

Correction Exam 2012
filiale Master

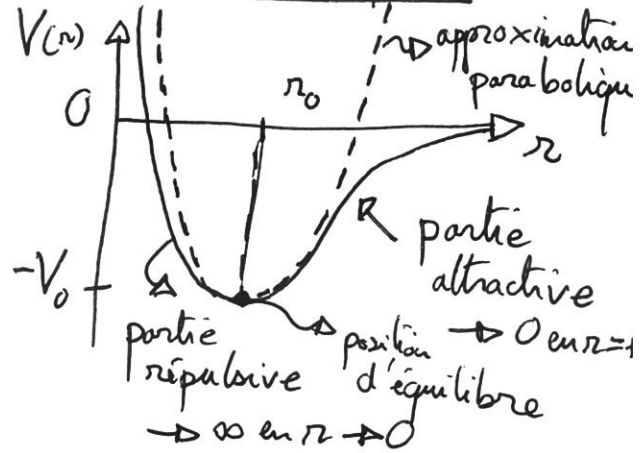
Spectre de rotation - vibration des molécules diatomiques.



allure du potentiel d'interaction

La répulsion à courte distance est due à la répulsion des nuages électroniques : $V(r \rightarrow 0) \rightarrow \infty$.

La partie attractive traduit la formation de la liaison chimique par échange d'électrons entre orbitales \rightarrow minimum de $V(r)$
 A longue distance $r \rightarrow \infty$, si l'on sépare les atomes, ils n'interagissent plus $V(r) \rightarrow 0$ et $V'(r) \rightarrow 0$ aussi.



2. Hamiltonien:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r})$$

masse réduite \leftarrow

3. Comme représenté sur le schéma $V'(r_0) = 0$ et on peut approximer le potentiel au second ordre en $r - r_0$ par

$$V(r) \approx \underbrace{-V_0}_{V(r_0)} + \underbrace{0}_{(r-r_0)V'(r_0)} + \underbrace{\frac{1}{2}(r-r_0)^2}_{\frac{1}{2}V''(r_0)}$$

4. niveaux d'énergies d'un oscillateur harmonique 1D:

$$E_p = \hbar \omega (p + 1/2) \text{ avec } p = 0, 1, 2, \dots \text{ entier}$$

5. valeurs propres de \hat{L}^2 : $\hbar^2 l(l+1)$ avec $l = 0, 1, 2, \dots$ entier

6. D'après le cours, \hat{L} n'agit que sur les variables angulaires θ et φ et non sur r . Ainsi \hat{L} commute avec $V(\hat{r})$ qui ne dépend que de $\hat{r} = \|\hat{r}\|$. De plus, \hat{L} commute avec

$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$ dans l'expression de $\hat{\Delta}$ pour la même raison. Enfin,

\hat{L} commute avec \hat{L}^2 et donc avec $\frac{1}{r^2} \hat{L}^2$. Au total,

$$[\hat{L}, \hat{\Delta}] = \hat{0} \text{ et } [\hat{H}, \hat{L}] = \hat{0}$$

7. \hat{H} commute avec \hat{L} et donc \hat{L}^2 . D'après le cours,

on peut chercher les solutions de l'équation de Schrödinger sur une base de fonctions propres d'observables qui commutent

deux à deux et avec \hat{H} . Ici, $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \neq \hat{0}$... mais on sait que si l'on choisit une seule composante, \hat{L}_z qui commute avec \hat{H} et \hat{L}^2 . On sait que les fonctions propres communes à \hat{L}_z et \hat{L}^2 sont les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$.

On peut donc chercher les solutions sous la forme

$$\Psi_{\nu, l, m}(r, \theta, \varphi) = R_{\nu, l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \text{ avec } R \text{ une fonction à déterminer.}$$

8. Equation de Schrödinger pour $R_{\nu,l}$:

$$\hat{H} Y_{\nu,l,m} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R_{\nu,l}) \right] Y_e^m - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \left(\hat{L}^2 Y_e^m \right) R_{\nu,l} + V(r) R_{\nu,l} Y_e^m = E_{\nu,l,m} R_{\nu,l} Y_e^m$$

d'où, en simplifiant par Y_e^m et en multipliant par r :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R_{\nu,l}) - \frac{l(l+1)}{r^2} (r R_{\nu,l}) \right] + V(r) (r R_{\nu,l}) = E_{\nu,l,m} (r R_{\nu,l})$$

on voit de plus que le membre de gauche ne dépend pas de m . Ainsi, les énergies ne seront indicées que par ν et l et il y aura une dégénérescence $2l+1$ de ces niveaux. Au total,

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_{\nu,l}(r) = E_{\nu,l} u_{\nu,l}(r)}$$

9. on a $V(r) \simeq -V_0 + d(r-r_0)^2$ et $l=0$ d'où

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - V_0 + d(r-r_0)^2 \right] u_{\nu,0}(r) = E_{\nu,0} u_{\nu,0}(r)$$

On peut faire passer le V_0 de l'autre côté. Comme

$-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + d(r-r_0)^2$ est l'Hamiltonien d'un oscillateur

harmonique unidimensionnel, ses énergies sont $\hbar\omega(\nu+1/2)$

soit

$$\boxed{E_{\nu,0} + V_0 = \hbar\omega(\nu+1/2)}$$

pour trouver la pulsation de l'opérateur, on écrit

$$d = \frac{1}{2} \mu \omega^2 \quad \text{qui donne} \quad \boxed{\omega = \sqrt{\frac{2\alpha}{\mu}}}$$

10. d'après l'énoncé on écrit $\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \approx \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} l(l+1)$
 B (une constante)

on a donc

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - V_0 + \alpha(r-r_0)^2 + B l(l+1) \right] u_{v,l}(r) = E_{v,l} u_{v,l}(r)$$

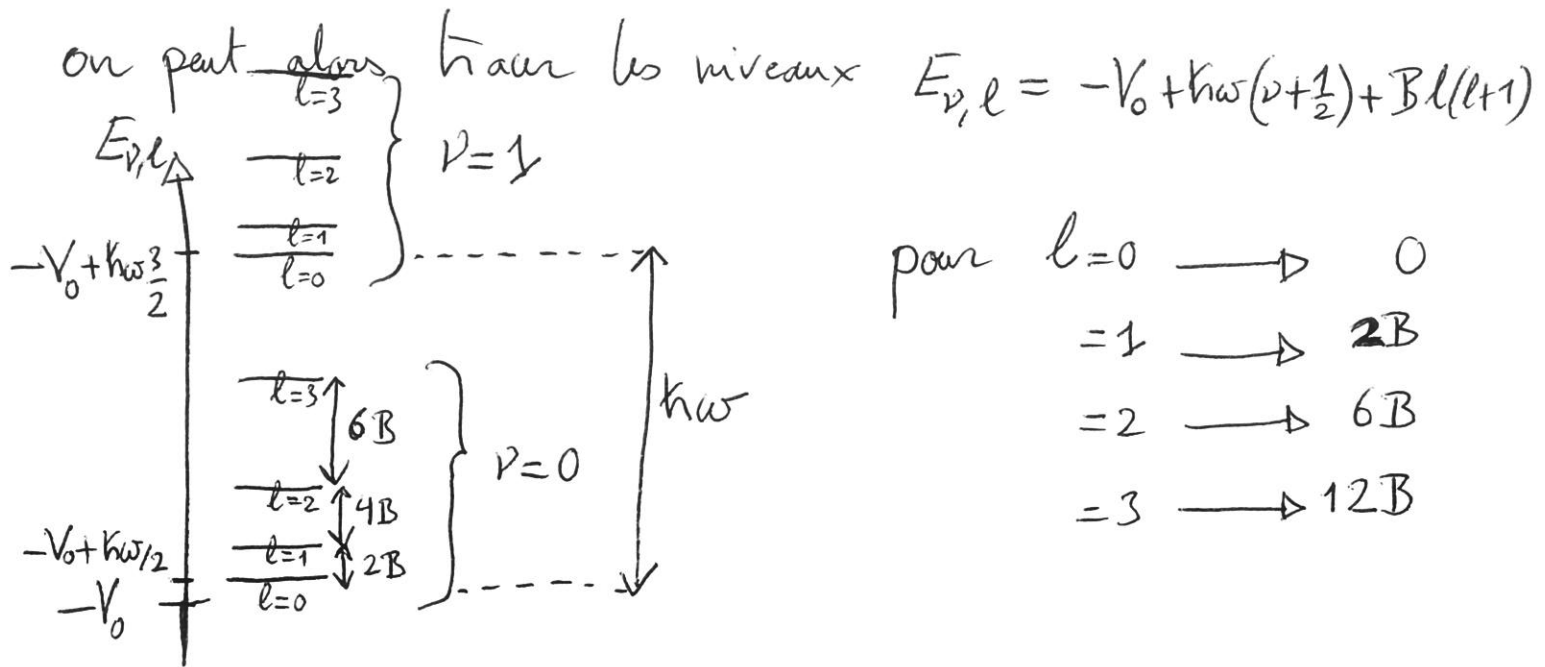
avec $\boxed{B = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} = \frac{\hbar^2}{2I}}$ avec $\boxed{I = \mu r_0^2}$ le moment d'inertie
de la molécule.

En effet, pour une molécule diatomique avec deux atomes identiques de masse m , on a $I = 2 \times m \left(\frac{r_0}{2}\right)^2 = \frac{m}{2} r_0^2 = \mu r_0^2$
puisque $\mu = m/2$.

11. Si $B \ll \hbar \omega$, cela signifie que l'énergie de rotation est typiquement beaucoup plus petite que l'énergie de vibration ou encore que la pulsation associée à la vibration est beaucoup plus grande que la fréquence caractéristique $\frac{B}{\hbar}$ du mouvement de rotation. La molécule tourne lentement à l'échelle de la période de vibration.

12. D'après le résultat de la question 10, on peut maintenant faire passer $-V_0 + B l(l+1)$ à droite si bien que

$$\boxed{E_{v,l} + V_0 - B l(l+1) = \hbar \omega (v + 1/2)}$$



13. Comme l'équation de Schrödinger s'écrit simplement

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + d(r-r_0)^2 \right] u_{v,l} = [E_{v,l} + V_0 - B l(l+1)] u_{v,l}$$

oscillateur harmonique

les fonctions propres sont celles de l'oscillateur harmonique et ne dépendent que de v et pas de l .

La rotation, à ce niveau d'approximation, n'entraîne qu'un décalage en énergie et n'affecte pas la forme des fonctions propres.

14. on écrit

$$\langle v', l', m' | (d_0 + d_1 \hat{r}) \cos \theta | v, l, m \rangle = \langle v' | d_0 + d_1 \hat{r} | v \rangle \times \langle l', m' | \cos \theta | l, m \rangle$$

n'agit que sur les $|v\rangle$ → donc sur les angles → sur les $|l, m\rangle$

produit tensoriel

15. pour l'élément de matrice $\langle v' | d_0 + d_1 \hat{r} | v \rangle = \langle v' | v \rangle d_0 + \langle v' | \hat{r} | v \rangle d_1$
 mais sait $v'=v$

et $\langle \nu | \hat{n} | \nu' \rangle \propto \langle \nu | a + a^\dagger | \nu' \rangle$

et $\begin{cases} \langle \nu | a | \nu' \rangle \propto \langle \nu | \nu' - 1 \rangle & \text{car } a | \nu' \rangle \propto | \nu' - 1 \rangle \\ \langle \nu | a^\dagger | \nu' \rangle \propto \langle \nu | \nu' + 1 \rangle & \text{car } a^\dagger | \nu' \rangle \propto | \nu' + 1 \rangle \end{cases}$

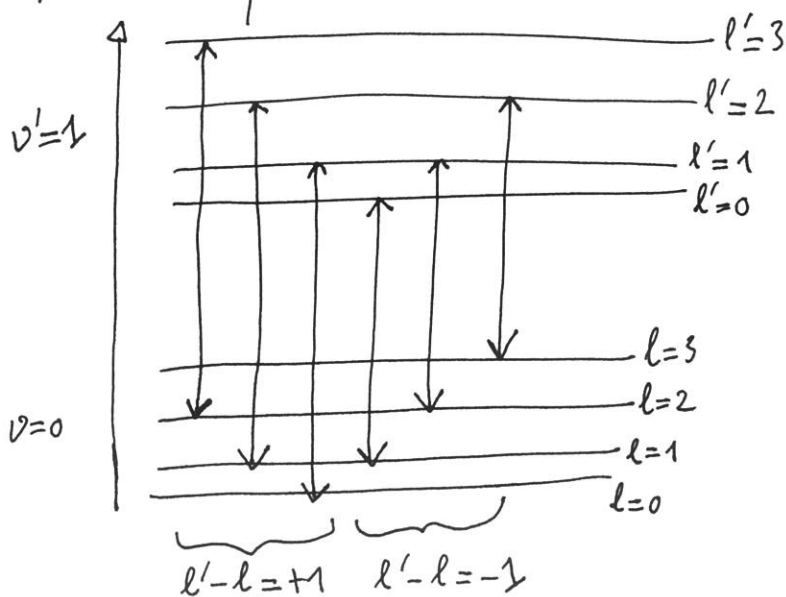
↑
cours

donc il y aura un terme $\delta_{\nu, \nu'-1}$ et $\delta_{\nu, \nu'+1}$

on aura donc pour les transitions $\boxed{\nu' - \nu = -1, 0, 1}$

16. Les fonctions delta $\delta_{mm'}$ donnent $m = m'$ puis $\delta_{l', l-1}$ donne $l' = l-1$ et $\delta_{l', l+1}$ donne $l' = l+1$ soit $\boxed{l' - l = -1, 1}$

17. transitions entre $\nu = 0$ et $\nu' = 1$, on a tous les couples possibles de l, l' tels que $l' - l = -1, 1$



18. La fréquence ν_ε correspond à une transition est $h\nu_\varepsilon = E_{\nu', l'} - E_{\nu, l}$

pour $l' = l+1$, on a $h\nu_\varepsilon = h\nu + B\{(l+1)(l+2) - l(l+1)\} = \frac{h\nu + 2B(l+1)}{2\pi c}$ [branche P]

pour $l' = l-1$, on a $h\nu_\varepsilon = h\nu + B\{(l-1)l - l(l+1)\} = \frac{h\nu - 2Bl}{2\pi c}$ [branche R]

Sur la figure, le nombre d'onde est $\sigma = 1/\lambda = \nu_\varepsilon/c$ et on observe bien les deux branches se développant autour de $\boxed{\sigma_0 = \omega/2\pi c}$

Les raies sont typiquement espacées de $\boxed{\Delta\sigma = 2B/hc}$