

## Physique quantique appliquée

### Travaux dirigés n°7. Niveaux de vibration-rotation des molécules diatomiques

#### Exercice 1

On étudie, dans le référentiel du centre de masse, les états stationnaires d'un système formé par deux atomes d'une molécule diatomique, système équivalent à une particule fictive de masse  $\mu$  plongée dans le potentiel  $V(r)$ .

On admet que le potentiel d'interaction  $V(r)$  entre les deux atomes ne dépend que de leur distance  $r$  et a la forme présentée en figure 1.

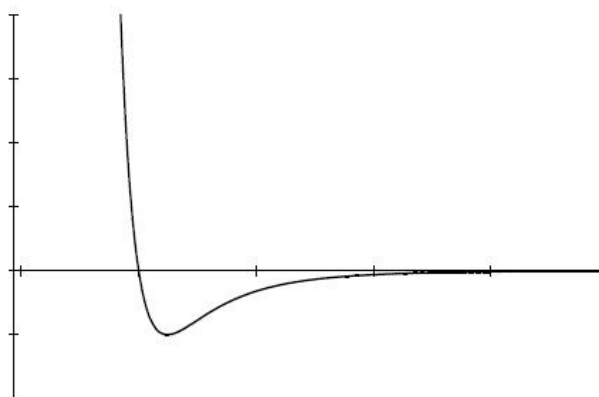


FIG. 1 – Potentiel d'interaction entre deux atomes en fonction de leur distance  $r$

1. Commenter la figure 1. On appellera la position d'équilibre  $r_e$ .
2. On montre que l'hamiltonien  $H$  du système est de la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2} \right] + V(r)$$

- (a) Par analogie avec des expressions classiques de l'énergie, donner une interprétation physique des différents termes de l'hamiltonien : quels sont ceux qui correspondent à une déformation de la molécule ? et à une rotation ?
- (b) Les trois opérateurs  $H$ ,  $L^2$  et  $L_z$  commutent-ils ? En déduire que l'on peut chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

où  $n$  est un nombre quantique dont on verra plus tard la signification physique et où  $Y_\ell^m(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques. On notera  $E_{n,\ell}$  l'énergie correspondante.

- (c) Ecrire l'équation différentielle radiale à laquelle satisfait la fonction  $R_{n,\ell}(r)$ . Effectuer le changement de fonction suivant :

$$u_{n,\ell}(r) = r R_{n,\ell}(r)$$

Ecrire la nouvelle équation différentielle radiale obtenue.

Montrer que cette équation est équivalente à celle d'une particule à une dimension plongée dans un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$  que l'on déterminera.

3. On cherche à déterminer l'expression des énergies  $E_{n,\ell}$  au voisinage de la position d'équilibre  $r_e$ . Pour cela, on fait les approximations suivantes dans l'équation différentielle radiale :

- on développe  $V(r)$  au voisinage du minimum  $r_e$  en se limitant au premier terme en  $(r - r_e)$  non nul. Le coefficient de ce terme sera noté .

- on remplace  $r$  par  $r_e$  dans le terme centrifuge provenant de l'énergie cinétique de rotation.

(a) Montrer que les approximations précédentes reviennent à écrire :

$$V_{eff}(r) = V(r_e) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_e)^2 + \ell(\ell + 1) \hbar B$$

Donner l'expression de  $B$  et son unité.

(b) Donner l'expression de  $\omega$  en fonction de  $\mu$  et  $\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_e}$ .

(c) Ecrire l'équation radiale à laquelle satisfait  $u_{n,\ell}(r)$ .

i. Montrer que cette équation est analogue à celle d'un oscillateur harmonique de pulsation  $\omega$  et d'énergie  $E'_{n,\ell}$  que l'on définira.

ii. Que représente le nombre quantique  $n$  et quelles valeurs peut-il prendre ?

iii. La fonction  $u_{n,\ell}(r)$  dépend-elle de  $\ell$  ? On rappelle que les fonctions d'onde  $\Phi_n$  d'un oscillateur harmonique s'écrivent :

$$\Phi_n(r) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{\beta^2}{2}(r-r_e)^2} H_n(\beta(r-r_e))$$

avec  $H_n$  polynome dit de Hermitte et  $\beta = \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}}$

En déduire l'expression générale des  $u_{n,\ell}(r)$  et  $R_{n,\ell}(r)$ .

iv. Donner les niveaux d'énergie  $E_{n,\ell}$  de la molécule en fonction de  $n$ ,  $V_0$ ,  $\omega$ ,  $\ell$  et  $B$ .

v. Calculer  $B$  et  $\omega$  pour la molécule  $HCl$ .

On donne :

$$\mu = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}; \quad r_e = 1,3 \text{ \AA}; \quad \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_e} = 4,8 \cdot 10^2 \text{ Jm}^{-2}$$

vi. Donner l'allure du diagramme d'énergie pour les deux premiers niveaux de vibration ( $n=0$  et  $n=1$ ) avec leur structure rotationnelle pour  $\ell = 0, 1, 2$ , et  $3$ . Commenter.

## Exercice 2

La figure ci-dessous représente le spectre de Titan observé dans l'infrarouge thermique par l'instrument Composite InfraRed Spectrometer (CIRS) à bord de la sonde Cassini. Les émissions étroites superposées à l'émission continue sont dues à des transitions entre niveaux d'énergie internes des molécules qui composent l'atmosphère de Titan.

1. A votre avis, quelle type de transition est mise en jeu dans la gamme de fréquence ou d'énergie observée : rotation, vibration, électronique ?

2. Le tableau ci-dessous donnent les paramètres spectroscopiques pour plusieurs molécules. Identifier les dans le spectre.

Molécule	B (cm <sup>-1</sup> )
CO	1.93
HCN	1.48
HC <sup>15</sup> N	1.44
N <sub>2</sub>	2.01
CH <sub>4</sub>	
H <sub>2</sub>	60.8

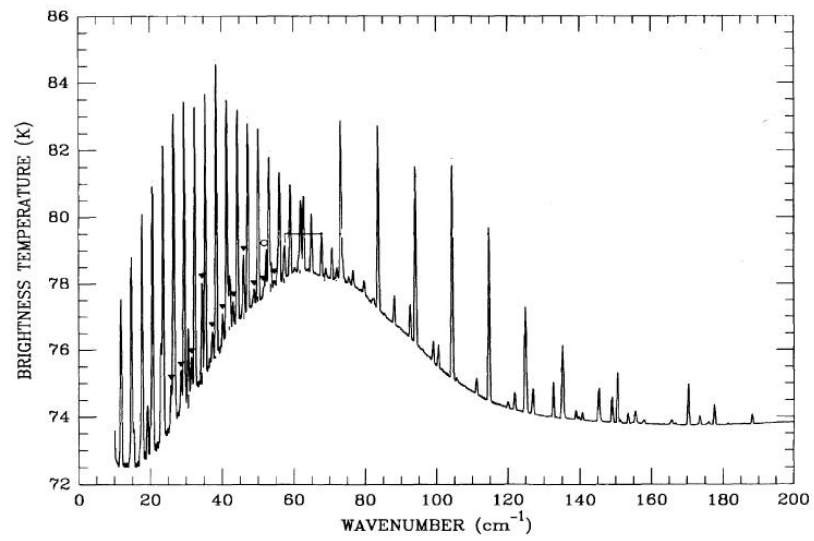


FIG. 2 – Spectre de Titan observé par l'instrument Cassini/CIRS