Séminaire
Laboratoire de Physique
Universite de Bourgogne (Dijon)
Laboratoire de Spectrométrie Physique
Université Joseph Fourier (Grenoble I)

Equilibres relatifs de systèmes moléculaires réels

Dmitriï Sadovskiï
sadovski@univ-littoral.fr

Université du Littoral, Dunkerque

Dijon–Grenoble, novembre 2001

Résumé :

Nous commençons par des exemples simples, la molécule diatomique et l'oscillateur de Hénon-Heiles, suivis par la description du spectre purement rotationnel des molécules tétraèdriques. Par la suite nous présenterons le travail fait en collaboration avec *Vincent Boudon* (Dijon) et *Boris Zhilinskiï* (Dunkerque) sur les équilibres relatifs rovibrationnels de P_4 ainsi que les résultats obtenus en collaboration avec *Igor Kozine* (Warwick) sur l'analyse des polyades vibrationnelles de l'ozone (O_3). Nous allons comparer les prédictions du calcul classique effectué en utilisant la forme normale et les résultats quantiques. La présentation des résultats restera assez générale afin d'être interessante pour tout le monde.

Sommaire :

Bibliographie

http ://pca3.univ-littoral.fr/~sadovski

D. A. Sadovskiï et B. I. Zhilinskiï, *Group theoretical and topological analysis of localized vibration-rotation states*, Phys. Rev. A **47**(4) 2653–71 (1993).

D. A. Sadovskiï, N. G. Fulton, J. R. Henderson, J. Tennyson, et B. I. Zhilinskiï, *Nonlinear normal modes and local bending vibrations of H_3^+ and D_3^+*, J. Chem. Phys. **99**(2) 906–18 (1993).

D. A. Sadovskiï et B. I. Zhilinskiï, *Qualitative study of a model three level Hamiltonian with SU(3) dynamical symmetry*, Phys. Rev. A **48**(2) 1035–44 (1993).

D. A. Sadovskiï et B. I. Zhilinskiï, *Counting levels within vibrational polyads. Generating function approach*, J. Chem. Phys. **103**(24), 10520–36 (1995).

D. A. Sadovskiï et B. I. Zhilinskiï, *Tuning the hydrogen atom in crossed fields between the Zeeman and Stark limits*, Phys. Rev. A **57**(4) 2867–84 (1998)

G. Dhont, D. A. Sadovskiï, B. I. Zhilinskiï, et V. Boudon, *Analysis of the "unusual" vibrational components of triply degenerate vibrational mode ν_6 of $Mo(CO)_6$* J. Mol. Spectrosc. **201** 95–108 (2000).

Ch. Van Hecke, D. A. Sadovskiï et B. I. Zhilinskiï, *Qualitative analysis of molecular rotation starting from inter-nuclear potential* Europ. Phys. J. D **7** 199–209 (1999).

Ch. Van Hecke, D. A. Sadovskiï, B. I. Zhilinskiï, et V. Boudon, *Rotational-vibrational relative equilibria and the structure of quantum energy spectrum of the tetrahedral molecule P_4* Europ. Phys. J. D **?** 1–23 (2001) sous presse.

Molécule diatomique
équilibres relatifs rotationnels

Hamiltonien réduit du système à deux corps

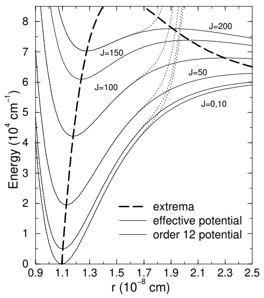
$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{j^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

avec le potentiel de Morse

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-\beta(r-r_e)}\right]^2$$

par ex., pour N_2 nous trouvons $r_e = 1.094 \times 10^{-8}$ cm, $D_e \approx 60\,642$ cm^{-1}, et $\beta \approx 3.0878 \times 10^8$ cm^{-1}

en assumant $p_r = 0$ nous cherchons les équilibres relatifs rotationnels de $H_j(r, p_r = 0)$



Molécule diatomique :
Hamiltonien en forme analytique standardisé

Le développement limité de $V(r)$ près de r_e

$$H = \frac{p_r^2}{2\,m} + \frac{j^2}{2\,mr_e^2} - \frac{j^2 q}{mr_e^3} + \left(\frac{3\,j^2}{2\,mr_e^4} + D_e\beta^2\right) q^2 + \ldots,$$

et la transformation $(r, p_r) \to (q, p)$ donnent

$$H = \omega\Big(H_0 + \epsilon H_1 + \epsilon^2 H_2 + \ldots\Big),$$

avec le paramètre de série sans dimension

$$\epsilon = r_e^{-1}(2mD_e\beta^2)^{-1/4} = \left(\frac{2B}{\omega}\right)^{1/2},$$

et les termes

$$\begin{aligned}
H_0 &= \frac{1}{2}(p^2 + q^2),\\
H_1 &= -\frac{1}{2}\beta r_e\, q^3,\\
H_2 &= \frac{7}{24}(\beta r_e)^2 q^4 + \frac{1}{2}j^2,\\
H_3 &= -\frac{1}{8}(\beta r_e)^3 q^5 - j^2 q,\\
H_4 &= +\frac{31}{720}(\beta r_e)^4 q^6 + \frac{3}{2}j^2 q^2.
\end{aligned}$$

Molécule diatomique :
transformation en forme normale

En introduisant l'intégrale d'action

$$n = \frac{1}{2}(p^2 + q^2) = H_0.$$

nous cherchons à réduire le flux X_H à celui de X_{H_0}. L'Hamiltonien transformé (réduit) dit la *forme normale* est une série de Birkhoff en j et n (les intégrales de mouvement)

$$H_{\text{f.n.}} = \omega\Big(H_0 + \epsilon^2\mathcal{H}_2 + \epsilon^4\mathcal{H}_4 + \epsilon^6\mathcal{H}_6 + \ldots\Big),$$

où tous les termes sont d'ordre paire en ϵ

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_2 &= \frac{1}{2}\Big(j^2 - (\beta r_e)^2 n^2\Big),\\
\mathcal{H}_4 &= \frac{3}{2}(1 - \beta r_e) n j^2,\\
\mathcal{H}_6 &= \left(\frac{15}{4} - \frac{15}{2}\beta r_e + \frac{69}{16}(\beta r_e)^2 - \frac{7}{8}(\beta r_e)^3\right) n^2 j^2 - \frac{j^4}{2}.
\end{aligned}$$

Molécule diatomique :
quantification et termes spectroscopiques

Nous remplaçons les intégrales n et j par

$$n = N + \frac{1}{2}, \quad j = \sqrt{J(J+1)},$$

où $N = 0, 1, \ldots$ et $J = 0, 1, \ldots$ sont les *nombres quantiques*.

$H_{\text{f.n.}}(N, J)$ devient le terme spectroscopique

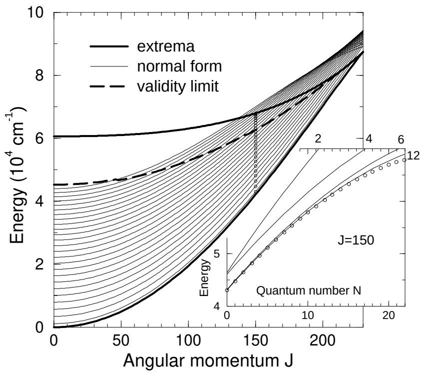
$$\begin{aligned}
E_{N,J} &= \omega_e\,(N + \tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e\,(N + \tfrac{1}{2})^2\\
&\quad + B_e\,J(J+1) - D_e\,J^2(J+1)^2\\
&\quad - \alpha_e\,(N + \tfrac{1}{2})\,J(J+1) + \ldots\,,
\end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
\omega_e &= \omega,\\
x_e &= \tfrac{1}{2}(\beta r_e)^2\epsilon^2\\
B_e &= \tfrac{1}{2}\omega\epsilon^2 = \tfrac{1}{2m\,r_e^2}, \quad D_e = \tfrac{1}{2}\omega\epsilon^6\\
\alpha_e &= \tfrac{3}{2}\omega(\beta r_e - 1)\epsilon^4.
\end{aligned}$$

Molécule diatomique :

équilibres relatifs rovibrationnels



example de molécule N_2 avec le potentiel de Morse

lignes grasses : éq. rel. purement rotationnels

lignes fines : éq. rel. rovibrationnels $N = 0, 1, \ldots, 25$

cercles : énergies quantiques (WKB) pour $J = 150$

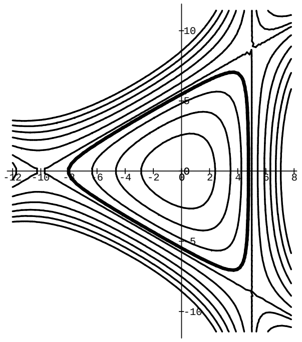
figure inserée : forme normale d'ordre ϵ^2, ϵ^4, ϵ^6, et ϵ^{12}

Oscillateur de Hénon-Heiles

modes vibrationnels de type E de molécules H_3^+, A_4 et AB_4

$$H = \tfrac{1}{2}(q_x^2 + p_x^2) + \tfrac{1}{2}(q_y^2 + p_y^2) + \epsilon\left(\tfrac{1}{3}q_x^3 - q_x q_y^2\right)$$

1:1 oscillateur de symétrie C_3,



potentiel de Hénon-Heiles avec $\epsilon = 0.1$ et $E/E_{\text{seuil}} = 0.2, 0.45, 0.7, \mathbf{0.9}, 1, 1.2, \ldots$

Réduction du système de Hénon-Heiles

espace des phases réduit $CP_1 \sim S_2$

représentation de moment cinétique de deux oscillateurs $z_\alpha = q_\alpha + ip_\alpha$

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_1 \\ L_2 \\ L_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix} z_x\bar{z}_y + z_y\bar{z}_x \\ iz_x\bar{z}_y - iz_y\bar{z}_x \\ z_x\bar{z}_x - z_y\bar{z}_y \end{pmatrix}$$

$H_{\text{f.n.}}$ est définie sur une sphère $|\mathbf{L}| = const$

action de groupe de symétrie $D_3 \wedge \mathcal{T}$:
inversion du temps $\mathcal{T} : (L_1, L_2, L_3) \to (L_1, L_2, -L_3)$
axes L_3 et L_1 sont les axes de rotation C_3 et C_2

polynômes invariants de l'action de $S_1 \wedge D_3 \wedge \mathcal{T}$

$$\begin{aligned} n &= 2L = \tfrac{1}{2}\rho^2 = \tfrac{1}{2}(\bar{z}_x z_x + \bar{z}_y z_y) \\ \mu &= L_2^2 \\ \xi &= \tfrac{1}{2}L_3(3L_1^2 - L_3^2) \end{aligned}$$

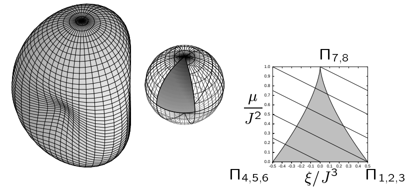
la forme normale $H_{\text{f.n.}}$ est une fonction du paramètre $n = 2L$ (l'intégrale), et des variables dynamiques μ et ξ

la forme qualitative (=la plus simple $H_{\text{f.n.}}$)

$$\mathcal{H} = a\mu + b\xi, \quad a \gg b$$

les équilibres relatifs sont les points stationnaires de $H_{\text{f.n.}}$

orbite	symétrie	ξ/L^3	μ/L^2	θ	φ
$\Pi_{7,8}$	$C_3 \wedge \mathcal{T}_2$	0	1	0	–
$\Pi_{4,5,6}$	$C_2 \times \mathcal{T}$	$-1/2$	0	$\pi/2$	$0, \pm 2\pi/3$
$\Pi_{1,2,3}$	$C_2' \times \mathcal{T}$	$1/2$	0	$\pi/2$	$\pi, \pm\pi/3$



$H_{\text{f.n.}}$ est représentée sur l'espace des phases et sur l'espace des orbites

Forme normale du système Hénon-Heiles

changement d'échelle et coordonnées sur S_2

$$\begin{aligned} |\mathbf{L}| \to Ln^{-1} &= \tfrac{1}{2} \\ \mu \to \mu n^{-2} &= \cos(\theta)^2/4 \\ \xi \to \xi n^{-3} &= -\sin(\theta)^3\cos(3\varphi)/16 \end{aligned}$$

expression pour $H_{\text{f.n.}}$

$$\begin{aligned} n &- \epsilon^2 n^2\left(\frac{5}{12} - \frac{7}{3}\mu\right) \\ &- \epsilon^4 n^3\left(\frac{67}{432} + \frac{7}{36}\mu - \frac{56}{9}\xi\right) + \ldots \end{aligned}$$

termes d'ordre élevé

	n	$\epsilon^2 n^2$	$\epsilon^4 n^3$	$\epsilon^6 n^4$	$\epsilon^8 n^5$
1	1	$-\frac{5}{12}$	$-\frac{67}{432}$	$-\frac{42229}{155520}$	$-\frac{15624833}{18662400}$
μ		$\frac{7}{3}$	$-\frac{7}{36}$	$-\frac{76447}{6480}$	$-\frac{11656729}{2332800}$
ξ			$\frac{56}{9}$	$\frac{2093}{135}$	$\frac{353843}{8100}$
μ^2				$\frac{115171}{1944}$	$\frac{2217943}{233280}$
$\mu\xi$					$\frac{6701639}{4050}$

Equilibres relatifs du système Hénon-Heiles

(=points stationnaires de la forme normale)

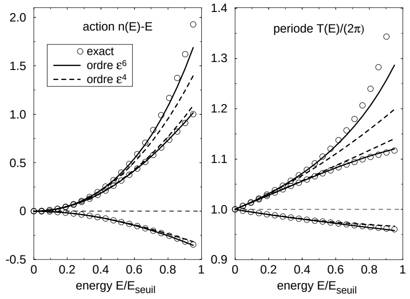
Valeurs de $H_{\text{f.n.}}$ (=énergie E)

en unités de n avec $\tau = n^2\epsilon$

$\Pi_{7,8}$	$1 + \frac{1}{6}\tau - \frac{11}{54}\tau^2 + \frac{1171}{2430}\tau^3 - \frac{217567}{145800}\tau^4$
$\Pi_{1,2,3}$	$1 - \frac{5}{12}\tau - \frac{235}{432}\tau^2 - \frac{38585}{31104}\tau^3 - \frac{2663129}{746496}\tau^4$
$\Pi_{4,5,6}$	$1 - \frac{5}{12}\tau + \frac{101}{432}\tau^2 + \frac{108467}{155520}\tau^3 + \frac{35328559}{18662400}\tau^4$

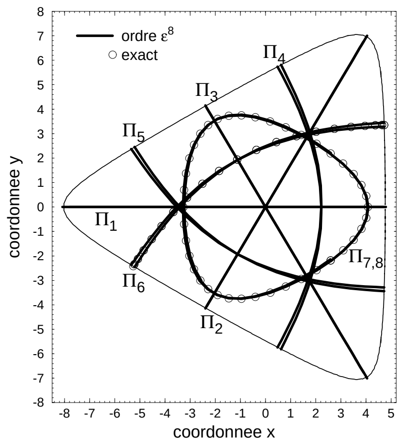
Action $n(E)$ et période $T(E)$

(énergie en unités relatives au seuil)



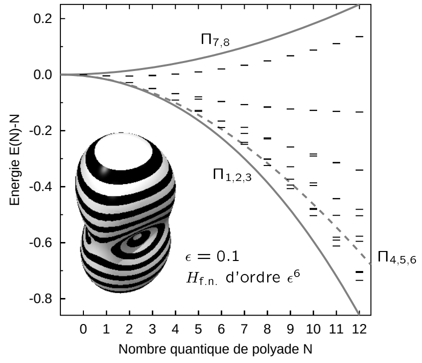
Les équilibres relatifs sont des familles des orbites périodiques (dits *modes normaux non-linéaires*) dans l'espace initial

système de Hénon-Heiles à 90% de E_{seuil}



Energies des équilibres relatifs et structure des niveaux quantiques

approximation d'ordre ϵ^6
pour le système de Hénon-Heiles avec $\epsilon = 0.1$



l'action classique n est égale $N + 1$

Polyades vibrationnelles moléculaires

vibration triplement dégénérée de A_4, AB_4, etc
la résonance 1:1:1 approximative (e.g. O_3)

Espace des polyades CP_2

les invariants principaux de la symétrie de l'oscillateur 1:1:1 sont les variables dynamiques dans l'espace des phases réduit CP_2

$$\begin{aligned} n &= \tfrac{1}{2}(z_1\bar z_1 + z_2\bar z_2 + z_3\bar z_3) \\ x_3 &= \tfrac{1}{2}(z_1\bar z_1 - z_2\bar z_2), \quad n_3 = \tfrac{1}{2}(z_3\bar z_3) \\ s_1 &= \tfrac{1}{2}(z_2\bar z_3 + z_3\bar z_2), \quad t_1 = \tfrac{1}{2}(z_2\bar z_3 - z_3\bar z_2)i \\ s_2 &= \tfrac{1}{2}(z_1\bar z_3 + z_3\bar z_1), \quad t_2 = \tfrac{1}{2}(z_3\bar z_1 - z_1\bar z_3)i \\ s_3 &= \tfrac{1}{2}(z_1\bar z_2 + z_2\bar z_1), \quad t_3 = \tfrac{1}{2}(z_1\bar z_2 - z_2\bar z_1)i \end{aligned}$$

base d'intégrité :

$$\underbrace{\mathcal{R}(n, x_3, s_1, s_2, s_3)}_{\text{principaux}} \times \underbrace{\{1, n_3, n_3^2, t_1, t_2, t_3\}}_{\text{auxiliaires}}$$

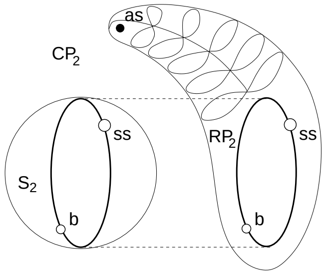
Système à trois modes de l'ozone O_3

dans l'approximation de la résonance 1:1:1

L'espace des phases réduit est CP_2
(espace complexe projective de dimension réelle 4)

Le groupe de symétrie est $C_2\times\mathcal{T}$

Stratification de CP_2 en présence de $C_2\times\mathcal{T}$:



on repère trois équilibres relatifs : symétrique *(ss)*, asymétrique *(as)*, et bending *(b)*

Forme normale pour le modèle de O_3 en résonance $\approx$ 1:1:1

$$H_n = 923.488n + 208.872x_3 + 163.455n_3 + \ldots$$

ϵ^2	ϵ^4	ϵ^4
$-2.8404\,n^2$	$-0.0647\,x_3^2 n$	$+0.6331\,s_2 s_1 n_3$
$-1.8973\,n x_3$	$-0.0464\,x_3^2 s_3$	$-0.1639\,s_1^2 n_3$
$-2.3024\,n s_3$	$+0.3232\,x_3^2 n_3$	$+0.0497\,x_3^3$
$-2.1892\,n n_3$	$+0.5325\,s_3^2 n_3$	$+0.6730\,n s_1^2$
$-0.2938\,x_3^2$	$+0.4729\,s_3 n_3^2$	$+1.0940\,s_1^2 s_3$
$-1.0451\,x_3 s_3$	$-0.0498\,x_3 s_3 n$	$-0.0668\,s_2^2 n_3$
$+5.1278\,x_3 n_3$	$-0.0212\,s_3^3$	$+0.7285\,x_3 s_3 n_3$
$-0.9449\,s_3^2$	$-0.4637\,s_1 s_2 s_3$	$+0.6378\,x_3 n n_3$
$-2.3142\,s_3 n_3$	$+0.0608\,n^2 s_3$	$+0.1518\,x_3 s_1^2$
$-5.9305\,n_3^2$	$-0.0651\,n s_3^2$	$-1.0863\,n^2 n_3$
$-1.9710\,s_1^2$	$+0.3745\,s_2 x_3 s_1$	$+1.2903\,n n_3^2$
$+7.4701\,s_1 s_2$	$-0.0582\,x_3 n^2$	$-0.6191\,s_3 n n_3$
$-13.0319\,s_2^2$	$+0.1069\,x_3 s_3^2$	$-0.0294\,n s_1 s_2$
	$-0.1603\,x_3 n_3^2$	$-0.0727\,n s_2^2$
	$+0.0447\,n^3$	$-0.7121\,s_2^2 s_3$
		$-0.1859\,s_2^2 x_3$

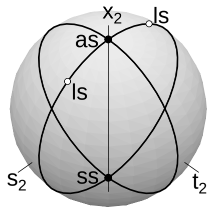
Vibrations de O_3, deuxième réduction

(polyades de *stretching* en résonance $\approx$ 1:1)

L'espace des phases doublement réduit est une sphère dite la *sphère des polyades*

stratification de cet espace en présence de $C_2 \times \mathcal{T}$

deuxième forme normale H_{n,n_s} pour $n_s = n = 6$



Deuxème forme normale H_{n,n_s}

polyades de modes stretching de l'ozone en résonance (as):$(ss) \approx$ 1:1

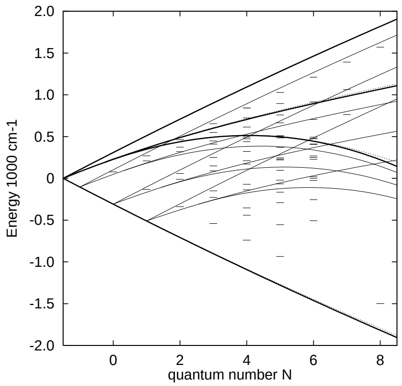
$H^{(0)}_{n,n_s}$	$\epsilon^2 H^{(1)}_{n,n_s}$	$\epsilon^4 H^{(2)}_{n,n_s}$
$714.615\,n$	$-1.2368\,n^2$	$-0.015311\,n^3$
$395.036\,n_s$	$-8.5391\,n\,n_s$	$-0.027586\,n^2 n_s$
$-22.708\,x_2$	$+4.6181\,n_s^2$	$+0.114265\,n\,n_s^2$
	$+1.0654\,n_s x_2$	$-0.082545\,n_s^3$
	$-4.0297\,n\,x_2$	$+0.197438\,n n_s x_2$
	$-2.8380\,x_2^2$	$-0.102746\,n^2 x_2$
	$-13.0319\,s_2^2$	$-0.022418\,n_s^2 x_2$
		$+0.017961\,n\,x_2^2$
		$+0.116763\,n_s x_2^2$
		$-0.576685\,n$
		$+0.372594\,n_s s_2^2$
		$+0.122691\,x_2 s_2^2$
		$+0.052958\,x_2^3$

Energies des états vibrationnels de l'ozone calculées en utilisant H_{n,n_s} et comparées avec les données de Tyuterev *et al.*

état	E cm^{-1}		état	E cm^{-1}		état	E cm^{-1}	
00 000	1	1	43 211	3855	6	60	4163	
10 010	702	1	43 310	3968	1	61	4436	
11 001	1043	1	44 004	4006	5	61	4543	
11 100	1103	0	44 103	4028	6	62	4715	
20 020	1400	1	44 202	4146	5	62 141	4799	15
21 011	1728	1	44 301	4253	3	62	4928	
21 110	1797	0	44 400	4368	−2	63	4998	
22 002	2059	1	50 050	3477	−1	63 132	5055	19
22 101	2112	1	51	3764		63	5181	
22 200	2201	0	51 140	3861	3	64 024	5280	14
30 030	2095	0	52	4057		64 123	5309	18
31 021	2410	2	52 131	4132	10	63 330	5317	7
31 120	2488	1	52 230	4251	4	64	5441	
32 012	2728	2	53 023	4352	6	65 015	5548	29
32 111	2788	3	53 122	4402	12	65 114	5558	17
32 210	2887	0	53 221	4520	12	64 321	5568	10
33 003	3048	2	53 014	4644	11	64 213	5708	11
33 102	3086	3	54 320	4645	1	65 420	5716	14
33 201	3188	2	54 113	4670	11	66 006	5796	29
33 300	3289	−1	54 212	4795	12	66 105	5798	14
40 040	2788	0	54 311	4912	15	65	5820	
41 031	3088	2	55 005	4924	5	65	5962	
41 130	3176	2	55 104	4932	10	66 204	6010	15
42 022	3394	3	54	5039		66	6077	
42 121	3462	6	55 203	5086	9	65	6102	
42	3570		55 302	5180	9	66 402	6217	12
43 013	3702	4	55 401	5312	4	66	6361	
43 112	3746	6	55 500	5438	−3	66 600	6498	−4

l'énergie de point zéro est de 1455.3 cm^{-1}
attribution par nombres nn_s et modes normaux $[v_1 v_2 v_3]$
dernière colonne : $E - E_{\text{obs}}$, voir *J. Mol. Spec.*, **198**, 57 (1999)

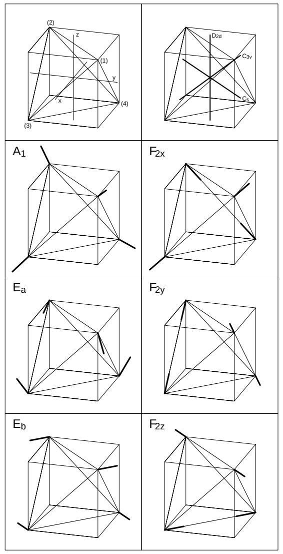
Energie des équilibres relatifs, structure polyadique 1:(1:1), et niveaux quantiques de l'ozone



lignes épaisses : équilibres relatifs *(b)*, *(lm)*, *(as)*, *(ss)*

lignes fines : équilibres relatifs de polyades de *stretching* pour des valeurs de n_s quantifiées

Vibrations de la molécule A_4



Equilibres relatifs rotationnels de A_4

Hamiltonien en absence de vibrations

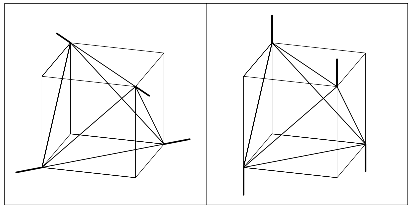
$$H_{\text{statique}} = V_J(q) = \frac{\mathbf{J}^2}{2I(q)} + V(q)$$

Potentiel $V(q)$ dans le modèle «atome–atome»

$$V(r) = \frac{K}{2}\sum_i^4 \sum_{j>i}^4 \Big[|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i| - R\Big]^2$$

$$K_A = 4K, \quad K_E = K, \quad K_F = 2K$$

Exemple : distortions provoquées par la rotation autour de l'axe C_4



Energie de rotation de la molécule A_4

Base des invariants sur la sphère :

$$\begin{aligned} R_2 &= J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \mathbf{J}^2 = J^2, \\ R_4 &= J_x^4 + J_y^4 + J_z^4, \\ R_6 &= J_x^6 + J_y^6 + J_z^6, \end{aligned}$$

Forme générale de l'Hamiltonien :

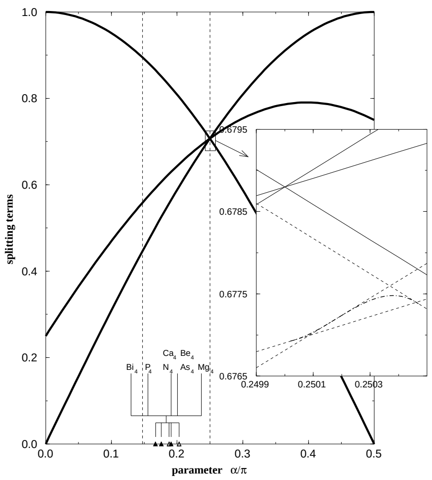
$$H = \sum h_{abc} R_2^a R_4^b R_6^c$$

Forme qualitative :

$$\mathcal{H} = a(J)R_4 + b(J)R_6$$

$a \gg 0$ $4J^2R_4 - 3R_6$ $a \ll 0$ ($D_t < 0$)

La molécule A_4 peut-elle devenir sphérique ? Pourquoi $D_t < 0$ pour la plupart des molécules A_4 ?



Forme normale

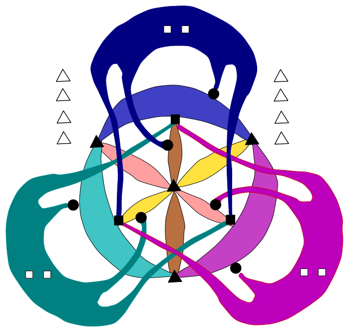
ordre	terme dans $H_{\text{f.n.}}$	notation spectroscopique	valeur de parametre
0	H_{ff}^0	T_{ff}^0	$\sqrt{2}$
0	H_{ee}^0	T_{ee}^0	1
2	J^2	$T^{2(0,A_1)}$	$1/2$
2	$H_{ff}^{1(1,F_1)}$	$-\sqrt{3}\,T_{ff}^{1(1,F_1)}$	$\sqrt{6}/4$
2	$V_{eeee}^{A_1}$	$2\,T_{eeee}^{A_1}$	$-27/16$
2	V_{eeee}^{E}	$\sqrt{2}\,T_{eeee}^{E}$	$9\sqrt{2}/32$
2	$V_{ffff}^{A_1}$	$2\,T_{ffff}^{A_1}$	$-5/6$
2	V_{ffff}^{E}	$\sqrt{2}\,T_{ffff}^{E}$	$521\sqrt{2}/1344$
2	$V_{ffff}^{F_2}$	$2\,T_{ffff}^{F_2}/\sqrt{3}$	$-5\sqrt{3}/96$
2	$V_{efef}^{F_1}$	$T_{efef}^{F_1}/\sqrt{3}$	$15\sqrt{6}/16$
2	$V_{efef}^{F_2}$	$T_{efef}^{F_2}/\sqrt{3}$	$-67\sqrt{6}/336$
4	$H_{ff}^{2(0,A_1)}$	$-\frac{4}{3}\,T_{ff}^{2(0,A_1)}$	$-17\sqrt{2}/32$
4	$H_{ff}^{2(2,E)}$	$\sqrt{2}\,T_{ff}^{2(2,E)}$	$-23/32$
4	$H_{ff}^{2(2,F_2)}$	$\sqrt{3}\,T_{ff}^{2(2,F2)}$	$17\sqrt{6}/64$
4	$H_{ee}^{2(0,A_1)}$	$-\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\,T_{ee}^{2(0,A_1)}$	$\sqrt{6}/4$
4	$H_{ee}^{2(2,E)}$	$\sqrt{2}\,T_{ee}^{2(2,E)}$	$-3\sqrt{6}/16$
6	$H_{ff}^{3(1,F_1)}$	$-\sqrt{3}\,T_{ff}^{3(1,F_1)}$	$43\sqrt{2}/80$
6	$H_{ff}^{3(3,F_1)}$	$-\sqrt{3}\,T_{ff}^{3(3,F_1)}$	$27\sqrt{15}/160$
6	$H_{ee}^{3(3,A_2)}$	$-T_{ee}^{3(3,A_2)}$	$-7/8$
6	J^4	$T^{4(0,A_1)}$	$-7/60$
6	$R^{4(4,A_1)}$	$T^{4(4,A_1)}$	$-\sqrt{30}/640$

Mode triplement dégénéré de A_4

l'espace des phases réduit est CP_2

Action de groupe :

orbites de l'action de O (ou T_d) sur CP_2



Boris Zhilinskiĭ, 1985

Orbites critiques

de l'action du groupe $T_d \times \mathcal{T}$ sur l'espace des phases vibrationnel réduit CP_2

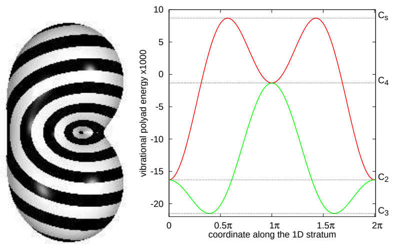
orbite	$\frac{x_3}{N_f}$	$\frac{s_1}{N_f}$	$\frac{s_2}{N_f}$	$\frac{s_3}{N_f}$	$\frac{n_3}{N_f}$	$\frac{t_1}{N_f}$	$\frac{t_2}{N_f}$	$\frac{t_3}{N_f}$	stabili-sateur
• $A^{(2)}$	0	0	0	−1	0	0	0	0	C_s^{xy}
	0	0	0	1	0	0	0	0	
	$\frac{1}{2}$	0	−1	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0	
	$\frac{1}{2}$	0	1	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0	
	$-\frac{1}{2}$	1	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0	
	$-\frac{1}{2}$	−1	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0	
▲ $A^{(3)}$	0	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	0	$C_3^{[111]}$
	0	$\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	0	
	0	$-\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	0	
	0	$-\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	0	
△ $B, C^{(3)}$	0	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$C_3^{[111]}$
	0	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{-1}{\sqrt{3}}$	$\frac{-1}{\sqrt{3}}$	
	0	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{-1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{-1}{\sqrt{3}}$	
	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{-1}{\sqrt{3}}$	$\frac{-1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	
■ $A^{(4)}$	0	0	0	0	1	0	0	0	S_4^z
	1	0	0	0	0	0	0	0	S_4^x
	−1	0	0	0	0	0	0	0	S_4^y
□ $B, C^{(4)}$	0	0	0	0	0	0	0	1	S_4^z
	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	1	0	0	S_4^x
	$\frac{1}{2}$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	1	0	S_4^y

Equilibres relatifs correspondant aux orbites non-critiques

sous-espace de CP_2 qui est C_s-invariant

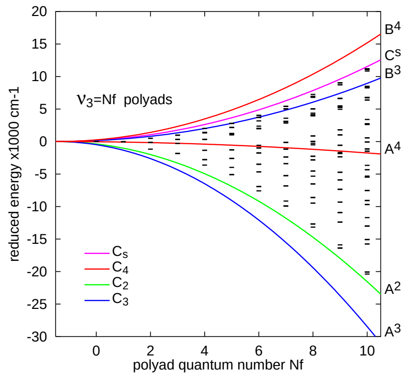
Forme normale $H_{\text{f.n.}}$ avec $n = 10$ pour le modèle de la molécule tétraèdrique P_4

Restriction à la sphère C_s-invariante dans l'espace CP_2



Equilibres relatifs et polyades :

prédiction par la forme normale des polyades du mode $\nu_3^{F_2}$ de P_4



orbites critiques (C_2, C_3, C_4) et non-critiques (C_s) de l'action de $T_d \times \mathcal{T}$ sur CP_2

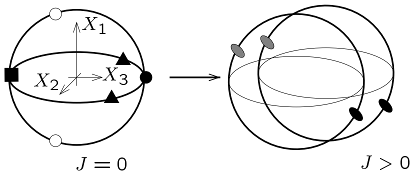
Equilibres relatifs rovibrationnels de $\mathbf{A}_4$

valeurs de la forme normale (énergie) dans les orbites critiques de l'action de $T_d \times \mathcal{T}$ sur l'espace des phases réduit $CP_2 \times CP_2 \times S_2$

point	order ϵ^2	order ϵ^4 terms $q^2 J^2$
$A_1^{(2)}$		$\frac{5}{12}\sqrt{2}N_f J^2 - \frac{11}{8}N_e J^2$
$A_2^{(2)}$		$\frac{5}{12}\sqrt{2}N_f J^2 - \frac{5}{8}N_e J^2$
$A_1^{(4)}$		$\frac{5}{3}\sqrt{2}N_f J^2 - \frac{1}{4}N_e J^2$
$A_2^{(4)}$		$\frac{5}{3}\sqrt{2}N_f J^2 - \frac{7}{4}N_e J^2$
$(B,C)_1^{(4)}$	$\mp\frac{1}{2}N_f J$	$\frac{11}{48}\sqrt{2}N_f J^2 - \frac{1}{4}N_e J^2$
$(B,C)_2^{(4)}$	$\mp\frac{1}{2}N_f J$	$\frac{11}{48}\sqrt{2}N_f J^2 - \frac{7}{4}N_e J^2$
$A_{1,2}^{(3)}$		$-N_e J^2$
$B_{1,2}^{(3)}$	$-\frac{1}{2}N_f J$	$+\frac{17}{16}\sqrt{2}N_f J^2 - N_e J^2$
$C_{1,2}^{(3)}$	$+\frac{1}{2}N_f J$	$+\frac{17}{16}\sqrt{2}N_f J^2 - N_e J^2$

Equilibres relatifs rovibrationnels correspondant aux orbites non-critiques : existent-ils ?

analyse des sphères C_s-invariantes dans l'espace réduit $CP_2 \times S_2$

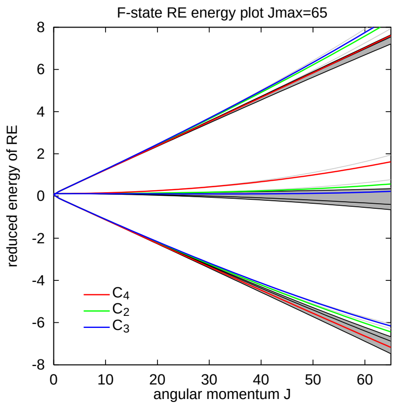


Restriction de $H_{\text{f.n.}}$

$$\mathcal{H}^{C_s} = b(J)X_1 - a(J)X_3 + c(J, N_f, N_e)$$

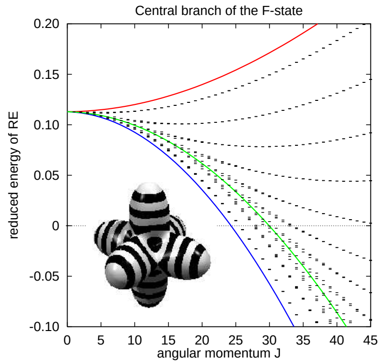
$$a = -\frac{5\sqrt{2}}{4}\epsilon^4 J^2, \quad b = -\epsilon^2 J + \frac{85}{24}\epsilon^6 J^3$$

Equilibres relatifs rovibrationnels dans la structure de l'état ν_3 de A_4



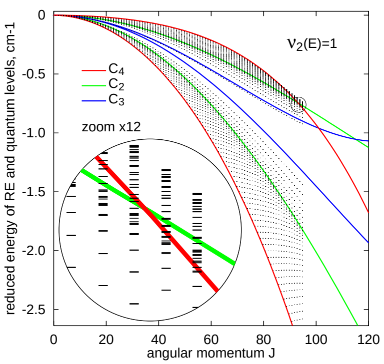
Branche centrale de l'état ν_3 de $\mathbf{A}_4$

prédiction correcte de l'énergie rotationnelle



(données quantiques par *Boudon et al.*)

Equilibres relatifs rovibrationnels dans la structure de l'état ν_2 de A_4



il ne reste plus qu'à l'observer expérimentalement . . .