Etude dynamique de systèmes quantiques

(résumé français du memoire présenté pour l'obtention du titre d'habilité à diriger des recherches)

Dmitrií Sadovskií

Université du Littoral, Quai Freycinet 1, B.P. 5526, 59379 Dunkerque, France

(Dunkerque, mars 1998, traduction de la version anglaise 2/98)

thèse présentée à l'Université du Littoral, Dunkerque, et soutenue le 19 juin 1998 devant la Commission d'Examen :

Pierre Glorieux	Professeur *Université des Sciences et Technologies de Lille*	Président
Mark S. Child	Professeur *Theoretical Chemistry, University of Oxford*	Rapporteur
Christian Jungen	Directeur de Recherche au CNRS *Université Paris-Sud (Paris XI), Orsay*	Rapporteur
James Montaldi	Professeur *INLN, Université de Nice, Sophia-Antipolis*	Rapporteur
Louis Michel	Professeur Honoraire *Institut des Hautes Études Scientifiques, Bures*	Examinateur
Jean Bellissard	Professeur *Université Paul Sabatier, Toulouse III*	Examinateur
Eugene Bogomolny	Directeur de Recherche au CNRS *Institut de Physique Nucléaire, Orsay*	Examinateur
Richard H. Cushman	Professeur *Mathematics Institute, University of Utrecht*	Examinateur
Daniel Boucher	Professeur *Université du Littoral, Dunkerque*	Examinateur
Boris Zhilinskií	Professeur *Université du Littoral, Dunkerque*	Examinateur

to Ms Bimmer and Mr Marinoni, friends on a lonely journey who didn't quite make it ...
to my wife and sons, who were far and yet so close
to mom, dad, and Granny

REMERCIEMENTS

He didn't say any more, but we've always been unusually communicative in a reserved way, and I understood that he meant a great deal more than that.

F. Scott Fitzgerald, The Great Gatsby

Mes remerciements iront tout d'abord à *Boris Ẑhilinskií*, qui a été mon enseignant depuis la deuxième année à l'Université de Moscou jusqu'à aujourd'hui. La plupart des résultats de ce travail ont été obtenus en collaboration avec Boris, et je suis fier d'avoir été et heureux de rester son collègue proche.

Je dois des remerciements très particuliers à *John Delos* qui m'avait orienté vers le domaine de la théorie des formes normales. Ce parcours a été long et dur, mais fructueux, tout comme le voyage de notre petit groupe à travers l'Amérique. Notre travail, les conseils de John, et notre amitié resteront toujours présents dans ma mémoire où que j'aille.

Je suis très honoré par la présence de scientifiques renommés comme le sont mes rapporteurs et examinateurs. Je les remercie d'avoir bien voulu examiner et juger ma thèse, pour le temps qu'ils ont passé ainsi que pour leur coopération.

Mes remerciements iront également à *Charles Schwieters* que j'aimerais avoir l'honneur d'appeler mon ami. Les e-mail de Charles m'ont rendu la vie plus chaleureuse dans ce pays éloigné et étranger. Son exemple et son aide sur les problèmes d'ordinateurs étaient et restent pour moi des modèles.

J'ai beaucoup apprécie la dévotion et la patience avec lesquelles *Frédérick Roussel, Christophe Van Hecke, Corinne Kolinsky, et Abdelhak Hadj Sahraoui* m'ont aidé pour la traduction française de cette thèse. Avec *Abdelylah Daoudi* ils ont formé un petit groupe de compagnons de route et m'ont appris un grand nombre de choses sur la vie et mon travail quotidien en France.

Ce travail a été complété à *l'Université du Littoral* au cours de la période 1995–98 et je tiens à exprimer à Monsieur le président, le Professeur *Alain Dubrulle* ma profonde gratitude pour m'avoir incité à joindre cette université et pour avoir encouragé mes activités de recherche. Par ailleurs, je dois le remercier pour son aide et pour son avis sur l'organisation de la soutenance de cette thèse. Enfin, je suis très reconnaissant pour sa contribution dans l'accueil de ma famille à Dunkerque.

À l'Université du Littoral je fais partie du *Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère* et je suis très reconnaissant du support financier et administratif du LPCA, ainsi que de son directeur, le Professeur *Daniel Boucher*.

Je voudrais aussi remercier notre secrétaire M-me *Chantal Desailly* pour sa gentillesse et son aide efficace pour la résolution des problèmes administratifs.

Dmitrií Sadovskií, Dunkerque, 8 juin 1998

Etude dynamique de systèmes quantiques

(résumé français du memoire présenté pour l'obtention du titre d'habilité à diriger des recherches)

Dmitrií Sadovskií*

Université du Littoral, Quai Freycinet 1, B.P. 5526, 59379 Dunkerque, France

Ce résumé présente le travail effectué sur différents aspects de la théorie quantique appliquée aux systèmes atomiques et moléculaires. Il fait partie de la présentation pour l'obtention du titre d'habilité à diriger des recherches.

SOMMAIRE

PUBLICATIONS de D. SADOVSKIÍ

[1] D. A. Sadovskií, *Spectres rovibrationnels et structure d'états quasidégénérés de molécules de type toupie sphèrique*, thèse de candidat de sciences en physique avec spécialisation "Optique", Académie des Sciences de l'URSS, Moscou, 1989. [en russe]

[2] D. A. Sadovskií, *Analyse de Hamiltoniens effectifs de modèle pour molécules tétrahèdriques*, diplôme en chimie, l'Univerité d'état de Moscou, 1984. [en russe]

[3] B. I. Ẑhilinskií et D. A. Sadovskií, *Comparative study of spectroscopic constants of tetrahedral molecules: ν_1,ν_3 bands of silane and germane*, Opt. Spectrosc. (USSR) **58**, 565-70 (1985), [p. 490-2 de traduction anglaise].

[4] D. A. Sadovskií et B. I. Ẑhilinskií, *Theoretical analysis of spectroscopic constants for spherical tops: ν_2,ν_4 bands of AB_4 molecules*, J. Molec. Spectrosc. **115**, 235-57 (1986).

[5] B. I. Ẑhilinskií et D. A. Sadovskií, *Combinaisons invariantes de paramètres spectroscopiques de molécules tétraèdriques*, Vestnik MGU, **27**, 145-48 (1986) [en russe].

[6] B. I. Ẑhilinskií et D. A. Sadovskií, *Qualitative changes in the rotational structure of vibrational states with increasing angular momentum*, Opt. Spectrosc. (USSR) **61**, 481-6 (1986), [p. 301-4 de traduction anglaise].

[7] S. Yu. Volkov, D. N. Kozlov, V. V. Smirnov, D. A. Sadovskií et B. I. Ẑhilinskií, *Structure rotationnelle d'états résonants vibrationnels ν_1,ν_3 de $^{28}SiH_4$ et $^{74}GeH_4$* (Institut de physique générale, Moscou, 1988), 67 p., [en russe].

[8] D. A. Sadovskií et B. I. Ẑhilinskií, *Qualitative analysis of vibration-rotation hamiltonians for spherical top molecules*, Molec. Phys. **65**, 109-28 (1988).

[9] V. E. Pavlov-Verevkin, D. A. Sadovskií et B. I. Ẑhilinskií, *On the dynamical meaning of the diabolic points*, Europhys. Lett. **6**, 573-78 (1988).

[10] G. Pierre, D. A. Sadovskií et B. I. Ẑhilinskií, *Organization of quantum bifurcations: crossover of rovibrational bands in spherical top molecules*, Europhys. Lett. **10**, 409-14 (1989).

[11] D. A. Sadovskií et B. I. Ẑhilinskií, *Contact transformations in tensor formalism. Effective Hamiltonian and dipole moment for the ν_2, ν_4 dyad of tetrahedral molecules*, J. Qualitat. Spectrosc. Radiat. Transf. **42**, 575-84 (1989).

[12] D. A. Sadovskií, B. I. Ẑhilinskií, J.-P. Champion et G. Pierre, *Manifestations of bifurcations and diabolic points in molecular energy spectra*, J. Chem. Phys. **92**, 1523-37 (1990).

[13] V. M. Krivtŝun, D. A. Sadovskií, E. P. Snegirev, A. P. Shotov and I. I. Zasavitŝkií, *Diode laser study of the ν_1 and ν_3 bands of the $^{120}SnH_4$ molecule*, J. Molec. Spectrosc. **139**, 107-25 (1990). V. M. Krivtŝun, D. A. Sadovskií, et E. P. Snegirev, *Rotational structure of the ν_1, ν_3 bands of $^{120}SnH_4$ molecule*, Opt. Spectrosc. (USSR) **70**, 1007-10 (1991), [p. 590-1 de traduction anglaise].

[14] V. M. Krivtŝun, D. A. Sadovskií et B. I. Ẑhilinskií, *Critical phenomena and diabolic points in rovibrational energy spectra of spherical top molecules*, J. Molec. Spectrosc. **139**, 126-46 (1990).

[15] O. I. Davarashvili, B. I. Ẑhilinskií, V. M. Krivtŝun, D. A. Sadovskií and E. P. Snegirev, *Experimental study of the sequence of bifurcations which causes the crossover of rotational multiplet*, Soviet JETP Lett. **51**, 17-9 (1990).

[16] D. A. Sadovskií, *Standard Decomposition of the products of spherical tensor equivalent operators*, Phys. Lett. A **156**, 377-80 (1991).

[17] I. Dabrowski, G. Herzberg, J. W. C. Johns, D. A. Sadovskií, et M. Vervloet, *Spectra of rare gas hydrides. IV. Three new bands of argon deuteride involving a low-lying "p" Rydberg state of ArD*, J. Chem. Phys. **97**, 7093-111 (1992).

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

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

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

[21] I. Dabrowski et D. A. Sadovskií, *Spectra of rare gas hydrides. V: np Rydberg series of KrD*, Molec. Phys. **81**(2), 291–326 (1994).

[22] T. Amano, M.-C. Chan, S. Civiš, A. R. W. McKellar, W. A. Majewski, D. A. Sadovskií, et J. K. G. Watson, *The infrared vibration-rotation spectrum of the D_3^+ molecular ion: extension to higher vibrational and rotational quantum numbers*, Can. J. Phys. **72**, 1007–15 (1994).

[23] W. A. Majewski, A. R. W. McKellar, D. A. Sadovskií, et J. K. G. Watson, *New observations and analysis of the infrared vibration-rotation spectrum of H_3^+*, Can. J. Phys. **72**, 1016–27 (1994).

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

[25] D. A. Sadovskií et J. B. Delos, *Organization of bifurcation of periodic orbits*, Phys. Rev. Lett. **75**(11), 2120–3 (1995).

[26] D. A. Sadovskií et J. B. Delos, *Bifurcation of periodic orbits of Hamiltonian systems: Analysis using normal form theory*, Phys. Rev. E **54**(2), 2033–70 (1996). Secs. III.C et VIII.

[27] D. A. Sadovskií, B. I. Ẑhilinskií et L. Michel, *Collapse of the Zeeman structure of the hydrogen atom in the external electric field*, Phys. Rev. A **53**(6), 4064–7 (1996); preprint IHES P/95/86, Bures-sur-Yvette, 1995.

[28] I. Dabrowski et D. A. Sadovskií, *Spectra of rare gas hydrides. VI. The nf Rydberg complex of KrD*, J. Chem. Phys. **107**(21), 8874–85 (1997).

[29] D. A. Sadovskií et B. I. Ẑhilinskií, *Tuning the hydrogen atom in crossed fields between the Zeeman and Stark limits*, Phys. Rev. A **57**(4), 2867-84 (1998).

Résumé anglais

As part of the presentation for the title *habilité à diriger des recherches*, we summarize our work on various aspects of quantum and classical theory of molecular and atomic systems, and on applications of this theory. Our central idea is to use the results obtained in the classical dynamical theory of such systems for the analysis of the corresponding quantum systems. To study classical dynamics we rely extensively on the normal form transformation methods, which we apply both near equilibria and near periodic orbits. The normalization, especially in the presence of symmetries, involves construction of polynomial integrity bases and thus the relevant aspects of the theory of invariants. Group theory and basic topology are used extensively in the qualitative analysis of the reduced classical problems obtained by the normal form methods, and the results are then transferred to quantum theory. Quantum problems are studied independently and the results of the two approaches are compared. Several concrete systems: hydrogen atom in external magnetic and electric fields, electronic Rydberg states of diatomic molecules, notably rare gas hydrides, and rotation-vibration states of spherical top molecules are considered in detail. A number of qualitative phenomena in these systems: crossover of rotational multiplets and of Rydberg n shells, "organized" bifurcations of periodic orbits, diabolic points, and others is analyzed. Other important results include the normal form reconstruction of nonlinear normal modes and the first successful spectroscopic analysis of the rotation-vibration structure of the spherical top molecule SnH_4, and of electron-rotation structure of Rydberg excimers ArD and KrD.

Key words: *dynamical theory, periodic orbit, reduced phase space, relative equilibria, normal form, reduction, Lie transformation, integrity basis, generating function, Morse theory, group theory, finite group, isotropy group, orbit space, irreducible tensor, contact transformation, hydrogen atom in external fields, n shell, Kustaanheimo-Stiefel regularization, Hénon-Heiles oscillator, Rydberg states, excimer, Rydberg diatomic molecules, ArD, KrD, spherical top molecules, vibrational polyad, rotation-vibration states*

Résumé

Comme partie de la présentation pour l'obtention du titre d'habilité à diriger des recherches, nous résumons notre travail sur différents aspects de la théorie quantique et classique des systèmes moléculaires et atomiques, et sur les applications de cette théorie. Notre idée centrale est d'utiliser les résultats obtenus pour ces systèmes en théorie dynamique classique dans l'analyse des systèmes quantiques correspondants. Pour étudier la dynamique classique, nous appliquons largement les méthodes de transformation en forme normale au voisinage d'un équilibre aussi bien que d'une orbite périodique. La normalisation, surtout en présence de symétries, implique la construction des bases polynômiales d'intégrité et par conséquent, les aspects pertinents de la théorie des invariants. La théorie des groupes et la topologie élémentaire sont utilisées en grande mesure dans l'analyse qualitative des problèmes classiques réduits qui sont déduits par les méthodes des formes normales. Ensuite, les résultats sont transférés vers la théorie quantique. Les problèmes quantiques sont étudiés indépendemment et les résultats des deux approches sont comparés. Plusieurs systèmes concrets: l'atome d'hydrogène soumis aux champs magnétique et électrique extérieures, états électroniques de Rydberg des molécules diatomiques, notamment des hydrides des gaz rares, et états de rotation-vibration des molécules de type toupie sphérique sont considérés en détail. Un nombre des phénomènes qualitatifs ayant lieu dans ces systèmes: le croisement des multiplets rotationnels et des couches n de Rydberg, bifurcations "organisées" d'orbites périodiques, points diaboliques, et autres sont analysés. Parmi les autres résultats importants, il y a la reconstruction des modes normaux nonlinéaires et la première analyse spectroscopique successive de la structure rovibrationnelle de la molécule de type toupie sphérique SnH_4 et de la structure électronique-rotationnelle des excimers de Rydberg ArD et KrD.

Mots clés: *théorie dynamique, orbite périodique, espace des phases réduit, équilibres relatifs, forme normale, réduction, transformation de Lie, base d'intégrité, fonction génératrice, théorie de Morse, théorie des groupes, groupe fini, groupe d'isotropie, espace des orbites, tenseur irréductible, transformation de contact, atome d'hydrogène soumis aux champs extérieurs, n-couche, régularisation de Kustaanheimo-Stiefel, oscillateur de Hénon-Heiles, états de Rydberg, excimer, molécules de Rydberg diatomiques, ArD, KrD, molécules de type toupie sphérique, polyade vibrationnelle, états de rotation-vibration*

8 juin 1998