ANNALES DE L'I. H. P., SECTION A

A. GUICHARDET

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

Annales de l'I. H. P., section A, tome 44, n° 1 (1986), p. 91-101

<http://www.numdam.org/item?id=AIHPA_1986__44_1_91_0>

Ann. Inst. Henri Poincaré,
Vol. 44, n° 1, 1986, p. 91-101. *Physique théorique*

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

par

A. GUICHARDET
Centre de Mathématiques, École Polytechnique,
91128 Palaiseau

RÉSUMÉ. — Le but de ce travail est la démonstration rigoureuse des Règles de Sélection en Spectroscopie Moléculaire de Vibration et de Rotation. Pour y parvenir, on donne des définitions mathématiquement rigoureuses des opérateurs (tensoriels) de transition, en l'occurence le moment dipolaire électrique ; ceci est fait, dans un premier temps, en considérant la molécule comme formée de noyaux atomiques ponctuels exécutant des mouvements quelconques, puis, dans un deuxième temps, en se limitant soit à des mouvements de vibration infinitésimaux, soit à des mouvements de rotation arbitraires. Les règles de sélection résultent alors d'une formulation abstraite du théorème de Wigner-Eckart. Dans un dernier paragraphe on discute le problème de la séparation des mouvements de vibration et de rotation ; des idées très simples de Géométrie Différentielle, voisines du « théorème de la tranche », permettent de définir les vitesses relatives, les vitesses d'entraînement, les énergies de Coriolis et les repères mobiles d'Eckart.

SUMMARY. — The aim of this work is a rigorous proof of the Selection Rules in Molecular Spectroscopy (Vibration and Rotation). To get this we give mathematically rigorous definitions of the (tensor) transition operators, in this case the electric dipole moment ; this is done, firstly by considering the molecule as a set of point atomic kernels performing arbitrary motions, secondly by limiting ourselves either to infinitesimal

vibration motions, or to arbitrary rotation motions. Then the selection rules follow from an abstract formulation of the Wigner-Eckart theorem. In a last paragraph we discuss the problem of separating vibration and rotation motions; very simple ideas from Differential Geometry, linked with the « slice theorem », allow us to define the relative speeds, the solid motions speeds, the Coriolis energies and the moving Eckart frames.

---

0. INTRODUCTION

Le présent article est un résumé, sans démonstrations, d'une rédaction trop longue pour être publiée sous forme d'article ; il s'efforce de donner des énoncés rigoureux de certains résultats de la Spectroscopie Moléculaire de Vibration et de Rotation. Pour y parvenir, il a fallu donner des définitions explicites mathématiquement utilisables, de plusieurs notions qui figurent dans cette théorie : opérateurs de transition, moment dipolaire électrique, 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'École 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 $\mathcal{H}$ (*espace des états* de $\mathcal{S}$) et un opérateur autoadjoint H dans $\mathcal{H}$ (l'*hamiltonien* de $\mathcal{S}$) ; notons $\psi_1, \psi_2, \ldots$ les états propres de H, $E_1, E_2, \ldots$ 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, en absorbant ou émettant un photon d'énergie $|E_n - E_m|$ suivant que $E_n - E_m$ est positif ou négatif; la *probabilité de la transition* $\psi_m \to \psi_n$ est donnée par une formule du type

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

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 $\mathscr{H}$ (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 $(e_1, \ldots, e_r)$ de V avec $T_i = T(e_i)$.

On dit que *la transition* $\psi_m \to \psi_n$ *est permise* si sa probabilité est non nulle; ceci implique évidemment que $(T(v).\psi_m \mid \psi_n)$ 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 $\mathscr{H}$ et une représentation ρ de G dans V, et *l'opérateur tensoriel* T *est de type* $(G, \mathscr{H}, U, V, \rho)$, ce qui signifie que

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

Ceci étant, on a le résultat suivant :

THÉORÈME 1 *(théorème de Wigner-Eckart abstrait)* [1]. — *Supposons que* ψ_m *et* ψ_n *appartiennent respectivement à des représentations* π_m *et* π_n *de* G. *Pour que la transition* $\psi_m \to \psi_n$ *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

[1] Nous avons choisi cette dénomination pour bien souligner le rôle éminent joué par ces auteurs dans toute cette théorie.

ponctuels situés en des points $x_1, \ldots, x_n$ de l'espace $\mathbb{R}^3$; les électrons interviennent uniquement dans l'énergie potentielle $U(x_1, \ldots, x_n)$, 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 O ; l'espace de configuration de notre système $\mathcal{S}$ est donc l'ensemble $\mathcal{X}$ des n-uplets $x = (x_1, \ldots, x_n) \in \mathbb{R}^{3n}$ vérifiant $x_i \neq x_j$ pour $i \neq j$, et $\Sigma m_i x_i = 0$. L'espace des états est l'espace $\mathcal{H} = L^2(\mathcal{X})$ construit à l'aide de la mesure de Lebesgue sur $\mathcal{X}$.

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

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

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

$$(U(g).\psi)(x) = \psi(g^{-1}.x)\,. \tag{1}$$

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

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

Définissons maintenant l'opérateur de transition T ; nous le ferons seulement dans le cas de la Spectroscopie d'Absorption-Émission car, dans le cas de la Spectroscopie Raman, l'opérateur de transition est nettement plus compliqué, et sa nature mathématique n'est pas encore entièrement élucidée.

Pour définir T, il est nécessaire de revenir à la situation précédant l'approximation de Born-Oppenheimer, où l'on considère la molécule comme formée des n noyaux $x_1, \ldots, x_n$ et aussi de p électrons $y_1, \ldots, y_p$; 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 $\psi_{el}(x, .) \in L^2(\mathbb{R}^{3p})$ dans lequel x intervient uniquement comme un paramètre ; puis on définit le vecteur *moment dipolaire électrique de la configuration nucléaire x par*

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

enfin on définit l'opérateur de transition T par

$$(T(v).\psi)(x) = (v \mid M(x)).\psi(x) \qquad \forall v \in \mathbb{C}^3\,;$$

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 :

$$(2) \qquad |\psi_{el}(g.x, g.y)| = |\psi_{el}(x, y)| \qquad \forall g \in \mathrm{O}(3)$$

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

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), $L^2(\mathscr{X})$, U, $\mathbb{C}^3$, τ) où τ est la complexifiée de la représentation naturelle de O(3) dans $\mathbb{R}^3$.

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 $\mathscr{X}$ appelé *configuration nucléaire à l'équilibre* ou CNE, tel que l'énergie potentielle U(a) soit minimum.

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

$$(4) \qquad \Sigma m_i v_i = 0\,.$$

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

$$(5) \qquad \Sigma m_i . a_i \wedge v_i = 0\,;$$

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

$$g.a_i = a_{s_g(i)} \qquad \forall i = 1, \ldots, n\,.$$

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

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

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

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

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

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

$$(\mathrm{T}(w).\psi)(v) = (w \mid (\mathrm{DM})_a(v)).\psi(v)$$

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

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

$$\mathscr{V}_{a,\mathrm{vib}} = \bigoplus_k \mathscr{V}^{(k)}_{a,\mathrm{vib}}$$

$$\rho_{a,\mathrm{vib}} = \bigoplus_k \rho^{(k)}_{a,\mathrm{vib}} ;$$

alors

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

où

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

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

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

$$\mathrm{H}^{(k)} = -\Delta + v^{(k)}.|x|^2 ;$$

il représente une *vibration de symétrie* $\rho^{(k)}_{a,\mathrm{vib}}$; notons $\mathscr{H}^{(k)}_0$, $\mathscr{H}^{(k)}_1$, ... ses sous-espaces propres ; $\mathscr{H}^{(k)}_0$ est de dimension 1, engendré par un état $\psi^{(k)}_0$ appelé *état fondamental* et représenté par une fonction gaussienne sur $\mathscr{V}^{(k)}_{a,\mathrm{vib}}$; il est invariant par toutes les rotations, et en particulier par $\rho^{(k)}_{a,\mathrm{vib}}$; il appartient donc à la représentation triviale de G_a. Le deuxième sous-espace propre, $\mathscr{H}^{(k)}_1$, est l'ensemble des produits de $\psi^{(k)}_0$ par des formes linéaires sur $\mathscr{V}^{(k)}_{a,\mathrm{vib}}$.

Règles de sélection.

On s'intéresse aux transitions dont l'état initial est l'un des états $\psi^{(k)}_0$; alors pour tout $w \in \mathbb{C}^3$, $\mathrm{T}(w).\psi^{(k)}_0$ est le produit de $\psi^{(k)}_0$ par une forme linéaire, donc appartient à $\mathscr{H}^{(k)}_1$; la transition envisagée ne peut donc être permise *que si l'état final* ψ_1 *appartient à* $\mathscr{H}^{(k)}_1$; ceci constitue une première règle de sélection. Si une telle transition $\psi^{(k)}_0 \to \psi_1$ est permise, on dit que *la vibration de symétrie* $\rho^{(k)}_{a,\mathrm{vib}}$ *est active*. Le théorème 1 et le fait que ψ_1 appartient à la représentation $\big(\rho^{(k)}_{a,\mathrm{vib}}\big)^*$ de G_a entraînent le

THÉORÈME 2. — *Pour que la vibration de symétrie $\rho_{a,\text{vib}}^{(k)}$ soit active, il est nécessaire que $\rho_{a,\text{vib}}^{(k)}$ soit contenue dans τ.*

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

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

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

où

— τ est la complexifiée de la représentation naturelle de G_a dans $\mathbb{R}^3$

— $\Lambda^2\tau$ est la puissance extérieure d'ordre 2 de τ, ou encore est donnée par

$$\Lambda^2\tau(g) = \det g \, . \, \tau(g)$$

— le caractère de σ est la fonction qui associe à tout $g \in G_a$ le nombre des indices $i = 1, \ldots, n$ 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 $\mathfrak{S}_4$; 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

$$\tau = T_2,$$
$$\Lambda^2\tau = T_1, \qquad \sigma = 2A_1 \oplus T_2$$
$$\rho_{a,\text{vib}} = A_1 \oplus E \oplus 2T_2$$

et on en déduit que les vibrations de symétrie A_1 et E ne peuvent pas être actives.

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

$$\tau = A_1 \oplus E_1,$$
$$\rho_{a,\text{vib}} = (n-1)A_1 \oplus (n-2)A_2 \, .$$

On n'obtient aucune interdiction.

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

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

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

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 $x^0 = (x_1^0, \ldots, x_n^0)$ de $\mathscr{X}$ tel que les points $x_1^0, \ldots, x_n^0$ 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 $\mathscr{H} = L^2(G)$ 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 $\mathscr{H}$, définies par

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

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 $\mathscr{H}$ admet une base orthonormale formée de fonctions $\phi_{k,m}^j$, $j \in \mathbb{N}$, k, $m = -j, \ldots, j-1, j$, 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 si on fait opérer SO(2) via U^g
— χ_k si on fait opérer SO(2) via U^d.

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

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

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

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

$$\phi_e(A, A') = \sum_{i=1}^{n} m_i.(A.x_i^0 \mid A'.x_i^0) \ (^2)$$

pour tous A et A′ appartenant à l'ensemble $T_e(G)$ des matrices 3×3 antisymétriques (ici (|) désigne le produit scalaire ordinaire de $\mathbb{R}^3$) ;

---

(2) ϕ_e est le *tenseur d'inertie* de la configuration x^0.

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

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

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 $\phi^j_{k,m}$.

Règles de sélection.

On s'intéresse aux transitions de la forme $\phi^j_{k,m} \to \phi^{j'}_{k',m'}$.

THÉORÈME 3. — (i) *Si la transition ci-dessus est permise on a nécessairement*

$$j' - j = -1, 0, 1$$
$$k' - k = -1, 0, 1$$
$$m' - m = -1, 0, 1\,.$$

(ii) *Supposons la représentation τ somme d'une représentation triviale de dimension 1 et d'une représentation irréductible de dimension 2* (³) *; 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* (⁴) *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.*

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

(⁴) 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.

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 $\mathscr{H} = L^2(S^2)$, 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

$$\dot{x}(t) \in \mathscr{V}_{x(t),\mathrm{vib}} \qquad \forall t,$$

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 $a \in \mathscr{X}$ appelée *configuration nucléaire à l'équilibre* ou CNE, qu'on suppose *non linéaire*, et on note $G.a$ son orbite sous l'action du groupe $G = SO(3)$; d'autre part pour tout $x \in \mathscr{X}$ on note $\mathscr{V}_{x,\mathrm{rot}}$ le sous-espace de $\mathscr{V}_x$ tangent en x à $G.x$; c'est l'ensemble des $v = (v_1, \ldots, v_n) \in \mathscr{V}_x$ de la forme $v_i = \omega \wedge x_i$ où $\omega \in \mathbb{R}^3$; c'est aussi l'orthogonal de $\mathscr{V}_{x,\mathrm{vib}}$ pour le produit scalaire B sur $\mathscr{V}_x$ défini par

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

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

THÉORÈME 4. — *Il existe un voisinage* W *de* O *dans* $\mathscr{V}_{a,\mathrm{vib}}$ *tel que l'application* $H : (g, w) \mapsto g.(a + w)$ *soit un difféomorphisme de* $G \times W$ *sur un voisinage* G-*invariant* Ω *de* $G.a$ *dans* $\mathscr{X}$.

Ce théorème est un cas particulier d'un résultat de Géométrie Différentielle appelé théorème « de la tranche » ou « des tubes linéaires » ; pour le démontrer, on remarque d'abord que la différentielle de H au point $(1, 0)$ est bijective, puis on construit un voisinage Ω G-invariant en utilisant la compacité de G (voir par exemple [*1*], ch. IX, § 9, n° 3).

Le théorème 4 permet de définir la notion de repère d'Eckart : on fixe un repère orthonormé (e_k) de $\mathbb{R}^3$, et on appelle *repère mobile d'Eckart* lié à une configuration variable $x \in \Omega$ le repère $(g.e_k)$ où $x = \mathrm{H}(g, w)$. Il permet également de décomposer les vitesses et les énergies cinétiques; considérons en effet un mouvement $t \mapsto x(t) \in \Omega$; écrivant

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

on a

$$v = \dot{x} = v_{\text{rot}} + v_{\text{vib}}$$

où

$$v_{\text{rot}} = \dot{g}.(a + w) \in \mathscr{V}_{x,\text{rot}}$$
$$v_{\text{vib}} = g.\dot{w} \in \mathscr{V}_{g.a,\text{vib}};$$

v_{rot} et v_{vib} sont appelées respectivement *vitesse de rotation* ou *d'entrainement* et *vitesse de vibration* ou *relative* (par rapport au repère d'Eckart). Enfin l'énergie cinétique s'écrit

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

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).

BIBLIOGRAPHIE

[*1*] N. BOURBAKI, *Groupes et algèbres de Lie.*

[*2*] M. FÉTIZON, *Cours de Chimie de l'École 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'École 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.

(Manuscrit reçu le 10 mars 1985)

(Version révisée reçue le 20 septembre 1985)