

## 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  $M_B$ ) effectuent un mouvement de rotation *plan* autour de leur centre de gravité. On note  $R$  la distance entre les noyaux (qui est supposée constante) et  $\varphi$  l'angle de rotation. On peut montrer que la fonction d'onde  $\Phi(\varphi)$  associée au mouvement de rotation nucléaire considéré vérifie l'équation de Schrödinger suivante,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = \varepsilon \Phi(\varphi), \quad (1)$$

où  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$  est l'inverse de la masse dite réduite. L'énergie rotationnelle  $\varepsilon = E - V(R)$  est la différence entre l'énergie totale  $E$  de la molécule et l'énergie potentielle totale d'interaction  $V(R)$ .

- a) [5 pts] À première vue, les électrons sont absents de l'Eq. (1). Comment sont-ils décrits dans l'énergie potentielle totale  $V(R)$ ? 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 la rotation de noyaux dont les électrons seraient dans un état excité? Si oui, comment prend-t-on en compte cette information dans l'Eq. (1)? L'énergie potentielle totale  $V(R)$  décrit également une interaction purement nucléaire. Laquelle?
- b) [1 pt] Vérifier que les solutions de l'Eq. (1) s'écrivent  $\Phi(\varphi) \equiv \Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$  où  $i^2 = -1$  et  $m$  est un nombre réel.
- c) [2 pts] Expliquer, en considérant les deux valeurs d'angle  $\varphi = 0$  et  $\varphi = 2\pi$ , pourquoi  $m$  est forcément un entier ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). En déduire la quantification des niveaux d'énergie rotationnelle  $\varepsilon \equiv \varepsilon_m$ .
- d) [3 pts] On note  $\frac{1}{\lambda_m} = \frac{\varepsilon_{m+1} - \varepsilon_m}{hc}$ , où  $h$  est la constante de Planck et  $c$  la célérité de la lumière. Quel est le sens physique de  $\lambda_m$ ? Quelle est la “couleur” de lumière associée? On peut observer expérimentalement que les pics d'absorption liés à des transitions rotationnelles sont équidistants, c'est-à-dire

$$\frac{1}{\lambda_m} - \frac{1}{\lambda_{m-1}} = 2\mathcal{B}, \quad (2)$$

où  $\mathcal{B}$  est une constante qui peut être mesurée. Est-ce en accord avec la théorie? Expliquer comment la connaissance de  $\mathcal{B}$  permet de déterminer (et donc de mesurer, indirectement) la distance d'équilibre  $R$  entre les noyaux.