon = 0$), toutes les multiplicités cumulées sont impaires ; elles sont toutes paires si i est impair ($\epsilon = 1$).

Le cas B

Par rapport au cas A , pour une classe de couples donnée, les multiplicités cumulées sont soit toutes paires, soit toutes impaires. Il faut distinguer les "sous-cas" i pair et i impair :

- Si i est pair, on compte $\frac{p+q+1}{2}$ multiplicités cumulées impaires 1, 3, ..., $p + q$, lesquelles apparaissent exactement 1 fois sur chacune des $\frac{k'-2}{2}$ classes paires $C_{k'-2}$, ..., C_2 tandis que les classes impaires $C_{k'-1}$ à C_1 , au nombre de $\frac{k'}{2}$, contiennent les $\frac{p+q-1}{2}$ multiplicités cumulées paires : 2 à $p + q - 1$. Notons $\tilde{\Lambda}'_{\text{paire}}$ et $\tilde{\Lambda}'_{\text{impaire}}$ le nombre de couples de multiplicité cumulée paire et impaire sur IS , à l'exception des couples de la classe $C_{k'}$ dont la population est explicitée par (B.1). On a :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\Lambda}'_{\text{impaire}} &= \frac{(k' - 2)}{2} \sum_{j=0}^{\frac{p+q-1}{2}} (2j + 1), \\
 &= \frac{(k' - 2)(p + q + 1)^2}{8}.
 \end{aligned} \tag{B.9}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{\Lambda}'_{\text{paire}} &= \frac{k'}{2} \sum_{j=1}^{\frac{p+q-1}{2}} (2j), \\
 &= \frac{k'(p + q - 1)(p + q + 1)}{8}.
 \end{aligned} \tag{B.10}$$

classe C_j	q_2	μ
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 2$	$p + q - 1$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 3$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{1}{2}$	2
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{3}{2}$	$p + q$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + p + q + 1$	1
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + \frac{3}{2}$	$p + q$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 1$	1
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 2$	$p + q - 1$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 3$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{2} + \frac{1}{2}$	2

TABLE B.2 – Cas B . Table donnant les différentes classes de couples avec les multiplicités cumulées pour k' et i pairs.

On en déduit :

$$\tilde{\Lambda}' = \frac{(k' - 1)(p + q)^2}{4} + \frac{(k' - 2)(p + q)}{4} - \frac{1}{4}, \quad (\text{B.11})$$

puis la population $\tilde{\Lambda}$ de toutes les classes, celle de $C_{k'}$ étant donnée par (B.2), en sommant (B.2) et (B.11). La détermination du nombre de couples éteints se fait de façon analogue au cas A . Pour i et k' pairs, $K = (k' - 1)(p + q) + i$ est impair, on calcule Λ_1 par (B.5) et (B.7), d'où :

$$\alpha = \frac{1}{4}(k' - 1)(k' - 2)(p + q)^2 + \frac{1}{4}[3k' + 2i(k' - 1) - 2](p + q), \quad (\text{B.12})$$

On vérifie bien que (B.12) est divisible par $p + q$, R étant annulé par les contributions (B.2) et $-\frac{1}{4}$ de (B.11). La somme de (B.12) divisée par $p + q$ et $\tilde{\alpha}_1 = (\frac{p+q}{2})(k' - 1) + \frac{1}{2}(i + 1)$ donnent : $\Delta_1 = k'[\frac{(k'-1)(p+q)+2i+3}{4}]$.

- Si i est impair, il y a $\frac{p+q+1}{2}$ multiplicités cumulées impaires 1, 3, ..., $p + q$, lesquelles apparaissent exactement 1 fois sur chacune des $\frac{k'}{2}$ classes impaires $C_{k'-1}$, ..., C_1 alors que les $\frac{(k'-2)}{2}$ classes paires $C_{k'-2}$ à C_2 contiennent les $\frac{p+q-1}{2}$ multiplicités cumulées paires : 2 à $p + q - 1$. On a maintenant :

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}'_{\text{impaire}} &= \frac{k'}{2} \sum_{j=0}^{\frac{p+q-1}{2}} (2j + 1), \\ &= \frac{k'(p + q + 1)^2}{8}. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\Lambda}'_{paire} &= \frac{(k' - 2)}{2} \sum_{j=1}^{\frac{p+q-3}{2}} (2j), \\
&= \frac{(k' - 2)(p + q - 1)(p + q + 1)}{8}.
\end{aligned} \tag{B.14}$$

Il vient :

$$\tilde{\Lambda}' = \frac{(k' - 1)(p + q)^2}{4} + \frac{k'(p + q)}{4} + \frac{1}{4}, \tag{B.15}$$

Λ_1 s'obtient par (B.5) et (B.6), $\tilde{\Lambda}''$ par (B.3), d'où $\alpha = \Lambda_1 - \tilde{\Lambda}' - \tilde{\Lambda}''$:

$$\alpha = \frac{1}{4}(k' - 1)(k' - 2)(p + q)^2 + \frac{1}{4}[3k' + 2i(k' - 1) - 4](p + q), \tag{B.16}$$

puis $\tilde{\alpha}_1 = (\frac{p+q}{2})(k' - 1) + E(\frac{i}{2}) + \frac{3}{2}$ et (B.15) divisée par $p + q$ donnent : $\Delta_1 = k'[\frac{(k' - 1)(p + q) + 2i + 3}{4}]$.
Le théorème 2.b est démontré.

Classe C_j	q_2	μ
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 2$	$p + q$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 3$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{3}{2}$	1
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q - 1$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + p + q + 1$	2
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q - 1$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 1$	2
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 2$	$p + q$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 3$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{2} + \frac{3}{2}$	1

TABLE B.3 – Cas B . Table donnant les différentes classes de couples avec les multiplicités cumulées pour k' pair et i impair.

Le cas C

Comme pour le cas B , l'étude nécessite de passer en revue les "sous-cas" i pair et i impair :

- Si i est pair, il y a $\frac{p+q+1}{2}$ multiplicités cumulées impaires 1, 3, ..., $p + q$, lesquelles apparaissent exactement 1 fois sur chacune des $\frac{k'-1}{2}$ classes impaires $C_{k'-2}$, ..., C_1 , les $\frac{k'-1}{2}$

Classe C_j	q_2	μ
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 2$	$p + q - 1$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 3$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{1}{2}$	2
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{3}{2}$	$p + q$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + p + q + 1$	1
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 2$	$p + q - 1$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 3$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{1}{2}$	2
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{3}{2}$	$p + q$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{2} + 1$	1

TABLE B.4 – Cas C . Table donnant les différentes classes de couples avec les multiplicités cumulées pour k' impair et i pair.

classes paires $C_{k'-1}$ à C_2 ayant les $\frac{p+q-1}{2}$ multiplicités cumulées paires : 2 à $p + q - 1$. Il vient :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\Lambda}'_{impaire} &= \frac{(k' - 1)}{2} \sum_{j=0}^{\frac{p+q-1}{2}} (2j + 1), \\
 &= \frac{(k' - 1)(p + q + 1)^2}{8}.
 \end{aligned} \tag{B.17}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{\Lambda}'_{paire} &= \frac{(k' - 1)}{2} \sum_{j=1}^{\frac{p+q-1}{2}} (2j), \\
 &= \frac{(k' - 1)(p + q - 1)(p + q + 1)}{8}.
 \end{aligned} \tag{B.18}$$

On en déduit :

$$\tilde{\Lambda}' = \frac{(k' - 1)(p + q)(p + q + 1)}{4}, \tag{B.19}$$

puis la population $\tilde{\Lambda}$ de toutes les classes, celle de $C_{k'}$ s'obtenant encore par (B.2), en faisant la somme de (B.2) et (B.19). La détermination du nombre de couples éteints se fait de façon analogue aux cas A et B . $K = (k' - 1)(p + q) + i$ étant pair, on calcule Λ_1 par (B.5) et (B.6), $\tilde{\Lambda}''$ par (B.2), puis $\alpha = \Lambda_1 - \tilde{\Lambda}' - \tilde{\Lambda}''$:

$$\alpha = \frac{1}{4}(k' - 1)(p + q)[(k' - 2)(p + q) + 2i + 3]. \tag{B.20}$$

En utilisant (B.20) et $\tilde{\alpha}_1 = (\frac{p+q}{2})(k' - 1) + E(\frac{i}{2}) + 1$, on en déduit : $\Delta_1 = (k' - 1)[\frac{k'(p+q)+2i+3}{4}] + E(\frac{i}{2}) + 1$.

- Si i est impair, on compte $\frac{p+q+1}{2}$ multiplicités impaires 1, 3, ..., $p + q$, lesquelles apparaissent exactement 1 fois sur chacune des $\frac{(k'-1)}{2}$ classes paires $C_{k'-1}, \dots, C_2$ tandis que les $\frac{(k'-1)}{2}$ classes impaires $C_{k'-2}$ à C_1 contiennent les $\frac{p+q-1}{2}$ multiplicités paires 2 à $p + q - 1$. Les populations $\tilde{\Lambda}'_{impaire}$, $\tilde{\Lambda}'_{paire}$ et $\tilde{\Lambda}' = \tilde{\Lambda}'_{paire} + \tilde{\Lambda}'_{impaire}$ sont encore données par les équations (B.17), (B.18) et (B.19); on calcule $\tilde{\Lambda}''$ par (B.3) et Λ_1 par (B.5) et (B.7). α satisfait à l'équation (B.20). Grâce à (B.20) et en explicitant $\tilde{\alpha}_1 = (\frac{p+q}{2})(k' - 1) + E(\frac{i}{2}) + 1$, on a : $\Delta_1 = (k' - 1)[\frac{k'(p+q)+2i+3}{4}] + E(\frac{i}{2}) + 1$.

Classe C_j	q_2	μ
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 2$	$p + q$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 3$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{3}{2}$	1
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q - 1$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + p + q + 1$	2
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 2$	$p + q$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 3$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{3}{2}$	1
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q - 1$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{2} + 1$	2

TABLE B.5 – Cas C . Table donnant les différentes classes de couples avec les multiplicités cumulées pour k' et i impairs.

Le théorème 2.c est démontré.

B.2 Dénombrement des 3-monômes

Position du problème

Dans cette section B.2, nous faisons la démonstration des trois théorèmes de dénombrement des 3-monômes. Pour ce faire, sans restreindre la généralité du problème, on écrit maintenant l'ordre N du développement de (3.7) sous la forme $N = k'(p+q) + 4 + i$ avec k' et $i \in [0, \dots, p+q-1]$ deux entiers non nuls. On travaille sur l'intervalle secondaire $IS = [2, Q_3]_{N=k'(p+q)+4+i}$ avec $Q_3 = E(\frac{(k'-1)(p+q)+4+i}{2})$.

Les différentes classes de couples

Les valeurs successives prises par l'entier q_3 sur IS composent les classes de couples : $C_1, \dots, C_{k'-2}, C_{k'-1}$ et $C_{k'}$ (les classes $C_{k'-1}$ et $C_{k'-2}$ existent si respectivement $k' \geq 2$ et $k' \geq 3$). Commençons par expliciter les 3-couples appartenant à la classe $C_{k'}$ ainsi que sa population $\tilde{\Lambda}''$. Les 3-couples (k', q_3, γ) ($\gamma = 1, \dots, q_3 - 1$) de cette classe sont : $(k', 1, \gamma), (k', 2, \gamma), \dots, (k', \tilde{q}_3, \gamma)$ avec $\tilde{q}_3$ la plus grande valeur entière de q_3 permise telle que $p_3 = E(\frac{k'(p+q)+4+i-2\tilde{q}_3}{p+q}) = k'$, c'est-à-dire $\tilde{q}_3 = 2 + E(\frac{i}{2})$. On détermine les multiplicités de ces 3-couples grâce à (3.15) et (3.16). Ainsi, les multiplicités cumulées des couples $(k', 1, \gamma), (k', 2, \gamma), \dots, (k', \tilde{q}_3, \gamma)$ sur IS valent respectivement $\mu = i + 1, i - 1, \dots, i + 5 - 2q_3, \dots, 1 + \epsilon$ avec $\epsilon = i - 2E(\frac{i}{2})$. Cependant, à une valeur de q_3 donnée, il y a $q_3 - 1$ 3-couples (k', q_3, γ) . Le dénombrement de la population de $C_{k'}$ revient à dénombrer tous les 2-couples (k', q_3) dont la multiplicité cumulée sur IS est le produit de celle d'un des $q_3 - 1$ 3-couples (k', q_3, γ) auquel il se rapporte et de $q_3 - 1$. On écrit :

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}'' &= \sum_{q_3=2}^{\tilde{q}_3} (i + 5 - 2q_3)(q_3 - 1), \\ &= \frac{1}{2}(i + 7)[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 4] + 2 - (i + 5)[E(\frac{i}{2}) + 1] \\ &\quad - \frac{1}{3}[E(\frac{i}{2}) + 2][E(\frac{i}{2}) + 3][2E(\frac{i}{2}) + 5], \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

ou encore selon la parité de i :

$$\tilde{\Lambda}'' = \frac{i^3}{24} + \frac{3i^2}{8} + \frac{13i}{12} + 1 \quad (i \text{ pair}), \quad (\text{B.22})$$

$$\tilde{\Lambda}'' = \frac{i^3}{24} + \frac{3i^2}{8} + \frac{23i}{24} + \frac{5}{8} \quad (i \text{ impair}). \quad (\text{B.23})$$

Les 3-couples des différentes autres classes de IS se répartissent comme suit : $(k' - 1, E(\frac{i}{2}) + 3, \gamma), (k' - 1, E(\frac{i}{2}) + 4, \gamma), \dots, (k' - 1, E(\frac{p+q+i+4}{2}), \gamma)$ pour la classe $C_{k'-1}$, $(k' - 2, E(\frac{p+q+i+6}{2}), \gamma), (k' - 2, E(\frac{p+q+i+8}{2}), \gamma), \dots, (k' - 2, E(\frac{2(p+q)+i+4}{2}), \gamma)$ pour la classe $C_{k'-2}$, $\dots, (2, E(\frac{(k'-3)(p+q)+i+6}{2}), \gamma), (2, E(\frac{(k'-3)(p+q)+i+8}{2}), \gamma), \dots, (2, E(\frac{(k'-2)(p+q)+i+4}{2}), \gamma)$ pour la classe C_2 et enfin $(1, E(\frac{(k'-2)(p+q)+i+6}{2}), \gamma), (1, E(\frac{(k'-2)(p+q)+i+8}{2}), \gamma), \dots, (1, Q_3 = E(\frac{(k'-1)(p+q)+i+4}{2}), \gamma)$ pour la classe C_1 . Comme pour les 2-monômes, le calcul d'une multiplicité cumulée requiert de distinguer les trois cas : $p + q$ pair (cas A), $p + q$ impair avec k' pair (cas B) et $p + q$ impair avec k' impair (cas C). Les résultats sont consignés dans les tables B.6 à B.10.

Le cas A

Notons $\tilde{\Lambda}'$ la population des classes $C_{k'-1}$ à C_1 ; le dénombrement de $\tilde{\Lambda}'$ est plus fastidieux à faire que pour les 2-monômes car pour une classe de couples donnée, il y a $q_3 - 1$ 3-couples de même multiplicité cumulée sur IS et ce nombre varie d'une classe de couples à l'autre. La méthode utilisée ici consiste à dénombrer successivement les populations des $\frac{p+q}{2}$ classes de multiplicité $\tilde{\Lambda}_{p+q-1+\epsilon}, \tilde{\Lambda}_{p+q-3+\epsilon}, \dots, \tilde{\Lambda}_{1+\epsilon}$. Par exemple, il y a $E(\frac{i}{2}) + 1 + \frac{j(p+q)}{2}$ 3-couples ($1 \leq j \leq k' - 1$) de multiplicité cumulée $\mu = 1 + \epsilon$ dans chacune des classes C_j . On a donc :

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}_{1+\epsilon} &= (1 + \epsilon) \sum_{j=1}^{k'-1} [E(\frac{i}{2}) + 1 + \frac{j(p+q)}{2}], \\ &= (1 + \epsilon)(k' - 1)[E(\frac{i}{2}) + 1 + \frac{k'(p+q)}{4}]. \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Classe C_j	q_3	μ
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 3$	$p + q - 1 + \epsilon$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 4$	$p + q - 3 + \epsilon$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + 2$	$1 + \epsilon$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + 3$	$p + q - 1 + \epsilon$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + 4$	$p + q - 3 + \epsilon$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + p + q + 2$	$1 + \epsilon$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 3$	$p + q - 1 + \epsilon$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 4$	$p + q - 3 + \epsilon$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 2$	$1 + \epsilon$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 3$	$p + q - 1 + \epsilon$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 4$	$p + q - 3 + \epsilon$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{2} + 2$	$1 + \epsilon$

TABLE B.6 – Cas A. Table donnant les différentes classes de 3-couples en fonction de q_3 avec les multiplicités cumulées. Si i pair ($\epsilon = 0$), toutes les multiplicités cumulées sont impaires ; elles sont toutes paires si i est impair ($\epsilon = 1$).

On fait de même pour les autres populations :

$$\begin{aligned}
\tilde{\Lambda}_{3+\epsilon} &= (3 + \epsilon) \sum_{j=1}^{k'-1} [E(\frac{i}{2}) + \frac{j(p+q)}{2}], \\
&= (3 + \epsilon)(k' - 1) [E(\frac{i}{2}) + \frac{k'(p+q)}{4}],
\end{aligned} \tag{B.25}$$

$$\begin{aligned}
&\vdots \\
\tilde{\Lambda}_{p+q-1+\epsilon} &= (p + q - 1 + \epsilon) \sum_{j=0}^{k'-2} [E(\frac{i}{2}) + 2 + \frac{j(p+q)}{2}], \\
&= (p + q - 1 + \epsilon)(k' - 1) [E(\frac{i}{2}) + 2 \\
&\quad + \frac{(k' - 2)(p+q)}{4}].
\end{aligned} \tag{B.26}$$

La population $\tilde{\Lambda}'$ est la somme des équations (B.24) à (B.26) :

$$\begin{aligned}
\tilde{\Lambda}' &= \sum_{j=0}^{\frac{p+q-2}{2}} (\epsilon + 2j + 1)(k' - 1) \left[E\left(\frac{i}{2}\right) + 1 - j + \frac{k'(p+q)}{4} \right], \\
&= \frac{(k' - 1)(p+q)}{2} \left[\left(\epsilon + \frac{p+q}{2} \right) \left(E\left(\frac{i}{2}\right) + \frac{k'(p+q)}{4} \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{(p+q-2)}{12} (5 - 2\epsilon - 2(p+q)) + \epsilon + 1 \right].
\end{aligned} \tag{B.27}$$

La population $\tilde{\Lambda} = \tilde{\Lambda}' + \tilde{\Lambda}''$ de toutes les classes C_j ($j = 1, \dots, k'$) est la somme des équations (B.21) et (B.27). Pour comptabiliser maintenant le nombre de 3-monômes dans la somme S_3 , il faut d'abord déterminer le nombre de couples éteints α sur IS , la méthode étant identique à celle des 2-monômes. On a ici : $\alpha = \Lambda_2 - \tilde{\Lambda}$, où selon la parité de $K = (k' - 1)(p+q) + i$, Λ_2 est donné par (3.13) ou (3.14). En remplaçant dans les équations (3.13) ou (3.14) N par $k'(p+q) + 4 + i$, on aboutit aux équations suivantes :

$$\begin{aligned}
\Lambda_2 &= \frac{1}{24}(k' - 1)^3(p+q)^3 + \frac{1}{8}(k' - 1)^2(p+q)^2(i+3) \\
&\quad + \frac{1}{24}(k' - 1)(p+q)(3i(i+6) + 26 - 3\epsilon) \\
&\quad + R,
\end{aligned} \tag{B.28}$$

$$R = \frac{i^3}{24} + \frac{3i^2}{8} + \frac{13i}{12} + 1 \quad (K \text{ pair}), \tag{B.29}$$

$$R = \frac{i^3}{24} + \frac{3i^2}{8} + \frac{23i}{24} + \frac{5}{8} \quad (K \text{ impair}). \tag{B.30}$$

Pour le cas A , K est de même parité que i de sorte que R est annulé par $\tilde{\Lambda}''$. Tous calculs faits, on a :

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{1}{24}(k' - 1)(p+q) \left(\frac{1}{2}(p+q)^2[2(k' - 1)^2 - 3k'] \right. \\
&\quad + (p+q)[3(k' - 1)(i+3) - 3\epsilon k' + 2(p+q-2) \\
&\quad - 6E\left(\frac{i}{2}\right)] + 2(3+i)^2 + (4+i)(2+i) \\
&\quad \left. - 12\epsilon E\left(\frac{i}{2}\right) - (p+q-2)(5-\epsilon) - 12(\epsilon+1) \right).
\end{aligned} \tag{B.31}$$

Le nombre de 3-monômes Δ_2 dans la somme $S_m^{(3)}$, s'obtient en sommant $\frac{\alpha}{p+q}$ et $\tilde{\alpha}_2$, le nombre de couples présents sans multiplicité sur IS prenant en compte les 3-couples des classes C_j ($1 \leq j \leq k' - 1$) et de la classe $C_{k'}$:

$$\begin{aligned}
\tilde{\alpha}_2 &= \sum_{j=0}^{\frac{p+q-2}{2}} \left[E\left(\frac{i}{2}\right) + 1 + \frac{k'(p+q)}{4} - j \right] + \sum_{q_3=2}^{\tilde{q}_3} (q_3 - 1), \\
&= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} + \frac{(k' - 1)(p+q)}{2} \left[E\left(\frac{i}{2}\right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{3}{2} + \frac{(k' - 1)(p+q)}{4} \right]
\end{aligned}$$

On en déduit $\Delta_2 = \frac{\alpha}{p+q} + \tilde{\alpha}_2$ donné par (3.20) ; le théorème 3.a est démontré.

Classe C_j	q_3	μ
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 3$	$p + q - 1$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 4$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{3}{2}$	2
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + p + q + 2$	1
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 2$	1
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 3$	$p + q - 1$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 4$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{2} + \frac{3}{2}$	2

TABLE B.7 – Cas B . Table donnant les différentes classes de 3-couples en fonction de q_3 avec les multiplicités cumulées pour k' et i pairs.

Le cas B

Par rapport au cas A , comme pour les 2-monômes, il faut traiter les "sous-cas" i pair et i impair, la méthode consistant là encore, à partir des populations des différentes classes de multiplicité, d'expliciter $\tilde{\Lambda}'_{paire}$ et $\tilde{\Lambda}'_{impaire}$, les populations de multiplicité cumulée paire et impaire sur IS , à l'exception de la classe $C_{k'}$ dont la population est connue et donnée par (B.21).

- Si i est pair, il y a $\frac{p+q+1}{2}$ classes de multiplicité impaire de populations $\tilde{\Lambda}_{2j+1}$ ($0 \leq j \leq \frac{p+q-1}{2}$), chacune de ces classes apparaissant 1 fois sur chacune des $\frac{k'-2}{2}$ classes paires de couples $C_{k'-2}, \dots, C_2$. Sur l'ensemble de ces classes, on dénombre $E(\frac{i}{2}) + \frac{k'(p+q)}{4} + 1 - j$ 3-couples de multiplicité cumulée $\mu = 2j + 1$. Il vient :

$$\begin{aligned}
\tilde{\Lambda}'_{impaire} &= \frac{(k' - 2)}{2} \sum_{j=0}^{\frac{p+q-1}{2}} (2j + 1) (E(\frac{i}{2}) \\
&+ \frac{k'(p+q)}{4} + 1 - j) \\
&= \frac{(k' - 2)(p+q+1)}{4} \left(E(\frac{i}{2}) + \frac{k'(p+q)}{4} \right. \\
&+ 1 + \frac{(p+q-1)}{4} [2E(\frac{i}{2}) + 1 + \frac{k'(p+q)}{2}] \\
&- \left. \frac{1}{6}(p+q)(p+q-1) \right). \tag{B.32}
\end{aligned}$$

On compte également $\frac{p+q-1}{2}$ classes de multiplicité paire de populations $\tilde{\Lambda}_{2j}$ ($1 \leq j \leq \frac{p+q-1}{2}$), chacune de ces classes figurant 1 fois sur chacune des $\frac{k'}{2}$ classes impaires de couples $C_{k'-1}, \dots, C_1$. En outre, à une multiplicité cumulée $\mu = 2j$ donnée, correspondent $E(\frac{i}{2}) + \frac{k'(p+q)}{4} + \frac{3}{2} - j$ 3-couples, d'où :

$$\begin{aligned}\tilde{\Lambda}'_{paire} &= \frac{k'}{2} \sum_{j=1}^{\frac{p+q-1}{2}} (2j) \left(E(\frac{i}{2}) + \frac{k'(p+q)}{4} + \frac{3}{2} - j \right) \\ &= \frac{k'(p+q+1)}{4} \left(\frac{(p+q-1)}{4} [2E(\frac{i}{2}) + 3 \right. \\ &\quad \left. + \frac{k'(p+q)}{2}] - \frac{1}{6}(p+q)(p+q-1) \right).\end{aligned}\tag{B.33}$$

On en déduit la population de toutes les classes C_j ($j = 1, \dots, k' - 1$) :

$$\begin{aligned}\tilde{\Lambda}' &= \frac{(k'-1)(3k'-4)(p+q)^3}{48} \\ &+ \frac{(k'-1)(p+q)^2}{8} [2E(\frac{i}{2}) + 1] + \frac{k'^2(p+q)^2}{16} \\ &+ \frac{(p+q)}{4} [(k'-2)E(\frac{i}{2}) + \frac{13k'}{12} - \frac{7}{3}] \\ &- \frac{1}{4}E(\frac{i}{2}) - \frac{3}{8}.\end{aligned}\tag{B.34}$$

Pour i et k' pairs, $K = (k'-1)(p+q) + i$ est impair, on calcule Λ_2 par (B.28) et (B.30), d'où :

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{(k'-1)(k'-2)(2k'-3)(p+q)^3}{48} \\ &+ \frac{(k'-1)(p+q)^2}{8} [(k'-1)(3+i) - 2E(\frac{i}{2}) - 1] \\ &- \frac{k'^2(p+q)^2}{16} + \frac{(p+q)}{4} \left(\frac{(k'-1)}{6} [3i(i+6) + 23] \right. \\ &\quad \left. - (k'-2)E(\frac{i}{2}) - \frac{13k'}{12} + \frac{7}{3} \right).\end{aligned}\tag{B.35}$$

(B.35) est bien divisible par $p+q$, la somme des contributions $-\frac{1}{4}E(\frac{i}{2}) - \frac{3}{8}$ dans (B.34) et de $\tilde{\Lambda}''$ (équation (B.22)) annulant R (équation (B.30)). Par ailleurs, le nombre de

3-couples présents sans multiplicité sur IS est :

$$\begin{aligned}
\tilde{\alpha}_2 &= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} \\
&+ \frac{(k' - 2)}{2} \sum_{j=0}^{\frac{p+q-1}{2}} [E(\frac{i}{2}) + \frac{k'(p+q)}{4} + 1 - j] \\
&+ \frac{k'}{2} \sum_{j=1}^{\frac{p+q-1}{2}} [E(\frac{i}{2}) + \frac{k'(p+q)}{4} + \frac{3}{2} - j] \\
&= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} \\
&+ \frac{(k' - 1)(p+q)}{2} [\frac{(k' - 1)(p+q)}{4} + E(\frac{i}{2}) + 1] \\
&- \frac{E(\frac{i}{2})}{2} - \frac{5}{8}.
\end{aligned} \tag{B.36}$$

Il vient :

$$\begin{aligned}
\Delta_2 &= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} \\
&+ \frac{k'(k' - 1)(p+q)}{48} [(2k' - 1)(p+q) + 3(2i + 5)] \\
&+ \frac{(k' - 1)}{8} [i(i + 6) + 8] - \frac{k'}{16} [4E(\frac{i}{2}) \\
&+ (p+q) + 5].
\end{aligned} \tag{B.37}$$

C'est l'équation (3.21) pour i pair ($\epsilon = 0$).

- Si i est impair, on dénombre $\frac{p+q+1}{2}$ classes de multiplicité impaire de populations $\tilde{\Lambda}_{2j+1}$ ($0 \leq j \leq \frac{p+q-1}{2}$), chacune de ces classes apparaissant 1 fois sur chacune des $\frac{k'}{2}$ classes impaires de couples $C_{k'-1}, \dots, C_1$. Sur l'ensemble de ces classes, on compte ainsi $E(\frac{i}{2}) + \frac{k'(p+q)}{4} + \frac{3}{2} - j$ 3-couples de multiplicité cumulée $\mu = 2j + 1$. On a :

$$\begin{aligned}
\tilde{\Lambda}'_{impaire} &= \frac{k'(p+q+1)}{24} \left(3\epsilon [2E(\frac{i}{2}) + 3] + \frac{3\epsilon k'(p+q)}{2} \right. \\
&- (p+q-1)(p+q) + \frac{3(p+q-1)}{2} [2E(\frac{i}{2}) \\
&+ \left. \frac{k'(p+q)}{2} + 3 - \epsilon] \right).
\end{aligned} \tag{B.38}$$

Il y a aussi $\frac{p+q-1}{2}$ classes de multiplicité paire de populations $\tilde{\Lambda}_{2j}$ ($0 \leq j \leq \frac{p+q-1}{2}$), chacune de ces classes figurant 1 fois sur chacune des $\frac{(k'-2)}{2}$ classes paires de couples $C_{k'-2}, \dots, C_2$. En outre, pour une multiplicité cumulée $\mu = 2j$ donnée, il y a $E(\frac{i}{2}) + \frac{k'(p+q)}{4} + 2 - j$ 3-couples. Il vient :

$$\begin{aligned}
\tilde{\Lambda}'_{paire} &= \frac{(k' - 2)(p+q-1)}{4} \left(\frac{(p+q-3)}{4} [2E(\frac{i}{2}) + \right. \\
&\frac{k'(p+q)}{2} + 1 - \epsilon] + (1 + \epsilon) [E(\frac{i}{2}) + 1 \\
&+ \left. \frac{k'(p+q)}{4}] - \frac{(p+q-2)(p+q-3)}{6} \right).
\end{aligned} \tag{B.39}$$

On en déduit successivement les populations $\tilde{\Lambda}$ de toutes les classes C_j ($j = 1, \dots, k'$) en sommant (B.23), (B.38) et (B.39), puis Λ_2 grâce aux Eqs. (B.28) et (B.29) et $\alpha = \Lambda_2 - \tilde{\Lambda}$. On explicite ensuite le nombre de 3-couples présents sans multiplicité sur IS par :

$$\begin{aligned}\tilde{\alpha}_2 &= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} \\ &+ \frac{(k' - 1)(p + q)}{2} \left[\frac{(k' - 1)(p + q)}{4} + E(\frac{i}{2}) + 2 \right] \\ &+ \frac{E(\frac{i}{2})}{2} + \frac{7}{8},\end{aligned}\tag{B.40}$$

Il s'ensuit que :

$$\begin{aligned}\Delta_2 &= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} \\ &+ \frac{k'(k' - 1)(p + q)}{48} [(2k' - 1)(p + q) + 3(2i + 5)] \\ &+ \frac{(k' - 1)}{8} [i(i + 6) - 4E(\frac{i}{2}) + 1] + \frac{k'}{16} [4E(\frac{i}{2}) \\ &+ (p + q) + 7].\end{aligned}\tag{B.41}$$

On obtient Δ_2 par (3.21) pour la valeur $\epsilon = 1$. Le théorème 3.b est démontré.

Classe C_j	q_3	μ
$C'_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 3$	$p + q$
$C'_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 4$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C'_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{5}{2}$	1
$C'_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 1$
$C'_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{9}{2}$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C'_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + p + q + 2$	2
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 1$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + \frac{9}{2}$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 2$	2
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 3$	$p + q$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + 4$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{2} + \frac{5}{2}$	1

TABLE B.8 – Cas *B*. Table donnant les différentes classes de 3-couples en fonction de q_3 avec les multiplicités cumulées pour k' pair et i impair ($\epsilon = 1$).

N \ 3-monomes	$\sigma_0\sigma_1\sigma_2$	$\sigma_0\sigma_1^2\sigma_2$	$\sigma_0\sigma_1\sigma_2^2$	$\sigma_0\sigma_1^3\sigma_2$	$\sigma_0\sigma_1^2\sigma_2^2$	$\sigma_0\sigma_1\sigma_2^3$	$\sigma_0\sigma_1^4\sigma_2$	$\sigma_0\sigma_1^3\sigma_2^2$	$\sigma_0\sigma_1^2\sigma_2^3$	$\sigma_0\sigma_1\sigma_2^4$	$\sigma_0^2\sigma_1\sigma_2$	$\sigma_0\sigma_1^2\sigma_2$	$\sigma_0\sigma_1^3\sigma_2$	$\sigma_0\sigma_1^4\sigma_2^2$	$\sigma_0\sigma_1^3\sigma_2^3$	$\sigma_0\sigma_1^2\sigma_2^4$	$\sigma_0\sigma_1\sigma_2^5$	$\sigma_0^2\sigma_1^2\sigma_2$	$\sigma_0^2\sigma_1\sigma_2^2$
11	X																		
12	X																		
13	X	X	X																
14	X	X	X																
15	X	X	X	X	X	X													
16	X	X	X	X	X	X													
17	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X									
18		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X								
19		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
20				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

FIGURE B.3 – Comptage des 3-monômes présents dans la somme $S_0^{(3)}$ de (3.26) pour une résonance $p + q = 7$ avec $11 \leq N \leq 20$. Pour un développement jusqu'à l'ordre $N = 20$, l'intervalle secondaire requis est $[2, 6]_{N=20}$ (intervalle qui correspond à la dernière ligne du tableau), le nombre de monômes éteints (sans multiplicité) vaut d'après (B.35) : $\frac{\alpha}{p+q} = 3$ ($\alpha = 21$ si l'on tient compte de la multiplicité cumulée $\mu = 7$). Les couples éteints sont grisés dans le tableau. Sur ce même intervalle secondaire, le nombre de monômes présents (sans multiplicité) est, grâce à (B.36), $\alpha_2 = 15$. Enfin, d'après le théorème 3.b, le nombre de 3-monômes (sans multiplicité) que comprend la somme $S_0^{(3)}$ pour $N = 20$ est ($k' = i = 2$) : $\Delta_2 = 18$.

Le cas C

Comme pour le cas B, il faut traiter les "sous-cas" i pair et i impair.

- Si i est pair, il y a $\frac{p+q+1}{2}$ classes de multiplicité impaire de populations $\tilde{\Lambda}_{2j+1}$ ($0 \leq j \leq \frac{p+q-1}{2}$), chacune de ces classes apparaissant exactement 1 fois sur chacune des $\frac{k'-1}{2}$ classes impaires de couples $C_{k'-2}, \dots, C_1$. De plus, pour une multiplicité cumulée $\mu = 2j + 1$ donnée, il y a $E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'+1)(p+q)}{4} + 1 - j$ 3-couples. On écrit donc :

$$\begin{aligned}
\tilde{\Lambda}'_{impaire} &= \frac{(k' - 1)(p + q + 1)}{4} \left(E(\frac{i}{2}) \right. \\
&+ \frac{(k' + 1)(p + q)}{4} + 1 + \frac{(p + q - 1)}{4} [2E(\frac{i}{2}) \\
&+ 1 + \frac{(k' + 1)(p + q)}{2}] \\
&- \left. \frac{1}{6}(p + q)(p + q - 1) \right). \tag{B.42}
\end{aligned}$$

Il y a aussi $\frac{p+q-1}{2}$ classes de multiplicité paire de populations $\tilde{\Lambda}_{2j}$ ($1 \leq j \leq \frac{p+q-1}{2}$), chacune de ces classes figurant exactement 1 fois sur chacune des $\frac{(k'-1)}{2}$ classes paires de couples $C_{k'-1}, \dots, C_2$. En outre, pour une multiplicité cumulée $\mu = 2j$ donnée, il y a $E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{4} + \frac{3}{2} - j$ 3-couples. Il vient :

$$\begin{aligned}
\tilde{\Lambda}'_{paire} &= \frac{(k' - 1)(p + q + 1)}{4} \left(\frac{(p + q - 1)}{4} [2E(\frac{i}{2}) + 3 \right. \\
&+ \frac{(k' - 1)(p + q)}{2}] \\
&- \left. \frac{1}{6}(p + q)(p + q - 1) \right). \tag{B.43}
\end{aligned}$$

Classe C_j	q_3	μ
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 3$	$p + q - 1$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 4$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{3}{2}$	2
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + p + q + 2$	1
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 3$	$p + q - 1$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 4$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{3}{2}$	2
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{5}{2}$	$p + q$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{2} + 2$	1

TABLE B.9 – Cas C . Table donnant les différentes classes de 3-couples en fonction de q_3 avec les multiplicités cumulées pour k' impair et i pair.

On en déduit $\tilde{\Lambda}'$:

$$\begin{aligned}
\tilde{\Lambda}' &= \frac{(k' - 1)(3k' - 4)(p + q)^3}{48} \\
&+ \frac{(k' - 1)(p + q)^2}{4} [E(\frac{i}{2}) + 1] + \frac{(k'^2 - 1)(p + q)^2}{16} \\
&+ \frac{(k' - 1)(p + q)}{4} [E(\frac{i}{2}) + \frac{19}{12}].
\end{aligned} \tag{B.44}$$

La détermination du nombre de couples éteints se fait de façon analogue au cas A et B . Pour i pair et k' impair, $K = (k' - 1)(p + q) + i$ est pair, on explicite alors Λ_2 par (B.28) et (B.29), d'où :

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{(k' - 1)(k' - 2)(2k' - 3)(p + q)^3}{48} \\
&+ \frac{(k' - 1)(p + q)^2}{8} [(k' - 1)(3 + i) - 2E(\frac{i}{2}) - \frac{k'}{2} \\
&- \frac{5}{2}] + \frac{(k' - 1)(p + q)}{8} [i(i + 6) + \frac{11}{2} \\
&- 2E(\frac{i}{2})].
\end{aligned} \tag{B.45}$$

(B.45) est bien divisible par $p + q$, $\tilde{\Lambda}''$ (équation (B.22)) annulant R (équation (B.30)).

Le nombre de 3-couples présents sans multiplicité sur IS est donné par :

$$\begin{aligned}\tilde{\alpha}_2 &= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} + \frac{(k' - 1)(p + q)}{2} [E(\frac{i}{2}) \\ &+ \frac{(k' - 1)(p + q)}{4} + \frac{3}{2}].\end{aligned}\quad (\text{B.46})$$

On en déduit :

$$\begin{aligned}\Delta_2 &= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} \\ &+ \frac{k'(k' - 1)(p + q)}{48} [(2k' - 1)(p + q) + 3(2i + 5)] \\ &+ \frac{(k' - 1)}{8} [i(i + 6) + 8] \\ &- \frac{(k' - 1)}{16} [4E(\frac{i}{2}) - (p + q) + 5].\end{aligned}\quad (\text{B.47})$$

C'est l'équation (3.22) pour i pair.

- Si i est impair, on dénombre $\frac{p+q+1}{2}$ classes de multiplicité impaire de populations $\tilde{\Lambda}_{2j+1}$ ($0 \leq j \leq \frac{p+q-1}{2}$), chacune de ces classes apparaissant exactement 1 fois sur chacune des $\frac{(k'-1)}{2}$ classes impaires de couples $C_{k'-1}, \dots, C_1$. En outre, pour une multiplicité cumulée $\mu = 2j + 1$ donnée, il y a $E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{4} + \frac{3}{2} - j$ 3-couples. On a :

$$\begin{aligned}\tilde{\Lambda}'_{impaire} &= \frac{(k' - 1)(p + q + 1)}{24} \left(3[2\epsilon E(\frac{i}{2}) + 3\epsilon] \right. \\ &+ \frac{3(k' - 1)(p + q)}{2} - (p + q - 1)(p + q) \\ &+ \frac{3\epsilon(p + q - 1)}{2} + \frac{3(p + q - 1)}{2} [2E(\frac{i}{2}) \\ &+ 3 - \epsilon + \frac{(k' - 1)(p + q)}{2}].\end{aligned}\quad (\text{B.48})$$

Il y a aussi $\frac{p+q-1}{2}$ classes de multiplicité paire de populations $\tilde{\Lambda}_{2j}$ ($1 \leq j \leq \frac{p+q-1}{2}$), chacune de ces classes figurant exactement 1 fois sur chacune des $\frac{(k'-1)}{2}$ classes impaires de couples $C_{k'-2}, \dots, C_1$. En outre, pour une multiplicité cumulée $\mu = 2j$ donnée, il y a $E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'+1)(p+q)}{4} + 2 - j$ 3-couples. Il vient :

$$\begin{aligned}\tilde{\Lambda}'_{paire} &= \frac{(k' - 1)(p + q - 1)}{4} \left(\frac{(p + q - 3)}{4} [2E(\frac{i}{2}) \right. \\ &+ \frac{(k' + 1)(p + q)}{2} + 1 - \epsilon] + (\epsilon + 1) [E(\frac{i}{2}) \\ &+ \frac{(k' + 1)(p + q)}{4} + 1] \\ &- \left. \frac{1}{6} (p + q - 2)(p + q - 3) \right).\end{aligned}\quad (\text{B.49})$$

On en déduit les populations $\tilde{\Lambda}$ de toutes les classes C_j ($j = 1, \dots, k'$) en sommant les équations (B.23), (B.48) et (B.49), puis Λ_2 grâce à (B.28) et (B.30) et $\alpha = \Lambda_2 - \tilde{\Lambda}$. Le

nombre de 3-couples présents sans multiplicité sur IS étant donné par (B.46), il s'ensuit que :

$$\begin{aligned}
\Delta_2 &= \frac{[E(\frac{i}{2}) + 1][E(\frac{i}{2}) + 2]}{2} \\
&+ \frac{k'(k' - 1)(p + q)}{48} [(2k' - 1)(p + q) + 3(2i + 5)] \\
&+ \frac{(k' - 1)}{8} [i(i + 6) - 4E(\frac{i}{2}) + 1] \\
&+ \frac{(k' - 1)}{16} [4E(\frac{i}{2}) - (p + q) + 7].
\end{aligned} \tag{B.50}$$

On obtient Δ_2 par (3.22) pour i impair ($\epsilon = 1$). Le théorème 3.c est démontré.

Classe C_j	q_3	μ
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 3$	$p + q$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + 4$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-1}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{5}{2}$	1
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 1$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + \frac{p+q}{2} + \frac{9}{2}$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$C_{k'-2}$	$E(\frac{i}{2}) + p + q + 2$	2
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 3$	$p + q$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-3)(p+q)}{2} + 4$	$p + q - 2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_2	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{5}{2}$	1
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{7}{2}$	$p + q - 1$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-2)(p+q)}{2} + \frac{9}{2}$	$p + q - 3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_1	$E(\frac{i}{2}) + \frac{(k'-1)(p+q)}{2} + 2$	2

TABLE B.10 – Cas C . Table donnant les différentes classes de 3-couples en fonction de q_3 avec les multiplicités cumulées pour k' et i impairs.

Annexe C : Démonstration de l'appartenance du hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ au noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$ par la normalisation formelle

C.1 Position du problème

Nous présentons dans cette annexe une démonstration de l'appartenance du hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ au noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$, en se basant uniquement sur des calculs mettant en jeu les crochets de Poisson de puissances de λ -monômes et du hamiltonien de l'oscillateur harmonique $\mathcal{H}_0$. Nous traiterons les cas des hamiltoniens non résonnants (section C.3) puis présentant une résonance $p : q$ entre deux de ses oscillateurs (section C.4).

C.2 Prérequis

Soient $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ et $\mathcal{C}$ des fonctions dépendant des coordonnées généralisées q_i et leurs moments conjugués p_i . On a l'égalité suivante :

$$\{\mathcal{A}\mathcal{B}, \mathcal{C}\} = \mathcal{A}\{\mathcal{B}, \mathcal{C}\} + \mathcal{B}\{\mathcal{A}, \mathcal{C}\}, \quad (\text{C.1})$$

on en déduit que pour tout entier non nul r :

$$\{\mathcal{A}^r, \mathcal{C}\} = r\mathcal{A}^{r-1}\{\mathcal{A}, \mathcal{C}\}. \quad (\text{C.2})$$

C.3 Hamiltonien normalisé en l'absence de résonance

La base de Hilbert

Dans le jeu de coordonnées complexes (z_k, z_k^*) , l'opérateur $ad_{\mathcal{H}_0}$ associé au hamiltonien non résonnant de l'oscillateur harmonique $\mathcal{H}_0 = -i(\omega_1 z_1 z_1^* + \dots + \omega_n z_n z_n^*)$ s'exprime comme suit (Cf. équation (1.72)) :

$$ad_{\mathcal{H}_0} = i \sum_{k=1}^n \omega_k \left(z_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k^* \frac{\partial}{\partial z_k^*} \right).$$

Soient les monômes complexes $\sigma = z_1^{\alpha_1} z_1^{*\beta_1} \dots z_n^{\alpha_n} z_n^{*\beta_n}$ (avec $\sum_{k=1}^n (\alpha_k + \beta_k) = m$ le degré du monôme, les α_k et β_k sont des nombres entiers) sont les éléments de l'anneau des polynômes complexes $\mathbb{C}(z, z^*)$ et sont vecteurs propres de $ad_{\mathcal{H}_0}$ (Cf. équation (1.74)) :

$$ad_{\mathcal{H}_0}(\sigma) = i \left(\sum_{k=1}^n \omega_k (\alpha_k - \beta_k) \right) (\sigma).$$

Le noyau $Ker ad_{\mathcal{H}_0}$ de l'opérateur adjoint est l'ensemble vérifiant $ad_{\mathcal{H}_0}(\sigma) = 0$. les monômes appartenant à $Ker ad_{\mathcal{H}_0}$ sont ceux de valeur propre nulle ; en l'absence de résonance entre deux quelconques pulsations de l'oscillateur, on a : $\forall k \in [1, \dots, n], \alpha_k = \beta_k$. Le noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$ est ainsi engendré par les n monômes $\sigma_1 = z_1 z_1^*, \dots, \sigma_n = z_n z_n^*$. Ils forment une base de $Ker ad_{\mathcal{H}_0}$ appelée base de Hilbert [8, 10]. Lorsque le hamiltonien est non résonnant, cette base est unique [13].

Crochets de Poisson entre les générateurs

Les crochets de Poisson de ces quantités écrites en fonction des $(z_k, z_k^*)_{k=1, n}$ sont (Cf. équation (2.4)) :

$$\forall i, j \in [1, n], \{\sigma_i, \sigma_j\} = \sum_{k=1}^2 \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial z_k^*} \frac{\partial \sigma_j}{\partial z_k} - \frac{\partial \sigma_i}{\partial z_k} \frac{\partial \sigma_j}{\partial z_k^*} \right) = 0.$$

Hypothèses de travail

Soit un système hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ à n degrés de liberté développé sur la base des générateurs de la base de Hilbert dont l'équation est donnée par (2.7) :

$$\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + \sum_{k=1}^n \sum_{q_0=2}^{Q_0} \alpha_{q_0}^k \sigma_k^{q_0} +$$

$$\sum_{\ell=2}^n \sum_{r=\max(2, \ell)}^{Q_0} \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_\ell \leq n} \sum_{r_{i_1} \geq 1, \dots, r_{i_\ell} \geq 1}^{r_{i_1} + \dots + r_{i_\ell} = r} \alpha_{r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}}^{i_1, \dots, i_\ell} \sigma_{i_1}^{r_{i_1}} \dots \sigma_{i_\ell}^{r_{i_\ell}}.$$

$i_1, \dots, i_\ell$ sont des entiers naturels non nuls satisfaisant aux relations d'ordre : $1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_\ell \leq n$; $r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}$ sont des entiers naturels non nuls satisfaisant à la relation $r_{i_1} + \dots + r_{i_\ell} = r$, avec r un entier naturel compris entre $\max(2, \ell)$ et Q_0 . Les coefficients $\alpha_{q_0}^k$ et $\alpha_{r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}}^{i_1, \dots, i_\ell}$ sont des paramètres imaginaires purs. Pour $E(\frac{N}{2}) < n$, tous les termes de la dernière somme de l'équation (2.7) sont nuls.

Théorèmes

En préambule, nous allons démontrer les théorèmes suivants (dans tous les théorèmes, n est un entier non nul correspondant au nombre total de générateurs) :

– Théorème n°1

$$\forall r \text{ entier non nul } \geq 2, \forall i \in [1, n], \sigma_i^r \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0} \quad (\text{C.3})$$

– Théorème n°2

$$\forall r_1, r_2 \text{ entiers non nuls}, \forall i_1, i_2 \in [1, n] \text{ avec } i_1 \neq i_2, \sigma_{i_1}^{r_1} \sigma_{i_2}^{r_2} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0} \quad (\text{C.4})$$

– Théorème n°3

$\forall \tilde{n} \text{ entier } \geq 2, \forall r_1, r_2, \dots, r_{\tilde{n}} \text{ entiers non nuls},$

$\forall i_1, i_2, \dots, i_{\tilde{n}} \in [1, n] \text{ avec } i_1 \neq i_2 \neq \dots \neq i_{\tilde{n}},$

$$\prod_{k=1}^{\tilde{n}} \sigma_{i_k}^{r_k} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0} \quad (\text{C.5})$$

Démonstration des théorèmes

- Le théorème n°1 se démontre en appliquant (C.2) $\forall r$ entier non nul ≥ 2 à $\{\sigma_i^r, \mathcal{H}_0\}$: $\{\sigma_i^r, \mathcal{H}_0\} = r\sigma_i^{r-1}\{\sigma_i, \mathcal{H}_0\} = 0$ car $\sigma_i \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$, d'où le résultat.
- Le théorème n°2 se démontre de la même façon : $\forall r_1, r_2$ entiers non nuls, $\forall i_1, i_2 \in [1, n]$ avec $i_1 \neq i_2$, (C.1) conduit à : $\{\sigma_{i_1}^{r_1}\sigma_{i_2}^{r_2}, \mathcal{H}_0\} = \sigma_{i_1}^{r_1}\{\sigma_{i_2}^{r_2}, \mathcal{H}_0\} + \sigma_{i_2}^{r_2}\{\sigma_{i_1}^{r_1}, \mathcal{H}_0\} = 0$ d'après le théorème n°1. Si $i_1 = i_2$, on retombe sur la démonstration du théorème précédent.
- On démontre le théorème n°3 par récurrence sur $\tilde{n}$.
Pour $\tilde{n} = 2$, en vertu du théorème n°2, le théorème est satisfait au premier rang.
On admet maintenant que $\prod_{k=1}^{\tilde{n}-1} \sigma_{i_k}^{r_k} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$ et on montre à l'ordre $\tilde{n}$ que $\prod_{k=1}^{\tilde{n}} \sigma_{i_k}^{r_k} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$.
Pour ce faire, appliquons une nouvelle fois l'équation (C.1) à $\{\prod_{k=1}^{\tilde{n}} \sigma_{i_k}^{r_k}, \mathcal{H}_0\}$. Il vient : $\forall i_1, i_2, \dots, i_{\tilde{n}} \in [1, n]$ avec $i_1 \neq i_2 \neq \dots \neq i_{\tilde{n}}$, $\{\prod_{k=1}^{\tilde{n}} \sigma_{i_k}^{r_k}, \mathcal{H}_0\} = \prod_{k=1}^{\tilde{n}-1} \sigma_{i_k}^{r_k} \{\sigma_{i_{\tilde{n}}}^{r_{\tilde{n}}}, \mathcal{H}_0\} + \sigma_{i_{\tilde{n}}}^{r_{\tilde{n}}} \{\prod_{k=1}^{\tilde{n}-1} \sigma_{i_k}^{r_k}, \mathcal{H}_0\} = 0$ par application du théorème n°1 et de l'hypothèse de récurrence au rang $\tilde{n} - 1$. Le théorème est démontré.
En particulier pour $\tilde{n} = n$, $\prod_{k=1}^n \sigma_k^{r_k} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$.

$\mathcal{K} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$

Par linéarité des crochets de Poisson et en exploitant les trois théorèmes démontrés dans la section précédente, on montre que $\mathcal{K} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$. On en déduit l'énoncé du théorème suivant :

- **Théorème n°4**
En l'absence de résonance, $\forall k \in [1, n]$, les σ_k et le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ appartiennent à $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$.

On peut également énoncer le théorème suivant :

- **Théorème n°5**

$$\forall k \in [1, n], \{\mathcal{K}, \sigma_k\} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}. \quad (\text{C.6})$$

La démonstration repose sur l'emploi de l'égalité de Jacobi :

$\forall k \in [1, n], \{\mathcal{K}, \{\sigma_k, \mathcal{H}_0\}\} + \{\mathcal{H}_0, \{\mathcal{K}, \sigma_k\}\} + \{\sigma_k, \{\mathcal{H}_0, \mathcal{K}\}\} = 0$. En utilisant le théorème n°4, il vient que $\{\mathcal{H}_0, \{\mathcal{K}, \sigma_k\}\} = 0$ ce qui démontre le théorème.

C.4 Hamiltonien normalisé en présence d'une résonance $p : q$

La base de Hilbert

Le hamiltonien $\mathcal{H}_0$ présente ici une résonance $p : q$, c'est-à-dire que les deux pulsations sont liées par une équation de la forme :

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{p}{q},$$

où p et q sont deux entiers non nuls de $\text{pgcd}(p, q) = 1$. Pour l'étude à n degrés de liberté, l'algèbre de Lie $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$ possède $n + 2$ générateurs de Hilbert [7, 9, 13] :

$$\begin{aligned}\sigma_{-1} &= z_1^{*p} z_2^q, \\ \sigma_0 &= z_1^p z_2^{*q}, \\ \sigma_1 &= z_1 z_1^*, \\ \sigma_2 &= z_2 z_2^*, \\ &\vdots \\ \sigma_n &= z_n z_n^*,\end{aligned}$$

avec $z_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k + ip_k)$ et $z_k^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k - ip_k)$ ($k = 1, n$). Exprimé en fonction de ces variables complexes, le hamiltonien est : $\mathcal{H}_0 = -i \left(\frac{\omega_1}{q} (q\sigma_1 + p\sigma_2) + \sum_{k=1}^n \omega_k \sigma_k \right)$.

Soient les monômes complexes $\sigma = z_1^{\alpha_1} z_1^{*\beta_1} \dots z_n^{\alpha_n} z_n^{*\beta_n}$ (avec $\sum_{k=1}^n (\alpha_k + \beta_k) = m$ le degré du monôme, les α_k et β_k sont des nombres entiers) sont les éléments de l'anneau des polynômes complexes $\mathbb{C}(z, z^*)$ et sont vecteurs propres de $ad_{\mathcal{H}_0}$ (Cf. équation (1.74)) :

$$ad_{\mathcal{H}_0}(\sigma) = i \left(\sum_{k=1}^n \omega_k (\alpha_k - \beta_k) \right) (\sigma).$$

Les monômes appartenant à $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$ sont ceux de valeur propre nulle ; en présence d'une résonance $p : q$ entre les oscillateurs "1" et "2", la valeur propre nulle correspond à la condition : $\forall k \in [1, \dots, n]$, $\alpha_k = \beta_k$ ou $q\beta_1 = p\alpha_2$, $q\alpha_1 = p\beta_2$ et $\forall k \in [3, \dots, n]$, $\alpha_k = \beta_k$. Le noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$ est engendré par les $n + 2$ monômes $\sigma_{-1} = z_1^{*p} z_2^q$, $\sigma_0 = z_1^p z_2^{*q}$, $\sigma_1 = z_1 z_1^*$, ..., $\sigma_n = z_n z_n^*$.

Ils forment une base de $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$ appelée base de Hilbert [8, 10].

Crochets de Poisson entre les générateurs

Les crochets de Poisson entre les générateurs écrits en fonction des $(z_k, z_k^*)_{k=1, n}$ sont :

$$\begin{aligned}\{\sigma_{-1}, \sigma_1\} &= ip\sigma_{-1}, \\ \{\sigma_{-1}, \sigma_2\} &= -iq\sigma_{-1}, \\ \{\sigma_0, \sigma_1\} &= -ip\sigma_0, \\ \{\sigma_0, \sigma_2\} &= iq\sigma_0, \\ \{\sigma_{-1}, \sigma_0\} &= i\sigma_1^{p-1}\sigma_2^{q-1}(p^2\sigma_2 - q^2\sigma_1), \\ \forall k \in [3, n] \quad \{\sigma_{-1}, \sigma_k\} &= 0, \\ \forall k \in [3, n] \quad \{\sigma_0, \sigma_k\} &= 0.\end{aligned}\tag{C.7}$$

Hypothèses de travail

La normalisation formelle d'un système hamiltonien à n degrés de liberté de forme quadratique $\mathcal{H}_0$ en un hamiltonien normalisé $\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + f(\sigma_{-1}, \sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_n)$ consiste à écrire cet hamiltonien comme un développement en série des puissances des générateurs de la base de Hilbert. On rappelle ici que la normalisation formelle (chapitre 3) a conduit à avoir $\mathcal{K}$ sous la forme donnée par (3.26) :

$$\mathcal{K} = \mathcal{H}_0 + \sum_{k=1}^n \sum_{q_0=2}^{Q_0} \alpha_{q_0}^k \sigma_k^{q_0} + \sum_{\ell=2}^n \sum_{r=\max(2, \ell)}^{Q_0} \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_\ell \leq n} \sum_{r_{i_1} \geq 1, \dots, r_{i_\ell} \geq 1}^{r_{i_1} + \dots + r_{i_\ell} = r} \alpha_{r_{i_1}, \dots, r_{i_\ell}}^{i_1, \dots, i_\ell} \sigma_{i_1}^{r_{i_1}} \dots \sigma_{i_\ell}^{r_{i_\ell}}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{q_1=1}^{Q_1} \alpha_{q_1}^0 (\sigma_{-1}^{q_1} + \sigma_0^{q_1}) + \sum_{k=1}^n \sum_{\delta=p+q+2}^N \sum_{q_2=1}^{Q_2} \alpha_{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q}), q_2}^{0, k} \left(\sigma_{-1}^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} + \sigma_0^{E(\frac{\delta-2q_2}{p+q})} \right) \sigma_k^{q_2} \\
& + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \sum_{\beta=p+q+4}^N \sum_{q_3=2}^{Q_3} \sum_{\gamma=1}^{q_3-1} \alpha_{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q}), \gamma, q_3-\gamma}^{0, i, j} \left(\sigma_{-1}^{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})} + \sigma_0^{E(\frac{\beta-2q_3}{p+q})} \right) \sigma_i^\gamma \sigma_j^{q_3-\gamma}.
\end{aligned}$$

Les domaines de variation des Q_i apparaissant dans (3.26) sont explicités dans la section 3.4 du chapitre 3.

Théorèmes

Comme nous l'avons fait à la section C.3, nous avons besoin des théorèmes suivants :

– **Théorème n°6**

$$\forall r \text{ entier non nul } \geq 2, \forall i \in [-1, 0], \sigma_i^r \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0} \quad (\text{C.8})$$

– **Théorème n°7**

$$\forall r_{-1}, r_0 \text{ entiers non nuls}, \sigma_{-1}^{r_{-1}} \sigma_0^{r_0} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0} \quad (\text{C.9})$$

– **Théorème n°8**

$$\forall k \in [1, n], \forall r_k, r_{-1}, r_0 \text{ entiers non nuls}, \sigma_k^{r_k} \sigma_{-1}^{r_{-1}} \sigma_0^{r_0} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0} \quad (\text{C.10})$$

Démonstration des théorèmes

Les théorèmes n°6 à 8 se démontrent de manière analogue aux théorèmes n°1 à 3.

$\mathcal{K} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$

Par linéarité des crochets de Poisson et en exploitant les trois théorèmes démontrés dans la section précédente, on montre que $\mathcal{K} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$. On en déduit l'énoncé du théorème suivant :

– **Théorème n°9**

En présence d'une résonance $p : q$ entre les oscillateurs "1" et "2", $\forall k \in [1, n], \sigma_{-1}, \sigma_0$, les σ_k et le hamiltonien normalisé $\mathcal{K}$ appartiennent à $\text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}$.

On peut également énoncer le théorème suivant :

– **Théorème n°10**

$$\forall k \in [-1, n], \{\mathcal{K}, \sigma_k\} \in \text{Ker } ad_{\mathcal{H}_0}. \quad (\text{C.11})$$

La démonstration repose sur l'emploi de l'égalité de Jacobi :

$\forall k \in [1, n], \{\mathcal{K}, \{\sigma_k, \mathcal{H}_0\}\} + \{\mathcal{H}_0, \{\mathcal{K}, \sigma_k\}\} + \{\sigma_k, \{\mathcal{H}_0, \mathcal{K}\}\} = 0$. En utilisant le théorème n°9, il vient que $\{\mathcal{H}_0, \{\mathcal{K}, \sigma_k\}\} = 0$ ce qui démontre le théorème.

Annexe D. Calculs donnant le développement du hamiltonien "vibrationnel complet" des molécules triatomiques linéaires du type AB_2 jusqu'à l'ordre $N = 5$

D.1 Energie cinétique de rotation prépondérante

Cette annexe explicite les calculs donnant le développement limité jusqu'à l'ordre $N = 5$ de la contribution de l'énergie cinétique de rotation de même ordre de grandeur que celle de vibration. Moyennant l'emploi des angles d'Euler, cette contribution non négligeable est : $T_{rot} \approx \frac{P_\varphi^2}{2I_1}$ avec I_1 le moment d'inertie principal, nul lorsque la molécule AB_2 est dans sa configuration vibrationnelle d'équilibre, dont l'expression est donnée par [52] :

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{2} \left(I_3 - \sqrt{I_3^2 - \frac{4m^2M}{2m+M} (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2)^2} \right), \\ &= \frac{1}{2} \left(I_3 - \sqrt{I_3^2 - \frac{4m^2M}{2m+M} r_1^2 r_2^2 \sin^2 \alpha} \right). \end{aligned}$$

Dans cette équation I_3 est le moment principal d'inertie par rapport à l'axe (Gx) , axe constamment orthogonal au plan moléculaire formé par les deux liaisons A-B₁ et A-B₂ avec :

$$I_3 = m(r_1^2 + r_2^2) - \frac{m^2}{2m+M} (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)^2.$$

Par ailleurs, rappelons que les coordonnées internes écrites en fonction des coordonnées internes (q_1, q_2, q_3) introduites au chapitre 6, sont :

$$\begin{aligned} r_1 &= r_0 + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{g_{22}}{\omega_2}} q_2 - \sqrt{\frac{g_{11}}{\omega_1}} q_1 \right), \\ r_2 &= r_0 + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{g_{11}}{\omega_1}} q_1 + \sqrt{\frac{g_{22}}{\omega_2}} q_2 \right), \\ \alpha &= \pi + \sqrt{\frac{g_{33}}{\omega_3}} q_3. \end{aligned}$$

Dans l'optique de simplifier les calculs, nous posons :

$$\begin{aligned} r_1 &= r_0 + \alpha_1, \\ r_2 &= r_0 + \alpha_2, \\ \alpha &= \pi + \alpha_3, \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{g_{22}}{\omega_2}} q_2 - \sqrt{\frac{g_{11}}{\omega_1}} q_1 \right), \\ \alpha_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{g_{11}}{\omega_1}} q_1 + \sqrt{\frac{g_{22}}{\omega_2}} q_2 \right), \\ \alpha_3 &= \sqrt{\frac{g_{33}}{\omega_3}} q_3, \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} g_{11} &= \frac{2}{M} + \frac{1}{m}, \\ g_{22} &= \frac{1}{m}, \\ g_{33} &= \frac{2}{r_0^2} \left(\frac{1}{M} + \frac{2}{m} \right). \end{aligned}$$

Ici, $\alpha_1 \ll r_0$, $\alpha_2 \ll r_0$ et $\alpha_3 \ll \pi$.

Le développement limité à l'ordre 5, au voisinage de $r_1 = r_0$, $r_2 = r_0$ et $\alpha = \pi$, de I_3 est :

$$\begin{aligned} I_3 &= \frac{m}{2m+M} \left(2r_0^2(2m+M) + 2(\alpha_1 + \alpha_2)r_0[2m+M] \right. \\ &+ (m+M)(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) - mr_0^2\alpha_3^2 + 2m\alpha_1\alpha_2 - mr_0(\alpha_1 + \alpha_2)\alpha_3^2 \\ &\left. - m\alpha_1\alpha_2\alpha_3^2 + \frac{mr_0^2\alpha_3^4}{12} + \frac{mr_0\alpha_3^4}{12}(\alpha_1 + \alpha_2) \right). \end{aligned}$$

Ecrivons

$$I_3 = 2mr_0^2 + \sum_{k=1}^5 \epsilon'_k,$$

où ϵ'_k est un infiniment petit du $k^{\text{ème}}$ ordre, dimensionné comme un moment d'inertie. On a $\frac{\epsilon'_1}{mr_0^2} \ll 1$, $\forall k \in [2, 5]$ $\frac{\epsilon'_k}{\epsilon'_{k-1}} \ll 1$.

Les infiniments petits d'ordre 1 à 5 sont listés ci-après :

$$\epsilon'_1 = 2mr_0(\alpha_1 + \alpha_2) \text{ (infiniment petit d'ordre 1);}$$

$$\epsilon'_2 = \frac{m(m+M)}{2m+M}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) - \frac{m^2r_0^2\alpha_3^2}{2m+M} + \frac{2m^2\alpha_1\alpha_2}{2m+M} \text{ (infiniment petit d'ordre 2);}$$

$$\epsilon'_3 = -\frac{m^2r_0\alpha_3^2(\alpha_1 + \alpha_2)}{2m+M} \text{ (infiniment petit d'ordre 3);}$$

$$\epsilon'_4 = -\frac{m^2\alpha_1\alpha_2\alpha_3^2}{2m+M} + \frac{m^2r_0^2\alpha_3^4}{12(2m+M)} \text{ (infiniment petit d'ordre 4);}$$

$$\epsilon'_5 = \frac{m^2r_0\alpha_3^4(\alpha_1 + \alpha_2)}{12(2m+M)} \text{ (infiniment petit d'ordre 5).}$$

Posons également $\Delta = I_3^2 - \frac{4m^2M}{2m+M}r_1^2r_2^2\sin^2\alpha$.

Le développement limité à un ordre au moins égal à 5 de cette quantité au voisinage de $\alpha_1 = 0$,

$\alpha_2 = 0$ et $\alpha_3 = 0$ est :

$$\begin{aligned}
\Delta &= I_3^2 - \frac{4m^2M}{2m+M} r_1^2 r_2^2 \sin^2 \alpha \\
&= \frac{1}{(2m+M)^2} \left(m^2(m+M)^2 [2r_0^4 + 4r_0^3(\alpha_1 + \alpha_2) + 6r_0^2(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) \right. \\
&\quad + 4r_0(\alpha_1^3 + \alpha_2^3) + \alpha_1^4 + \alpha_2^4] + 4m^3(m+M) [2r_0^2 + 4r_0^3(\alpha_1 + \alpha_2) + 6r_0^2\alpha_1\alpha_2 \\
&\quad + 3r_0(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + 3r_0(\alpha_1^2\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2^2) + r_0(\alpha_1^3 + \alpha_2^3) + \alpha_1^3\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2^3] [1 - \frac{\alpha_3^2}{2} \\
&\quad + \frac{\alpha_3^4}{24}] + 2m^2[2m^2 + (m+M)^2] [r_0^4 + 2r_0^3(\alpha_1 + \alpha_2) + r_0^2(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) \\
&\quad + 4r_0^2\alpha_1\alpha_2 + 2r_0(\alpha_1^2\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2^2) + \alpha_1^2\alpha_2^2] \\
&\quad - 4m^2(m+M)^2(\alpha_3^2 - \frac{\alpha_3^4}{3}) [r_0^4 + 2r_0^3(\alpha_1 + \alpha_2) + r_0^2(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) \\
&\quad \left. + 4r_0^2\alpha_1\alpha_2 + 2r_0(\alpha_1^2\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2^2) + \alpha_1^2\alpha_2^2] \right).
\end{aligned}$$

$\frac{1}{I_1}$ s'écrit :

$$\frac{1}{I_1} = \frac{2}{I_3 - \sqrt{\Delta}} = \frac{2}{I_3 - 2mr_0^2(1+u)^{\frac{1}{2}}} \quad (D.1)$$

Dans (D.1), $u = \sum_{k=1}^5 \epsilon_k$ est un infiniment petit adimensionné, somme d'infiniments petits adimensionnés d'ordre 1 à 5.

Tous calculs menés, en négligeant les infiniments petits d'ordre supérieur à 5, nous avons :

$$\begin{aligned}
\epsilon_1 &= \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r_0}, \\
\epsilon_2 &= \frac{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)[2(m+M)^2 + 3m(m+M) + m^2]}{(2m+M)^2 r_0^2} \\
&\quad + \frac{\alpha_1\alpha_2[6m(m+M) + 2(m+M)^2 + 4m^2]}{(2m+M)^2 r_0^2} \\
&\quad - \frac{\alpha_3^2(m+M)}{2m+M}, \\
\epsilon_3 &= \frac{(\alpha_1^3 + \alpha_2^3)(m+M)(2m+M)}{(2m+M)^2 r_0^3} \\
&\quad + \frac{(\alpha_1\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_2)[3m(m+M) + (m+M)^2 + 2m^2]}{(2m+M)^2 r_0^3} \\
&\quad - \frac{2(\alpha_1 + \alpha_2)\alpha_3^2(m+M)(2m+M)}{(2m+M)^2 r_0}, \\
\epsilon_4 &= \frac{(\alpha_1^4 + \alpha_2^4)(m+M)^2}{4(2m+M)^2 r_0^4} + \frac{m(m+M)(\alpha_1^3\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2^3)}{(2m+M)^2 r_0^4} \\
&\quad + \frac{\alpha_1^2\alpha_2^2[(m+M)^2 + 2m^2]}{2(2m+M)^2 r_0^4} - \frac{\alpha_1\alpha_2\alpha_3^2[m+M][4(m+M) + 3m]}{(2m+M)^2 r_0^2} \\
&\quad - \frac{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)\alpha_3^2[m+M][2(m+M) + 3m]}{2(2m+M)^2 r_0^2} + \frac{\alpha_3^4[m+M][4(m+M) + m]}{12(2m+M)^2},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\epsilon_5 &= -\frac{(\alpha_1^2\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2^2)\alpha_3^2[m+M][4(m+M)+3m]}{2(2m+M)^2r_0^3} \\
&+ \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)\alpha_3^4[m+M][4(m+M)+m]}{6(2m+M)^2r_0} \\
&- \frac{m(m+M)(\alpha_1^3 + \alpha_2^3)\alpha_3^2}{2(2m+M)^2r_0^3}.
\end{aligned}$$

Le développement limité à un ordre au moins égal à 5 de $\frac{1}{I_1}$ est :

$$\frac{1}{I_1} = \frac{2}{I_3 - \sqrt{\Delta}} = \frac{2}{2mr_0^2[-\frac{1}{2}u + \frac{1}{8}u^2 - \frac{1}{16}u^3 + \frac{5}{128}u^4 - \frac{7}{256}u^5] + \epsilon'_1 + \epsilon'_2 + \epsilon'_3 + \epsilon'_4 + \epsilon'_5}$$

En éliminant dans les termes u^2 à u^5 les infiniments petits d'ordre supérieur à 5, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2I_1} &= \left((\epsilon'_1 - mr_0^2\epsilon_1) + (\epsilon'_2 - mr_0^2[\epsilon_2 + \frac{1}{4}\epsilon_1^2]) + (\epsilon'_3 - mr_0^2[\epsilon_3 + \frac{1}{2}\epsilon_1\epsilon_2 - \frac{1}{8}\epsilon_1^3]) \right. \\
&+ (\epsilon'_4 - mr_0^2[\epsilon_4 + \frac{1}{2}\epsilon_1\epsilon_3 + \frac{1}{4}\epsilon_2^2 - \frac{3}{8}\epsilon_1^2\epsilon_2 + \frac{5}{64}\epsilon_1^4]) \\
&\left. + (\epsilon'_5 - mr_0^2[\epsilon_5 + \frac{1}{2}\epsilon_1\epsilon_4 + \frac{1}{2}\epsilon_2\epsilon_3 - \frac{3}{8}\epsilon_1^2\epsilon_3 - \frac{3}{8}\epsilon_1\epsilon_2^2 + \frac{5}{16}\epsilon_1^3\epsilon_2 - \frac{7}{128}\epsilon_1^5]) \right)^{-1}.
\end{aligned}$$

Les calculs montrent que tous les infiniments petits d'ordre 1 s'annulent et mènent au résultat suivant :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2I_1} &= \frac{2m+M}{mMr_0^2\alpha_3^2} \left(1 + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r_0} \right. \\
&- \left[\frac{\alpha_3^2}{12} + \frac{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)(m+M)}{2(2m+M)r_0^2} - \frac{(3m+2M)\alpha_1\alpha_2}{(2m+M)r_0^2} \right] \\
&\left. - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)\alpha_3^2}{12} \right)^{-1}.
\end{aligned}$$

Posons $v = \sum_{k=1}^3 \epsilon_k''$ où les ϵ_k'' sont des infiniments petits adimensionnés d'ordre k avec :

$$\begin{aligned}
\epsilon_1'' &= \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r_0}, \\
\epsilon_2'' &= -\frac{\alpha_3^2}{12} - \frac{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)(m+M)}{2(2m+M)r_0^2} + \frac{(3m+2M)\alpha_1\alpha_2}{(2m+M)r_0^2}, \\
\epsilon_3'' &= -\frac{(\alpha_1 + \alpha_2)\alpha_3^2}{12}.
\end{aligned}$$

Le développement limité à l'ordre 5 (en négligeant dans les termes v^2 et v^3 les termes d'ordre au moins égal à 6 dans la seconde ligne de l'équation ci-après) au voisinage de $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 0$ et $\alpha_3 = 0$ est :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2I_1} &= \frac{2m+M}{mMr_0^2\alpha_3^2} (1+v)^{-1} = \frac{2m+M}{mMr_0^2\alpha_3^2} (1-v+v^2-v^3) \\
&= \frac{2m+M}{mMr_0^2\alpha_3^2} (1 - \epsilon_1'' + [\epsilon_1''^2 - \epsilon_2''] + [2\epsilon_1''\epsilon_2'' - \epsilon_1''^3 - \epsilon_3''])
\end{aligned}$$

Il vient que :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2I_1} &= \frac{2m+M}{mMr_0^2\alpha_3^2} - \frac{2m+M}{mMr_0^3\alpha_3^2}(\alpha_1 + \alpha_2) \\
&+ \left[\frac{2m+M}{12mMr_0^2} + \frac{(5m+3M)(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)}{mMr_0^4\alpha_3^2} + \frac{2\alpha_1\alpha_2}{Mr_0^4\alpha_3^2} \right] \\
&- \left[\frac{(2m+M)(\alpha_1 + \alpha_2)}{12mMr_0^2} + \frac{\alpha_1^2\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2^2}{Mr_0^5\alpha_3^2} \right. \\
&\left. + \frac{(3m+2M)(\alpha_1^3 + \alpha_3^3)}{mMr_0^5\alpha_3^2} \right].
\end{aligned}$$

Enfin, comme $\alpha_1 + \alpha_2 = 2q_2\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}$, $\alpha_1^3 + \alpha_2^3 = \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}(\frac{1}{m\omega_2}q_2^3 + 3q_1^2q_2\frac{(2m+M)}{mM\omega_1})$ et $\alpha_1^2\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2^2 = \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}(\frac{1}{m\omega_2}q_2^3 - q_1^2q_2\frac{(2m+M)}{mM\omega_1})$, nous en déduisons que l'énergie cinétique de rotation T_{rot} s'écrit comme une somme de termes infiniment petits d'ordre 2 à 5 qui sont :

– une énergie cinétique d'ordre 2 :

$$T_{rot}^{(2)} = \frac{P_\varphi^2\omega_3}{2q_3^2}.$$

– une énergie cinétique d'ordre 3 :

$$T_{rot}^{(3)} = -\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}\frac{P_\varphi^2\omega_3}{r_0}\frac{q_2}{q_3^2}.$$

– une énergie cinétique d'ordre 4 :

$$\begin{aligned}
T_{rot}^{(4)} &= \frac{P_\varphi^2(2m+M)}{12mMr_0^2} + \frac{3P_\varphi^2}{4mr_0^2}\left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right)\frac{q_2^2}{q_3^2} \\
&+ \frac{P_\varphi^2(4m+3M)}{4mMr_0^2}\left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)\frac{q_1^2}{q_3^2}.
\end{aligned}$$

– une énergie cinétique d'ordre 5 :

$$\begin{aligned}
T_{rot}^{(5)} &= -\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}\frac{P_\varphi^2(2m+M)}{6mMr_0^3}q_2 - \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}\frac{P_\varphi^2}{mr_0^3}\left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right)\frac{q_2^3}{q_3^2} \\
&- \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}\frac{P_\varphi^2(4m+3M)}{mMr_0^3}\left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)\frac{q_1^2q_2}{q_3^2}.
\end{aligned}$$

Au final, il est possible d'écrire T_{rot} comme étant :

$$\begin{aligned}
T_{rot} &= \frac{P_\varphi^2\omega_3}{2q_3^2} - \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}\frac{P_\varphi^2\omega_3}{r_0}\frac{q_2}{q_3^2} \\
&+ \frac{1}{q_3^2}\left(\frac{P_\varphi^2(4m+3M)}{4mMr_0^2}\left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)q_1^2 + \frac{3P_\varphi^2}{4mr_0^2}\left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right)q_2^2 \right. \\
&\left. + \frac{P_\varphi^2(2m+M)}{12mMr_0^2}q_3^2\right) \\
&- \frac{1}{q_3^2}\left(\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}\frac{P_\varphi^2(2m+M)}{6mMr_0^3}q_2q_3^2 + \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}\frac{P_\varphi^2}{mr_0^3}\left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right)q_2^3 \right. \\
&\left. + \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}\frac{P_\varphi^2(4m+3M)}{mMr_0^3}\left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)q_1^2q_2\right).
\end{aligned}$$

D.2 Hamiltonien purement vibrationnel

Ce paragraphe traite de la détermination du hamiltonien de vibration des molécules linéaires triatomiques AB_2 . En omettant l'énergie cinétique de déformation du rotateur lorsque la molécule triatomique linéaire AB_2 vibre, l'énergie des vibrations moléculaires est donnée par l'équation (5.2) :

$$\begin{aligned} T_{vib} = & \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \left(\frac{1}{2} P_{r_1}^2 + \frac{1}{2} P_{r_2}^2 \right) \\ & + \frac{1}{2} P_\alpha^2 \left(\left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) - \frac{2 \cos \alpha}{M r_1 r_2} \right) \\ & + \frac{\cos \alpha}{M} P_{r_1} P_{r_2} - \frac{\sin \alpha}{M} \left(\frac{P_{r_1}}{r_2} + \frac{P_{r_2}}{r_1} \right) P_\alpha. \end{aligned}$$

Dans la limite des faibles oscillations, les coordonnées internes r_1 et r_2 demeurent au voisinage de r_0 , α est proche de π . Les moments conjugués P_{r_1} , P_{r_2} et P_α sont des infiniments petits. Au chapitre 5, nous avons introduit les coordonnées $\tilde{Q}_i$; rappelons qu'elles sont reliées aux coordonnées internes par :

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 - r_1), \\ \tilde{Q}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 + r_2 - 2r_0), \\ \tilde{Q}_3 &= \alpha - \pi. \end{aligned}$$

Ici, $\tilde{Q}_1 \ll r_0$, $\tilde{Q}_2 \ll r_0$ et $\tilde{Q}_3 \ll \pi$.

Le développement limité à l'ordre 5 des différentes contributions à l'énergie cinétique, au voisinage de $\tilde{Q}_1 = 0$, $\tilde{Q}_2 = 0$ et $\tilde{Q}_3 = 0$, est :

$$\begin{aligned} \frac{\cos \tilde{Q}_3}{r_1 r_2} &\approx \frac{(1 - \frac{\tilde{Q}_3^2}{2} + \frac{\tilde{Q}_3^4}{24})}{r_0^2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2} r_0} (\tilde{Q}_1 + \tilde{Q}_2) \right. \\ &\quad + \frac{1}{2 r_0^2} (\tilde{Q}_1 + \tilde{Q}_2)^2 - \frac{1}{2 \sqrt{2} r_0^3} (\tilde{Q}_1 + \tilde{Q}_2)^3 \left. \right) \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2} r_0} (\tilde{Q}_2 - \tilde{Q}_1) \right. \\ &\quad + \frac{1}{2 r_0^2} (\tilde{Q}_2 - \tilde{Q}_1)^2 - \frac{1}{2 \sqrt{2} r_0^3} (\tilde{Q}_2 - \tilde{Q}_1)^3 \left. \right) \\ &\approx \frac{1}{r_0^2} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{r_0} \tilde{Q}_2 + \frac{1}{2 r_0^2} (3 \tilde{Q}_2^2 + \tilde{Q}_1^2) - \frac{\sqrt{2}}{r_0^3} (\tilde{Q}_2^3 + \tilde{Q}_1^2 \tilde{Q}_2) - \frac{\tilde{Q}_3^2}{2} + \frac{1}{r_0^3 \sqrt{2}} \tilde{Q}_2 \tilde{Q}_3^2 \right). \\ \frac{1}{2} P_\alpha^2 \left(\left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) + \frac{2 \cos \tilde{Q}_3}{M r_1 r_2} \right) &\approx \frac{1}{2} P_\alpha^2 \left(\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \left(\frac{1}{r_0^2} \right) \left[2 - \frac{2 \sqrt{2}}{r_0} \tilde{Q}_2 \right. \right. \\ &\quad + \frac{3}{r_0^2} (\tilde{Q}_1^2 + \tilde{Q}_2^2) - \frac{\sqrt{2}}{r_0^3} (2 \tilde{Q}_2^3 + 6 \tilde{Q}_1^2 \tilde{Q}_1) \left. \right] + \frac{2}{M r_0^2} \left[1 - \frac{\sqrt{2}}{r_0} \tilde{Q}_2 + \frac{1}{2 r_0^2} (3 \tilde{Q}_2^2 + \tilde{Q}_1^2) \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\sqrt{2}}{r_0^3} (\tilde{Q}_2^3 + \tilde{Q}_1^2 \tilde{Q}_2) - \frac{\tilde{Q}_3^2}{2} + \frac{1}{r_0 \sqrt{2}} \tilde{Q}_2 \tilde{Q}_3^2 \right] \right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\sin \tilde{Q}_3}{M} P_\alpha \left(\frac{P_{r_1}}{r_2} + \frac{P_{r_2}}{r_1} \right) \approx \frac{P_\alpha}{M} \left(\tilde{Q}_3 - \frac{\tilde{Q}_3^3}{6} \right) \left(\frac{P_{r_1}}{r_0} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{2}r_0} (\tilde{Q}_1 + \tilde{Q}_2) \right. \right. \\
& + \left. \frac{1}{2r_0^2} (\tilde{Q}_1 + \tilde{Q}_2)^2 - \frac{1}{2\sqrt{2}r_0^3} (\tilde{Q}_1 + \tilde{Q}_2)^3 \right] + \frac{P_{r_2}}{r_0} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{2}r_0} (\tilde{Q}_2 - \tilde{Q}_1) + \frac{1}{2r_0^2} (\tilde{Q}_2 - \tilde{Q}_1)^2 \right. \\
& \left. \left. - \frac{1}{2\sqrt{2}r_0^3} (\tilde{Q}_2 - \tilde{Q}_1)^3 \right] \right).
\end{aligned}$$

Ce dernier calcul est encore égal à :

$$\begin{aligned}
& \frac{\sin \tilde{Q}_3}{M} P_\alpha \left(\frac{P_{r_1}}{r_2} + \frac{P_{r_2}}{r_1} \right) \approx \left(\frac{P_{r_1} P_\alpha \tilde{Q}_3}{Mr_0} + \frac{P_{r_2} P_\alpha \tilde{Q}_3}{Mr_0} \right) - \left(\frac{P_{r_1} P_\alpha \tilde{Q}_1 \tilde{Q}_3}{\sqrt{2}Mr_0^2} + \frac{P_{r_1} P_\alpha \tilde{Q}_2 \tilde{Q}_3}{\sqrt{2}Mr_0^2} \right. \\
& + \frac{P_{r_2} P_\alpha \tilde{Q}_2 \tilde{Q}_3}{\sqrt{2}Mr_0^2} - \frac{P_{r_2} P_\alpha \tilde{Q}_1 \tilde{Q}_3}{\sqrt{2}Mr_0^2} \left. \right) - \left(\frac{P_{r_1} P_\alpha \tilde{Q}_3^3}{6Mr_0} + \frac{P_{r_2} P_\alpha \tilde{Q}_3^3}{6Mr_0} - \frac{P_{r_1} P_\alpha \tilde{Q}_1^2 \tilde{Q}_3}{2Mr_0^3} - \frac{P_{r_1} P_\alpha \tilde{Q}_2^2 \tilde{Q}_3}{2Mr_0^3} \right. \\
& \left. - \frac{P_{r_2} P_\alpha \tilde{Q}_1^2 \tilde{Q}_3}{2Mr_0^3} - \frac{P_{r_2} P_\alpha \tilde{Q}_2^2 \tilde{Q}_3}{2Mr_0^3} - \frac{P_{r_1} P_\alpha \tilde{Q}_1 \tilde{Q}_2 \tilde{Q}_3}{Mr_0^3} + \frac{P_{r_2} P_\alpha \tilde{Q}_1 \tilde{Q}_2 \tilde{Q}_3}{Mr_0^3} \right).
\end{aligned}$$

Les variables $\tilde{Q}_i$ sont reliées aux coordonnées q_i par la relation (5.16) :

$$\forall i \in [1, 3] \quad \tilde{Q}_i = q_i \sqrt{\frac{g_{ii}}{\omega_i}}.$$

Les relations liant les moments conjugués p_1, p_2, p_3 des coordonnées q_1, q_2 et q_3 aux moments P_{r_1}, P_{r_2} et P_α sont les équations (5.21) et (5.22) :

$$\begin{aligned}
P_{r_1} &= -p_1 \sqrt{\frac{\omega_1}{2g_{11}}} + p_2 \sqrt{\frac{\omega_2}{2g_{22}}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} P_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} P_2, \\
P_{r_2} &= p_1 \sqrt{\frac{\omega_1}{2g_{11}}} + p_2 \sqrt{\frac{\omega_2}{2g_{22}}} = \frac{1}{\sqrt{2}} P_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} P_2, \\
P_\alpha &= p_3 \sqrt{\frac{\omega_3}{g_{33}}} = P_3.
\end{aligned}$$

Finalement, l'énergie cinétique vibrationnelle des molécules triatomiques linéaires, développée jusqu'à l'ordre 5, est la somme de termes infiniment petits d'ordre 2 à 5 qui sont :

– une énergie cinétique d'ordre 2 :

$$T_{vib}^{(2)} = \frac{1}{2} \omega_1 p_1^2 + \frac{1}{2} \omega_2 p_2^2 + \frac{1}{2} \omega_3 p_3^2,$$

– une énergie cinétique d'ordre 3 :

$$T_{vib}^{(3)} = -\frac{1}{\sqrt{2m\omega_2} r_0} \omega_3 q_2 p_3^2 + \frac{1}{Mr_0} \sqrt{2m\omega_2} q_3 p_2 p_3,$$

– une énergie cinétique d'ordre 4 :

$$\begin{aligned}
T_{vib}^{(4)} &= \left(\frac{3M+4m}{mM} \right) \frac{1}{4r_0^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right) q_1^2 p_3^2 + \frac{3}{4mr_0^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right) q_2^2 p_3^2 \\
&+ \left(\frac{2m+M}{M} \right) \frac{1}{2Mr_0^2} \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right) q_3^2 p_2^2 - \frac{1}{2Mr_0^2} \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right) q_3^2 p_1^2 \\
&+ \frac{1}{Mr_0^2} q_1 q_3 p_1 p_3 - \frac{1}{Mr_0^2} q_2 q_3 p_2 p_3 - \frac{1}{2Mr_0^2} q_3^2 p_3^2,
\end{aligned}$$

– une énergie cinétique d'ordre 5 :

$$\begin{aligned}
T_{vib}^{(5)} = & -\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{mr_0^3} \left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right) q_2^3 p_3^2 - \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \left(\frac{4m+3M}{mM}\right) \left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right) \frac{1}{r_0^3} q_1^2 q_2 p_3^2 \\
& + \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3} q_2 q_3^2 p_3^2 - \left(\frac{2m+M}{mM}\right) \frac{1}{3Mr_0^3} \frac{1}{\omega_3} \sqrt{2m\omega_2} q_3^3 p_2 p_3 \\
& + \sqrt{\frac{m\omega_2}{2}} \left(\frac{2m+M}{mM}\right) \frac{1}{Mr_0^3} \frac{1}{\omega_1} q_1^2 q_3 p_2 p_3 + \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3} q_2^2 q_3 p_2 p_3 \\
& - \sqrt{\frac{2}{m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3} q_1 q_2 q_3 p_1 p_3.
\end{aligned}$$

En développant l'énergie potentielle en fonction des coordonnées q_1 , q_2 et q_3 , nous obtenons le hamiltonien vibrationnel développé jusqu'à l'ordre 5 :

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathcal{H}}_{vib} = & \frac{\omega_1}{2}(q_1^2 + p_1^2) + \frac{\omega_2}{2}(q_2^2 + p_2^2) + \frac{\omega_3}{2}(q_3^2 + p_3^2) \\
& - \frac{1}{\sqrt{2m\omega_2}} \frac{\omega_3}{r_0} q_2 p_3^2 + \frac{1}{Mr_0} \sqrt{2m\omega_2} q_3 p_2 p_3 \\
& + k_{222} q_2^3 + k_{112} q_1^2 q_2 + k_{233} q_2 q_3^2 \\
& + \left(\frac{3M+4m}{mM}\right) \frac{1}{4r_0^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right) q_1^2 p_3^2 + \frac{3}{4mr_0^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right) q_2^2 p_3^2 \\
& + \left(\frac{2m+M}{M}\right) \frac{1}{2Mr_0^2} \left(\frac{\omega_2}{\omega_3}\right) q_3^2 p_2^2 - \frac{1}{2Mr_0^2} \left(\frac{\omega_1}{\omega_3}\right) q_3^2 p_1^2 \\
& + \frac{1}{Mr_0^2} q_1 q_3 p_1 p_3 - \frac{1}{Mr_0^2} q_2 q_3 p_2 p_3 - \frac{1}{2Mr_0^2} q_3^2 p_3^2 \\
& + k_{1111} q_1^4 + k_{2222} q_2^4 + k_{3333} q_3^4 + k_{1122} q_1^2 q_2^2 + k_{1133} q_1^2 q_3^2 + k_{2233} q_2^2 q_3^2 \\
& - \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{mr_0^3} \left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right) q_2^3 p_3^2 - \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \left(\frac{4m+3M}{mM}\right) \left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right) \frac{1}{r_0^3} q_1^2 q_2 p_3^2 \\
& + \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3} q_2 q_3^2 p_3^2 - \left(\frac{2m+M}{mM}\right) \frac{1}{3Mr_0^3} \frac{1}{\omega_3} \sqrt{2m\omega_2} q_3^3 p_2 p_3 \\
& + \sqrt{\frac{m\omega_2}{2}} \left(\frac{2m+M}{mM}\right) \frac{1}{Mr_0^3} \frac{1}{\omega_1} q_1^2 q_3 p_2 p_3 + \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3} q_2^2 q_3 p_2 p_3 \\
& - \sqrt{\frac{2}{m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3} q_1 q_2 q_3 p_1 p_3 \\
& + k_{22222} q_2^5 + k_{11112} q_1^4 q_2 + k_{11222} q_1^2 q_2^3 + k_{22233} q_2^3 q_3^2 + k_{23333} q_2 q_3^4 \\
& + k_{11233} q_1^2 q_2 q_3^2.
\end{aligned}$$

D.3 Hamiltonien vibrationnel complet

Le hamiltonien vibrationnel complet est le hamiltonien formé à partir de la somme des hamiltoniens vibrationnel et de la contribution prépondérante de l'énergie cinétique de rotation,

soit¹ :

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathcal{H}} &= \frac{\omega_1}{2}(q_1^2 + p_1^2) + \frac{\omega_2}{2}(q_2^2 + p_2^2) + \frac{\omega_3}{2}(q_3^2 + p_3^2) + \frac{\omega_3}{2} \frac{P_\varphi^2}{q_3^2} \\
&- \frac{1}{\sqrt{2m\omega_2}} \frac{\omega_3}{r_0} \left(p_3^2 + \frac{P_\varphi^2}{q_3^2} \right) q_2 + \frac{1}{Mr_0} \sqrt{2m\omega_2} q_3 p_2 p_3 \\
&+ k_{222} q_2^3 + k_{112} q_1^2 q_2 + k_{233} q_2 q_3^2 \\
&+ \left(\frac{3M+4m}{mM} \right) \frac{1}{4r_0^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right) \left(p_3^2 + \frac{P_\varphi^2}{q_3^2} \right) q_1^2 + \frac{3}{4mr_0^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right) \left(p_3^2 + \frac{P_\varphi^2}{q_3^2} \right) q_2^2 \\
&- \frac{1}{2Mr_0^2} \left(p_3^2 + \frac{P_\varphi^2}{q_3^2} \right) q_3^2 + \left(\frac{2m+M}{M} \right) \frac{1}{2Mr_0^2} \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right) q_3^2 p_2^2 - \frac{1}{2Mr_0^2} \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right) q_3^2 p_1^2 \\
&+ \frac{1}{Mr_0^2} q_1 q_3 p_1 p_3 - \frac{1}{Mr_0^2} q_2 q_3 p_2 p_3 + \left(\frac{8m+M}{12mMr_0^2} \right) P_\varphi^2 \\
&+ k_{1111} q_1^4 + k_{2222} q_2^4 + k_{3333} q_3^4 + k_{1122} q_1^2 q_2^2 + k_{1133} q_1^2 q_3^2 + k_{2233} q_2^2 q_3^2 \\
&- \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{mr_0^3} \left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right) \left(p_3^2 + \frac{P_\varphi^2}{q_3^2} \right) q_2^3 - \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \left(\frac{4m+3M}{mMr_0^3} \right) \left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right) \left(p_3^2 + \frac{P_\varphi^2}{q_3^2} \right) q_1^2 q_2 \\
&+ \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3} \left(p_3^2 + \frac{P_\varphi^2}{q_3^2} \right) q_2 q_3^2 - \left(\frac{2m+M}{mM} \right) \frac{1}{3Mr_0^3} \frac{1}{\omega_3} \sqrt{2m\omega_2} q_3^3 p_2 p_3 \\
&+ \sqrt{\frac{m\omega_2}{2}} \left(\frac{2m+M}{mM} \right) \frac{1}{Mr_0^3} \frac{1}{\omega_1} q_1^2 q_3 p_2 p_3 + \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3} q_2^2 q_3 p_2 p_3 \\
&- \sqrt{\frac{2}{m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3} q_1 q_2 q_3 p_1 p_3 - \sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \left(\frac{8m+M}{6mMr_0^3} \right) P_\varphi^2 q_2 \\
&+ k_{22222} q_2^5 + k_{11112} q_1^4 q_2 + k_{11222} q_1^2 q_2^3 + k_{22233} q_2^3 q_3^2 + k_{23333} q_2 q_3^4 \\
&+ k_{11233} q_1^2 q_2 q_3^2.
\end{aligned}$$

1. On a écrit l'infiniment petit d'ordre 4 : $(\frac{2m+M}{12mMr_0^2})P_\varphi^2 = -(\frac{1}{2Mr_0^2})p_\varphi^2 + (\frac{8m+M}{12mMr_0^2})P_\varphi^2$; de même, l'infiniment petit d'ordre 5, $-\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}(\frac{2m+M}{6mMr_0^3})P_\varphi^2 q_2$, a été décomposé en deux termes : $\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}} \frac{1}{Mr_0^3} P_\varphi^2 q_2$ et $-\sqrt{\frac{1}{2m\omega_2}}(\frac{8m+M}{6mMr_0^3})P_\varphi^2 q_2$.

Annexe E. Expression des coefficients de couplage $x_{res3;2}$ et $x_{res4;1}$

E.1 Expression du coefficient de couplage $x_{res3;2}$

Le coefficient de couplage $x_{res3;2}$ associé à l'opérateur de couplage (équation (5.104)) traduisant une résonance 3 : 2 entre l'oscillateur d'élongation totalement symétrique et l'oscillateur de pliage est :

$$\begin{aligned}
x_{res3;2} = & -\frac{1}{48}\sqrt{2}k_{233}^2t_{233}/(\omega_2(-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{48}\sqrt{2}t_{332}^2t_{233}/(\omega_2(-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{7}{48}\sqrt{2}k_{233}^2t_{332}/(\omega_2(-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{7}{48}\sqrt{2}t_{332}^2k_{233}/(\omega_2(-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{3}{8}k_{222}\sqrt{2}k_{233}^2/((-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{4}k_{222}^2\sqrt{2}t_{332}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{3}k_{222}\sqrt{2}k_{233}^2/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{3}{8}k_{222}^2\sqrt{2}t_{233}/((-2\omega_2 + 2\omega_3)(\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{3}{8}k_{222}^2\sqrt{2}t_{332}/((-2\omega_2 + 2\omega_3)(\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{3}{8}k_{222}^2\sqrt{2}k_{233}/((-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{3}{8}k_{222}^2\sqrt{2}t_{233}/((-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{3}{8}k_{222}^2\sqrt{2}t_{332}/((-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{3}{8}k_{222}^2\sqrt{2}k_{233}/((-2\omega_2 + 2\omega_3)(\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{3}k_{222}\sqrt{2}t_{332}^2/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{4}k_{222}^2\sqrt{2}k_{233}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{2}k_{222}^2\sqrt{2}t_{233}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{3}{8}k_{222}\sqrt{2}t_{332}^2/((-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{332}^2k_{233}/((- \omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{96}k_{222}\sqrt{2}k_{233}^2/(\omega_2(-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{5}{96}k_{222}\sqrt{2}k_{233}^2/(\omega_2(\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{3}{16}k_{222}\sqrt{2}t_{233}k_{233}/\omega_2^2 \\
& - \frac{5}{96}k_{222}\sqrt{2}t_{332}^2/(\omega_2(\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{3}{16}k_{222}\sqrt{2}t_{233}t_{332}/\omega_2^2 - \frac{1}{96}k_{222}\sqrt{2}t_{332}^2/(\omega_2(-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{6}\sqrt{2}k_{233}t_{332}t_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3)^2 - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}^2t_{233}/((- \omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \quad (E.1) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}^2k_{233}/((- \omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{12}\sqrt{2}\omega_3t_{332}2k_{233}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{16}\sqrt{2}\omega_3k_{222}t_{233}k_{233}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)(\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}\omega_3t_{233}k_{233}t_{332}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{3}{16}k_{222}\sqrt{2}\omega_3t_{233}k_{233}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{3}{16}k_{222}\sqrt{2}\omega_3t_{233}t_{332}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{16}\sqrt{2}\omega_3k_{222}t_{233}t_{332}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)(\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{4}k_{222}\sqrt{2}t_{233}/\omega_2 \\
& + \frac{1}{48}\sqrt{2}t_{332}^3/(\omega_2(-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{6}\sqrt{2}t_{332}t_{2233}/(-2\omega_2 + 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{6}\sqrt{2}t_{332}t_{233}/(-2\omega_2 + 2\omega_3) + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}^3/((-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}^3/((-2\omega_2 + 2\omega_3)\omega_2) + \frac{1}{6}\sqrt{2}t_{332}k_{2233}/(-2\omega_2 + 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}\omega_3t_{2233}k_{233}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{3}{16}k_{222}^2\sqrt{2}t_{233}/\omega_2^2 + \frac{1}{2}k_{222}\sqrt{2}t_{2233}/(-2\omega_2 + 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{2}k_{222}\sqrt{2}t_{2323}/(-2\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{1}{12}\sqrt{2}\omega_3t_{2323}t_{332}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{8}k_{222}\sqrt{2}k_{233}^2/\omega_2^2 \\
& + \frac{3}{8}k_{222}^2\sqrt{2}k_{233}/\omega_2^2 + \frac{1}{32}k_{222}\sqrt{2}t_{233}k_{233}/(\omega_3(\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{2}k_{222}\sqrt{2}k_{2233}/(-2\omega_2 + 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{2}k_{222}\sqrt{2}t_{332}2/(-2\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{1}{24}\sqrt{2}\omega_3t_{332}^2k_{233}/(\omega_2^2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}\omega_3t_{2323}k_{233}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{8}k_{222}\sqrt{2}t_{332}^2/\omega_2^2 + \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{332}2k_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{332}2t_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{1}{4}\sqrt{2}k_{2233}k_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{1}{4}\sqrt{2}k_{2233}t_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{2233}k_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{2233}t_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}^3/((-\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}^3/((-\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}t_{332}t_{233}/(\omega_2(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{233}^2t_{332}/(\omega_2(-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{233}^2t_{332}/(\omega_2(-\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{8}\sqrt{2}t_{332}^2k_{233}/(\omega_2(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{233}^2k_{233}/(\omega_2(-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}^2t_{233}/(\omega_2(-\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{332}^2k_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3)^2 \\
& + \frac{3}{16}k_{222}^2\sqrt{2}\omega_3k_{233}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{4}\sqrt{2}k_{233}^2t_{332}/(-\omega_2 + 2\omega_3)^2 \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}^2t_{332}/(-\omega_2 + 2\omega_3)^2 - \frac{1}{48}\sqrt{2}k_{233}^3/(\omega_2(-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{6}\sqrt{2}k_{233}t_{332}2/(-2\omega_2 + 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{32}k_{222}\sqrt{2}t_{233}t_{332}/(\omega_3(\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{5}{24}k_{222}\sqrt{2}\omega_3t_{233}k_{233}/(\omega_2^2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}^2t_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3)^2 - \frac{1}{12}\sqrt{2}\omega_3k_{2233}t_{332}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{8}k_{222}\sqrt{2}t_{2233}/\omega_2 + \frac{1}{8}k_{222}\sqrt{2}k_{2233}/\omega_2 + \frac{1}{48}\sqrt{2}k_{233}^3/\omega_2^2 - \frac{1}{48}\sqrt{2}t_{332}^3/\omega_2^2 - \frac{3}{8}k_{222}\sqrt{2}t_{332}2/\omega_2 \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}^2k_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3)^2 + \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}^2t_{233}/(-\omega_2 + 2\omega_3)^2 + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}^3/((-\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{2233}t_{332}/(-\omega_2 + 2\omega_3) + \frac{1}{4}\sqrt{2}k_{2233}t_{332}/(-\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{332}2t_{332}/(-\omega_2 + 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}^3/((-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{3}{16}k_{222}^2\sqrt{2}\omega_3t_{332}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)(\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}^2t_{233}/(\omega_2(-\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{3}{16}k_{222}^2\sqrt{2}\omega_3t_{233}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)(\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}\omega_3t_{233}t_{332}^2/(\omega_2^2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{5}{24}k_{222}\sqrt{2}\omega_3t_{233}t_{332}/(\omega_2^2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}\omega_3t_{233}k_{233}^2/(\omega_2^2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{3}{16}k_{222}\sqrt{2}\omega_3t_{332}^2/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)(-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{8}k_{222}33\sqrt{2} + \frac{1}{12}\sqrt{2}\omega_3t_{2233}t_{332}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{3}{32}k_{222}^2\sqrt{2}t_{233}/(\omega_3(\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{233}^2k_{233}/(\omega_2(-\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}^3/(-\omega_2 + 2\omega_3)^2 + \frac{1}{6}\sqrt{2}k_{233}t_{2323}/(-2\omega_2 + 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{6}\sqrt{2}k_{233}t_{2233}/(-2\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{1}{6}\sqrt{2}k_{2233}t_{332}/\omega_2 - \frac{3}{16}k_{222}^2\sqrt{2}\omega_3k_{233}/(\omega_2(-2\omega_2 + 2\omega_3)(\omega_2 + 2\omega_3))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{24} \sqrt{2} \omega_3 t_{332}^3 / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{8} t_{22233}^{(2)} \sqrt{2} - \frac{1}{8} t_{22233}^{(1)} \sqrt{2} \\
& - \frac{1}{32} k_{222} \sqrt{2} k_{233}^2 / (\omega_3 (-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{24} \sqrt{2} \omega_3 t_{332}^2 k_{233} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{32} k_{222} \sqrt{2} t_{233} t_{332} / (\omega_3 (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{8} k_{222} \sqrt{2} k_{2233} / \omega_3 - \frac{1}{8} k_{222} \sqrt{2} t_{2233} / \omega_3 \\
& + \frac{1}{4} k_{222} 2 \sqrt{2} t_{233} / (-\omega_2 + 2\omega_3) + \frac{1}{24} \sqrt{2} \omega_3 k_{233}^3 / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{332}^3 / (-\omega_2 + 2\omega_3)^2 + \frac{1}{12} \sqrt{2} \omega_3 t_{332} 2 t_{332} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{24} \sqrt{2} \omega_3 k_{233}^2 t_{332} / (\omega_2^2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{8} \sqrt{2} k_{233}^2 t_{332} / (\omega_2 (-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{12} \sqrt{2} k_{2233} t_{233} / \omega_2 + \frac{1}{8} k_{222} \sqrt{2} t_{332} 2 / \omega_3 + \frac{1}{24} \sqrt{2} t_{233}^3 / (\omega_2 (-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{24} \sqrt{2} t_{332}^3 / (\omega_2 (-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{332} 2 t_{233} / \omega_2 - \frac{1}{12} \sqrt{2} \omega_3 k_{2233} k_{233} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{2233} t_{233} / \omega_2 \\
& + \frac{1}{24} \sqrt{2} k_{233}^3 / (\omega_2 (-\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{24} \sqrt{2} t_{233}^3 / (\omega_2 (-\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{32} k_{222} \sqrt{2} t_{233} k_{233} / (\omega_3 (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{6} \sqrt{2} k_{233} k_{2233} / (-2\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{1}{12} \sqrt{2} k_{233}^3 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) \omega_2) + \frac{1}{48} \sqrt{2} t_{332} k_{233}^2 / \omega_2^2 \\
& + \frac{1}{48} \sqrt{2} t_{233} t_{332}^2 / \omega_2^2 - \frac{1}{48} \sqrt{2} k_{233} t_{332}^2 / \omega_2^2 + \frac{1}{24} \sqrt{2} k_{222} 2 t_{332} / \omega_2 + \frac{1}{48} \sqrt{2} t_{233} k_{233}^2 / \omega_2^2 \\
& + \frac{1}{4} k_{222} 2 \sqrt{2} t_{233} / (\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{2323} k_{233} / \omega_2 + \frac{1}{16} k_{222} \sqrt{2} t_{233} k_{233} / (\omega_3 \omega_2) \\
& - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{332}^2 t_{233} / ((-\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{233}^2 t_{332} / ((-\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{4} \sqrt{2} k_{233}^2 t_{332} / ((-\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{9}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} k_{233} / (\omega_2 (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{9}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} t_{233} / (\omega_2 (\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{9}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} t_{332} / (\omega_2 (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{7}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} k_{233} / (\omega_2 (-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{7}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} t_{233} / (\omega_2 (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{7}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} t_{332} / (\omega_2 (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{3}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} t_{233} / (\omega_3 (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{3}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} t_{332} / (\omega_3 (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{32} k_{222} \sqrt{2} t_{332}^2 / (\omega_3 (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{3}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} k_{233} / (\omega_3 (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{6} \sqrt{2} t_{332} 2 t_{332} / \omega_2 - \frac{3}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} k_{233} / (\omega_3 (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{4} k_{222} 2 \sqrt{2} k_{233} / (-\omega_2 + 2\omega_3) + \frac{1}{16} \sqrt{2} \omega_3 k_{222} k_{233}^2 / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{3}{16} k_{222} \sqrt{2} \omega_3 k_{233}^2 / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{6} \sqrt{2} t_{2233} k_{233} / \omega_2 \\
& - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{2323} t_{332} / \omega_2 - \frac{1}{8} \sqrt{2} k_{222} 2 t_{233} / \omega_2 - \frac{1}{24} \sqrt{2} k_{222} 2 k_{233} / \omega_2 \\
& - \frac{1}{4} k_{222} 2 \sqrt{2} k_{233} / (\omega_2 + 2\omega_3) - \frac{3}{8} k_{222}^2 \sqrt{2} t_{332} / \omega_2^2 - \frac{1}{32} k_{222} \sqrt{2} k_{233}^2 / (\omega_3 (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{3}{16} k_{222}^2 \sqrt{2} \omega_3 t_{233} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{6} \sqrt{2} t_{332} t_{332} 2 / (-2\omega_2 + 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{12} \sqrt{2} k_{233}^3 / (-\omega_2 + 2\omega_3)^2 + \frac{3}{16} k_{222}^2 \sqrt{2} t_{332} / (\omega_3 \omega_2) - \frac{1}{4} k_{222} 2 \sqrt{2} t_{332} / (-\omega_2 + 2\omega_3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{24} \sqrt{2} \omega_3 k_{233}^2 t_{332} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{4} k_{222} 2 \sqrt{2} t_{332} / (\omega_2 + 2\omega_3) \\
& - \frac{3}{16} k_{222}^2 \sqrt{2} \omega_3 t_{332} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{24} \sqrt{2} \omega_3 t_{233} k_{233}^2 / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{32} k_{222} \sqrt{2} t_{332}^2 / (\omega_3 (-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{3}{16} k_{222}^2 \sqrt{2} k_{233} / (\omega_3 \omega_2) + \frac{1}{16} k_{222} \sqrt{2} t_{233} t_{332} / (\omega_3 \omega_2) \\
& - \frac{1}{16} \sqrt{2} \omega_3 k_{222} t_{332}^2 / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{24} \sqrt{2} k_{233} t_{233} t_{332} / \omega_2^2 + \frac{1}{24} \sqrt{2} \omega_3 k_{233}^3 / (\omega_2^2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{24} \sqrt{2} \omega_3 t_{332}^3 / (\omega_2^2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{233} k_{233}^2 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) \omega_2) \\
& + \frac{1}{12} \sqrt{2} k_{233} t_{332}^2 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) \omega_2) - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{233} k_{233}^2 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{12} \sqrt{2} k_{233} t_{332}^2 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{8} \sqrt{2} k_{222} k_{233}^2 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{332} k_{233}^2 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{332} k_{233}^2 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) \omega_2) \\
& - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{233} t_{332}^2 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) \omega_2) + \frac{1}{8} \sqrt{2} k_{222} t_{332}^2 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{12} \sqrt{2} t_{233} t_{332}^2 / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{3}{32} k_{222}^2 \sqrt{2} t_{332} / (\omega_3 (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{4} k_{222} \sqrt{2} \omega_3 t_{233} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{4} k_{222} \sqrt{2} \omega_3 t_{233} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{3}{8} k_{222} \sqrt{2} t_{233} k_{233} / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{3}{8} k_{222} \sqrt{2} t_{233} t_{332} / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{8} k_{222}^2 \sqrt{2} \omega_3 k_{233} / (\omega_2^2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{6} k_{222} \sqrt{2} \omega_3 k_{233}^2 / (\omega_2^2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{8} \sqrt{2} k_{233} t_{332} t_{233} / (\omega_2 (-\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{8} \sqrt{2} t_{332} k_{222} t_{233} / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{6} \sqrt{2} k_{233} t_{233} t_{332} / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) \omega_2) - \frac{1}{6} \sqrt{2} k_{233} t_{233} t_{332} / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{8} \sqrt{2} k_{233} k_{222} t_{233} / ((-2\omega_2 + 2\omega_3) (\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{24} \sqrt{2} \omega_3 t_{233} t_{332}^2 / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{12} \sqrt{2} \omega_3 t_{233} k_{233} t_{332} / (\omega_2^2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{96} k_{222} \sqrt{2} t_{233} k_{233} / (\omega_2 (-\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{96} k_{222} \sqrt{2} t_{233} t_{332} / (\omega_2 (-\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{5}{96} k_{222} \sqrt{2} t_{233} k_{233} / (\omega_2 (\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& - \frac{5}{96} k_{222} \sqrt{2} t_{233} t_{332} / (\omega_2 (\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{1}{6} \sqrt{2} k_{233} t_{332} t_{233} / ((-\omega_2 + 2\omega_3) (-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{5}{12} k_{222} \sqrt{2} t_{233} k_{233} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) + \frac{5}{12} k_{222} \sqrt{2} t_{233} t_{332} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{6} k_{222} \sqrt{2} \omega_3 t_{332}^2 / (\omega_2^2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{8} k_{222}^2 \sqrt{2} \omega_3 t_{332} / (\omega_2^2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{4} k_{222}^2 \sqrt{2} \omega_3 t_{233} / (\omega_2^2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) - \frac{1}{4} k_{222} \sqrt{2} \omega_3 t_{332} 2 / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{4} k_{222} \sqrt{2} \omega_3 k_{2233} / (\omega_2 (-2\omega_2 + 2\omega_3)).
\end{aligned}$$

E.2 Expression du coefficient de couplage $x_{res4:1}$

Le coefficient de couplage $x_{res4:1}$ associé à l'opérateur de couplage (équation (5.105)) traduisant une résonance 4 : 1 entre l'oscillateur d'élongation totalement symétrique et l'oscillateur de pliage est :

$$\begin{aligned}
x_{res4:1} = & \frac{1}{48}\sqrt{2}k_{233}^3/(\omega_3\omega_2) + \frac{1}{96}\sqrt{2}k_{233}^3/(\omega_3(-\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{96}\sqrt{2}k_{233}^3/(\omega_3(\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}k_{2233}/\omega_3 + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{233}t_{3322}/\omega_3 - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{233}t_{2233}/\omega_3 + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{233}k_{2233}/\omega_3 \\
& + \frac{3}{16}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/((- \omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) \\
& - \frac{1}{48}\sqrt{2}t_{233}k_{222}t_{332}/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{1}{48}\sqrt{2}t_{233}k_{222}k_{233}/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) \\
& - \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{233}/(\omega_3(\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{16}\sqrt{2}t_{233}k_{222}t_{332}/(\omega_3(\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/(\omega_3(-\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/(\omega_3(\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{8}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/(\omega_3\omega_2) + \frac{1}{16}\sqrt{2}t_{233}k_{222}t_{332}/(\omega_3\omega_2) - \frac{1}{16}\sqrt{2}t_{233}k_{222}k_{233}/(\omega_3\omega_2) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{233}k_{222}t_{332}/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{233}k_{222}k_{233}/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}k_{222}t_{332}/((2\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{8}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/((2\omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}k_{2233}/(2\omega_2 - 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}^3/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}t_{3322}/\omega_3 - \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}t_{2233}/\omega_3 \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}\omega_3k_{222}t_{332}t_{233}/((- \omega_2 - 2\omega_3)(2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}t_{3322}/(2\omega_2 - 2\omega_3) \\
& + \frac{5}{24}\sqrt{2}t_{332}k_{3333}/\omega_3 - \frac{5}{24}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/((2\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}t_{2233}/(2\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}t_{2323}/(2\omega_2 - 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}\omega_3k_{222}t_{332}k_{233}/((- \omega_2 - 2\omega_3)(2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{1}{96}\sqrt{2}t_{332}^3/(\omega_3(-\omega_2 - 2\omega_3)) \quad (E.2) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}k_{2233}/\omega_3 - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}t_{3322}/(2\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}t_{2323}/(2\omega_2 - 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}t_{3322}/\omega_3 + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}t_{2233}/\omega_3 + \frac{1}{96}\sqrt{2}t_{332}^3/(\omega_3(\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{233}/((2\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}t_{2323}/(2\omega_2 - 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}k_{2233}/(2\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}k_{2233}/(2\omega_2 - 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}^3/((2\omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}^3/((2\omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{8}t_{23333}^{(2)}\sqrt{2} - \frac{1}{8}t_{23333}^{(1)}\sqrt{2} + \frac{1}{8}k_{233}33\sqrt{2} - \frac{1}{24}\sqrt{2}\omega_3k_{222}t_{233}k_{233}/((- \omega_2 - 2\omega_3)(2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) \\
& - \frac{1}{8}\sqrt{2}\omega_3k_{222}t_{332}k_{233}/((- \omega_2 - 2\omega_3)(2\omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}^3/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}^3/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}t_{2233}/(2\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}^3/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{48}\sqrt{2}t_{332}^3/(\omega_3\omega_2) - \frac{1}{8}\sqrt{2}k_{233}k_{3333}/\omega_3 - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}t_{3333}/\omega_3 - \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}t_{3333}/\omega_3 \\
& + \frac{1}{8}\sqrt{2}\omega_2k_{222}t_{332}k_{233}/((- \omega_2 - 2\omega_3)(2\omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{6}\sqrt{2}t_{233}k_{3333}/\omega_3 \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}t_{3322}/(2\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}t_{2233}/(2\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{32}\sqrt{2}k_{222}t_{332}^2/(-\omega_2 - 2\omega_3)^2 \\
& + \frac{1}{32}\sqrt{2}k_{222}t_{233}^2/(-\omega_2 - 2\omega_3)^2 + \frac{1}{32}\sqrt{2}k_{222}k_{233}^2/(-\omega_2 - 2\omega_3)^2 + \frac{1}{48}\sqrt{2}k_{233}^3/((\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{48}\sqrt{2}t_{332}^3/((\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}k_{233}^2/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}t_{332}^2/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}t_{233}^2/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 - \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}t_{233}^2/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 + \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}t_{332}^2/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}^2t_{233}/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 - \frac{1}{16}\sqrt{2}t_{332}^3/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) - \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{233}^3/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) \\
& + \frac{1}{2}\sqrt{2}t_{233}k_{3333}/(\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{2}\sqrt{2}k_{233}k_{3333}/(\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{2}\sqrt{2}t_{332}k_{3333}/(\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{3333}t_{332}/\omega_2 \\
& + \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{3333}k_{233}/\omega_2 - \frac{1}{4}\sqrt{2}t_{332}k_{3333}/\omega_2 - \frac{1}{4}\sqrt{2}k_{233}k_{3333}/\omega_2 + \frac{1}{8}\sqrt{2}t_{332}k_{2233}/(\omega_2 - 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{8}\sqrt{2}t_{233}k_{2233}/(\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{8}\sqrt{2}k_{233}k_{2233}/(\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{8}\sqrt{2}t_{332}t_{3322}/(\omega_2 - 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{8}\sqrt{2}t_{233}t_{3322}/(\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{8}\sqrt{2}k_{233}t_{3322}/(\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{8}\sqrt{2}t_{332}t_{2233}/(\omega_2 - 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{8}\sqrt{2}t_{233}t_{2233}/(\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{8}\sqrt{2}k_{233}t_{2233}/(\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{2323}t_{332}/(-\omega_2 - 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{2323}t_{233}/(-\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{2323}k_{233}/(-\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}t_{3322}/(-\omega_2 - 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}t_{3322}/(-\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{3322}k_{233}/(-\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}t_{2233}/(-\omega_2 - 2\omega_3) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}^2t_{233}/((\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) - \frac{1}{48}\sqrt{2}t_{332}k_{233}^2/((\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{48}\sqrt{2}t_{332}t_{233}^2/((\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}t_{2233}/(-\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}t_{2233}/(-\omega_2 - 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}k_{2233}/(-\omega_2 - 2\omega_3) - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{233}k_{2233}/(-\omega_2 - 2\omega_3) + \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}k_{2233}/(-\omega_2 - 2\omega_3) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}^3/((- \omega_2 - 2\omega_3)(2\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}^3/((- \omega_2 - 2\omega_3)(2\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{222}t_{332}^2/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 + \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{222}t_{233}^2/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 + \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{222}k_{233}^2/(\omega_2 - 2\omega_3)^2 \\
& - \frac{1}{48}\sqrt{2}k_{233}t_{233}^2/((\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{48}\sqrt{2}k_{233}t_{332}^2/((\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}^2t_{233}/((\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{1}{48}\sqrt{2}k_{222}t_{332}^2/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) \\
& - \frac{3}{32}\sqrt{2}k_{222}t_{332}^2/((- \omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{16}\sqrt{2}t_{332}t_{233}^2/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) \\
& + \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{233}t_{233}^2/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{3}{32}\sqrt{2}k_{222}t_{233}^2/((- \omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{48}\sqrt{2}k_{222}k_{233}^2/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) - \frac{3}{32}\sqrt{2}k_{222}k_{233}^2/((- \omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{233}t_{332}^2/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{1}{16}\sqrt{2}t_{332}k_{233}^2/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{222}t_{233}^2/((- \omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{1}{16}\sqrt{2}t_{233}k_{222}t_{332}/(-\omega_2 - 2\omega_3)^2 - \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/(-\omega_2 - 2\omega_3)^2 \\
& - \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{233}/(-\omega_2 - 2\omega_3)^2 - \frac{1}{12}\sqrt{2}t_{332}t_{233}^2/(\omega_2(\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{233}t_{233}^2/(\omega_2(\omega_2 - 2\omega_3))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}t_{233}^2/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) + \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}^2t_{332}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}^2k_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}t_{233}^2/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& - \frac{1}{8}\sqrt{2}t_{233}k_{222}t_{332}/(w_2-2w_3)^2 - \frac{1}{8}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/(w_2-2w_3)^2 + \frac{1}{8}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{233}/(w_2-2w_3)^2 \\
& + \frac{1}{8}\sqrt{2}k_{222}t_{332}^2/((w_2-2w_3)w_2) + \frac{1}{8}\sqrt{2}k_{222}k_{233}^2/((w_2-2w_3)w_2) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3k_{2233}k_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3t_{2323}t_{332}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3t_{2323}t_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3t_{2323}k_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3t_{2323}t_{332}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3t_{2323}t_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3t_{2323}k_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3t_{3322}t_{332}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3t_{3322}t_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3t_{3322}k_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}w_3k_{233}^3/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)w_2) - \frac{1}{24}\sqrt{2}w_3t_{332}^3/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)(w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}w_2k_{233}^3/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)(w_2-2w_3)) + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2t_{2233}t_{332}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2t_{2233}t_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) - \frac{1}{16}\sqrt{2}w_3k_{222}t_{332}^2/((-w_2-2w_3)^2(2w_2-2w_3)) \\
& - \frac{1}{16}\sqrt{2}w_3k_{222}t_{233}^2/((-w_2-2w_3)^2(2w_2-2w_3)) - \frac{1}{16}\sqrt{2}w_3k_{222}k_{233}^2/((-w_2-2w_3)^2(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{16}\sqrt{2}w_2k_{222}t_{332}^2/((-w_2-2w_3)^2(2w_2-2w_3)) + \frac{1}{16}\sqrt{2}w_2k_{222}t_{233}^2/((-w_2-2w_3)^2(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{16}\sqrt{2}w_2k_{222}k_{233}^2/((-w_2-2w_3)^2(2w_2-2w_3)) - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2t_{2233}k_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2t_{3322}t_{332}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2t_{3322}t_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2t_{3322}k_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) + \frac{1}{24}\sqrt{2}w_2t_{332}^3/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)(w_2-2w_3)) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}w_3k_{233}^3/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)(w_2-2w_3)) + \frac{1}{24}\sqrt{2}w_3t_{332}^3/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)w_2) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2k_{2233}t_{332}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2k_{2233}t_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2k_{2233}k_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2t_{2323}t_{332}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& - \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2t_{2323}t_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_2t_{2323}k_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3k_{2233}t_{332}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) + \frac{1}{12}\sqrt{2}w_3k_{2233}t_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)) \\
& - \frac{1}{4}\sqrt{2}k_{233}k_{222}t_{332}/((w_2-2w_3)w_2) + \frac{1}{8}\sqrt{2}t_{233}k_{222}k_{233}/((w_2-2w_3)w_2) - \frac{1}{8}\sqrt{2}t_{233}k_{222}t_{332}/((w_2-2w_3)w_2) \\
& - \frac{1}{8}\sqrt{2}w_2k_{222}k_{233}t_{332}/((-w_2-2w_3)^2(2w_2-2w_3)) - \frac{1}{8}\sqrt{2}w_2k_{222}k_{233}t_{233}/((-w_2-2w_3)^2(2w_2-2w_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}w_3t_{332}^2k_{233}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)(w_2-2w_3)) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}w_2k_{233}^2t_{332}/((-w_2-2w_3)(2w_2-2w_3)(w_2-2w_3))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}k_{233}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) + \frac{5}{48}\sqrt{2}k_{222}t_{332}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{222}t_{332}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) - \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{222}t_{332}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& + \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}t_{233}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) - \frac{1}{12}\sqrt{2}k_{222}t_{233}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}t_{332}t_{233}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) - \frac{1}{48}\sqrt{2}k_{222}t_{233}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)(-\omega_2 - 2\omega_3)) \\
& - \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}t_{233}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{233}t_{233}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2) \\
& + \frac{1}{16}\sqrt{2}k_{222}t_{233}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)(\omega_2 - 2\omega_3)) + \frac{1}{24}\sqrt{2}k_{222}k_{233}^2/((2\omega_2 - 2\omega_3)\omega_2).
\end{aligned}$$

Bibliographie

- [1] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, F. LALOE, *Mécanique quantique*, Hermann, numéro d'édition 6074 (1993).
- [2] R. ABRAHAM, J. MARSDEN, *Foundations of Mechanics*, Addison-Wesley, Reading Mass, 2nd edition (1978).
- [3] M. AUDIN, *Lectures on integrable systems and gauge theory*, Springer Netherlands (1997).
- [4] P. MANEVILLE, *Dynamique non linéaire appliquée au chaos et à son contrôle*, notes de cours du DEA mécanique des fluides et des transferts (2004).
- [5] H. GOLDSTEIN, C. POOLE, J. SAFKO, *Classical mechanics*, Pearson, 3rd edition (2002).
- [6] V. I. ARNOLD, *Mathematical Methods of Classical Mechanics*, Springer-Verlag (1978).
- [7] K. MEYER, G. R. HALL, D. OFFIN, *Introduction to Hamiltonian Dynamical Systems and the N-Body Problem*, Applied Mathematical Sciences, Volume 90, Springer-Verlag, 2nd edition (2009).
- [8] D. HILBERT, *Über die vollen Invariantensysteme*. *Mathematische Annalen*, 42, 313 (1893).
- [9] R. H. CUSHMAN, L. BATES, *Global aspects of classical integrable systems*, Birkhäuser (1997).
- [10] K. GATERMANN, *Computer Algebra Methods for Equivariant Dynamical Systems*, volume LNM 1728, Springer-Verlag (2000).
- [11] D. COX, J. LITTLE, D. O'SHEA, *Ideals, Varieties, and Algorithms*, Undergraduate Texts in Mathematics, Springer-Verlag (1992).
- [12] K. EFSTATHIOU, *Metamorphoses of Hamiltonian Systems with Symmetries*, LNM 1864, Springer-Verlag (2005).
- [13] H. BROER, I. HOVEIJN, G. LUNTER, G. VEGTER, *Bifurcations in hamiltonian systems*, LNM 1806, Springer-Verlag (2003).
- [14] R. JOST, M. JOYEUX, S. SKOKOV, J. BOWMAN, *Vibrational analysis of HOCl up to 98 % of the dissociation energy with a Fermi resonance Hamiltonian*, *Journal of Chemical Physics*, 111, 15 (1999).
- [15] G. D. BIRKHOFF, *Dynamical Systems* American Mathematical Society, Providence, RI (1927).
- [16] G. D. BIRKHOFF, *Dynamical Systems*, With an addendum by Jurgen Moser, American Mathematical Society Colloquium, New York (1966).
- [17] F. G. GUSTAVSON, *On Constructing Formals Integrals of a Hamiltonian System Near an Equilibrium Point*, *The Astronomical Journal*, 71, 670 (1966).
- [18] A. DEPRIT, *Canonical transformations depending on a small parameter*, *Celestial Mechanics and Dynamical Astronomy*, 1, 12 (1969).

- [19] E. B. WILSON, J. C. DECIUS, P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York (1954).
- [20] I. SUZUKI, General Anharmonic Force Constants of Carbon Dioxide, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 25, 479 (1968).
- [21] M. JOYEUX, On resonance-type effective vibrational Hamiltonians for CO₂ II. Theoretical background, *Chemical Physics*, 221, 287 (1997).
- [22] G. SAGET, A. M. ISHKHANYAN, C. LEROY, T. A. ISHKHANYAN, A periodic level-crossing two-state model of a general Heun class, *Journal of Contemporary Physics* (Springer-Verlag), 52, 4 (2017).
- [23] H. GOLDSTEIN, *Mécanique classique*, Presses universitaires de France (1964).
- [24] S. C. FARANTOS, *Nonlinear Hamiltonian Mechanics Applied to Molecular Dynamics Theory and Computational Methods for Understanding Molecular Spectroscopy and Chemical Reactions*, Springer (2014).
- [25] G. CICOGNA, G. GAETA, *Symmetry and Perturbation Theory in Nonlinear Dynamics*, Springer-Verlag (1999).
- [26] J. M. SOURIAU, *Structure des systèmes dynamiques*, Dunod Université (1970).
- [27] S. SMALE, Topology and mechanics, I and II. *Inventiones Mathematicae* 10, 305 et *Inventiones Mathematicae*, 11, 45 (1970).
- [28] K. MEYER, *Symmetries and integrals in mechanics*, New York, Academic Press (1973).
- [29] M. TABOR, *Chaos and integrability in nonlinear dynamics*, Wiley, New York (1989).
- [30] H. BROER, F. TAKENS, *Dynamical Systems and Chaos*, Springer New York (2011).
- [31] M. JOYEUX, Gustavson's procedure and the dynamics of highly excited vibrational states, *Journal of Chemical Physics*, 109, 2111 (1998).
- [32] J. R. CARY, Lie Transform Perturbation Theory for Hamiltonian Systems, *Physics Reports*, 79, 2, 129 (1981).
- [33] M. JOYEUX, On resonance-type effective vibrational Hamiltonians for CO₂ I. Theoretical background, *Chemical Physics*, 221, 269 (1997).
- [34] B. STURMFELS, *Algorithms in invariant theory*, Springer (1993).
- [35] K. YAMANOUCHI, S. TAKEUCHI, S. TSUCHIYA, Vibrational level structure of highly excited SO₂ in the electronic ground state. Vibrational assignment by dispersed fluorescence and stimulated emission pumping spectroscopy, *Journal of Chemical Physics*, 92, 4044 (1990).
- [36] M. JOYEUX, Semiclassical quantization of the spectroscopist's Hamiltonian for coupled vibrational modes, *Chemical Physics* 185, 263 (1994).
- [37] M. JOYEUX, Semiclassical assignment of the vibrational levels of molecules with Fermi resonance. Application to CS₂, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 175, 262 (1996).
- [38] R. P. WAYNE, *Chemistry of Atmospheres*, 2nd Edition, Oxford University Press, New York (1991).
- [39] S. SKOKOV, J. M. BOWMAN, K. A. PETERSON, *Journal of Chemical Physics*, 109, 2662 (1998).
- [40] S. SKOKOV, J. M. BOWMAN, V. A. MANDELSHTAM, *Chemical Physics*, 1, 1279 (1999).

- [41] R. A. HOWLAND, An accelerated elimination technique for the solution of perturbed Hamiltonian systems, *Celestial Mechanics and Dynamical Astronomy*, 15, 327 (1977).
- [42] R. A. HOWLAND, L. RICHARDSON, The Hamiltonian transformation in quadratic Lie transforms, *Celestial Mechanics and Dynamical Astronomy*, 32, 99 (1984).
- [43] A. KAMEL, Perturbation method in the theory of nonlinear oscillations, *Celestial Mechanics and Dynamical Astronomy*, 3, 90 (1970).
- [44] J. HENRARD, On a perturbation theory using Lie transforms, *Celestial Mechanics and Dynamical Astronomy*, 3, 107 (1970).
- [45] W. GROBNER, *Die Lie-Reihen und ihre Anwendungen*. Deutscher Verlag der Wissenschaften (1967).
- [46] T. UZER, D. W. NOID, R. A. MARCUS, Uniform semiclassical theory of avoided crossings, *Journal of Chemical Physics*, 79, 4412 (1983).
- [47] C. R. QUADE, Internal coordinate formulation for the vibration-rotation energies of polyatomic molecules, *Journal of Chemical Physics*, 64, 2783 (1976).
- [48] C. R. QUADE, Erratum : Internal coordinate formulation for the vibration-rotation energies of polyatomic molecules, *Journal of Chemical Physics*, 79, 4089 (1983).
- [49] W. B. CLODIUS, C. R. QUADE, Internal coordinate formulation for the vibration-rotation energies of polyatomic molecules. II. Symmetric top molecules with a threefold axis, *Journal of Chemical Physics*, 80, 3528 (1984).
- [50] W. B. CLODIUS, C. R. QUADE, Internal coordinate formulation for the vibration-rotation energies of polyatomic molecules. III. Tetrahedral and octahedral spherical top molecules, *Journal of Chemical Physics*, 82, 2365 (1985).
- [51] C. ECKART, Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules, *Physical Review*, 47, 552 (1935).
- [52] H. H. NIELSEN, The Vibration-Rotation Energies of Molecules, *Reviews of Modern Physics*, 23, 90 (1951).
- [53] J. P. PIQUE, J. MANNERS, G. SITJA, M. JOYEUX, Spectroscopy, dynamics, and chaos of the CS_2 molecule : Fourier transform and phase-space analysis, *Journal of Chemical Physics*, 95, 8744 (1991).
- [54] P. BERNATH, M. DULICK, J. HARDWICK, R. W. FIELD, Laser Excited Fluorescence of CS_2 , *Journal of Molecular Spectroscopy* 86, 275 (1981).
- [55] W. H. SHAFFER, Degenerate Modes of Vibration and Perturbations in Polyatomic Molecules, *Reviews of Modern Physics*, 16, 245 (1944).
- [56] D. R. LIDE, *Handbook of Physics and Chemistry*, 84th Edition 2003-2004, CRC Press (2004).
- [57] H. R. GORDON, T. K. MCCUBBIN, The 15-Micron Bands of CO_2 , *Journal of Molecular Spectroscopy*, 18, 73 (1965).
- [58] H. R. GORDON, T. K. MCCUBBIN, The 2.8-Micron Bands of CO_2 , *Journal of Molecular Spectroscopy*, 19, 137 (1966).
- [59] F. IACHELLO, S. OSS, R. LEMUS, Vibrational Spectra of Linear Triatomic Molecules in the Vibron Model, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 146, 56 (1991).
- [60] L. R. PEEBLES, P. MARSHALL, High-accuracy coupled-cluster computations of bond dissociation energies in SH, H_2S , and H_2O , *Journal of Chemical Physics*, 117, 3132 (2002).

- [61] A. W. LIU, O. ULENIKOV, G. ONOPENKO, O. GROMOVA, E. BEKHTEREVA, L. WAN, L.Y. HAO, S.M. HU, J.M. FLAUD, Global fit of the high-resolution infrared spectrum of D₂S, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 238, 11 (2006).
- [62] A. FIORETTI, D. COMPARAT, A. CRUBELLIER, O. DULIEU, F. MASNOU-SEEUWS, P. PILLET, Formation of Cold Cs₂ Molecules through Photoassociation, *Physical Review Letters* 80, 4402 (1998).
- [63] A. N. NIKOLOV, E. E. EYLER, X. T. WANG, J. LI, H. WANG, W. C. STALLEY, P. L. GOULD, Observation of Ultracold Ground-State Potassium Molecules, *Physical Review Letters* 82, 703 (1999).
- [64] J. WEINER, V. S. BAGNATO, S. ZILIO, P. S. JULIENNE, Experiments and theory in cold and ultracold collisions, *Reviews of Modern Physics* 71, 1 (1999).
- [65] F. MASNOU-SEEUWS, P. PILLET, Formation of ultracold molecules $T \leq 200 \mu K$ via photoassociation in a gas of laser cooled atoms, *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics* 47, 53 (2001).
- [66] S. INOUE, M. R. ANDREWS, J. STENGER, H. -J. MIESNER, D. M. STAMPER-KURN, W. KETTERLE, Feshbach resonances, *Nature (London)* 392, 151 (1998).
- [67] P. COURTEILLE, R. S. FREELAND, D. J. HEINZEIN, F.A. VAN ABELEN, B. J. VERHAAR, Observation of a Feshbach Resonance in Cold Atom Scattering, *Physical Review Letters* 81, 69 (1998).
- [68] M. GEVORGYAN, Control of photo-association of atomic Bose-Einstein condensates by laser field configuration, PhD Thesis, Institute for Physical Research (Armenia) & Université de Bourgogne (France) (2016).
- [69] R. S. SOKHOYAN, Formation of molecules in ultracold atomic gases via quasi-resonant fields, PHD Thesis, Institute for Physical Research (Armenia) & Université de Bourgogne (France) (2010).
- [70] J. JAVANAINEN, M. MACKIE, Coherent photoassociation of a Bose-Einstein condensate, *Physical Review A* 59, R3186 (1999).
- [71] M. GEVORGYAN, S. GUERIN, C. LEROY, A. M. ISHKHANYAN, H. R. JAUSLIN, Adiabatic tracking for photo- and magneto-association of Bose-Einstein condensates with Kerr nonlinearities, *European Journal of Physics D*, 70, 253 (2016).
- [72] A. M. ISHKHANYAN, J. JAVANAINEN, H. NAKAMURA, Basic two-state model for bosonic field theories with a cubic nonlinearity, *Journal of Physics A*, 38, 3505 (2005).
- [73] A. M. ISHKHANYAN, The integrability of the two-state problem in terms of confluent hypergeometric functions, *Journal of Physics A*, 30, 1203 (1997).
- [74] A. M. ISHKHANYAN, J. JAVANAINEN, H. NAKAMURA, Basic two-state model for bosonic field theories with a cubic nonlinearity, *Journal of Physics A*, 38, 3505 (2005).
- [75] A. M. ISHKHANYAN, T. A. SHAHVERDYAN, T. A. ISHKHANYAN, Thirty five classes of solutions of the quantum time-dependent two-state problem in terms of the general Heun functions, *European Physical Journal D*, 69, 10 (2015).
- [76] L. D. LANDAU, Zur theorie der energieubertragung. II, *Phys. Z. Sowjetunion* 2, 46-51 (1932).
- [77] C. ZENER, Non-adiabatic crossing of energy levels, *Proceedings of The Royal Society A*, London, 137, 696 (1932).
- [78] A. M. ISHKHANYAN, New analytically integrable models of the two-state problem, *Optics Communications*, 176, 155 (2000).

- [79] E. E. NIKITIN, The probability of nonadiabatic transitions in the case of nondivergent terms, *Optics and Spectroscopy*. 13, 431 (1962).
- [80] T. A. ISHKHANYAN, T. A. SHAHVERDYAN, A.M. ISHKHANYAN, Hypergeometric expansions of the solutions of the general Heun equation governed by two-term recurrence relations for expansion coefficients, *arXiv :1403.7863 [math.CA]* (2017).
- [81] A. M. ISHKHANYAN, The Appell hypergeometric expansions of the solutions of the general Heun equation, *Constr. Approx.* (2017) *arXiv :1405.2871 [math-ph]*.
- [82] H. NAKAMURA, *Nonadiabatic Transition : Concepts, Basic Theories and Applications*, World Scientific, Singapore (2012).
- [83] B. W. SHORE, *The Theory of Coherent Atomic Excitation* (Wiley, New York) (1990).
- [84] A. RONVEAUX, *Heun's Differential Equations* (Oxford University Press, London) (1995).
- [85] N. SVARTHOLM, Die Lösung der Fuchsschen Differentialgleichung zweiter Ordnung durch Hypergeometrische Polynome, *Mathematische Annalen* 116, 413 (1939).
- [86] A. ÉRDELYI, Certain expansions of solutions of the Heun equation, *The Quarterly Journal of Mathematics* (Oxford) 15, 62 (1944).
- [87] A. M. MANUKYAN, T. A. ISHKHANYAN, M. V. HAKOBYANH, A. M. ISHKHANYAN, A series solution of the general Heun equation in terms of incomplete Beta functions, *IDEA* 13(4), 231 (2014).

Titre : Interactions et résonances dans les systèmes quantiques.

Résumé : Cette thèse traite des interactions et résonances dans les systèmes quantiques et se subdivise en trois sous-thématiques. Dans les premiers chapitres, nous proposons, dans le cadre de la limite locale, une méthode systématique de construction d'un hamiltonien vibrationnel mis sous forme normale pour des systèmes moléculaires à n degrés de liberté fortement excités, à partir des générateurs d'une algèbre de Lie, l'algèbre des polynômes invariants construite en mécanique classique à partir du noyau de l'opérateur adjoint $ad_{\mathcal{H}_0}$. Puis, nous exposons les méthodes de construction en l'absence et en présence d'une résonance $p : q$. Une application à la molécule triatomique non linéaire CIOH est ensuite envisagée.

D'autre part, nous réalisons, à l'aide de l'algorithme LTPA, la normalisation des molécules triatomiques linéaires AB_2 et nous comparons, dans le cas de la molécule de CO_2 , nos résultats à ceux d'autres auteurs qui utilisèrent une approche différente. Par analogie avec la construction des hamiltoniens de systèmes moléculaires AB_2 non linéaires, nous montrons ensuite que l'interaction de Fermi permet de décrire le passage d'un condensat de Bose-Einstein (CBE) atomique à un condensat moléculaire.

Enfin, le dernier chapitre de cette thèse s'intéresse conjointement au phénomène de résonance $1 : 1$ entre un système et un champ extérieur et à l'équation de Heun. Nous utilisons le modèle du système quantique à deux niveaux d'énergie interagissant avec un champ extérieur à modulation de phase périodique et à pulsation de Rabi généralisée constante. Nous montrons lors de transitions non adiabatiques, que l'évolution des amplitudes de probabilité des états se déduit de l'équation de Heun générale pour une classe de solutions particulière. Nous mettons également en évidence trois comportements différents pour la fonction de décalage en fréquence : les non-croisements, les croisements et le level-glancing. Pour ces deux derniers comportements, une résonance $1 : 1$ se produit périodiquement entre le système et le champ.

Mots-clé : Résonance $p : q$; opérateur adjoint ; coordonnées internes ; équation de Heun.

Title : Interactions and Resonances in Quantum Systems.

Abstract : This thesis book is concerned with the interactions and resonances in quantum systems and is subdivided into three thematics. First, our work is aimed at constructing in the local limit a systematic method for a normalized vibrational Hamiltonian for a strongly excited n -degree-of-freedom molecular system from the generators of the Lie algebra, the algebra of the invariant polynomials built in classical mechanics from the the kernel of the adjoint operator $ad_{\mathcal{H}_0}$. We present both the method of construction in case of absence and in case of a $p : q$ resonance system with n degrees of freedom. Application to the non-linear triatomic molecule CIOH is then given.

On the other hand, by using the LTPA Algorithm, we realize normalisation of linear triatomic molecules and we compare in case of the CO_2 molecule our results to those of authors who used to another approaches. Then, we are dealing with the Fermi interaction in order to show analogously to the building of Hamiltonians of non-linear molecules AB_2 , that this interaction is able to describe the transition of a atomic Bose-Einstein condensate (BEC) to a molecular one.

Finally, in the last chapter, we explore the non-adiabatic dynamics of a two-state system subject to excitation by a specific constant-amplitude periodic level-crossing model and we show that the evolution of the probability amplitudes of states is deduced from the Heun equation for a particular class of solutions. We also highlight three different behaviors for the detuning : non-crossing, crossing and level-glancing. For these two last behaviors, a $1 : 1$ resonance occurs periodically between the system and the field.

Keywords : $p : q$ resonance ; adjoint operator ; internal coordinates ; general Heun function.