

Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
Master 1ère année

Physique quantique appliquée
Correction sommaire

Niveaux de vibration-rotation des molécules diatomiques

1- La courbe $V(r)$ est infinie pour les valeurs faibles de r car les deux noyaux ne peuvent pas être superposés et tend vers 0 en l'infini car l'interaction entre les deux atomes s'annule à l'infini. La position d'équilibre est au fond de la cuvette de potentiel.

2- On montre que l'hamiltonien H du système est de la forme:

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

2.a- La partie de l'hamiltonien qui dépend de r uniquement représente l'énergie de vibration de la molécule. Le terme en L^2 correspond à l'énergie de rotation.

2.b- Les trois opérateurs H , L^2 et L_z commutent, car L^2 et L_z commutent entre eux ainsi qu'avec toute fonction de r . Ces trois opérateurs forment donc un ECOC et ont une base de fonctions propres commune.

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, fonctions propres de L^2 et L_z . On notera $E_{n,\ell}$ l'énergie correspondante.

2.c- $H \Psi(r, \theta, \phi) = E_{n,\ell} \Psi(r, \theta, \phi)$

$$\begin{aligned} H \Psi(r, \theta, \phi) &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2} \right] + V(r) \right\} \Psi(r, \theta, \phi) = E_{n,\ell} \Psi(r, \theta, \phi) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)) + \frac{L^2}{2\mu r^2} R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) + V(r) R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) = \\ E_{n,\ell} R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R_{n,\ell}(r)) Y_\ell^m(\theta, \phi) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) + V(r) R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) = \\ E_{n,\ell} R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R_{n,\ell}(r)) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R_{n,\ell}(r) + V(r) R_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell} R_{n,\ell}(r) \end{aligned}$$

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

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 u_{n,\ell}}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} u_{n,\ell}(r) + V(r) u_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell} u_{n,\ell}(r)$$

Cette équation est équivalente à celle d'une particule à une dimension plongée dans un potentiel effectif $V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$

3-

• 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.

3.a- Les approximations précédentes reviennent à écrire:

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

avec $B = \frac{\hbar}{2\mu r_e^2}$ c'est une pulsation en rad.s^{-1}

$$\mathbf{3.b-} \omega = \left[\frac{1}{\mu} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_e} \right]^{\frac{1}{2}} .$$

$$\mathbf{3.c-} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 u_{n,\ell}}{\partial r^2} + (V(r_e) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_e)^2 + \ell(\ell+1) \hbar B) u_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell} u_{n,\ell}(r)$$

$$\mathbf{3.c.i-} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 u_{n,\ell}}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_e)^2 u_{n,\ell}(r) = (E_{n,\ell} - \ell(\ell+1) \hbar B - V(r_e)) u_{n,\ell}(r)$$

C'est l'équation d'un oscillateur harmonique à une dimension de pulsation ω et d'énergie $E'_{n,\ell} = E_{n,\ell} - \ell(\ell+1) \hbar B - V(r_e)$

3.c.ii- Les solutions de cette équation sont donc quantifiées par un nombre quantique n .

$$E'_{n,\ell} = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

3.c.iii- La fonction $u_{n,\ell}(r)$ ne dépend pas de ℓ .

$$u_{n,\ell}(r) = \alpha \Phi_n(r) \text{ avec}$$

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

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

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

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

$$\mathbf{3.c.iv-} E'_{n,\ell} = E_{n,\ell} - \ell(\ell+1) \hbar B - V(r_e) = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

$$\text{Donc : } E_{n,\ell} = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega + \ell(\ell+1) \hbar B + V(r_e)$$

3.c.v- 3.c.vi-

On donne:

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

$$B = \frac{\hbar}{2\mu r_e^2} = 2 \cdot 10^{12} \text{ rad.s}^{-1}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4,8 \cdot 10^2}{1,6 \cdot 10^{-27}}} = 5,5 \cdot 10^{13} \text{ rad.s}^{-1}$$

$$E_{0,\ell} = \frac{1}{2} \hbar \omega + \ell(\ell + 1) \hbar B + V(r_e)$$

$$E_{1,\ell} = \frac{3}{2} \hbar \omega + \ell(\ell + 1) \hbar B + V(r_e)$$

Or $\omega \gg B$, les niveaux de rotation sont donc regroupés au-dessus du niveau de vibration.

Le spectre a donc l'allure suivante :

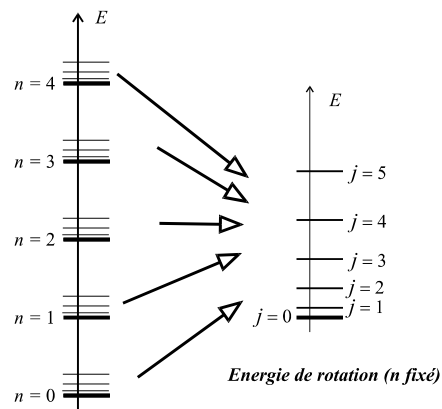


Figure 1: Spectre de l'énergie de la molécule HCl