Compléments de Chimie Moléculaire et Spectroscopie, L3, Avril 2021

Partie “spectroscopie” : 30 minutes

Soit une molécule diatomique $A-B$ que l'on étudie dans le cadre de l'approximation de Born–Oppenheimer. On supposera, pour simplifier, que les noyaux (de masses respectives M_A et M_B) se déplacent sur l'axe des x. La fonction d'onde nucléaire $\Psi(X_A, X_B)$, qui dépend des abscisses X_A et X_B des noyaux, vérifie l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A}\frac{\partial^2}{\partial X_A^2} - \frac{\hbar^2}{2M_B}\frac{\partial^2}{\partial X_B^2} + V(X_B - X_A)\times\right]\Psi\left(X_A, X_B\right) = E\Psi\left(X_A, X_B\right). \tag{1}$$

a) [**5 pts**] À première vue, les électrons sont absents de l'Eq. (1). Comment sont-ils pris en compte dans l'énergie potentielle totale $V(X_B - X_A)$? On évoquera, en répondant à cette question, la nécessité de résoudre l'équation de Schrödinger électronique. On expliquera également pourquoi la résolution de cette équation n'est pas triviale. Peut-on *a priori* décrire des noyaux dont les électrons auraient subi un processus d'excitation ? Si oui, comment prend-t-on en compte cette information dans l'Eq. (1) ? L'énergie potentielle totale $V(X_B - X_A)$ décrit, en plus des électrons, une autre interaction. Laquelle ?

b) [**1 pt**] Vérifier que les abscisses X_A et X_B peuvent être décomposées comme suit :

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{M_A X_A + M_B X_B}{M_A + M_B} - \frac{M_B}{M_A + M_B}\left(X_B - X_A\right), && (2)\\ X_B &= \frac{M_A X_A + M_B X_B}{M_A + M_B} + \frac{M_A}{M_A + M_B}\left(X_B - X_A\right). && (3) \end{aligned}$$

c) [**1 pt**] On rappelle que $X_G = \dfrac{M_A X_A + M_B X_B}{M_A + M_B}$ est l'abscisse du centre de gravité de la molécule. Déduire de la question b) que, dans le cas d'un mouvement purement vibrationnel, la fonction d'onde nucléaire devient une fonction Φ de la différence en abscisses $X_B - X_A$:

$$\Psi(X_A, X_B) = \Phi(X_B - X_A). \tag{4}$$

d) [**1.5 pts**] Déduire des Eqs. (1) et (4) l'équation de Schrödinger vibrationnelle suivante :

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R)\times\right)\Phi(R) = E\Phi(R)\right]_{R = X_B - X_A}, \tag{5}$$

où $\dfrac{1}{\mu} = \dfrac{1}{M_A} + \dfrac{1}{M_B}$ est l'inverse de la masse dite réduite.

e) [**2.5 pts**] Comment connecte-t-on la vibration moléculaire, qui est décrite par l'Eq. (5), au modèle de l'oscillateur harmonique ? Ce modèle est-il pertinent lorsque l'on étudie, par exemple, une rupture de liaison chimique ?