



***Introduction à la spectroscopie théorique :
hamiltonien moléculaire et réponse linéaire dépendante du temps***

Emmanuel Fromager

*Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie de Strasbourg,
Université de Strasbourg, Strasbourg, France.*

Mécanique quantique de la particule (rappel)

- *Equation de Schrödinger* indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- *Fonction d'onde* décrivant une particule (sans spin) :

$$\Psi \equiv \Psi(\underbrace{x, y, z}_{\text{notation}})$$

notation

\mathbf{r}

- Opérateur *hamiltonien* :

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \mathcal{V}(\mathbf{r}) \times$$

notation

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

m : masse de la particule

Opérateur *énergie cinétique*

Opérateur (multiplicatif)
énergie potentielle d'interaction

$$\hbar \approx 1,055 \cdot 10^{-34} \text{J s}$$

Mécanique quantique de la particule (rappel)

Condition de *normalisation* :

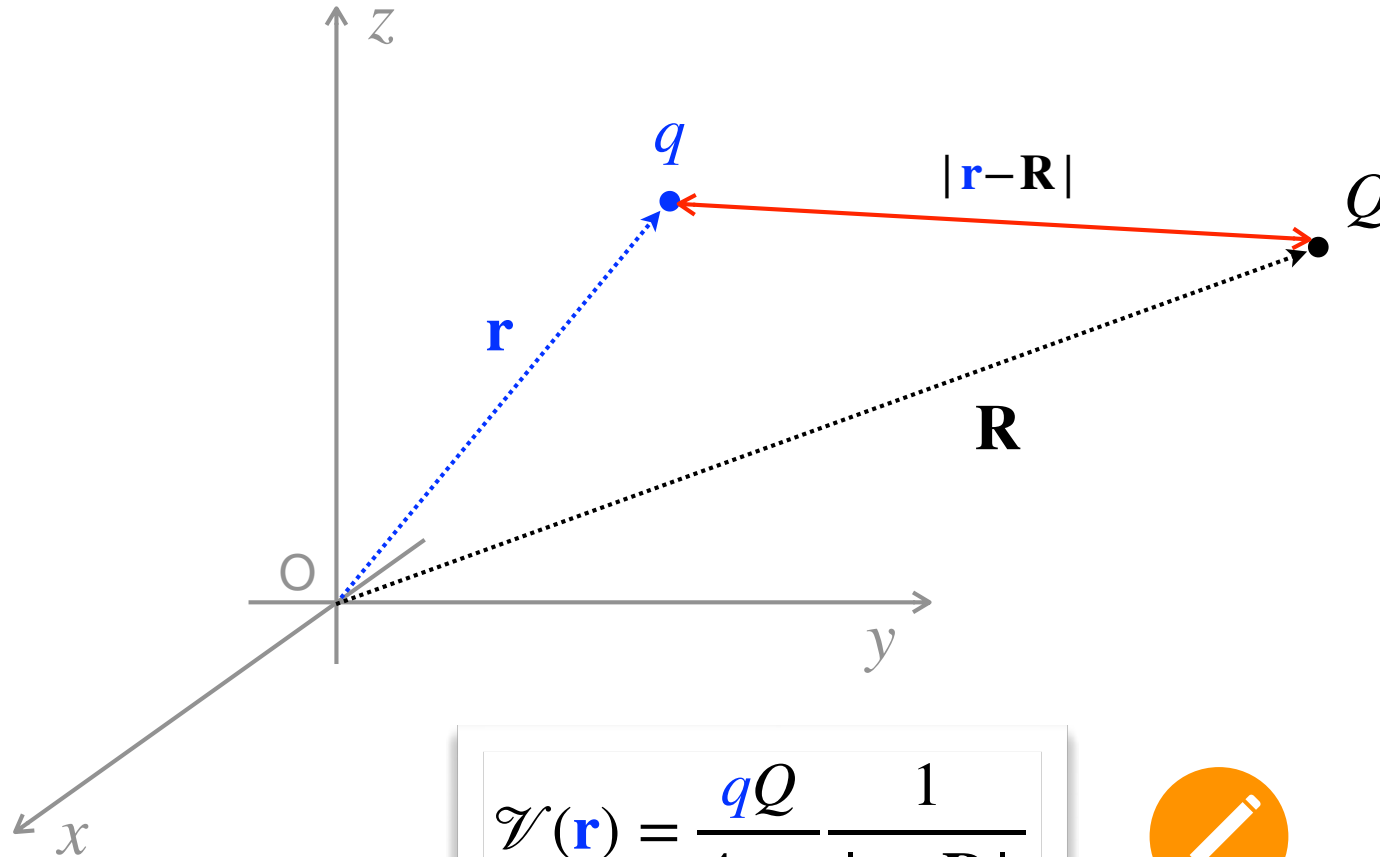
$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz |\Psi(x, y, z)|^2 \equiv \int d\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r})|^2 = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

notation

Densité de probabilité de présence
de la particule à la position $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$

Mécanique quantique de la particule (rappel)

Energie potentielle d'interaction de la particule (de charge q) avec une autre charge ponctuelle Q :



$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}$$



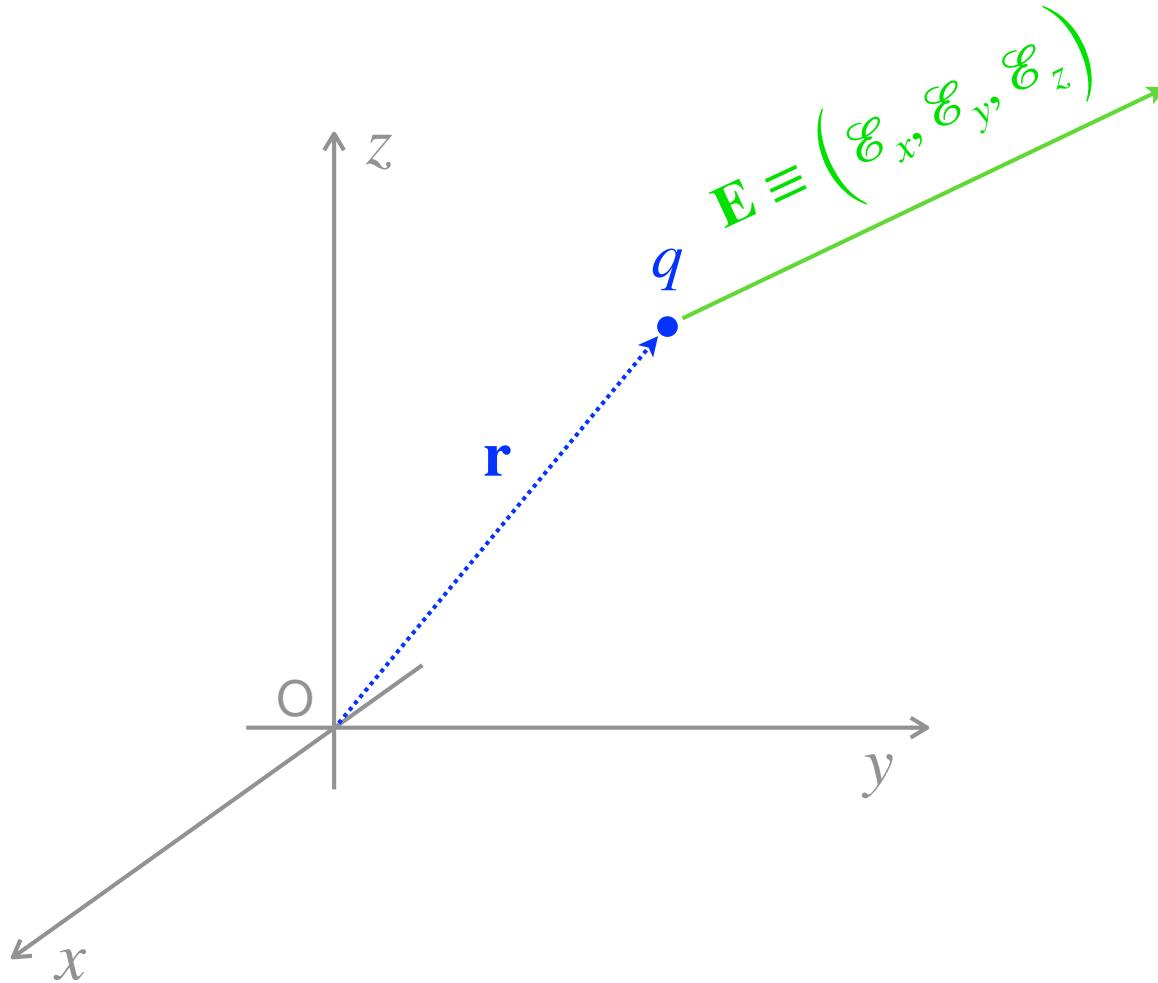
permittivité du vide :

$$\epsilon_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$$

$qQ > 0$ *Répulsion*

$qQ < 0$ *Attraction*

Energie potentielle d'interaction avec un champ électrique uniforme



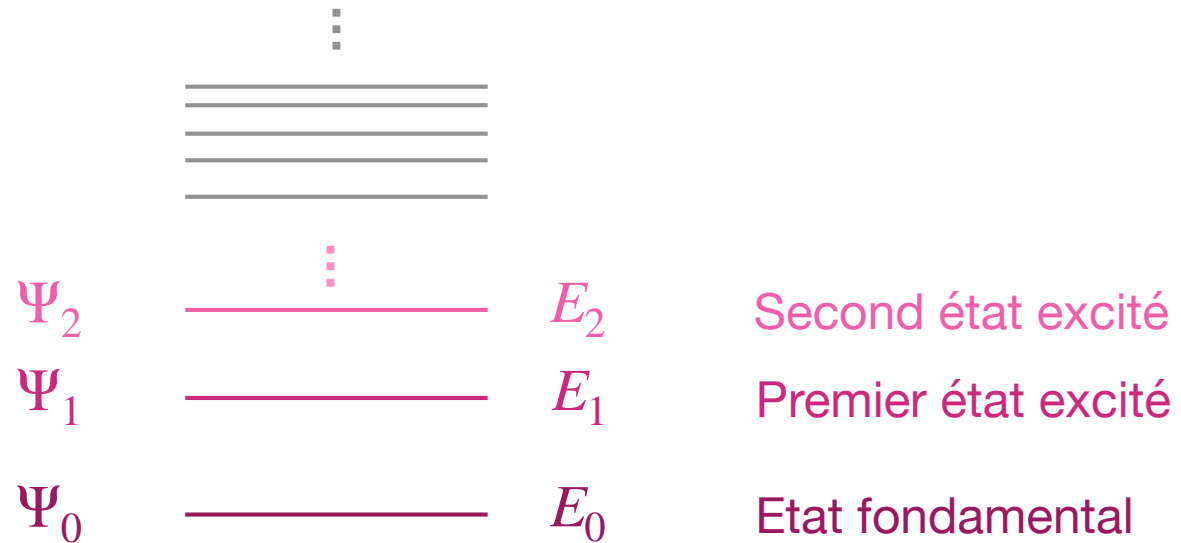
“constantes” (car champ *uniforme*)

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = -q \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} = -q (x E_x + y E_y + z E_z)$$



Mécanique quantique de la particule (rappel)

- L'équation de Schrödinger a une *infinité de solutions* :



- Il arrive qu'une énergie E_I soit (K fois) *dégénérée* :

$$\hat{H}\Psi_{I,i} = E_I\Psi_{I,i} \quad i = 1, 2, \dots, K$$

← K fonctions d'onde *différentes* associées à la *même énergie*.

Solutions électroniques dans l'atome d'hydrogène

- Le problème est résolu dans le référentiel du noyau (placé au *centre du repère*) :

$$q = -e \quad \leftarrow \text{Charge de l'électron}$$

$$Q = +e \quad \leftarrow \text{Charge du noyau (un proton ici)}$$

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}|} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

- Energies quantifiées analytiques et exactes :
$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \approx -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

n : nombre quantique dit "principal" $n = 1, 2, 3, \dots$

$$e \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$$

$$m_e \approx 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$1 \text{ eV} \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Solutions électroniques dans l'atome d'hydrogène

⋮

$n = 3$

Second niveau excité 9 fois dégénéré

(solutions $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$)

$n = 2$

Premier niveau excité 4 fois dégénéré

(solutions $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$)

$n = 1$

Niveau fondamental non dégénéré

(solution $1s$)

Transitions électroniques dans l'atome d'hydrogène

Exercice

L'énergie de transition $E_m - E_n$ entre deux niveaux n et m ($m > n$) est souvent exprimée en cm^{-1} . Il s'agit en fait de la valeur numérique (en cm^{-1} donc) de l'inverse de la longueur d'onde correspondant à la transition :

$$\frac{1}{\lambda_{n \rightarrow m}} = \frac{(E_m - E_n)}{hc}.$$

Donner, en cm^{-1} , la valeur de l'énergie correspondant à la transition $n = 1 \rightarrow m = 2$, puis celles associées aux transitions dites de Balmer : $n = 2 \rightarrow m = 3, 4, 5, 6, 7, 8$.
À quelles couleurs correspondent ces transitions ?

$$h = 2\pi\hbar \approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{J s}$$

$$c \approx 3 \cdot 10^8 \text{m s}^{-1}$$

$$hc \approx 1,986 \cdot 10^{-25} \text{J m}$$

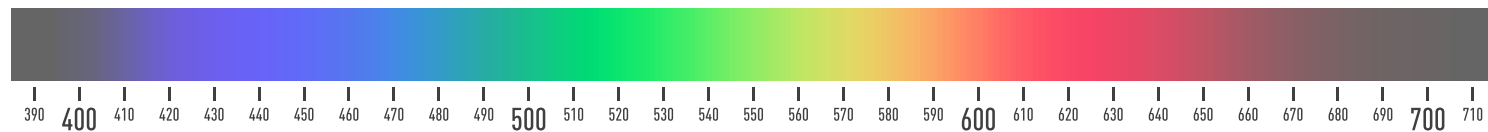
Exercice – Solution :

$$\frac{1}{\lambda_{n \rightarrow m}} = \frac{(E_m - E_n)}{hc} \approx \frac{13,6 \text{ eV}}{1,986 \cdot 10^{-25} \text{ J m}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \approx 1,097 \cdot 10^5 \frac{(m^2 - n^2)}{m^2 n^2} \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{n \rightarrow m} \approx 91.16 \frac{m^2 n^2}{(m^2 - n^2)} \text{ nm}$$

Notez que les conversions ne sont pas très précises. On s'intéresse ici uniquement aux ordres de grandeur.

n	m	$1/\lambda_{n \rightarrow m}$ (cm ⁻¹)	$\lambda_{n \rightarrow m}$ (nm)	couleur
1	2	82275	122	UV
2	3	15236	656	Rouge
2	4	20569	486	Bleu
2	5	23037	434	Bleu
2	6	24378	410	Violet
2	7	25186	397	Violet
2	8	25710	389	UV proche



$$hc \approx 1,986 \cdot 10^{-25} \text{ J m}$$

$$1 \text{ eV} \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Source : https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre_visible

Equation de Schrödinger moléculaire (indépendante du temps)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Fonction d'onde *moléculaire*
pour N électrons et M noyaux :

$$\Psi \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I, \dots, \mathbf{R}_M)$$

\mathbf{q}
notation

Coordonnées *électroniques*

\mathbf{Q}
notation

Coordonnées *nucléaires*

$$\mathbf{r}_i \equiv (x_i, y_i, z_i)$$



Coordonnées cartésiennes de l'*électron* i

$$\mathbf{R}_I \equiv (X_I, Y_I, Z_I)$$



Coordonnées cartésiennes du *noyau* I

Equation de Schrödinger moléculaire (indépendante du temps)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Densité de probabilité de présence des électrons aux positions $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N$
et des noyaux aux positions $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I, \dots, \mathbf{R}_M$:

$$\left| \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I, \dots, \mathbf{R}_M) \right|^2 \equiv \left| \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \right|^2$$

Equation de Schrödinger moléculaire (indépendante du temps)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Condition de *normalisation* :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{Q} |\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})|^2 = 1$$

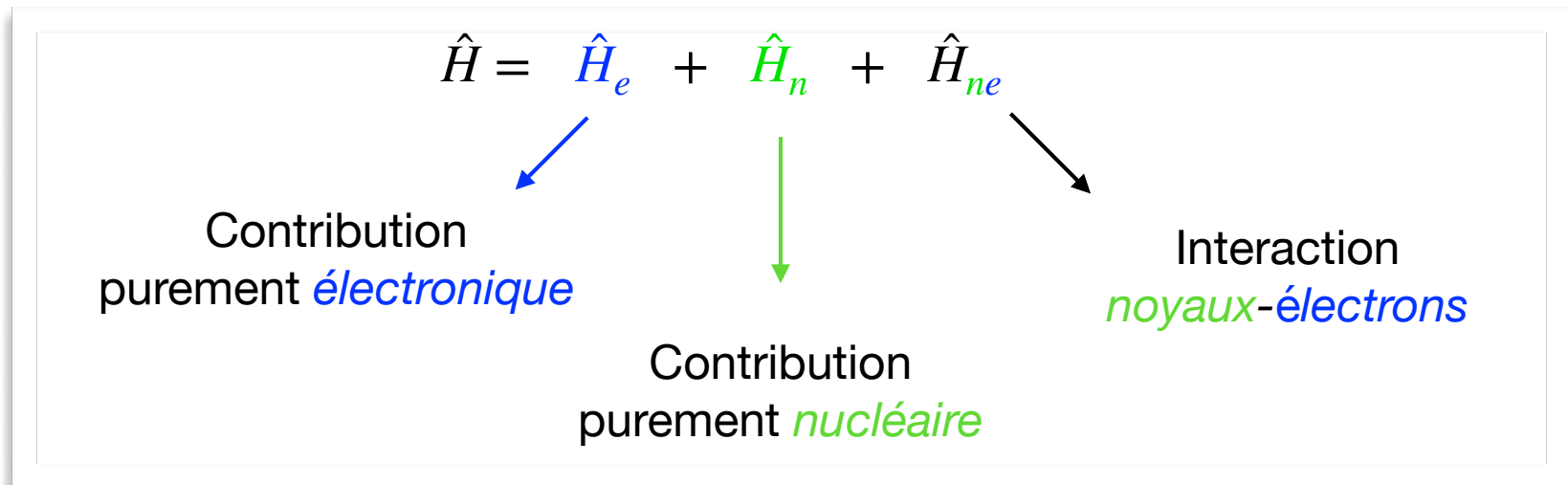
notation

$$\int d\mathbf{q} \equiv \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N$$

notation

$$\int d\mathbf{Q} \equiv \int d\mathbf{R}_1 \int d\mathbf{R}_2 \dots \int d\mathbf{R}_M$$

Hamiltonien moléculaire



Hamiltonien moléculaire

$$\hat{H}_e \equiv \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \right) + \sum_{1 \leq i < j}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \times$$

Énergie potentielle de **répulsion**
entre les électrons i et j

“Énergie cinétique” de l’électron i



Électrons

$$\hat{H}_n \equiv \sum_{I=1}^M \left(-\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \right) + \sum_{1 \leq I < J}^M \left(\frac{\mathcal{Z}_I \mathcal{Z}_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \times$$

Énergie potentielle de **répulsion**
entre les noyaux I et J

“Énergie cinétique” du noyau I

\mathcal{Z}_I : numéro atomique du noyau I
 M_I : masse du noyau I



Noyaux

$$\hat{H}_{ne} \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \left(-\frac{\mathcal{Z}_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) \times$$

Énergie potentielle d'**attraction**
entre l’électron i et le noyau I



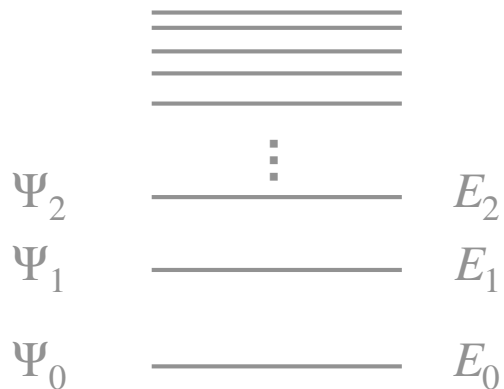
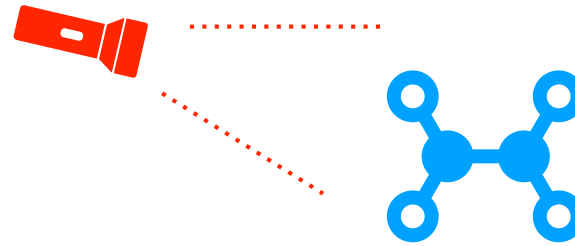
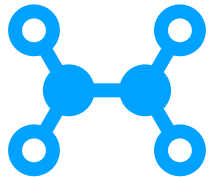
Noyaux-électrons

Mécanique quantique dépendante du temps

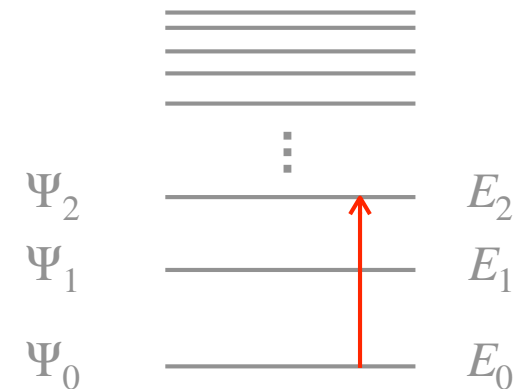
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$



$$\hat{H}(t)\Psi(t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t}$$



Spectre *moléculaire*



Réponse *dynamique linéaire*

Equation de Schrödinger dépendante du temps

Opérateur **hamiltonien**
dépendant du **temps**

Fonction d'onde

dépendante du **temps** : $\Psi(t) \equiv \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)$

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} \quad \text{où} \quad i^2 = -1.$$



$$\hat{H}(t) = \hat{H} + \hat{V}(t)$$

Hamiltonien
de la molécule non perturbée

Interaction
molécule-rayonnement

$$\hat{V}(t) \equiv 2\mathcal{E} \cos(\omega t) \hat{V}$$

Intensité du champ
électrique

Partie statique (dipole)

Temps

Pulsation ("frequency")
du laser

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y \text{ ou } \mathcal{E}_z$$



Interaction molécule-champ électrique

- Soit un champ électrique **uniforme** de pulsation ω (que l'on appellera "**fréquence**" dans la suite, comme en anglais) :

$$\mathbf{E}(t) \equiv 2 \cos(\omega t) \times \left(\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y, \mathcal{E}_z \right)$$

- Energie potentielle décrivant l'interaction des **électrons** et des **noyaux** avec le **champ électrique** :

$$\mathcal{V}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t) = \left(+ \sum_{i=1}^N e \mathbf{r}_i - \sum_{I=1}^M \mathcal{Z}_I e \mathbf{R}_I \right) \cdot \mathbf{E}(t)$$

- Si le champ électrique est **dirigé suivant l'axe des z** (i.e., $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_y = 0$) alors

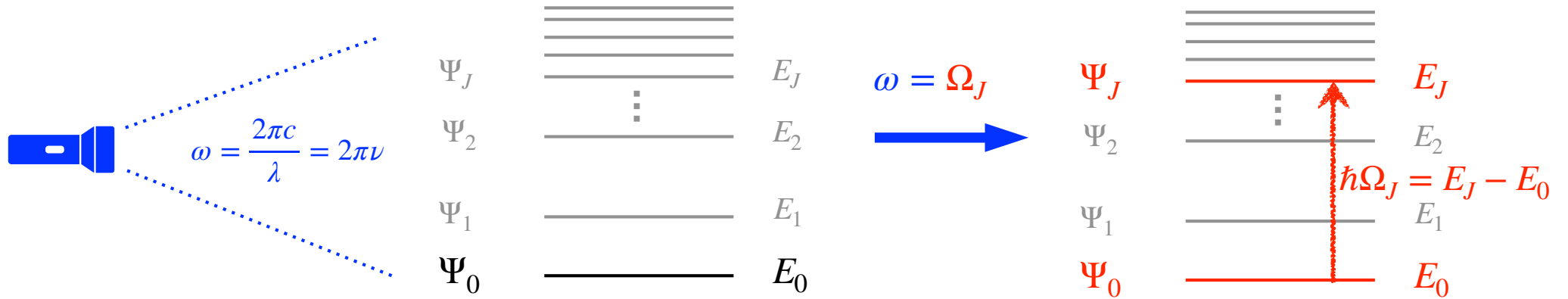
$$\mathcal{V}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t) = 2 \cos(\omega t) \mathcal{E}_z \times e \left(+ \sum_{i=1}^N z_i - \sum_{I=1}^M \mathcal{Z}_I Z_I \right),$$

et la partie statique (appelée "**moment dipolaire**") de la perturbation $\hat{V}(t)$ s'écrit

$$\hat{V} \equiv e \left(+ \sum_{i=1}^N z_i - \sum_{I=1}^M \mathcal{Z}_I Z_I \right) \times$$



Absorption : réponse linéaire dépendante du temps



Conditions *initiales* :

$$\Psi(t = 0) = \Psi_0$$

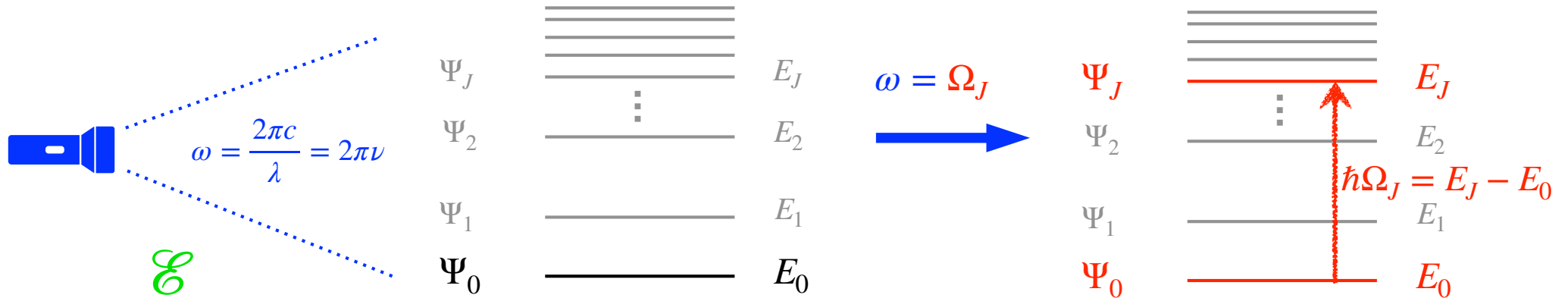
Dépendance en *fréquence* ω
(du laser) de la réponse :

$$\Psi(t) \equiv \Psi(t, \omega)$$

Probabilité de la transition :

$$P_{0 \rightarrow J}(t, \omega) = \left| \langle \Psi_J | \Psi(t, \omega) \rangle \right|^2$$

Absorption : réponse linéaire dépendante du temps



Dépendance en **intensité** \mathcal{E}
du champ électrique :

$$\Psi(t, \omega) = \underbrace{\Psi^{(0)}(t)}_{e^{-iE_0 t/\hbar} \times \Psi_0} + \underbrace{\mathcal{E} \times \Psi^{(1)}(t, \omega)}_{\text{Réponse linéaire}} + \underbrace{\mathcal{E}^2 \Psi^{(2)}(t, \omega) + \mathcal{E}^3 \Psi^{(3)}(t, \omega) + \dots}_{\text{Optique non linéaire}}$$

Ordre zéro (non perturbé)

Dépendance en temps en l'absence de perturbation

Exercice

- 1) Que devient la fonction d'onde $\Psi(t, \omega)$ en l'absence de champ électrique ?
- 2) La molécule peut-elle passer de son état fondamental à un état excité sans perturbation extérieure ?
- 3) Ecrire l'équation de Schrödinger dépendante du temps en l'absence de champ électrique et vérifier qu'elle est équivalente à l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour l'état fondamental de la molécule.

Exercice – Solution :

1) Quand $\mathcal{E} = 0$, $\Psi(t, \omega) = \Psi^{(0)}(t) = e^{-iE_0 t/\hbar} \times \Psi_0$.

2) **Non**. En effet, si l'on se reporte aux postulats de la mécanique quantique, on peut évaluer la probabilité que la molécule soit dans un état excité $J > 0$ comme suit :

$$P_J(t) = \left| \langle \Psi_J | \Psi(t, \omega) \rangle \right|^2 = \left| e^{-iE_0 t/\hbar} \right|^2 \left| \langle \Psi_J | \Psi_0 \rangle \right|^2 = \left| \langle \Psi_J | \Psi_0 \rangle \right|^2 = 0.$$

3) Quand $\mathcal{E} = 0$, l'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit comme suit :

$$\hat{H}\Psi^{(0)}(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi^{(0)}(t)}{\partial t},$$

soit

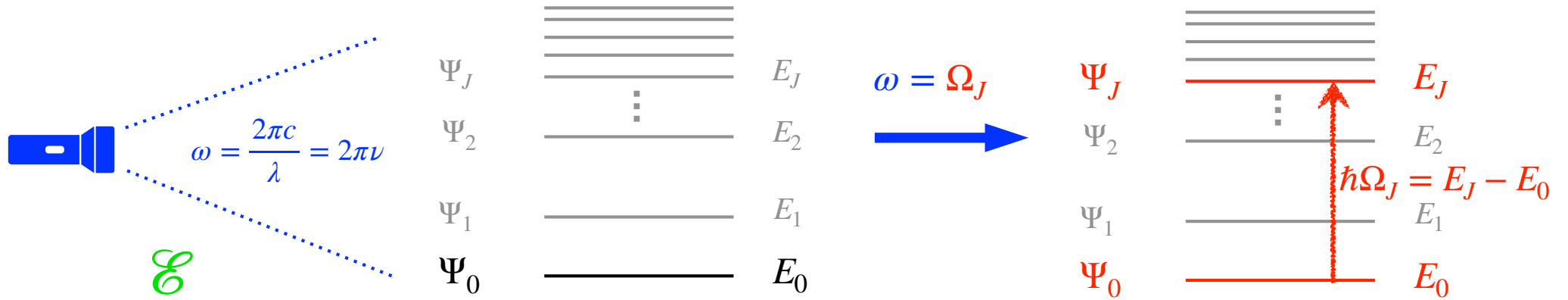
$$e^{-iE_0 t/\hbar} \times \overset{\text{Indépendant du temps}}{\hat{H}\Psi_0} = i\hbar \left(\frac{\partial e^{-iE_0 t/\hbar}}{\partial t} \right) \Psi_0 = e^{-iE_0 t/\hbar} \times E_0 \Psi_0,$$

conduisant ainsi à l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour l'état fondamental de la molécule :

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0 \Psi_0.$$

On rappelle que l'ensemble des solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps forme une base orthonormée de l'espace complet des fonctions d'onde. Ainsi $\langle \Psi_I | \Psi_I \rangle = 1$, et $\langle \Psi_I | \Psi_J \rangle = 0$ si $I \neq J$.

Absorption : réponse linéaire dépendante du temps



On admet le résultat suivant :

$$\Psi^{(1)}(t, \omega) \approx \Psi_J \times e^{-iE_J t/\hbar} \frac{[e^{-i(\omega - \Omega_J)t} - 1]}{\omega - \Omega_J} \times \langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle$$

Ψ_J → État "cible"
 Processus dynamique
 $\langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle$ → "Règles de sélection"

Absorption : réponse linéaire dépendante du temps

Exercice

1) Dans le régime de réponse linéaire on approche la fonction d'onde dépendante du temps par son développement au premier ordre en \mathcal{E} :

$$\Psi(t, \omega) \approx e^{-iE_0 t/\hbar} \Psi_0 + \mathcal{E} \times \Psi^{(1)}(t, \omega).$$

Expliquer pourquoi la probabilité $P_{0 \rightarrow J}(t, \omega)$ de la transition se simplifie alors comme suit :

$$P_{0 \rightarrow J}(t, \omega) \approx \mathcal{E}^2 \left| \langle \Psi_J | \Psi^{(1)}(t, \omega) \rangle \right|^2.$$

2) Montrer que la réponse linéaire peut s'écrire comme suit :

$$\Psi^{(1)}(t, \omega) \approx \Psi_J \times e^{-iE_J t/\hbar} e^{-i\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}} \frac{-2i \sin\left(\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}\right)}{\omega - \Omega_J} \times \langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle.$$

3) En déduire que

$$P_{0 \rightarrow J}(t, \omega) \approx \mathcal{E}^2 \left| \langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \right|^2 t^2 \times \left[\frac{\sin\left(\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}\right)}{\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}} \right]^2.$$

On rappelle que $\sin \theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$.

Exercice – Solution :

$$1) P_{0 \rightarrow J}(t, \omega) = \left| \langle \Psi_J | \Psi(t, \omega) \rangle \right|^2 \approx \left| e^{-iE_0 t / \hbar} \overbrace{\langle \Psi_J | \Psi_0 \rangle}^{=0} + \mathcal{G} \langle \Psi_J | \Psi^{(1)}(t, \omega) \rangle \right|^2 = \mathcal{G}^2 \left| \langle \Psi_J | \Psi^{(1)}(t, \omega) \rangle \right|^2.$$

2) Il suffit d'écrire

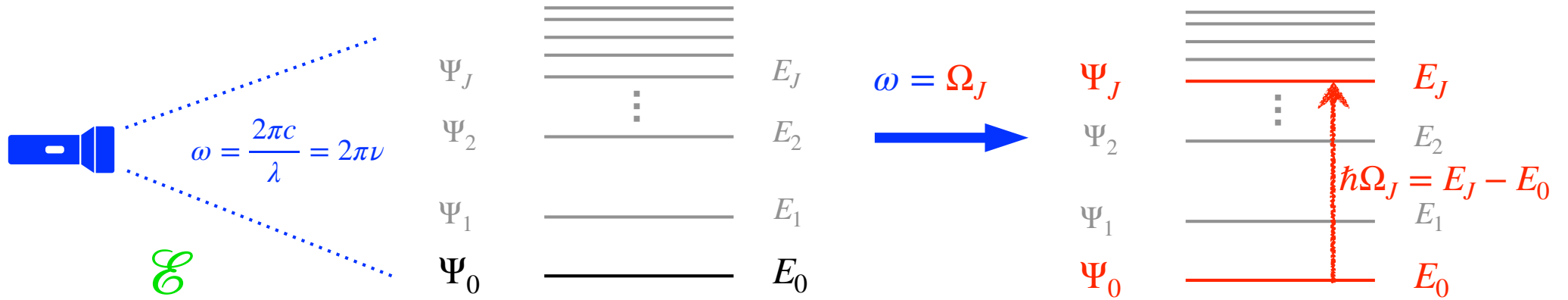
$$[e^{-i(\omega - \Omega_J)t} - 1] = e^{-i\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}} \left(e^{-i\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}} - e^{+i\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}} \right) = -2i \sin\left(\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}\right) e^{-i\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}}.$$

3) Ainsi

$$\begin{aligned} \left| \langle \Psi_J | \Psi^{(1)}(t, \omega) \rangle \right|^2 &= 4 \left| \overbrace{\langle \Psi_J | \Psi_J \rangle}^{=1} \right|^2 \left| -ie^{-iE_J t / \hbar} e^{-i\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}} \right|^2 \left| \langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \right|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}\right)}{(\omega - \Omega_J)^2} \\ &= 4 \left| \langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \right|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}\right)}{(\omega - \Omega_J)^2}, \end{aligned}$$

conduisant ainsi à l'expression finale de la probabilité.

Absorption : réponse linéaire dépendante du temps



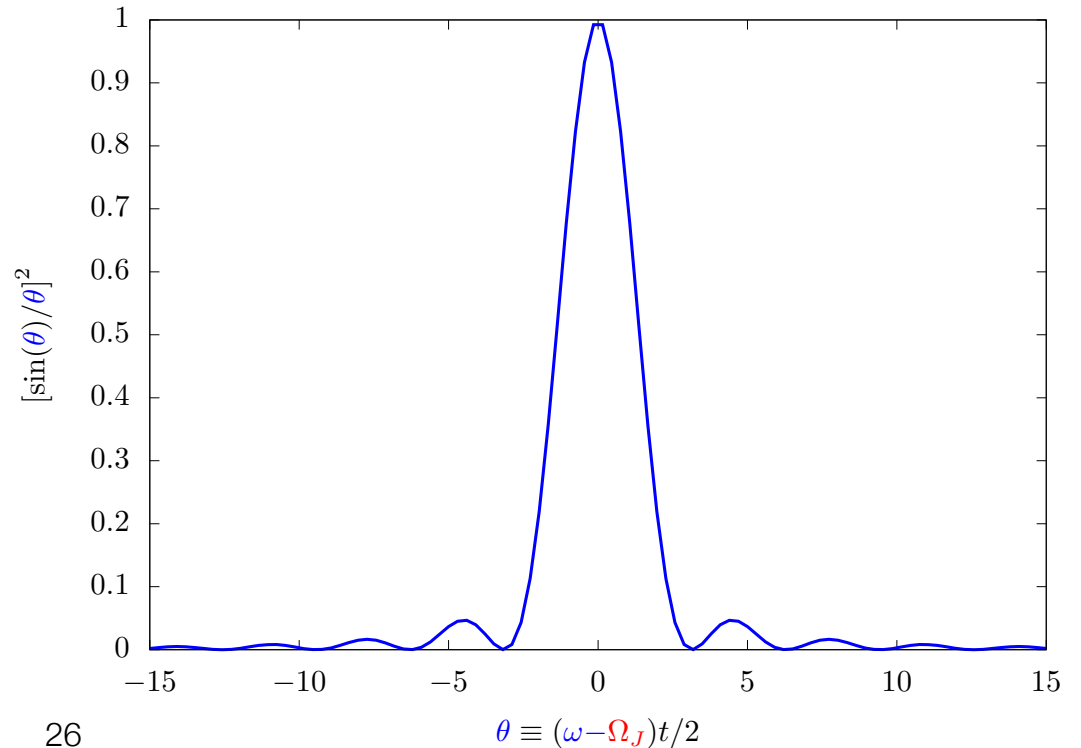
$$P_{0 \rightarrow J}(t, \omega) = \left| \langle \Psi_J | \Psi(t, \omega) \rangle \right|^2$$

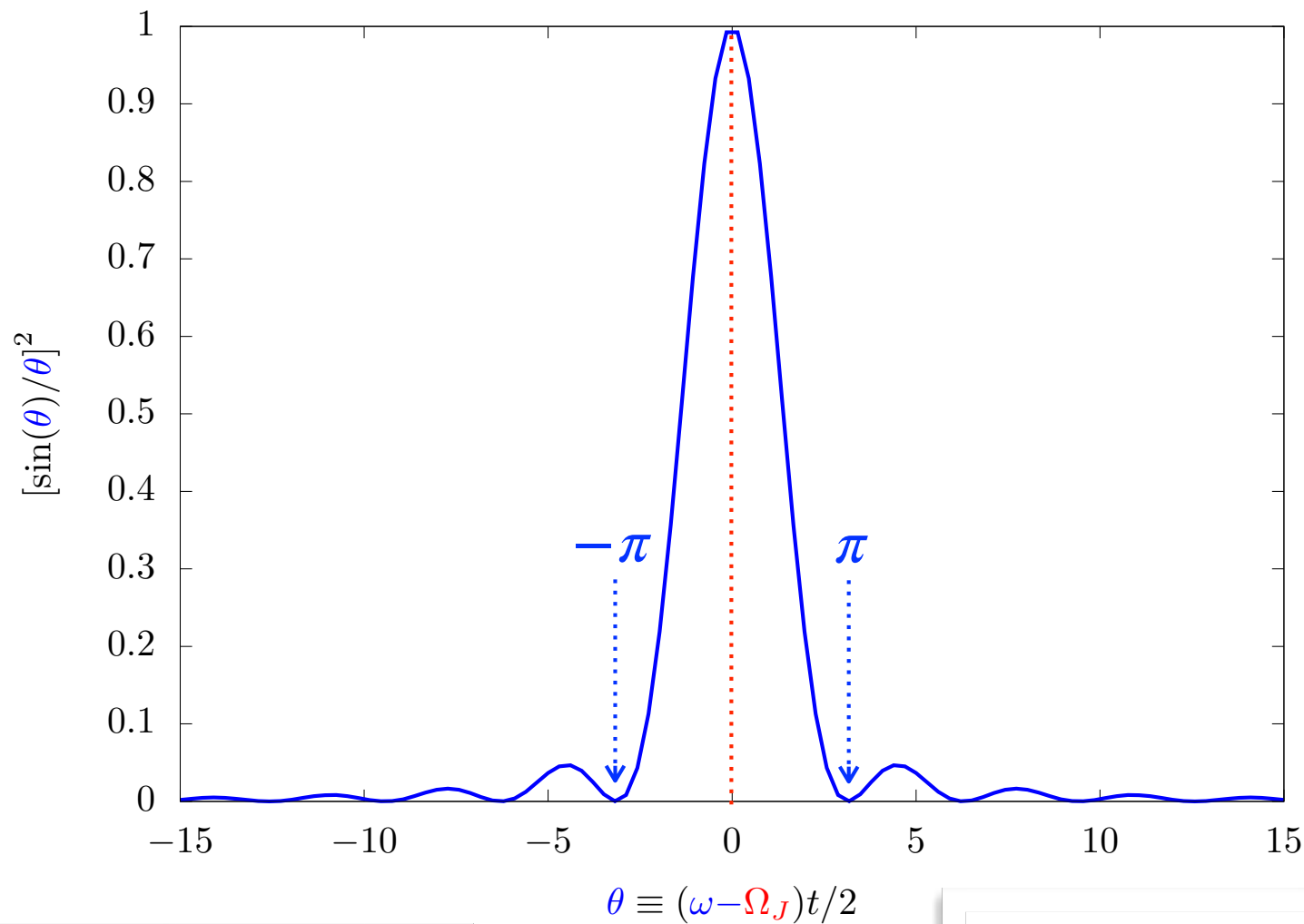


$$\approx \mathcal{E}^2 \left| \langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \right|^2 t^2 \times \left[\frac{\sin\left(\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}\right)}{\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}} \right]^2$$

“règles de sélection”

“résonance”





$$\theta \equiv (\omega - \Omega_J)t/2$$

Condition de *résonance* :

$$\frac{|(\omega - \Omega_J)|t}{2} \ll \pi$$

$$\Leftrightarrow |(\omega - \Omega_J)| \ll \frac{2\pi}{t} \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} 0$$

“Inégalité d’*Heisenberg*” :

$$\Delta\omega \times \Delta t \geq 1/2$$

Largeur spectrale

Durée du “pulse”

$$\Leftrightarrow \Delta t \geq 1/(2\Delta\omega) \xrightarrow{\Delta\omega \rightarrow 0} +\infty$$

Règles de sélection

$$P_{0 \rightarrow J}(t, \omega) \approx \mathcal{E}^2 \left| \langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \right|^2 t^2 \times \left[\frac{\sin \left(\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2} \right)}{\frac{(\omega - \Omega_J)t}{2}} \right]^2$$

La transition $\Psi_0 \rightarrow \Psi_J$ ne peut avoir lieu que si $\langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \neq 0$ et ce, *quelle que soit la fréquence* du laser.



Evaluation du terme (statique) de *couplage* :

$$\langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle = \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{Q} \Psi_J(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \times \hat{V} \Psi_0(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$$

Règles de sélection dans l'atome d'hydrogène

- On considère des *transitions purement électroniques* (noyau fixé au centre du repère) :

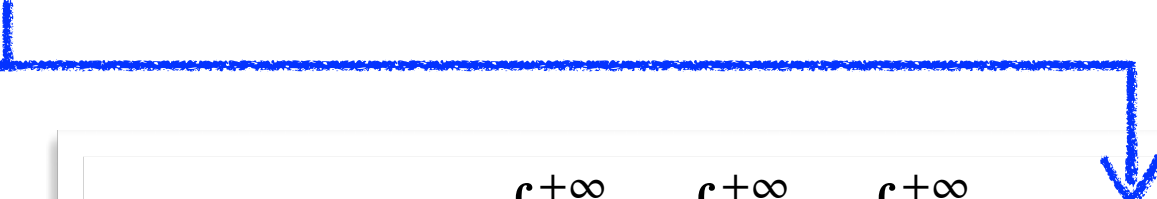
$$\Psi_I(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rightarrow \Psi_I(\mathbf{q})$$

- L'atome ne contient qu'*un seul électron* dont on ignore ici le spin :

$$\Psi_I(\mathbf{q}) \rightarrow \Psi_I(x, y, z)$$

- La partie statique de la perturbation est l'opérateur "moment dipolaire électronique"

$\hat{V} \equiv e\mathbf{z} \cdot \mathbf{x}$, si, par exemple, le champ électrique est dirigé suivant l'axe des z .


$$\Rightarrow \langle \Psi_J | \hat{V} | \Psi_0 \rangle = e \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz [z \Psi_J(x, y, z) \Psi_0(x, y, z)]$$

Règles de sélection dans l'atome d'hydrogène

$$\Psi_{2s}(x, y, z) \sim \left(2 - \frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0} \right) \times \exp \left(-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0} \right)$$

Orbitale 2s (*symétrie sphérique*)



$$\langle \Psi_{2s} | \hat{V} | \Psi_{1s} \rangle = e \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \left[\int_{-\infty}^{+\infty} z \Psi_{2s}(x, y, z) \Psi_{1s}(x, y, z) dz \right]$$

$= 0$

$$\Psi_0(x, y, z) = \Psi_{1s}(x, y, z) \sim \exp \left(-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0} \right)$$

Orbitale 1s (*symétrie sphérique*)

$$a_0 \approx 0.529 \text{ \AA}$$

Règles de sélection dans l'atome d'hydrogène

$$\Psi_{2p_z}(x, y, z) \sim z \times \exp\left(-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}\right)$$

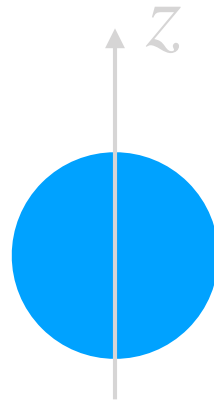


Orbitale $2p_z$



$$\langle \Psi_{2p_z} | \hat{V} | \Psi_{1s} \rangle \sim \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \left[\int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \exp\left(-3\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}\right) dz \right] \neq 0$$

$$\Psi_{1s}(x, y, z) \sim \exp\left(-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}\right)$$

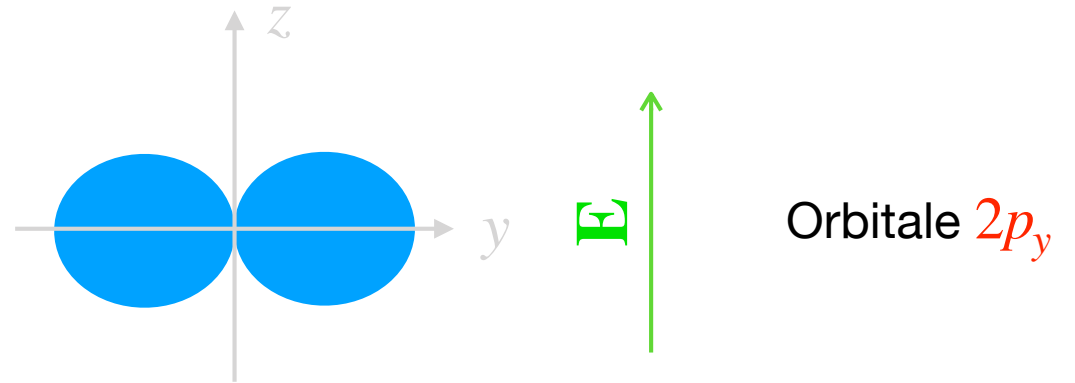


Orbitale 1s (*symétrie sphérique*)

a_0 : rayon de Bohr

Règles de sélection dans l'atome d'hydrogène

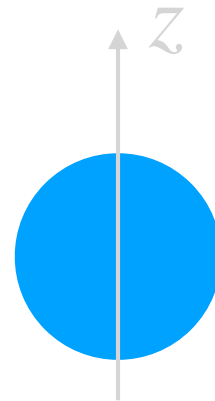
$$\Psi_{2p_y}(x, y, z) \sim y \times \exp\left(-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}\right)$$



$$\langle \Psi_{2p_y} | \hat{V} | \Psi_{1s} \rangle \sim \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} y dy \left[\int_{-\infty}^{+\infty} z \exp\left(-3\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}\right) dz \right]$$

$= 0$

$$\Psi_{1s}(x, y, z) \sim \exp\left(-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}\right)$$



Orbitale 1s (*symétrie sphérique*)

a_0 : rayon de Bohr

Spectroscopies électroniques et nucléaires

- Les processus d'excitation sont généralement attribués aux *électrons* (spectroscopie *UV-visible*) ou aux *noyaux* (spectroscopie *infrarouge* ou *micro-onde*, par exemple).
- Certains processus sont plus complexes, en *photochimie* par exemple :
excitation électronique puis relaxation nucléaire dans l'état excité électronique.
- Tous ces processus peuvent être décrits sur la base de la *décomposition* en contributions *électroniques* \hat{H}_e , *nucléaires* \hat{H}_n et mixtes *noyaux-électrons* \hat{H}_{ne} de l'*hamiltonien moléculaire* \hat{H} .