

RECHERCHE COOPÉRATIVE SUR PROGRAMME N° 25

A. GUICHARDET

Sur les règles de sélection en spectroscopie moléculaire de vibration et de rotation

Les rencontres physiciens-mathématiciens de Strasbourg - RCP25, 1985, tome 35
« Conférences de : P. Cartier, A. Guichardet et G.A. Viano », , exp. n° 2, p. 23-40

http://www.numdam.org/item?id=RCP25_1985__35__23_0

© Université Louis Pasteur (Strasbourg), 1985, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la série « Recherche Coopérative sur Programme n° 25 » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

SUR LES REGLES DE SELECTION EN SPECTROSCOPIE
MOLECULAIRE DE VIBRATION ET DE ROTATION.

A. GUICHARDET

Centre de Mathématiques de l'Ecole Polytechnique
F 91128 Palaiseau Cedex - France

"Unité Associée au C.N.R.S. 169"

SUR LES REGLES DE SELECTION EN SPECTROSCOPIE
MOLECULAIRE DE VIBRATION ET DE ROTATION

par A.Guichardet

§ 0. Introduction.

Ce travail est un court résumé d'un ouvrage qui paraîtra ultérieurement ; il s'efforce de donner des démonstrations rigoureuses de certains résultats de la Spectroscopie Moléculaire de Vibration et de Rotation. Pour y parvenir, il a fallu donner des définitions claires, mathématiquement utilisables, de plusieurs notions qui figurent dans cette théorie : opérateur de transition, moment dipolaire électrique, tenseur de polarisabilité, etc ; il s'agissait en fait de trouver des modèles mathématiques très simplifiés (peut-être trop !) de ces notions, contenant l'information nécessaire à la démonstration des résultats. Une fois ceci fait, les démonstrations sont faciles et ne mettent en jeu que les outils mathématiques bien classiques que sont la Théorie des Représentations des groupes finis ou compacts et la Géométrie Différentielle dans sa partie la plus élémentaire : variétés riemanniennes et action des groupes de Lie compacts sur elles ; ce dernier point apparaît au dernier paragraphe, qui tente de tirer au clair ce que les ouvrages de Spectroscopie Moléculaire entendent par "séparation des mouvements de vibration et de rotation".

Tout ce travail a été grandement stimulé par de nombreuses conversations avec plusieurs collègues du Laboratoire de Synthèse Organique de l'Ecole Polytechnique : M.Fétizon, H.P.Gervais, P.Youkharibache, que je remercie ici très sincèrement.

§ I. Principes généraux.

Considérons un système physique \mathcal{S} auquel sont associés un espace hilbertien \mathcal{K} (espace des états de \mathcal{S}) et un opérateur autoadjoint H dans \mathcal{K} (l'hamiltonien de \mathcal{S}) ; notons ψ_1, ψ_2, \dots les états propres de H , E_1, E_2, \dots les valeurs propres correspondantes supposées rangées dans l'ordre croissant. Sous l'action d'un champ électromagnétique, le système \mathcal{S} peut sauter d'un état ψ_m à un état ψ_n , avec $m < n$, en absorbant un photon d'énergie $E_n - E_m$; la probabilité de la transition $\psi_m \longrightarrow \psi_n$ est donnée par une formule du type

$$P(\psi_m \longrightarrow \psi_n) = \left| \sum_{i=1}^r k_i (T_i \cdot \psi_m \mid \psi_n) \right|^2$$

où r est un entier, les k_i sont des constantes, et les T_i sont les composantes d'un opérateur tensoriel appelé opérateur de transition ; cela signifie que l'on a

- un espace vectoriel complexe V de dimension r
- une application linéaire T de V dans l'ensemble des opérateurs linéaires dans \mathcal{K} (en toute rigueur les opérateurs $T(v)$, $v \in V$, sont non bornés et ont des domaines de définition dépendant de v ; mais nous n'entrerons pas ici dans ce genre de considérations)
- une base (e_1, \dots, e_r) de V avec $T_i = T(e_i)$.

On dit que la transition $\psi_m \longrightarrow \psi_n$ est permise si sa probabilité est non nulle ; ceci implique évidemment que $(T(v) \cdot \psi_m \mid \psi_n)$ soit non nul pour au moins un $v \in V$.

Dans tous les cas intéressants on a en outre un groupe G , une représentation unitaire U de G dans \mathcal{K} et une représentation ρ de G dans V , et l'opérateur tensoriel T est de type $(G, \mathcal{K}, U, V, \rho)$, ce qui signifie que

$$T(\rho(g).v) = U(g).T(v).U(g)^{-1} \quad \forall g \in G, v \in V.$$

Ceci étant, on a le résultat suivant :

(+)

Théorème 1 (théorème de Wigner-Eckart abstrait). Supposons que ψ_m et ψ_n appartiennent respectivement à des représentations π_m et π_n de G . Pour que la transition $\psi_m \longrightarrow \psi_n$ soit permise, il est nécessaire (mais non suffisant) que la représentation $\rho^* \otimes \pi_m^* \otimes \pi_n$ de G contienne la représentation triviale. (π^* désigne la contragrédiente ou duale d'une représentation π)

§ II. Opérateurs de transition en Spectroscopie de Vibration-Rotation.

Précisons tout de suite que ce paragraphe a été écrit, non pas dans le but d'établir des règles de sélection en Spectroscopie de Vibration-Rotation, mais seulement pour rendre plus naturelles les définitions des opérateurs de transition en Spectroscopie de Vibration et de Rotation (cf. §§ III et IV).

On se place ici dans la deuxième étape de l'approximation de Born-Oppenheimer : on considère une molécule comme formée de noyaux ponctuels situés en des points x_1, \dots, x_n de l'espace \mathbb{R}^3 ; les électrons interviennent uniquement dans l'énergie potentielle $U(x_1, \dots, x_n)$, qui est une fonction en réalité mal connue des diverses distances $|x_i - x_j|$. Chaque noyau x_i admet une masse m_i . On élimine d'emblée les mouvements de translation en supposant que le centre de masse des x_i est situé au point 0 ; l'espace de configuration de notre système \mathcal{Y} est donc l'ensemble \mathcal{K} des n-uplets $x = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^{3n}$ vérifiant $x_i \neq x_j$ pour $i \neq j$, et $\sum m_i x_i = 0$. L'espace des états est l'espace $\mathcal{H} = L^2(\mathcal{K})$ construit à l'aide de la mesure de Lebesgue sur \mathcal{K} .

(+) Nous avons choisi cette dénomination pour bien souligner le rôle éminent joué par ces auteurs dans toute cette théorie.

On note G le groupe $O(3)$ et on le fait opérer dans \mathcal{X} par

$$(g.x)_i = g.x_i \quad ;$$

on définit une représentation unitaire U de G dans \mathcal{X} par

$$(1) \quad (U(g). \Psi)(x) = \Psi(g^{-1}.x) .$$

On note Γ le groupe des permutations de $(1, \dots, n)$ telles que pour tout i , les noyaux x_i et $x_{s(i)}$ soient physiquement identiques ; on le fait opérer dans \mathcal{X} par

$$(s.x)_i = x_{s^{-1}(i)} .$$

Pour définir l'opérateur de transition T nous distinguerons deux cas :

a) Spectroscopie d'absorption.

Pour définir T il est nécessaire de revenir à la situation précédent l'approximation de Born-Oppenheimer, où l'on considère la molécule comme formée des n noyaux x_1, \dots, x_n et aussi de p électrons y_1, \dots, y_p ; notons $-e$ la charge électrique d'un électron, $Z_i e$ celle du noyau x_i ; définissons le vecteur moment dipolaire électrique de la molécule $M(x, y)$ par

$$M(x, y) = \sum_i Z_i e. x_i - \sum_j e. y_j .$$

Pour faire l'approximation de Born-Oppenheimer, on choisit un état électronique $\Psi_{el}(x, \cdot) \in L^2(\mathbb{R}^{3p})$ dans lequel x intervient uniquement comme un paramètre ; puis on définit le vecteur moment dipolaire électrique de la configuration nucléaire x par

$$M(x) = \int M(x, y). |\Psi_{el}(x, y)|^2. dy \quad ;$$

enfin on définit l'opérateur de transition T par

$$(T(v). \Psi)(x) = (v | M(x)). \Psi(x) \quad \forall v \in \mathbb{C}^3$$

ici $(|)$ désigne le produit scalaire de \mathbb{C}^3 complexifié du produit scalaire usuel de \mathbb{R}^3). On suppose que l'état Ψ_{el} vérifie les conditions suivantes :

$$(2) \quad |\Psi_{el}(g.x, g.y)| = |\Psi_{el}(x,y)| \quad \forall g \in O(3)$$

$$(3) \quad |\Psi_{el}(s.x, y)| = |\Psi_{el}(x,y)| \quad \forall s \in \Gamma ;$$

la première signifie que si l'on fait subir aux noyaux x_i une même transformation orthogonale, la densité de probabilité de présence des électrons subit la même transformation ; la seconde résulte du principe de symétrisation. La première entraîne que T est un opérateur vectoriel, i.e. un opérateur tensoriel de type $(O(3), L^2(\mathcal{X}), U, \mathbb{C}^3, \tau)$ où τ désigne la complexifiée de la représentation naturelle de $O(3)$ dans \mathbb{R}^3 .

b) Spectroscopie Raman.

On remplace ici les moments dipolaires électriques $M(x,y)$ et $M(x)$ par les tenseurs de polarisabilité définis comme suit :

$$P(x,y) = M(x,y) \otimes M(x,y) \in S^2 \mathbb{R}^3$$

($S^2 \mathbb{R}^3$ est la puissance tensorielle symétrique d'ordre 2 de \mathbb{R}^3) ;

$$P(x) = \int P(x,y) \cdot |\Psi_{el}(x,y)|^2 \cdot dy ;$$

l'opérateur de transition est ici

$$(T(v) \cdot \psi)(x) = (v | P(x)) \cdot \psi(x) \quad \forall v \in S^2 \mathbb{C}^3 ;$$

la formule (2) montre que T est un opérateur tensoriel symétrique d'ordre 2, i.e. un opérateur tensoriel de type $(O(3), L^2(\mathcal{X}), U, S^2 \mathbb{C}^3, S^2 \tau)$.

§ III. Règles de sélection en Spectroscopie de Vibration.

On ne considère ici que des mouvements vibratoires infiniment petits au voisinage d'un état d'équilibre. Plus précisément :

1) On choisit un point a de \mathcal{X} appelé configuration nucléaire à l'équilibre ou CNE, tel que l'énergie potentielle $U(a)$ soit minimum.

2) On note \mathcal{V}_a l'espace vectoriel tangent à \mathcal{X} en a , ensemble des n -uplets $v = (v_1, \dots, v_n) \in \mathbb{R}^{3n}$ vérifiant

$$(4) \quad \sum m_i v_i = 0 .$$

3) On note $\mathcal{V}_{a,vib}$ le sous-espace vectoriel de \mathcal{V}_a formé des v vérifiant

$$(5) \quad \sum m_i \cdot a_i \wedge v_i = 0 ;$$

le signe \wedge désigne le produit vectoriel usuel dans \mathbb{R}^3 ; les conditions (4) et (5) sont appelées conditions d'Eckart; la seconde exprime que le moment cinétique est nul.

4) On note G_a le groupe de symétrie de la configuration a , sous-groupe de $O(3)$ formé des transformations g ayant la propriété suivante : il existe une permutation $s \in \Gamma$, qu'on note s_g , telle que

$$g \cdot a_i = a_{s_g(i)} \quad \forall i = 1, \dots, n.$$

5) On définit une représentation ρ_a de G_a dans \mathcal{V}_a par

$$(\rho_a(g) \cdot v)_i = g \cdot v_{s_g^{-1}(i)} ,$$

puis une sous-représentation $\rho_{a,vib}$ dans le sous-espace stable $\mathcal{V}_{a,vib}$.

6) L'espace des états est ici $\mathcal{H} = L^2(\mathcal{V}_{a,vib})$ qui remplace $L^2(\mathcal{X})$ utilisé au § II; on définit une représentation unitaire U de G_a dans \mathcal{H} par

$$(U(g) \cdot \psi)(v) = \psi(\rho_{a,vib}(g)^{-1} \cdot v) .$$

7) Pour définir l'opérateur de transition T, on remplace la fonction M ou P du § II par la restriction à $\mathcal{V}_{a,vib}$ de sa différentielle au point a, soit :

a) En Spectroscopie d'absorption :

$$(T(w) \cdot \psi)(v) = (w | (DM)_a(v)) \cdot \psi(v)$$

pour $w \in \mathbb{C}^3$, $\psi \in L^2(\mathcal{V}_{a,vib})$, $v \in \mathcal{V}_{a,vib}$; les relations (2) et (3) entraînent que T est un opérateur tensoriel de type $(G_a, L^2(\mathcal{V}_{a,vib}), U, \mathbb{C}^3, \tau)$ où τ désigne la complexifiée de la représentation naturelle de G_a dans \mathbb{R}^3 .

b) En Spectroscopie Raman :

$$(T(w) \cdot \psi)(x) = (w | (DP)_a(v)) \cdot \psi(v) \quad \forall w \in S^2 \mathbb{C}^3;$$

T est ici un opérateur tensoriel de type $(G_a, L^2(\mathcal{V}_{a,vib}), U, S^2 \mathbb{C}^3, S^2 \tau)$.

8) L'hamiltonien H est une somme d'oscillateurs harmoniques; plus précisément décomposons $\mathcal{V}_{a,vib}$ en sous-espaces irréductibles pour la représentation $\rho_{a,vib}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{a,vib} &= \bigoplus_k \mathcal{V}_{a,vib}^{(k)} \\ \rho_{a,vib} &= \bigoplus_k \rho_{a,vib}^{(k)} \quad ; \end{aligned}$$

alors

$$\mathcal{H} = \bigotimes_k \mathcal{H}^{(k)}$$

ou

$$\mathcal{H}^{(k)} = L^2(\mathcal{V}_{a,vib}^{(k)})$$

$$H = \sum_k H^{(k)}$$

où $H^{(k)}$ est un oscillateur harmonique isotrope :

$$H^{(k)} = -\Delta + \nu^{(k)} \cdot |x|^2 \quad ;$$

il représente une vibration de symétrie $\rho_{a,vib}^{(k)}$; notons $\mathcal{H}_0^{(k)}, \mathcal{H}_1^{(k)}, \dots$

ses sous-espaces propres; $\mathcal{H}_0^{(k)}$ est de dimension 1, engendré par un état $\psi_0^{(k)}$

appelé état fondamental et représenté par une fonction gaussienne sur $\mathcal{V}_{a,vib}^{(k)}$;

il est invariant par toutes les rotations, et en particulier par $\rho_{a,vib}^{(k)}$; il

appartient donc à la représentation triviale de G_a . Le deuxième sous-espace propre,

$\mathcal{H}_1^{(k)}$, est l'ensemble des produits de $\psi_0^{(k)}$ par des formes linéaires sur $\mathcal{V}_{a,vib}^{(k)}$.

Règles de sélection.

On s'intéresse aux transitions dont l'état initial est l'un des états $\psi_0^{(k)}$; alors pour tout $w \in \mathbb{C}^3$ ou $S^2 \mathbb{C}^3$, $T(w) \cdot \psi_0^{(k)}$ est le produit de $\psi_0^{(k)}$ par une forme linéaire, donc appartient à $\mathcal{H}_1^{(k)}$; la transition envisagée ne peut donc être permise que si l'état final ψ_1 appartient à $\mathcal{H}_1^{(k)}$; ceci constitue une première règle de sélection. Si une telle transition $\psi_0^{(k)} \longrightarrow \psi_1$ est permise, on dit que la vibration de symétrie $\rho_{a,vib}^{(k)}$ est active. Le théorème 1 et le fait que ψ_1 appartient à la représentation $(\rho_{a,vib}^{(k)})^*$ de G_a entraînent le

Théorème 2. Pour que la vibration de symétrie $\rho_{a,vib}^{(k)}$ soit active en absorption (resp. en Raman), il est nécessaire que $\rho_{a,vib}^{(k)}$ soit contenue dans τ (resp. $S^2 \tau$); de plus, si la CNE admet un centre de symétrie, aucune vibration n'est active à la fois en absorption et en Raman.

Calcul de $\rho_{a,vib}$. Exemples.

a) Cas d'une molécule non linéaire (c'est le cas où les points a_1, \dots, a_n sont non alignés). Alors G_a est fini ; on démontre que l'on a

$$\rho_{a,vib} = \tau \otimes \sigma - \tau - \wedge^2 \tau$$

où

- τ est la complexifiée de la représentation naturelle de G_a dans \mathbb{R}^3
- $\wedge^2 \tau$ est la puissance extérieure d'ordre 2 de τ , ou encore est donnée par

$$\wedge^2 \tau(g) = \det g \cdot \tau(g)$$

- le caractère de σ est la fonction qui associe à tout $g \in G_a$ le nombre des indices $i = 1, \dots, n$ vérifiant $s_g(i) = i$.

Prenons par exemple la molécule CH_4 ; sa CNE est un tétraèdre régulier dont les sommets sont les quatre noyaux d'hydrogène, et le centre - le noyau de carbone ; G_a est le groupe T_d , dit groupe du tétraèdre, isomorphe au groupe symétrique S_4 ; il admet 5 représentations irréductibles, notées A_1, A_2, E, T_1, T_2 , de dimensions respectives 1, 1, 2, 3, 3 ; en utilisant la table de caractères de T_d on obtient

$$\begin{aligned} \tau &= T_2 & , & & S^2 \tau &= A_1 \oplus E \oplus T_2 \\ \wedge^2 \tau &= T_1 & , & & \sigma &= 2 A_1 \oplus T_2 \\ \rho_{a,vib} &= A_1 \oplus E \oplus 2 T_2 \end{aligned}$$

et on en déduit que les vibrations de symétrie A_1 et E ne peuvent pas être actives en absorption ; par contre on n'obtient aucune interdiction en Raman.

b) Cas d'une molécule linéaire sans centre de symétrie. Le groupe G_a est ici le groupe $C_{\infty v}$; en utilisant sa table de caractères on voit que

$$\begin{aligned} \tau &= A_1 \oplus E_1 & , & & S^2 \tau &= 2 A_1 \oplus E_1 \oplus E_2 \\ \rho_{a,vib} &= (n-1) A_1 \oplus (n-2) A_2 . \end{aligned}$$

On n'obtient aucune interdiction, ni en absorption, ni en Raman.

c) Cas d'une molécule linéaire à centre de symétrie. On a ici

$$\begin{aligned} G_a &= D_{\infty h} \quad , \quad \tau = A_{1u} \oplus E_{1u} \\ S^2 \tau &= 2 A_{1g} \oplus E_{1g} \oplus E_{2g} \\ \rho_{a,vib} &= \left[\frac{n}{2} \right] A_{1g} \oplus \left[\frac{n-1}{2} \right] A_{1u} \oplus \left[\frac{n-2}{2} \right] E_{1g} \oplus \left[\frac{n-1}{2} \right] E_{1u} \end{aligned}$$

où $[x]$ désigne la partie entière d'un nombre réel x . On en déduit que les vibrations de symétrie A_{1g} et E_{1g} (resp. A_{1u} et E_{1u}) ne peuvent pas être actives en absorption (resp. en Raman).

§ IV. Règles de sélection en Spectroscopie de Rotation.

On ne considère ici que des mouvements de rotation d'une molécule qu'on suppose non linéaire (le cas des molécules linéaires sera traité à la fin du paragraphe).

Plus précisément :

1) On choisit un point $x^0 = (x_1^0, \dots, x_n^0)$ de \mathcal{X} tel que les points x_1^0, \dots, x_n^0 soient non alignés ; on s'intéresse à tous les points de la forme $x = g.x^0$ où g parcourt le groupe $G = SO(3)$; l'espace de configuration de notre système s'identifie à G par la correspondance $g \mapsto g.x^0$.

2) L'espace des états est ici l'espace $\mathcal{X} = L^2(G)$ construit à l'aide de la mesure de Haar de G ; on notera U^g et U^d les représentations régulières gauche et droite de G dans \mathcal{X} , définies par

$$\begin{aligned} (U^g(g). \psi)(g') &= \psi(g^{-1} g') \\ (U^d(g). \psi)(g') &= \psi(g' g) ; \end{aligned}$$

on note D^j , $j \in \mathbb{N}$, les représentations irréductibles de $SO(3)$; χ_n , $n \in \mathbb{Z}$, celles de $SO(2)$. L'espace \mathcal{X} admet une base orthonormale formée de fonctions $\phi_{k,m}^j$, $j \in \mathbb{N}$, $k, m = -j, \dots, j-1, j$, telles que $\phi_{k,m}^j$ appartienne à la représentation

- D^j si on fait opérer $SO(3)$ via U^g ou U^d
- χ_m " " $SO(2)$ via U^g
- χ_k " " " U^d .

3) Pour définir l'opérateur de transition T , on restreint la fonction M ou P du § II à l'ensemble des points $x = g.x^0$; donc

a) en absorption :

$$(T(v) \cdot \psi)(g) = (v | g.M(x^0)) \cdot \psi(g)$$

pour $v \in \mathbb{C}^3$, $\psi \in L^2(G)$, $g \in G$; T est un opérateur tensoriel de type ($G = SO(3)$, \mathcal{H} , U^g , \mathbb{C}^3 , D^1) ;

b) en Raman :

$$(T(v) \cdot \psi)(g) = (v | g.P(x^0)) \cdot \psi(g) \quad , \forall v \in S^2 \mathbb{C}^3 ;$$

T est ici un opérateur tensoriel de type (G, \mathcal{H} , U^g , $S^2 \mathbb{C}^3$, $S^2 D^1 = D^0 \oplus D^2$).

4) On peut définir l'hamiltonien comme suit : il existe une unique structure riemannienne Φ sur G , invariante à gauche, et dont la valeur en l'élément neutre e soit donnée par

$$\Phi_e(A, A') = \sum_{i=1}^n m_i \cdot (A.x_i^0 | A'.x_i^0) \quad (*)$$

pour tous A et A' appartenant à l'ensemble $T_e(G)$ des matrices 3×3 antisymétriques (ici $(|)$ désigne le produit scalaire ordinaire de \mathbb{R}^3) ; alors H est le laplacien associé à cette structure riemannienne. On peut aussi le définir plus concrètement de la façon suivante : on choisit une base orthonormée de $T_e(G)$ formée de vecteurs e_1, e_2, e_3 , propres pour Φ_e avec valeurs propres qu'on note k_1, k_2, k_3 ; alors

$$H = - \sum_{i=1}^3 U^d(e_i)^2 / 2 k_i$$

(*) Φ_e est le tenseur d'inertie de la configuration x^0

ce qu'on écrit traditionnellement sous la forme

$$H = \frac{J_x^2}{2I_A} + \frac{J_y^2}{2I_B} + \frac{J_z^2}{2I_C} .$$

On suppose à partir de maintenant que deux au moins des valeurs propres k_i sont égales (cas dit de la toupie symétrique ; si les trois sont égales, on dit toupie sphérique) ; alors H admet pour états propres les fonctions $\Phi_{k,m}^j$.

Règles de sélection.

On s'intéresse aux transitions de la forme $\Phi_{k,m}^j \longrightarrow \Phi_{k',m'}^{j'}$.

Théorème 3. (i) Si la transition ci-dessus est permise en absorption, on a nécessairement

$$\begin{aligned} j' - j &= -1, 0, 1 \\ k' - k &= -1, 0, 1 \\ m' - m &= -1, 0, 1 . \end{aligned}$$

(ii) Supposons la représentation τ somme d'une représentation triviale de dimension 1 et d'une représentation irréductible de dimension 2⁽⁺⁾ ; alors la règle de sélection sur k devient

$$k' - k = 0 ;$$

si de plus $k = k' = 0$, la règle de sélection sur j devient

$$j' - j = -1, 1 .$$

(iii) Supposons que τ ne contienne pas la représentation triviale (c'est le cas notamment si τ est irréductible⁽⁺⁺⁾ ou si la configuration x^0 admet un centre de symétrie) ; alors $M(x^0)$ est nul, aucune transition n'est permise, il n'y a pas de spectre de rotation d'absorption.

(+) c'est le cas pour les groupes C_{nv} , $n \geq 3$, et cela suffit à entraîner qu'on est dans le cas de la toupie symétrique

(++) c'est le cas pour les groupes T_d et O_h , et cela entraîne qu'on est dans le cas de la toupie sphérique

Théorème 4. (i) Si la transition ci-dessus est permise en Raman, on a nécessairement

$$j' - j = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$k' - k = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$m' - m = -2, -1, 0, 1, 2 .$$

(ii) Sous l'hypothèse du théorème 3 (ii), la règle de sélection sur k devient

$$k' - k = 0 ;$$

si de plus $k = k' = 0$, la règle de sélection sur j devient

$$j' - j = -2, 2 .$$

(iii) Si τ est irréductible, $P(x^0)$ est invariant par $O(3)$, aucune transition n'est permise, il n'y a pas de spectre de rotation Raman.

NB. Ces résultats sont énoncés, sous une forme un peu différente, dans [5], notamment pages 34 et 41.

Cas des molécules linéaires.

Dans ce cas, l'espace de configuration est la sphère S^2 de \mathbb{R}^3 , l'espace des états est $\mathcal{K} = L^2(S^2)$, l'hamiltonien est le laplacien de S^2 , ses états propres sont les harmoniques sphériques Y_m^j ; les règles de sélection sur j et m sont les mêmes que ci-dessus.

§ V. Séparation des mouvements de vibration et de rotation.

Dans les paragraphes III et IV on a étudié séparément des mouvements de vibration infiniment petits et des mouvements de rotation arbitraires; on peut se demander si un mouvement quelconque n'est pas, en un certain sens, une composition de mouvements de vibration et de rotation.

Une première façon d'aborder le problème est de définir des mouvements de vibration "globaux" (par opposition à "infiniment petits") comme étant les mouvements $t \mapsto x(t)$ vérifiant la relation

$$\dot{x}(t) \in \mathcal{V}_{x(t), \text{vib}} \quad \forall t,$$

ce qui signifie physiquement que le moment cinétique de la configuration $x(t)$ par rapport à son centre de masse est nul à chaque instant. Mais on a montré dans [3] que cela n'a pas grand sens parce qu'il existe des mouvements de vibration tels que la configuration finale $x(1)$ se déduise de la configuration initiale $x(0)$ par une rotation pure et, de plus, arbitraire !

C'est pour cette raison qu'on va se limiter à une étude locale du problème. On se donne une configuration $a \in \mathcal{X}$ appelée configuration nucléaire à l'équilibre ou C N E, qu'on suppose non linéaire, et on note $G.a$ son orbite sous l'action du groupe $G = O(3)$; d'autre part pour tout $x \in \mathcal{X}$ on note $\mathcal{V}_{x, \text{rot}}$ le sous-espace de \mathcal{V}_x tangent en x à $G.x$; c'est l'ensemble des $v = (v_1, \dots, v_n) \in \mathcal{V}_x$ de la forme $v_i = \omega \wedge x_i$ où $\omega \in \mathbb{R}^3$; c'est aussi l'orthogonal de $\mathcal{V}_{x, \text{vib}}$

pour le produit scalaire B sur \mathcal{V}_x défini par

$$B(v, v') = \sum_i m_i (v_i | v'_i)$$

où $(|)$ désigne le produit scalaire usuel de \mathbb{R}^3 .

Théorème 5. Il existe un nombre $\varepsilon > 0$ et un voisinage G-invariant Ω de G.a tels que pour tout $x \in \Omega$ les conditions suivantes soient réalisées :

(i) il existe un unique élément b de G.a vérifiant

$$x - b \in \mathcal{V}_{b, vib} \quad , \quad B(x-b, x-b) \leq \varepsilon \quad ;$$

(ii) les sous-espaces vectoriels $\mathcal{V}_{x, rot}^-$ et $\mathcal{V}_{b, vib}$ sont supplémentaires dans \mathcal{V}_x .

Ce théorème est un cas particulier d'un résultat de Géométrie Différentielle appelé théorème " de la tranche " ou " de la transversale " (cf. par exemple [1], ch. IX, § 9, n° 3) ; on le démontre facilement, dans le cas présent, en introduisant le fibré normal à G.a, ensemble N des couples (b, y) où $b \in G.a$, $y \in \mathcal{V}_{b, vib}$, en considérant l'application $(b, y) \longmapsto b + y$ de N dans \mathcal{X} , et en vérifiant que la différentielle de cette application au point $(a, 0)$ est bijective.

Le théorème 4 permet de décomposer les vitesses et les énergies cinétiques. Considérons en effet un mouvement $t \longmapsto x(t)$ tel que $x(t)$ appartienne à Ω pour tout t ; la vitesse $v = \dot{x}$ se décompose d'une façon unique en

$$v = v_{rot} + v_{vib}$$

avec $v_{rot} \in \mathcal{V}_{x, rot}^-$ (vitesse de rotation ou d'entraînement) et $v_{vib} \in \mathcal{V}_{b, vib}$ (vitesse de vibration ou relative (par rapport au repère mobile défini ci-dessous)).

Enfin l'énergie cinétique T s'écrit

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} B(v, v) \\ &= \frac{1}{2} B(v_{rot}, v_{rot}) + \frac{1}{2} B(v_{vib}, v_{vib}) + B(v_{rot}, v_{vib}) \end{aligned}$$

où les trois termes du second membre représentent respectivement les énergies de

rotation, de vibration et de Coriolis (ou d'interaction entre rotation et vibration).

Par ailleurs b s'écrit sous la forme $b = g.a$ où g est un élément bien déterminé de $O(3)$ ou de $SO(3)$ suivant que la C N E a est non plane ou plane ; si on se donne une base orthonormée (e_i) de \mathbb{R}^3 , la base $(g.e_i)$ est appelée repère mobile d'Eckart (lié à la configuration variable x) associé au repère fixe (e_i) .

Considérant un mouvement $x(t)$ comme ci-dessus, on peut écrire

$$x(t) = g(t).(a + z(t))$$

avec $z(t) \in \mathcal{U}_{a,vib}$; on a alors

$$v = \dot{x} = \dot{g}.(a + z) + g.\dot{z}$$

$$v_{rot} = \dot{g}.(a + z)$$

$$v_{vib} = g.\dot{z}$$

$$B(v_{rot}, v_{vib}) = B(\dot{g}.z, g.\dot{z}) .$$

Bibliographie.

- [1] N.Bourbaki. Groupes et algèbres de Lie.
- [2] M.Fétizon. Cours de Chimie de l'Ecole Polytechnique (1978).
- [3] A.Guichardet. On rotation and vibration motions of molecules (Ann.Inst.Henri Poincaré, Phys.Th., t. 40, 1984, p. 329-342).
- [4] A.Guichardet. Rotations et vibrations des molécules, règles de sélection (Centre de Mathématiques de l'Ecole Polytechnique, 1982).
- [5] G.Herzberg. Molecular spectra and molecular structure (Van Nostrand, 1945).
- [6] A.U.Klimyk. Wigner-Eckart theorem and infinitesimal operators of group representations (J.Phys. A., t. 16, 1983, p. 3693-3702).