

***Introduction à la spectroscopie théorique :
spectroscopie vibrationnelle et rotationnelle***

Emmanuel Fromager

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

Approximation de Born-Oppenheimer

- Equation de Schrödinger *moléculaire* :

$$\left(\hat{H}_e + \hat{H}_n + \hat{H}_{ne} \right) \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{I=1}^M \frac{m_e}{M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \right) + \left(\sum_{1 \leq i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{1 \leq I < J}^M \frac{\mathcal{Z}_I \mathcal{Z}_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{\mathcal{Z}_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) \times$$

$$\approx \frac{5.45 \cdot 10^{-4}}{A}$$

hydrogène



$$5.45 \cdot 10^{-4}$$

Uranium 238



$$2.29 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{m_e}{M_I} \ll \ll 1$$

- Approximation de *Born-Oppenheimer* :

Commençons par résoudre l'équation de Schrödinger en négligeant le terme d'énergie cinétique nucléaire

$$\sum_{I=1}^M \frac{m_e}{M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \text{ et en fixant la position } \mathbf{Q} \text{ des noyaux.}$$

Spectroscopie électronique

- Equation de Schrödinger *électronique* :



$$\left(\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{1 \leq i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{\mathcal{Z}_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E_e(\mathbf{Q}) \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$$

- Les énergies électroniques $E_e(\mathbf{Q}) \equiv E_{e,n}(\mathbf{Q})$ sont *quantifiées* ($n = 0, 1, 2, \dots$).
- Elles sont déterminées pour une *géométrie* de la molécule \mathbf{Q} *donnée*.
- La spectroscopie électronique consiste à étudier les transitions entre les niveaux d'énergie $\{E_{e,n}(\mathbf{Q})\}_{n=0,1,2,\dots}$, pour une géométrie \mathbf{Q} donnée.

La résolution de l'équation de Schrödinger électronique sera discutée dans la dernière partie du cours.

Equation de Schrödinger nucléaire

Repartons de l'équation de Schrödinger *moléculaire*,

$$\left(\hat{H}_e + \hat{H}_n + \hat{H}_{ne} \right) \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$$

puis, via l'approximation de *Born-Oppenheimer*, construisons

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \approx \Psi_n(\mathbf{Q}) \times \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$$

Fonction d'onde *nucléaire*
que nous devons désormais *déterminer*

Fonction d'onde *électronique*
déterminée pour une *position fixe Q* des noyaux

$$\left(\hat{H}_e + \hat{H}_{ne} \right) \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E_e(\mathbf{Q}) \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$$

On suppose en fait que la fonction d'onde électronique s'adapte instantanément au changement de géométrie de la molécule

Equation de Schrödinger nucléaire

$$\left(\hat{H}_e + \hat{H}_n + \hat{H}_{ne} \right) \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$$

Approximation de *Born-Oppenheimer*

$$\hat{H}_n \left[\Psi_n(\mathbf{Q}) \times \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \right] + \left(\hat{H}_e + \hat{H}_{ne} \right) \left[\Psi_n(\mathbf{Q}) \times \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \right] \approx E \Psi_n(\mathbf{Q}) \times \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$$

$$\Psi_n(\mathbf{Q}) \times \left(\hat{H}_e + \hat{H}_{ne} \right) \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E_e(\mathbf{Q}) \times \Psi_n(\mathbf{Q}) \times \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$$

Approximation dite
“adiabatique”

$$\approx \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \times \hat{H}_n \left[\Psi_n(\mathbf{Q}) \right]$$

$$\left(\hat{H}_n + E_e(\mathbf{Q}) \times \right) \Psi_n(\mathbf{Q}) \approx E \Psi_n(\mathbf{Q})$$

Equation de Schrödinger nucléaire


Il nous faut donc résoudre l'équation de Schrödinger *nucléaire* (approchée) suivante :

Énergie potentielle *totale* notée $V(\mathbf{Q})$ dans la suite

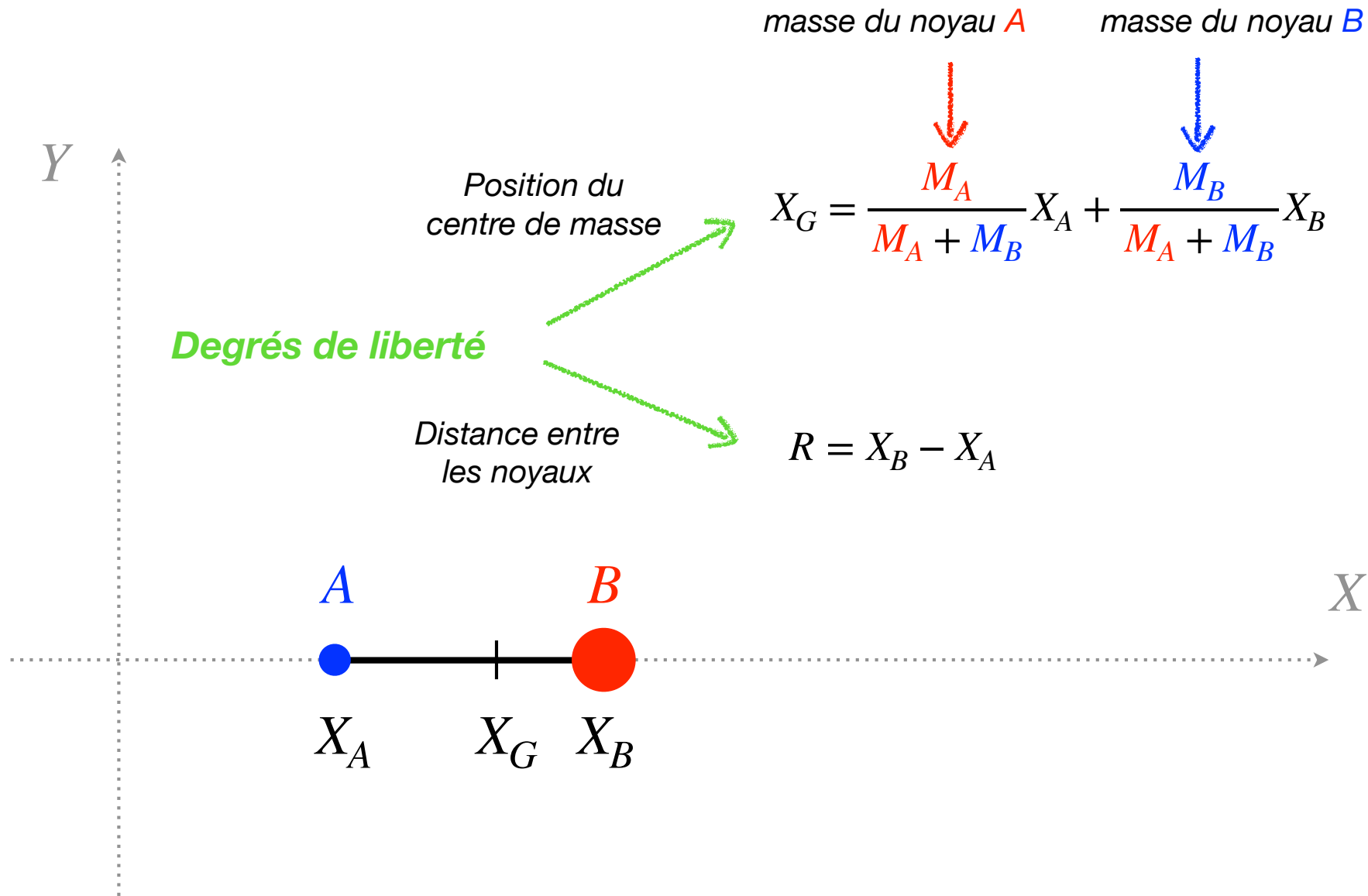
$$\left[\sum_{I=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \left(\sum_{1 \leq I < J}^M \frac{\mathcal{I}_I \mathcal{I}_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E_e(\mathbf{Q}) \right) \right] \times \Psi_n(\mathbf{Q}) = E \Psi_n(\mathbf{Q})$$

Énergie potentielle de répulsion *nucléaire* classique

Énergie *électronique* quantique

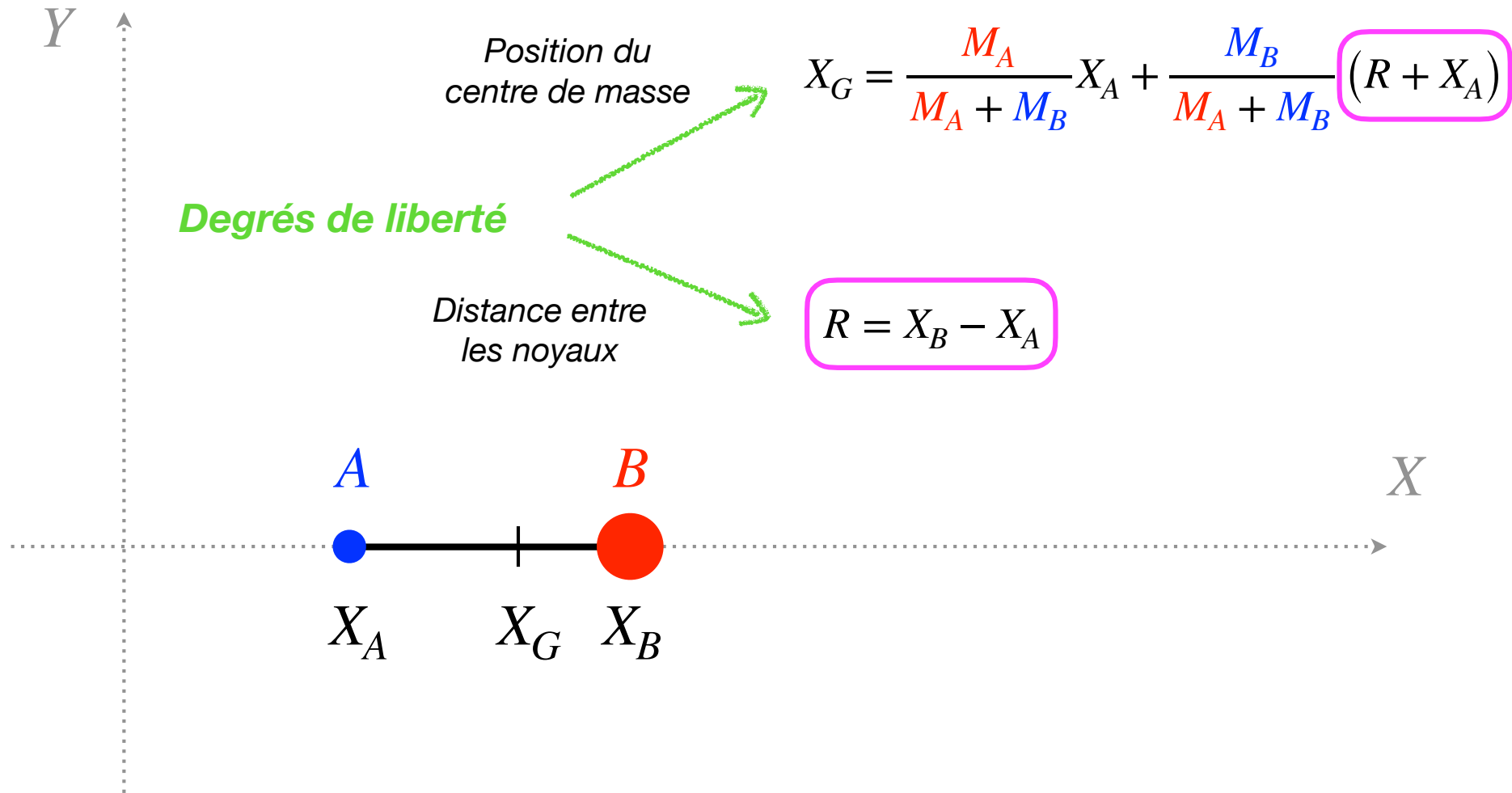


Equation de Schrödinger nucléaire : cas d'une molécule diatomique



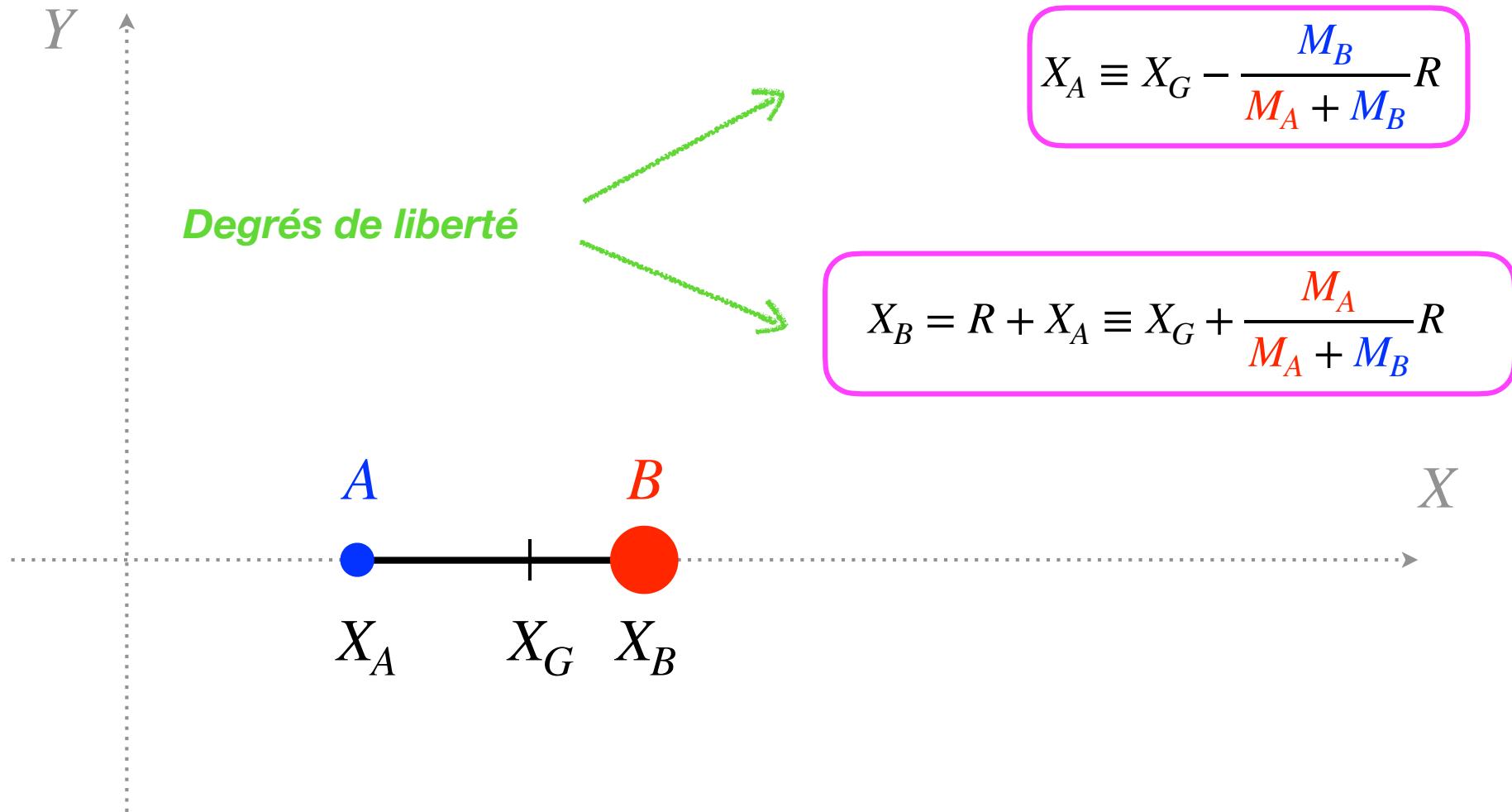
On s'intéresse pour l'instant aux déplacements suivant l'axe des X.

Equation de Schrödinger nucléaire : cas d'une molécule diatomique



On s'intéresse pour l'instant aux déplacements suivant l'axe des X.

Equation de Schrödinger nucléaire : cas d'une molécule diatomique



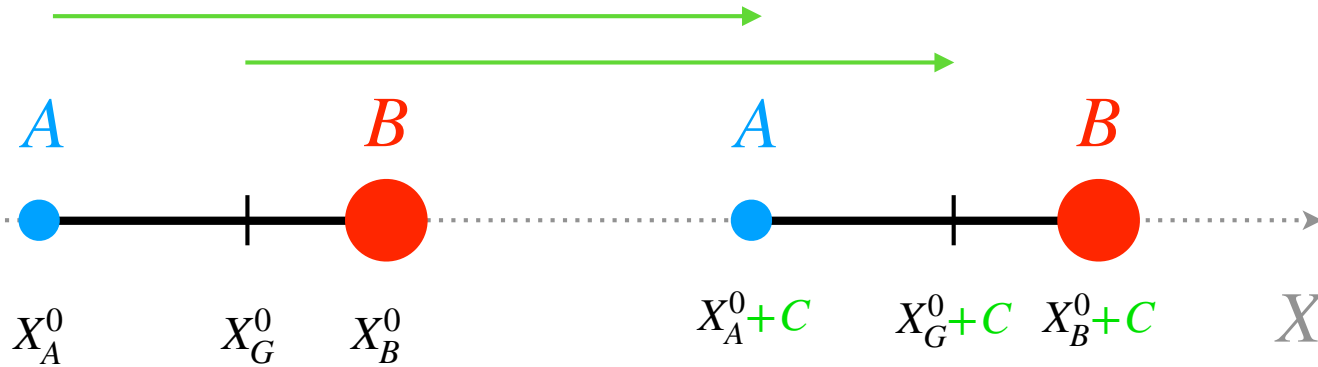
On s'intéresse pour l'instant aux déplacements suivant l'axe des X .

Translation nucléaire : cas d'une molécule diatomique

Y ↑

R ne varie pas
 $V(\mathbf{Q}) \equiv V(R) \stackrel{\text{notation}}{=} V_0$ ne varie pas
 X_G varie

Translation



$$X_A \equiv X_G - \frac{M_B}{M_A + M_B} R$$

$$X_B \equiv X_G + \frac{M_A}{M_A + M_B} R$$

$$X_G = \frac{M_A}{M_A + M_B} X_A + \frac{M_B}{M_A + M_B} X_B$$

On s'intéresse pour l'instant aux déplacements suivant l'axe des X .

Translation nucléaire : cas d'une molécule diatomique

Exercice

On considère l'hamiltonien nucléaire $-\frac{\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \frac{\partial^2}{\partial X_B^2} + V(R)$.

Dans le cas d'une *translation*, la fonction d'onde nucléaire s'écrit

$$\Psi_n(X_A, X_B) = \Psi(X_G(X_A, X_B)),$$

où $X_G(X_A, X_B) = (M_A X_A + M_B X_B) / (M_A + M_B)$.

1. Montrer que l'équation de Schrödinger nucléaire peut être réécrite sous la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2(M_A + M_B)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = (E - V_0) \Psi(x) .$$

2. En déduire que *décrire la translation de la molécule revient à étudier une particule libre de masse $M_A + M_B$* .

3. Les solutions sont de la forme $\Psi(x) = e^{ikx}$ où k est un nombre réel quelconque. En déduire l'expression des niveaux d'énergie translationnelle E .

Exercice – Solution :

1. L'équation de Schrödinger nucléaire s'écrit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \frac{\partial^2}{\partial X_B^2} + V(R) \times \right] \Psi_n(X_A, X_B) = E \Psi_n(X_A, X_B).$$

Dans le cas d'une translation, $V(R) = V_0$ est une constante car R ne varie pas. Ainsi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \frac{\partial^2}{\partial X_B^2} \right] \Psi_n(X_A, X_B) = (E - V_0) \Psi_n(X_A, X_B).$$

De plus

$$\frac{\partial}{\partial X_A} \Psi_n(X_A, X_B) = \frac{\partial}{\partial X_A} \left(\Psi(X_G(X_A, X_B)) \right) = \frac{\partial X_G(X_A, X_B)}{\partial X_A} \frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} \Bigg|_{x=X_G} = \frac{M_A}{M_A + M_B} \frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} \Bigg|_{x=X_G}$$

de sorte que

$$\frac{\partial^2}{\partial X_A^2} \Psi_n(X_A, X_B) = \frac{M_A^2}{(M_A + M_B)^2} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} \Bigg|_{x=X_G} \quad \text{et, de même,} \quad \frac{\partial^2}{\partial X_B^2} \Psi_n(X_A, X_B) = \frac{M_B^2}{(M_A + M_B)^2} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} \Bigg|_{x=X_G}.$$

Ainsi l'équation de Schrödinger nucléaire peut s'écrire comme suit :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M_A} \cdot \frac{M_A^2}{(M_A + M_B)^2} + \frac{1}{M_B} \cdot \frac{M_B^2}{(M_A + M_B)^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2(M_A + M_B)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = (E - V_0) \Psi(x).$$

Exercice – Solution :

2. L'équation de Schrödinger pour une particule libre de masse m s'écrit (en une dimension) $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = \varepsilon \Psi(x)$.

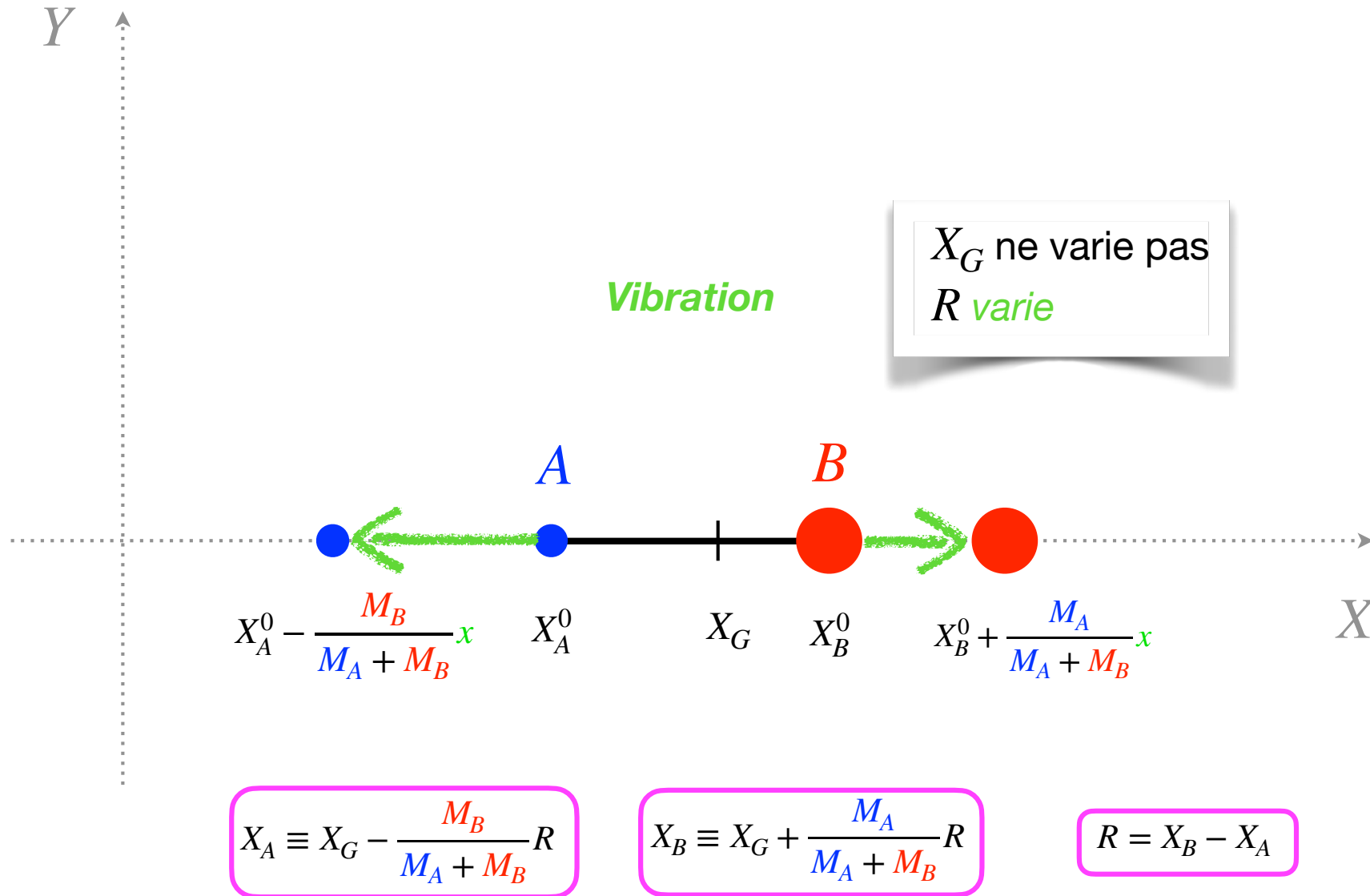
Elle est formellement identique à la nôtre avec $m = M_A + M_B$ et $\varepsilon = E - V_0$.

3. On vérifie qu'effectivement les solutions sont des ondes planes :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (e^{ikx}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{ikx}.$$

Ainsi, $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, ce qui conduit à $E \equiv E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2(M_A + M_B)} + V_0$.

Vibration nucléaire : cas d'une molécule diatomique



On s'intéresse pour l'instant aux déplacements suivant l'axe des X .

Vibration nucléaire : cas d'une molécule diatomique

Exercice

On considère l'hamiltonien nucléaire $-\frac{\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \frac{\partial^2}{\partial X_B^2} + V(R) \times$.

Dans le cas d'un mouvement de *vibration*, la fonction d'onde nucléaire s'écrit

$$\Psi_n(X_A, X_B) = \Psi(R(X_A, X_B)),$$

où $R(X_A, X_B) = X_B - X_A$.

1. Montrer que l'équation de Schrödinger nucléaire peut alors être réécrite sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) \right] \Psi(R) = E\Psi(R),$$

où $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$.

2. En déduire que décrire la vibration de la molécule revient à étudier le mouvement (en une dimension) d'une particule de masse μ , que l'on appelle la *masse réduite*, et d'énergie potentielle d'interaction $V(R)$.

Exercice – Solution :

1. L'équation de Schrödinger nucléaire s'écrit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \frac{\partial^2}{\partial X_B^2} + V(R) \right] \Psi_n(X_A, X_B) = E \Psi_n(X_A, X_B),$$

$$\text{où } \frac{\partial}{\partial X_A} \Psi_n(X_A, X_B) = \frac{\partial}{\partial X_A} \left(\Psi(R(X_A, X_B)) \right) = \frac{\partial R(X_A, X_B)}{\partial X_A} \frac{\partial \Psi(R)}{\partial R} \Bigg|_{R=R(X_A, X_B)} = - \frac{\partial \Psi(R)}{\partial R} \Bigg|_{R=R(X_A, X_B)},$$

$$\text{de sorte que } \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} \Psi_n(X_A, X_B) = \frac{\partial^2 \Psi(R)}{\partial R^2} \Bigg|_{R=R(X_A, X_B)} \quad \text{et, de même, } \frac{\partial^2}{\partial X_B^2} \Psi_n(X_A, X_B) = \frac{\partial^2 \Psi(R)}{\partial R^2} \Bigg|_{R=R(X_A, X_B)}.$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger nucléaire devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \Psi(R)}{\partial R^2} + V(R) \right] \Psi(R) = E \Psi(R).$$

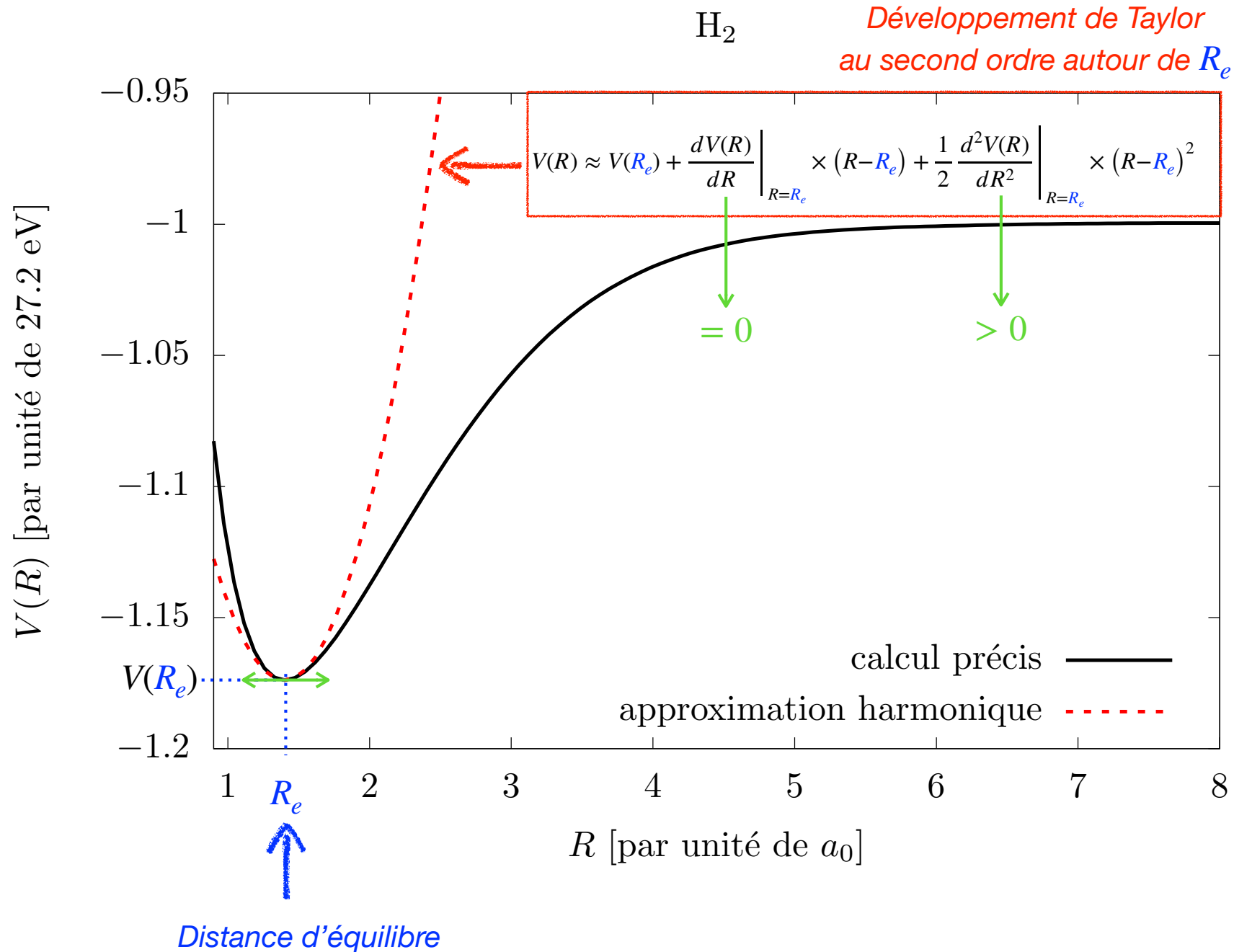
$$\text{où } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} = \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}.$$

2. L'équation de Schrödinger d'une particule de masse m se déplaçant suivant l'axe des x avec une énergie

$$\text{potentielle d'interaction } V(x) \text{ s'écrit } \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E \Psi(x). \text{ Elle est formellement identique}$$

à celle obtenue précédemment, la masse de la particule (fictive) étant $m = \mu$.

Vibration : approximation harmonique



Exercice

Vibration : approximation harmonique

Dans le cadre de l'approximation harmonique, l'hamiltonien vibrationnel s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \left(V(R_e) + \frac{1}{2} K (R - R_e)^2 \right) \times,$$

où $K = \left. \frac{d^2 V(R)}{dR^2} \right|_{R=R_e} > 0$. Dans ce cas, la fonction d'onde nucléaire peut s'écrire $\Psi(R) = \Phi(x(R))$,

où $x(R) = R - R_e$.

1. Montrer que l'équation de Schrödinger vibrationnelle peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \right] \Phi(x) = (E - V(R_e)) \Phi(x),$$

$$\text{où } \omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}.$$

2. En déduire que les niveaux d'énergie vibrationnelle sont quantifiés comme suit :

$$E \equiv E_n = V(R_e) + \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$



Exercice – Solution :

1. Dans le cadre de l'approximation harmonique, l'équation de Schrödinger vibrationnelle s'écrit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \left(V(R_e) + \frac{1}{2}K (R-R_e)^2 \right) \right] \Psi(R) = E\Psi(R),$$

soit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2}K (R-R_e)^2 \right] \Psi(R) = (E - V(R_e)) \Psi(R).$$

Comme $\frac{\partial \Psi(R)}{\partial R} = \frac{\partial \Phi(x(R))}{\partial R} = \frac{\partial x(R)}{\partial R} \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} \Big|_{x=x(R)} = \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} \Big|_{x=x(R)}$, de sorte que $\frac{\partial^2 \Psi(R)}{\partial R^2} = \frac{\partial^2 \Phi(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=x(R)}$,

il vient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}Kx^2 \right] \Phi(x) = (E - V(R_e)) \Phi(x).$$

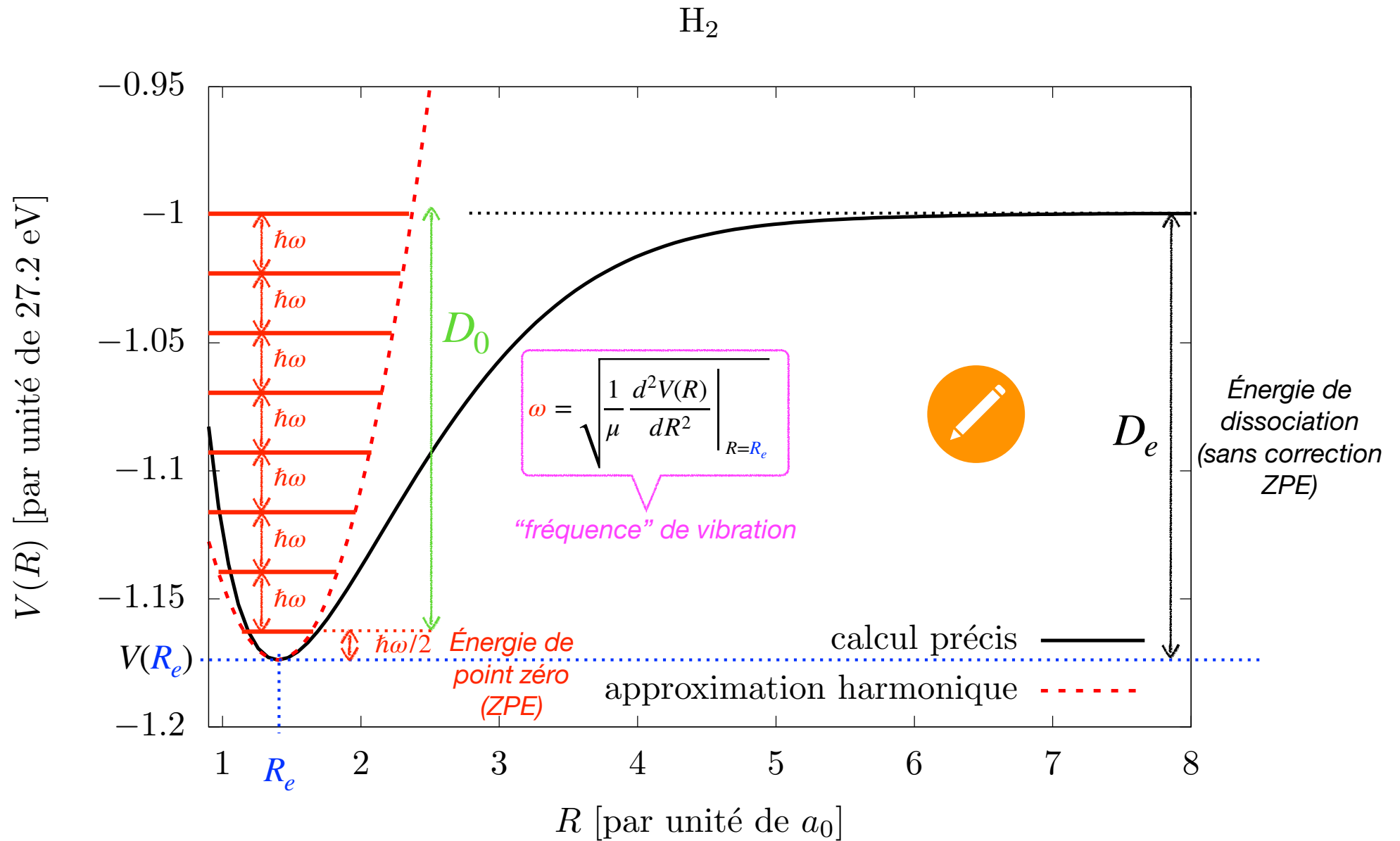
En posant $K = \mu\omega^2$ on obtient l'équation souhaitée.

2. On reconnaît l'équation de Schrödinger de l'oscillateur harmonique unidimensionnel,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right] \Phi(x) = \varepsilon \Phi(x),$$

où $m = \mu$ et dont les solutions sont $\varepsilon = E - V(R_e) \equiv \varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$ avec $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Vibration : approximation harmonique



La représentation des niveaux vibrationnels est schématique (i.e. non quantitative).

Transitions vibrationnelles : règles de sélection

- Énergie potentielle d'interaction avec un champ électrique \mathcal{E} dirigé suivant l'axe X de la molécule :

$$-e\mathcal{E}(\mathcal{L}_A X_A + \mathcal{L}_B X_B) = -e\mathcal{E}(\mathcal{L}_A + \mathcal{L}_B)X_G - e\mathcal{E} \frac{(\mathcal{L}_B M_A - \mathcal{L}_A M_B)}{M_A + M_B} R$$

$$X_G = \frac{M_A}{M_A + M_B} X_A + \frac{M_B}{M_A + M_B} X_B$$

$$X_B = X_A + R$$

Fixe lors d'une vibration

$R_e + x$

Distance d'équilibre (fixe)

Varie lors de la vibration

$$X_A = X_G - \frac{M_B}{M_A + M_B} R$$

$$X_B = X_G + \frac{M_A}{M_A + M_B} R$$

- Conclusion : la *transition* entre les niveaux vibrationnels n et m est autorisée *si*

$$\frac{\mathcal{L}_B M_A - \mathcal{L}_A M_B}{M_A + M_B} \langle \Phi_n | \hat{x} | \Phi_m \rangle \neq 0$$

Transitions vibrationnelles : règles de sélection

$$\frac{\mathcal{L}_B M_A - \mathcal{L}_A M_B}{M_A + M_B} \langle \Phi_n | \hat{x} | \Phi_m \rangle$$

Molécule
homonucléaire
(H_2, O_2, \dots)

$$M_A = M_B$$

$$\mathcal{L}_B = \mathcal{L}_A$$

= 0



$\neq 0$ si $n = m \pm 1$

Pas de transitions vibrationnelles !

Les transitions se produisent
uniquement entre niveaux adjacents !

Si l'on utilise les notations dites de seconde quantification, l'hamiltonien vibrationnel s'écrit $\hbar\omega(\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2)$ et $\hat{x} \sim (\hat{a}^\dagger + \hat{a})$ de sorte que

$$\langle \Phi_n | \hat{x} | \Phi_m \rangle \sim \langle \Phi_n | \hat{a}^\dagger | \Phi_m \rangle + \langle \Phi_n | \hat{a} | \Phi_m \rangle \sim \langle \Phi_n | \Phi_{m+1} \rangle + \langle \Phi_{n+1} | \Phi_m \rangle = \delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1}$$

Approximation harmonique : cas général

Énergie potentielle *totale* (rappel) :

$$V(\mathbf{Q}) = \sum_{1 \leq I < J \leq M} \frac{\mathcal{Z}_I \mathcal{Z}_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E_e(\mathbf{Q}) \stackrel{\text{notation}}{\equiv} V(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3M})$$

Énergie *électronique* (quantique)

Collection des *coordonnées nucléaires* :
3 coordonnées cartésiennes pour chacun des M noyaux.

Approximation harmonique : cas général

Développement de Taylor au *second ordre* :

$$V(\mathbf{Q}) \approx V(\mathbf{Q}^{eq}) + \sum_{i=1}^{3M} \left. \frac{\partial V(\mathbf{Q})}{\partial Q_i} \right|_{\mathbf{Q}=\mathbf{Q}^{eq}} (Q_i - Q_i^{eq}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3M} (Q_i - Q_i^{eq}) \left. \frac{\partial^2 V(\mathbf{Q})}{\partial Q_i \partial Q_j} \right|_{\mathbf{Q}=\mathbf{Q}^{eq}} (Q_j - Q_j^{eq})$$

\Downarrow

Géométrie d'*équilibre*
(pour laquelle $V(\mathbf{Q})$ est minimale) $\rightarrow 0$

\Downarrow

La matrice $\mathbf{V}^{[2]} \equiv V_{ij}^{[2]}$ est appelée
"matrice *hessienne* moléculaire".

*Notez qu'elle est
symétrique !*

Approximation harmonique : cas général

$$V(\mathbf{Q}) - V(\mathbf{Q}^{eq}) \approx \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3M} \underbrace{(Q_i - Q_i^{eq})}_{x_i} V_{ij}^{[2]} \overbrace{(Q_j - Q_j^{eq})}^{x_j} \equiv \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{V}^{[2]} \mathbf{x}$$

Diagonalisation

$$\mathbf{V}^{[2]} = \mathbf{U}^T \begin{array}{|c|} \hline K_1 & & & & \\ & K_2 & & & \\ & & \dots & & \\ & & & 0 & \\ & & & & \dots & \\ & & & & & K_{3M} \\ \hline \end{array} \mathbf{U}$$

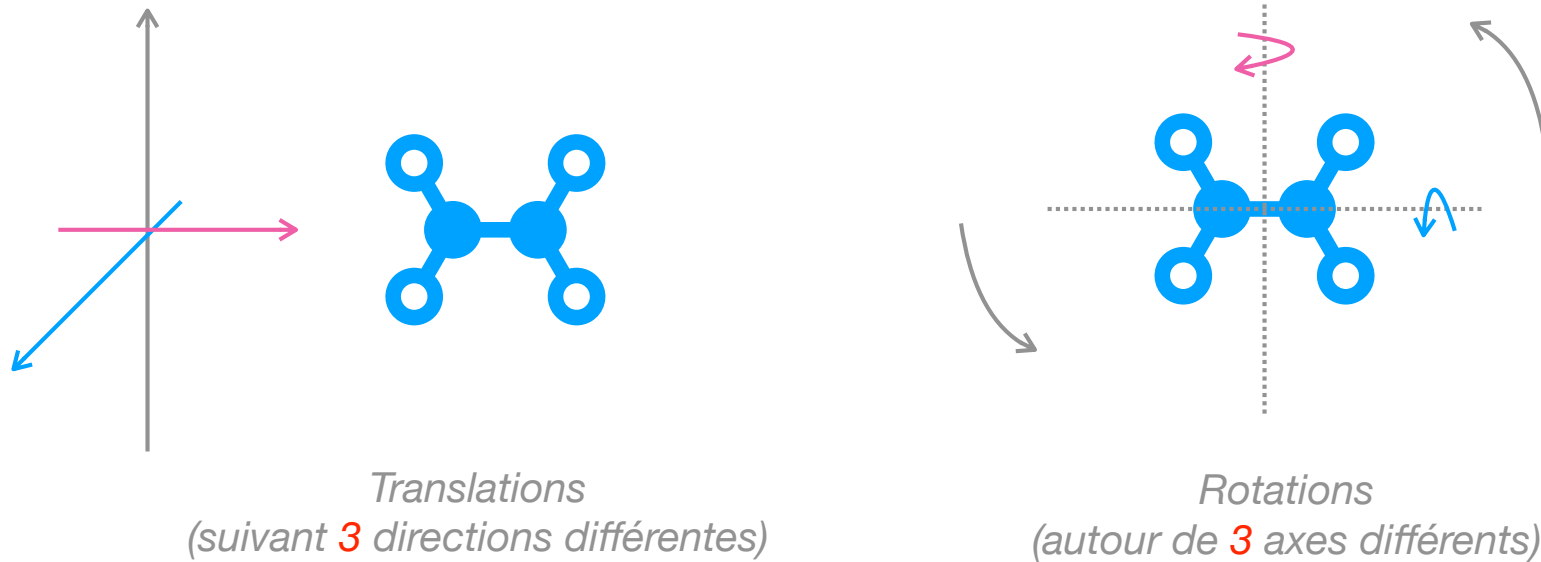
Matrice des "constantes de ressort" (\leftrightarrow fréquences de vibration)

$$V(\mathbf{Q}) - V(\mathbf{Q}^{eq}) \approx \frac{1}{2} \underbrace{(\mathbf{U}\mathbf{x})^T}_{\tilde{\mathbf{x}}^T} \text{diag} \{K_i\} \underbrace{\mathbf{U}\mathbf{x}}_{\tilde{\mathbf{x}}} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^{3M} K_\nu \tilde{x}_\nu^2$$

Déplacement suivant
"le mode normal ν "

À l'issue de la *diagonalisation* de la matrice hessienne moléculaire on obtient :

- 6 valeurs propres nulles soit 6 mouvements laissant l'énergie potentielle totale invariante (mouvements d'ensemble de la molécule *rigide*)

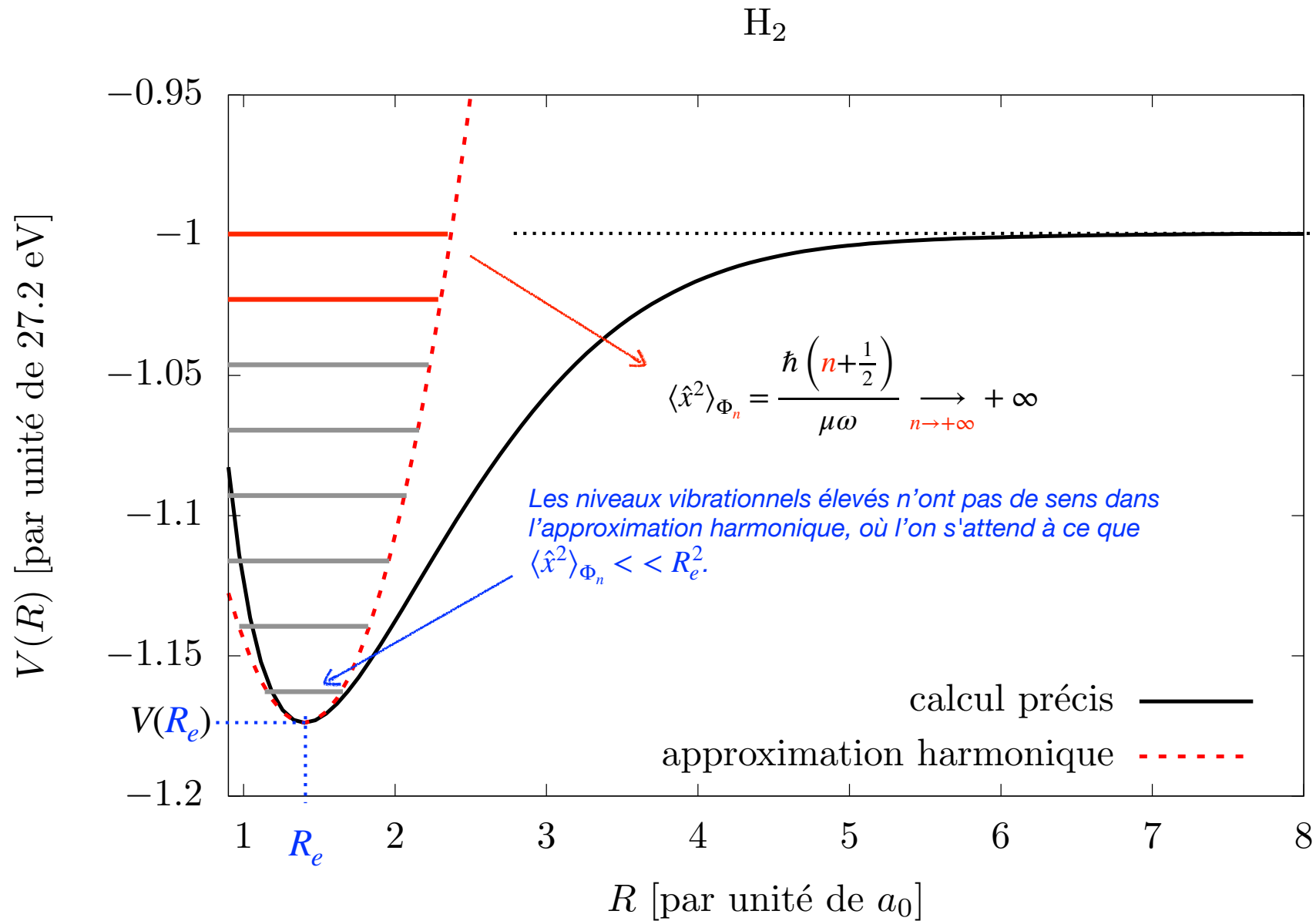


- $3M - 6$ valeurs propres positives définissant les *fréquences propres de vibration* associées à des degrés de liberté internes appelés *modes normaux*.



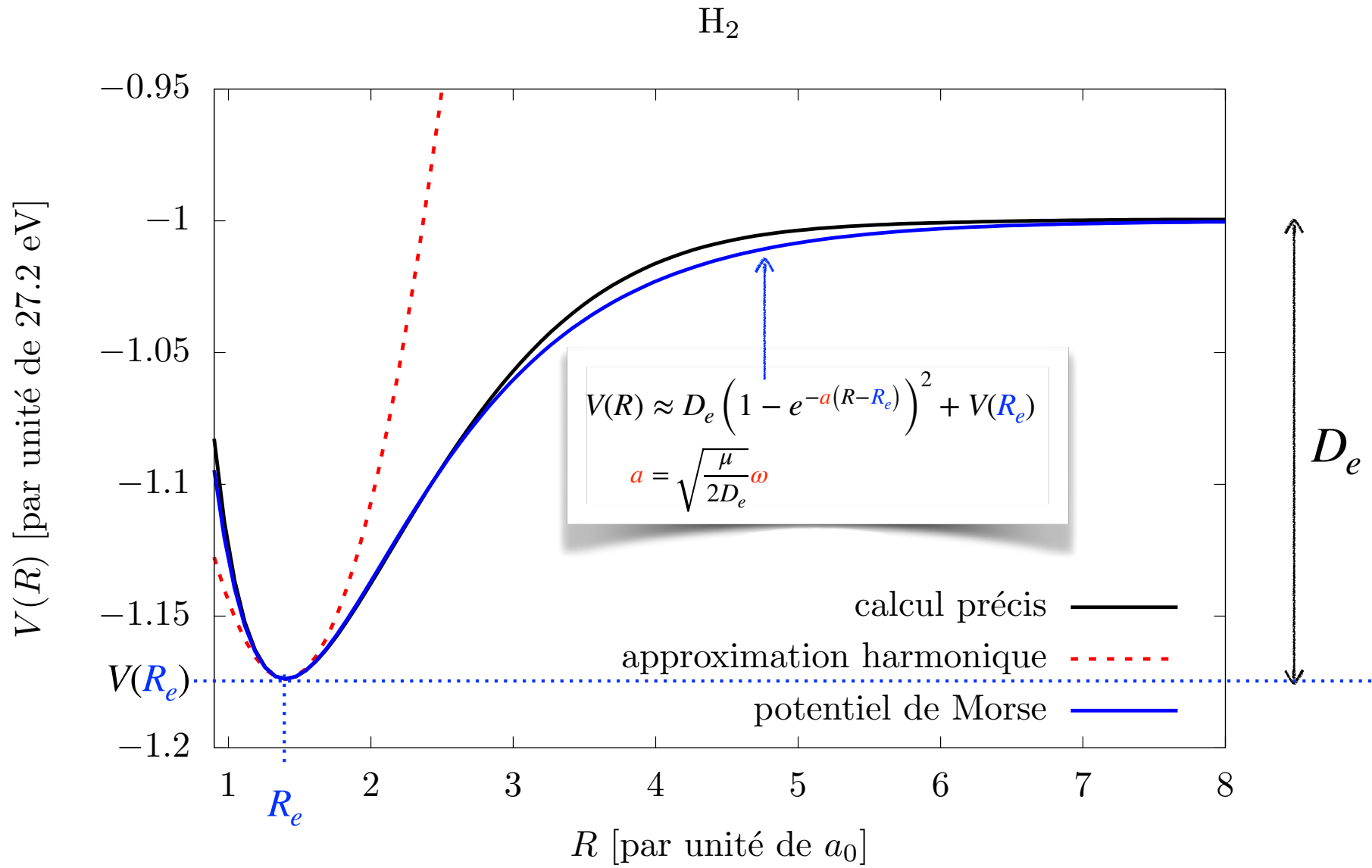
Une *molécule linéaire* possède $3M - 5$ modes normaux (la rotation autour de son axe n'est plus considérée comme un degré de liberté puisqu'elle laisse la molécule inchangée).

Au delà de l'approximation harmonique



La représentation des niveaux vibrationnels est schématique (i.e. non quantitative).

Potentiel de Morse



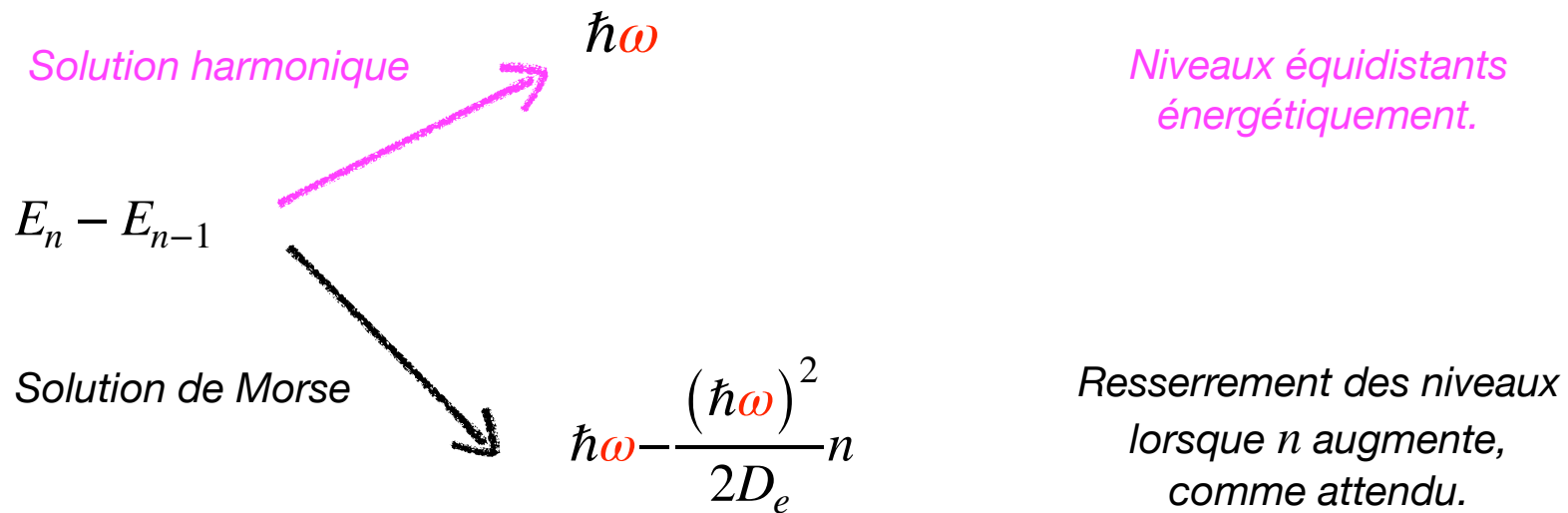
Potentiel de Morse

Les niveaux d'énergie vibrationnelle obtenus avec un potentiel de Morse sont *quantifiés* comme suit* :

$$E \equiv E_n = \underbrace{V(R_e) + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)}_{\text{Solution harmonique}} - \frac{(\hbar\omega)^2}{4D_e} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

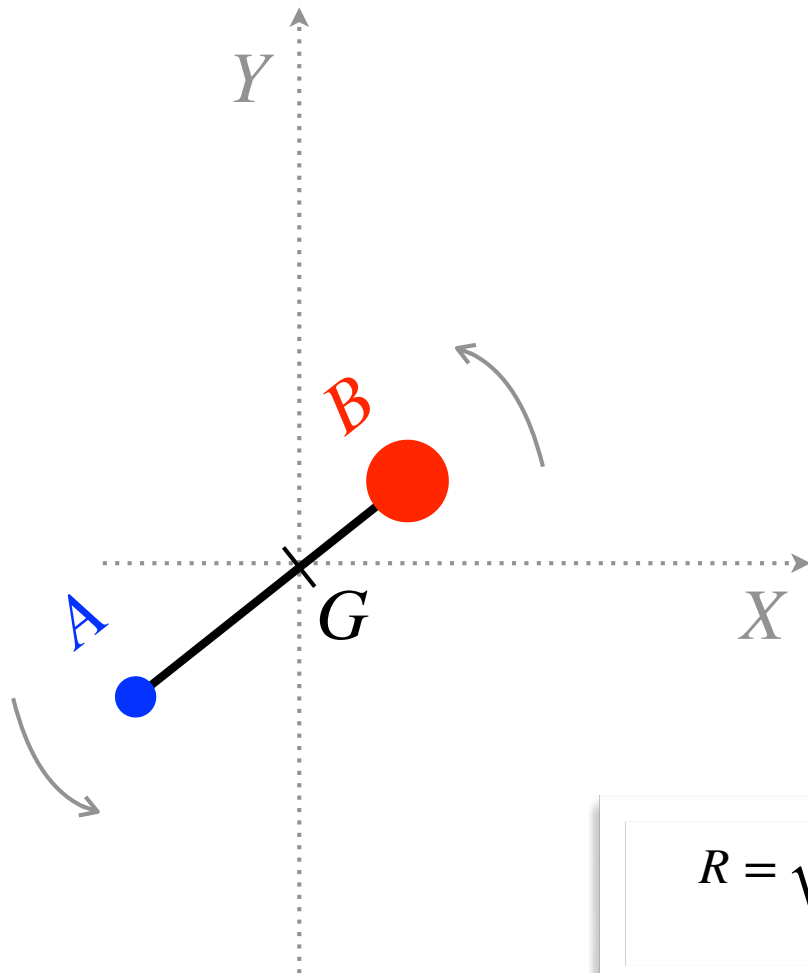
ET

$$n \leq \frac{2D_e}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$



*H. Taseli, J. Phys. A: Math. Gen. 31 (1998) 779–788

Rotation nucléaire : cas d'une molécule diatomique



$$\begin{aligned}
 X_A &= X_G - \frac{M_B}{M_A + M_B} (X_B - X_A) \\
 Y_A &= Y_G - \frac{M_B}{M_A + M_B} (Y_B - Y_A) \\
 X_B &= X_G + \frac{M_A}{M_A + M_B} (X_B - X_A) \\
 Y_B &= Y_G + \frac{M_A}{M_A + M_B} (Y_B - Y_A)
 \end{aligned}$$

Fixes

Varient

$$R = \sqrt{(X_B - X_A)^2 + (Y_B - Y_A)^2}$$

ne varie pas

On s'intéresse pour l'instant à une rotation dans le plan XY.

Rotation nucléaire : cas d'une molécule diatomique

Exercice

On considère l'hamiltonien nucléaire $-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=A,B} \frac{1}{M_I} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_I^2} \right) + V(R)$.

Dans le cas d'une *rotation* plane autour du centre de gravité, la fonction d'onde nucléaire peut s'écrire

$$\Psi_n(X_A, Y_A, X_B, Y_B) = \Psi(x, y),$$

où $x \equiv x(X_A, X_B) = X_B - X_A$ et $y \equiv y(Y_A, Y_B) = Y_B - Y_A$.

1. Montrer que l'équation de Schrödinger nucléaire peut être réécrite sous la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \Psi(x, y) = (E - V(R))\Psi(x, y).$$

2. En déduire que, formellement, on se retrouve à étudier une *particule (sans interactions) de masse μ (la masse réduite) se déplaçant dans le plan xy* .

Exercice – Solution :

1. L'équation de Schrödinger nucléaire s'écrit ici

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_A^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M_B} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_B^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_B^2} \right) + V(R) \right] \Psi_n(X_A, Y_A, X_B, Y_B) = E \Psi_n(X_A, Y_A, X_B, Y_B).$$

Comme $\frac{\partial \Psi_n(X_A, Y_A, X_B, Y_B)}{\partial X_A} = \frac{\partial x(X_A, X_B)}{\partial X_A} \frac{\partial \Psi(x, y)}{\partial x} \Big|_{x=X_B-X_A, y=Y_B-Y_A} = -\frac{\partial \Psi(x, y)}{\partial x} \Big|_{x=X_B-X_A, y=Y_B-Y_A}$,

de sorte que $\frac{\partial^2 \Psi_n(X_A, Y_A, X_B, Y_B)}{\partial X_A^2} = \frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial x^2} \Big|_{x=X_B-X_A, y=Y_B-Y_A}$,

on obtient, en procédant de même avec les autres dérivées secondes :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M_B} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial y^2} \right) + V(R) \right] \Psi(x, y) = E \Psi(x, y),$$

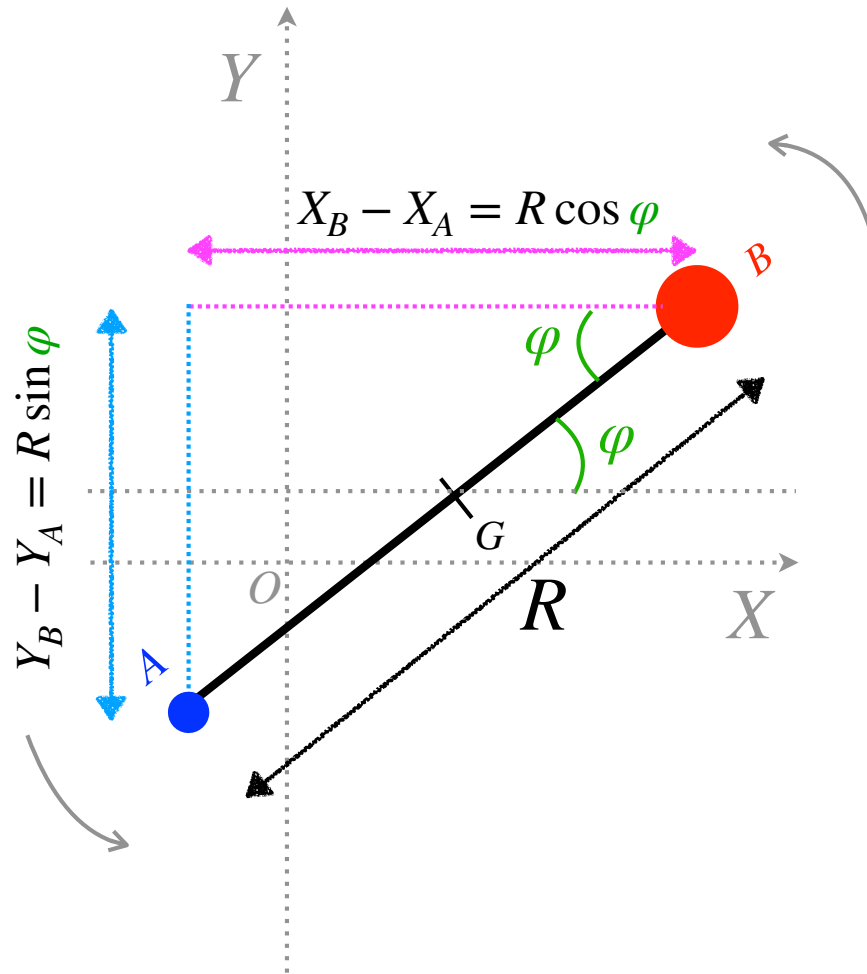
conduisant ainsi à l'équation de l'énoncé.

2. L'équation de Schrödinger d'une particule de masse μ libre de se déplacer dans le plan xy s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \Psi(x, y) = \varepsilon \Psi(x, y).$$

Elle est formellement identique à notre équation avec $\varepsilon = E - V(R)$. On rappelle que $V(R)$ est une constante en cas de rotation puisque R ne varie pas.

Rotation nucléaire plane



$$\begin{aligned}
 X_A &= X_G - \frac{M_B}{M_A + M_B} (X_B - X_A) \\
 Y_A &= Y_G - \frac{M_B}{M_A + M_B} (Y_B - Y_A) \\
 X_B &= X_G + \frac{M_A}{M_A + M_B} (X_B - X_A) \\
 Y_B &= Y_G + \frac{M_A}{M_A + M_B} (Y_B - Y_A)
 \end{aligned}$$

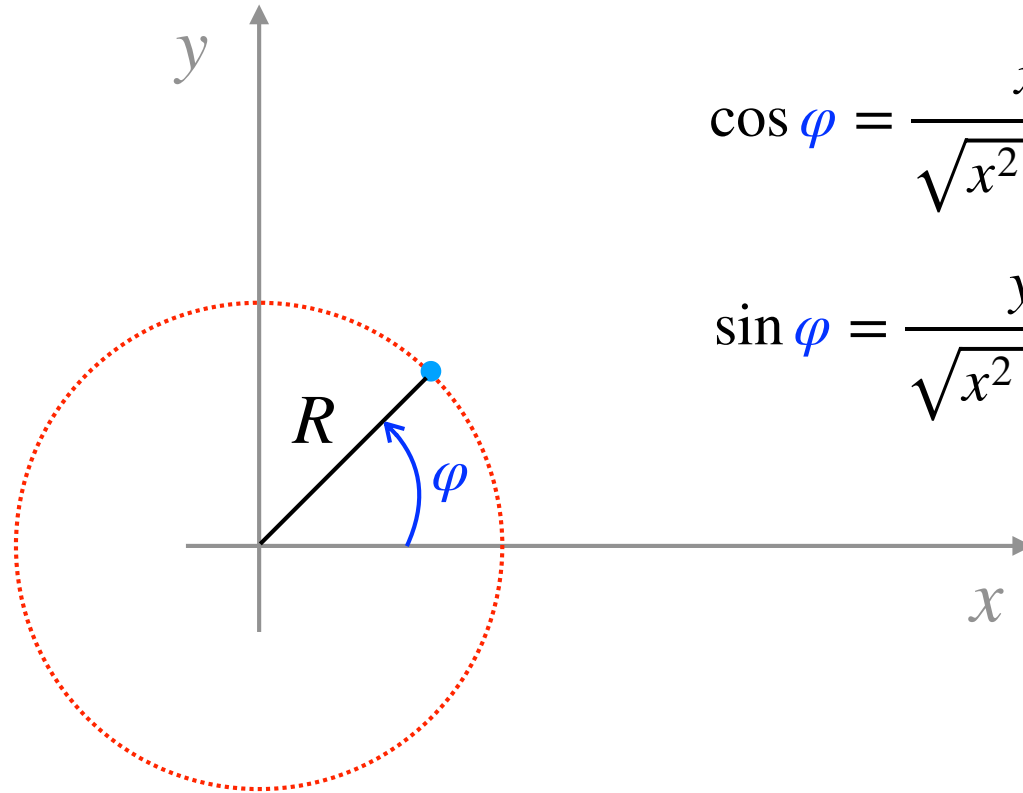
Fixes

Varié



Rotation nucléaire : cas d'une molécule diatomique

$$x \equiv X_B - X_A$$
$$y \equiv Y_B - Y_A$$



$$R = \sqrt{x^2 + y^2}$$

$$\cos \varphi = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

$$\sin \varphi = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

On s'intéresse pour l'instant à une rotation dans le plan xy .

Rotation nucléaire : cas d'une molécule diatomique

Exercice

On considère l'équation de Schrödinger en deux dimensions

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \Psi(x, y) = \varepsilon \Psi(x, y).$$

Dans le cas d'une *rotation*, la fonction d'onde s'écrit $\Psi(x, y) = \chi(\cos \varphi) = \chi(\eta(x, y))$ où

$$\eta(x, y) = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}.$$

1. Montrer que l'équation de Schrödinger peut être réécrite comme suit :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[-\frac{\cos \varphi}{R^2} \frac{\partial \chi(\eta)}{\partial \eta} + \frac{\sin^2 \varphi}{R^2} \frac{\partial^2 \chi(\eta)}{\partial \eta^2} \right] = \varepsilon \chi(\eta).$$

2. On pose finalement $\Phi(\varphi) = \chi(\cos \varphi)$. Montrer que l'équation de Schrödinger s'écrit simplement

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) = \varepsilon \Phi(\varphi).$$

Exercice – Solution :

1. Comme $\frac{\partial \Psi(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial \eta(x, y)}{\partial x} \frac{\partial \chi(\eta)}{\partial \eta} \Big|_{\eta=\eta(x,y)}$ et $\frac{\partial \Psi(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial \eta(x, y)}{\partial y} \frac{\partial \chi(\eta)}{\partial \eta} \Big|_{\eta=\eta(x,y)}$ il vient

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \eta(x, y)}{\partial x^2} \frac{\partial \chi(\eta)}{\partial \eta} \Big|_{\eta=\eta(x,y)} + \left[\frac{\partial \eta(x, y)}{\partial x} \right]^2 \frac{\partial^2 \chi(\eta)}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=\eta(x,y)} \quad \text{et}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \eta(x, y)}{\partial y^2} \frac{\partial \chi(\eta)}{\partial \eta} \Big|_{\eta=\eta(x,y)} + \left[\frac{\partial \eta(x, y)}{\partial y} \right]^2 \frac{\partial^2 \chi(\eta)}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=\eta(x,y)} .$$

En utilisant les relations suivantes :

$$\frac{\partial \eta(x, y)}{\partial x} = \frac{y^2}{(x^2 + y^2)^{3/2}}, \quad \frac{\partial^2 \eta(x, y)}{\partial x^2} = -\frac{3xy^2}{(x^2 + y^2)^{5/2}}, \quad \frac{\partial \eta(x, y)}{\partial y} = -\frac{yx}{(x^2 + y^2)^{3/2}},$$

$$\frac{\partial^2 \eta(x, y)}{\partial y^2} = -\frac{x(x^2 - 2y^2)}{(x^2 + y^2)^{5/2}}, \quad \text{on obtient}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial y^2} = -\frac{x}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \frac{\partial \chi(\eta)}{\partial \eta} \Big|_{\eta=\eta(x,y)} + \frac{y^2}{(x^2 + y^2)^2} \frac{\partial^2 \chi(\eta)}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=\eta(x,y)},$$

conduisant ainsi, en posant $R = \sqrt{x^2 + y^2}$, $x = R \cos \varphi$, et $y = R \sin \varphi$, à l'équation de l'énoncé.

Exercice – Solution :

2. Sachant que $\left. \frac{\partial \Phi(\varphi)}{\partial \varphi} = \frac{\partial \cos \varphi}{\partial \varphi} \frac{\partial \chi(\eta)}{\partial \eta} \right|_{\eta=\cos \varphi} = -\sin \varphi \frac{\partial \chi(\eta)}{\partial \eta} \Big|_{\eta=\cos \varphi}$, il vient

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -\frac{\partial \sin \varphi}{\partial \varphi} \frac{\partial \chi(\eta)}{\partial \eta} \right|_{\eta=\cos \varphi} - \sin \varphi \frac{\partial \cos \varphi}{\partial \varphi} \frac{\partial^2 \chi(\eta)}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=\cos \varphi} \quad \text{soit}$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -\cos \varphi \frac{\partial \chi(\eta)}{\partial \eta} \right|_{\eta=\cos \varphi} + \sin^2 \varphi \frac{\partial^2 \chi(\eta)}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=\cos \varphi} .$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger rotationnelle prend la forme simple donnée dans l'énoncé.

Rotation nucléaire (dans un plan)

- Équation de Schrödinger à résoudre :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) = \varepsilon \Phi(\varphi)$$

- Solutions analytiques simples : $\Phi(\varphi) \equiv \Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$ et

$$\varepsilon \equiv \varepsilon_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2\mu R^2}$$



- Périodicité** : $\Phi_m(\varphi + 2\pi) = \Phi_m(\varphi)$



Un tour de cercle



$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



Quantification des
niveaux d'énergie rotationnelle

Rotation nucléaire (dans un plan) : règles de sélection

En présence d'un champ électrique \mathcal{E} orienté suivant l'axe des x , la *transition entre deux niveaux rotationnels* n et m ne peut avoir lieu que si

$$\langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_m \rangle \equiv -e \langle \Phi_n | \mathcal{L}_A \hat{X}_A + \mathcal{L}_B \hat{X}_B | \Phi_m \rangle \neq 0$$

Rotation

$$\begin{aligned} X_A &= X_G - \frac{M_B}{M_A + M_B} x \\ X_B &= X_G + \frac{M_A}{M_A + M_B} x \end{aligned}$$

$$\frac{\mathcal{L}_B M_A - \mathcal{L}_A M_B}{M_A + M_B} \langle \Phi_n | \hat{x} | \Phi_m \rangle \neq 0$$



$$x = R \cos \varphi$$

$$\begin{aligned} M_A &= M_B \\ \mathcal{L}_B &= \mathcal{L}_A \end{aligned}$$

$$= 0$$

$$R \int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_n^*(\varphi) \times (\cos \varphi) \times \Phi_m(\varphi)$$

Ceci permet de comprendre pourquoi il est nécessaire que la molécule possède un moment dipolaire permanent non nul afin que la transition se produise.

Rotation nucléaire (dans un plan) : règles de sélection

Exercice

1. Montrer que

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_n^*(\varphi) \times (\cos \varphi) \times \Phi_m(\varphi) = \frac{1}{2} \left(\int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\varphi(m-n+1)} + \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\varphi(m-n-1)} \right).$$

2. En déduire que la *règle de sélection* pour les transitions *rotationnelles* est

$$m = n \pm 1.$$



Exercice – Solution :

1. En écrivant $\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$, $\Phi_n^*(\varphi) = e^{-in\varphi}$, et $\cos(\varphi) = \frac{1}{2} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$, on obtient l'expression souhaitée :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_n^*(\varphi) \times (\cos \varphi) \times \Phi_m(\varphi) = \frac{1}{2} \left(\int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\varphi(m-n+1)} + \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\varphi(m-n-1)} \right).$$

2. Si $m - n + 1 \neq 0$, on a $\int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\varphi(m-n+1)} = \frac{1}{i(m-n+1)} (e^{2\pi i(m-n+1)} - 1) = 0$, sinon on obtient 2π .

De même, si $m - n - 1 \neq 0$, $\int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\varphi(m-n-1)} = \frac{1}{i(m-n-1)} (e^{2\pi i(m-n-1)} - 1) = 0$, sinon on obtient 2π , conduisant ainsi aux règles de sélection de l'énoncé.

Spectre rotationnel

- *Transitions énergétiques* autorisées (pour une rotation plane) :

$$\varepsilon_{m+1} - \varepsilon_m = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (2m + 1) \stackrel{\text{notation}}{=} (2m + 1)hcB = \frac{hc}{\lambda_m}$$

Longueur d'onde de la transition

- *Pics d'absorption* équidistants :

$$\frac{1}{\lambda_m} - \frac{1}{\lambda_{m-1}} = 2B$$



- On peut montrer que, pour une *rotation dans toutes les directions* (i.e. non supposée plane), les niveaux d'énergie rotationnelle sont quantifiés comme suit :

$$E \equiv E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

- Les transitions autorisées sont $J \rightarrow J \pm 1$, ce qui donne énergétiquement :

$$E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} (J + 1) \stackrel{\text{notation}}{=} 2hcB(J + 1) = \frac{hc}{\lambda_J}$$

- L'*équidistance des pics d'absorption* est maintenue.

Résumé : transitions et ordres de grandeur

Transitions électroniques

$$\frac{hc}{\lambda_{elec.}} \sim \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$$

$$\xi = \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^{1/4} \approx 0.15$$

Masse du proton

On choisit un niveau vibrationnel élevé, correspondant à une élongation de a_0 ,

dont l'énergie est assimilée à une énergie d'ionisation (rupture de liaison).

Transitions vibrationnelles

$$\frac{hc}{\lambda_{vib.}} = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)}{\mu \langle \hat{x}^2 \rangle_{\Phi_n}} = \frac{\hbar \epsilon_n}{\mu \omega \langle \hat{x}^2 \rangle_{\Phi_n}} \sim \frac{\hbar}{\mu \omega a_0^2} \times \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} \Rightarrow \frac{hc}{\lambda_{vib.}} \sim \frac{\hbar^2}{\sqrt{\mu m_e} a_0^2} = \sqrt{\frac{m_e}{\mu}} \frac{hc}{\lambda_{elec.}} \sim \xi^2 \frac{hc}{\lambda_{elec.}}$$

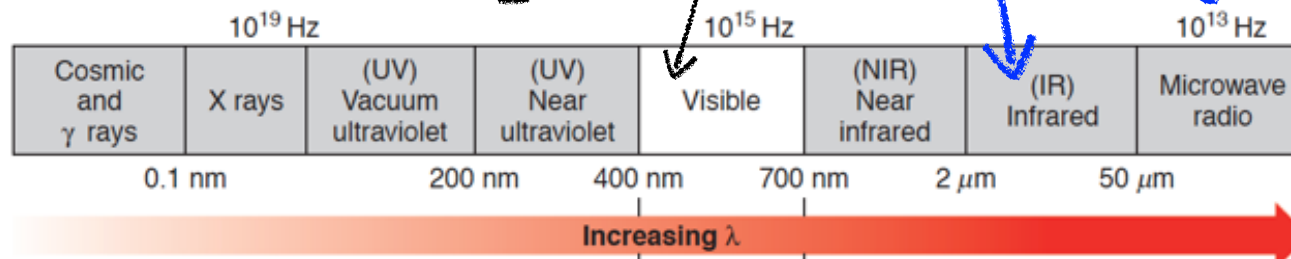
$\omega^2 \sim \frac{\hbar^2}{\mu m_e a_0^4}$

Transitions rotationnelles

$$\frac{hc}{\lambda_{rot.}} \sim \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \sim \frac{\hbar^2}{\mu a_0^2} = \frac{m_e}{\mu} \frac{hc}{\lambda_{elec.}} \sim \xi^4 \frac{hc}{\lambda_{elec.}}$$

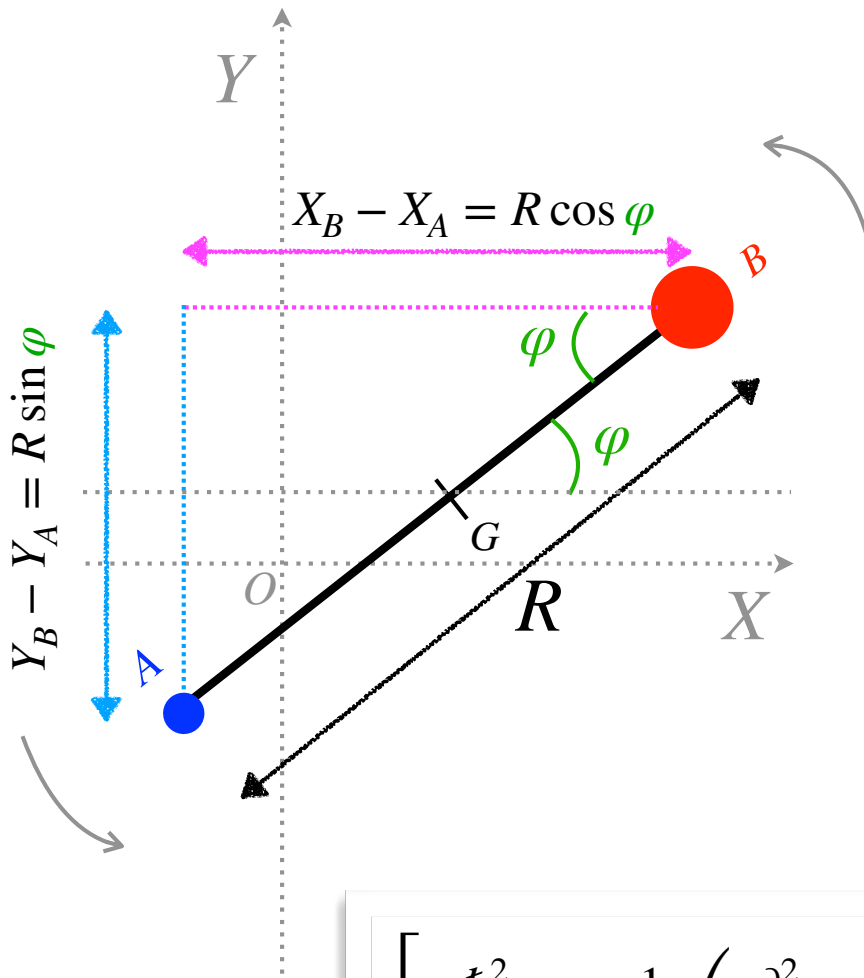
Conclusion :

$$\lambda_{elec.} \ll \lambda_{vib.} \ll \lambda_{rot.}$$



Complément

Mouvement nucléaire plan d'une molécule diatomique : cas général



$$X_A = X_G - \frac{M_B}{M_A + M_B} R \cos \varphi$$

$$Y_A = Y_G - \frac{M_B}{M_A + M_B} R \sin \varphi$$

$$X_B = X_G + \frac{M_A}{M_A + M_B} R \cos \varphi$$

$$Y_B = Y_G + \frac{M_A}{M_A + M_B} R \sin \varphi$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=A,B} \frac{1}{M_I} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_I^2} \right) + V(R) \times \right] \Psi = E \Psi$$

$$\Psi \equiv \Psi(X_A, Y_A, X_B, Y_B) \equiv \tilde{\Psi}(X_G, Y_G, R, \varphi)$$