

Chapitre 8 : États stationnaires rovibrationnels d'une molécule

Pascal Parneix¹

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
Université Paris-Sud 11, Orsay

December 19, 2018

¹pascal.parneix@u-psud.fr

Plan du cours :

- ❶ L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes
- ❷ Structure électronique d'un atome à n_e électrons
- ❸ Calcul des énergies propres pour un atome à n_e électrons
- ❹ Spin-orbite pour un atome à n_e électrons
- ❺ Structure électronique d'une molécule à un seul électron
- ❻ Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons
- ❼ Interaction d'un atome avec un champ extérieur
- ❽ États stationnaires rovibrationnels d'une molécule
- ❾ Interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique

- Repartons de l'hamiltonien général décrivant le mouvement de la molécule :

$$H = H^{(0)} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \vec{\nabla}_B^2 \right)}_{T_N} \quad (1)$$

avec $H^{(0)}$ l'hamiltonien électronique.

- En utilisant la masse réduite du système formé par les deux noyaux, nous pouvons transformer cet hamiltonien comme :

$$H = H^{(0)} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2 \quad (2)$$

avec la masse réduite donnée par :

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (3)$$

- Les fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger, s'écriront sous la forme d'une **fonction d'onde rovibronique** $\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$.
- Dans l'approximation B.O., nous allons les écrire comme un produit d'une fonction d'onde électronique $\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R)$ et d'une fonction d'onde rovibrationnelle $\Psi_N(\vec{R})$ dépendant des coordonnées nucléaires :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \approx \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \times \Psi_N(\vec{R}) \quad (4)$$

- Cette approximation revient à dire que la dynamique des noyaux et des électrons est totalement découplée l'une de l'autre. Nous allons voir que cette approximation simplifie grandement la résolution complète de l'équation de Schrödinger.

- Notons $\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R)$ la fonction d'onde électronique, solution de l'équation :

$$H^{(0)} \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) = E_e(R) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \quad (5)$$

- Ainsi, nous avons à résoudre :

$$(H^{(0)} + T_N) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \Psi_N(\vec{R}) \quad (6)$$

- Après intégration sur les coordonnées électroniques, nous trouvons :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2 + E_e(R) \right] \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_N(\vec{R}) \quad (7)$$

- Cette dernière équation a été obtenue en négligeant le terme $\langle \Psi_e | -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2 | \Psi_e \rangle$ qui est responsable des **transitions non-adiabatiques**.

- Nous voyons que **les propriétés rovibrationnelles dépendront de la masse des noyaux** et seront donc affectées lors d'un changement isotopique (par exemple la molécule HD n'aura pas les mêmes caractéristiques que H₂).
- En explicitant l'opérateur d'énergie cinétique $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_R^2$ en coordonnées sphériques (R, θ, φ) , on trouve :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\vec{J}^2}{\hbar^2 R^2} \right] + E_e(R) \right] \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_N(\vec{R}) \quad (8)$$

avec \vec{J} l'opérateur vectoriel de moment cinétique associé à la rotation des noyaux.

- **Nous** nous retrouvons formellement sur un problème équivalent à celui rencontré lors de la recherche des états propres dans le cas de l'atome d'hydrogène ou hydrogénoïde.
- **Une** différence notable est cependant la forme de l'énergie potentielle.
- **Alors** que dans le cas d'un système hydrogénoïde, l'énergie potentielle était un potentiel coulombien, proportionnel à $1/r$, nous avons ici une fonction énergie potentielle $E_e(R)$ présentant un minimum pour un état lié.
- **Cette** fonction énergie potentielle $E_e(R)$ dépendra de l'état électronique considéré.

- Comme dans le cas des systèmes hydrogénoïdes, la fonction d'onde va pouvoir se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction radiale $\Psi^{(\text{vib})}(R)$ (notation *vib* pour vibration) et d'une fonction angulaire $\Psi^{(\text{rot})}(\theta, \varphi)$ (notation *rot* pour rotation). Les angles θ et φ caractérisent l'orientation de la diatomique par rapport à un système d'axes liés au laboratoire.
- On a ainsi :

$$\Psi_N(\vec{R}) = \Psi^{(\text{vib})}(R) \times \Psi^{(\text{rot})}(\theta, \varphi) \quad (9)$$

- Seul l'opérateur \hat{J}^2 agit sur la partie angulaire. La fonction d'onde $\Psi^{(\text{rot})}(\theta, \varphi)$ doit être état propre de cet opérateur et est donc simplement égale à l'harmonique sphérique $\mathcal{Y}_{JM}(\theta, \varphi)$.

- Pour la partie radiale, nous en déduisons facilement l'équation différentielle qu'elle satisfait, à savoir :

$$-\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d\Psi^{(\text{vib})}(R)}{dR} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E_e(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \Psi^{(\text{vib})}(R) = E \Psi^{(\text{vib})}(R) \quad (10)$$

- Cette équation **gouverne le mouvement radial de la molécule**, c'est-à-dire sa vibration. Considérons le changement de variable $\chi(R) = R \Psi^{(\text{vib})}(R)$. L'équation (10) peut s'écrire maintenant :

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - E_e(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \chi(R) = 0 \quad (11)$$

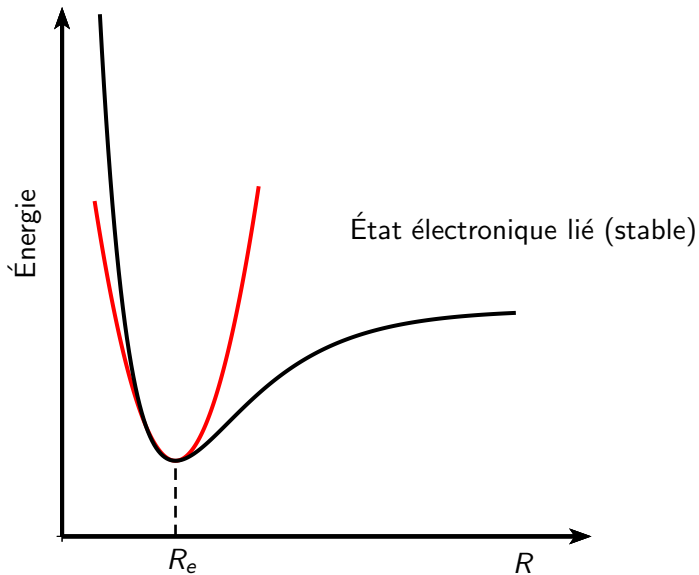
- Notons que les fonctions d'onde vibrationnelles seront affectées par la rotation via le terme centrifuge quadratique en J et que les fonctions vibrationnelles dépendront de l'état électronique à travers la fonction $E_e(R)$.
- Dans le cas général, cette équation n'admet pas de solutions analytiques.
- Considérons tout d'abord le cas d'une vibration pure, c'est-à-dire traitons le problème vibrationnel pour une molécule sans rotation en imposant $J = 0$.

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - E_e(R)] \chi(R) = 0 \quad (12)$$

- Dans cette situation, il nous faut maintenant expliciter la fonction $E_e(R)$. Pour simplifier le problème, nous allons tout d'abord utiliser l'**approximation harmonique**.
- Dans cette approximation, un développement de Taylor est effectué au voisinage de la position d'équilibre R_e en ne retenant que le terme quadratique en $(R - R_e)$. Ainsi, on obtient :

$$E_e(R) = E_e(R_e) + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (13)$$

avec $E_e(R_e)$ une constante égale à la valeur de l'énergie potentielle en $R = R_e$, et k la constante de force telle que $k = \left. \frac{d^2 E_e(R)}{dR^2} \right|_{R_e}$.



- Les énergies propres vibrationnelles du système sont maintenant analytiques et sont données par :

$$E_v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (14)$$

avec $\omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ et v un entier positif ou nul appelé le nombre quantique vibrationnel.

- L'écart d'énergie entre ces niveaux dépend de la forme du potentiel harmonique mais également de la masse réduite de la molécule. Les fonctions d'onde vibrationnelles pour l'**oscillateur harmonique** s'écrivent :

$$\Psi_v^{(\text{vib})}(R) = N_v H_v \left(\sqrt{a}(R - R_e)\right) e^{-\frac{a(R-R_e)^2}{2}} \quad (15)$$

N_v est un facteur de normalisation, $a = \left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^2$ et les fonctions H_v sont les **polynômes d'Hermite de degré v** .

- Les fonctions d'onde vibrationnelles données par l'équation (15) sont orthonormées, c'est-à-dire qu'elles satisfont la relation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dR \psi_v^{(\text{vib})}(R) \psi_{v'}^{(\text{vib})}(R) = \delta_{vv'} \quad (16)$$

v	$H_v(x)$
0	1
1	$2x$
2	$4x^2 - 2$
3	$8x^3 - 12x$
4	$16x^4 - 48x^2 + 12$
5	$32x^5 - 160x^3 + 120x$

Table: Polynômes d'Hermite pour $v=0-5$.

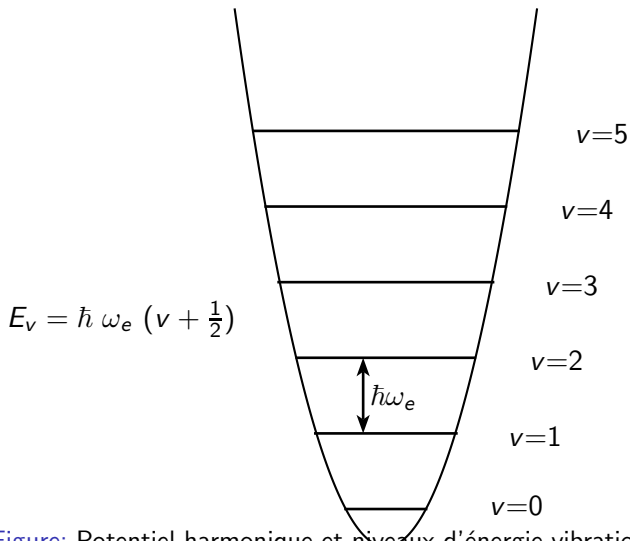


Figure: Potentiel harmonique et niveaux d'énergie vibrationnelle.

- L'approximation harmonique sera d'autant moins bonne que l'énergie vibrationnelle sera importante.
- Pour aller au-delà de l'approximation harmonique, il faut donc effectuer un développement de Taylor en $R = R_e$ à un ordre supérieur à 2 :

$$E_e(R) = \underbrace{E_e(R_e) + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2}_{V^{(\text{harm.})}(R)} + \underbrace{\sum_{k \geq 3} V^{(k)} (R - R_e)^k}_{V^{(\text{anharm.})}(R)} \quad (17)$$

$$\text{avec } V^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{d^k E_e(R)}{dR^k} \right|_{R=R_e}.$$

- Les courbes de potentiel moléculaire $E_e(R)$ peuvent très souvent être assimilées à un **potentiel de Morse** donné par :

$$V^{(\text{Morse})}(R) = D \left[1 - e^{-\alpha(R-R_e)} \right]^2 \quad (18)$$

D et α sont des paramètres qui peuvent être déterminés pour reproduire au mieux la courbe de potentielle “réelle” $E_e(R)$.

- Ce potentiel admet **des solutions analytiques exactes**. Les énergies propres sont données par:

$$E_v = \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e\chi_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (19)$$

avec la fréquence $\omega_e = \alpha \sqrt{\frac{2D}{\mu}}$ et le paramètre sans dimension d'anharmonicité $\chi_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D}$ (>0).

- On voit que, pour une masse réduite donnée, ω dépend à la fois de la profondeur du puits de potentiel (D) et de sa portée (α), ceci étant dû au fait que ces deux paramètres influent sur la courbure du potentiel en $R = R_e$.
- La différence d'énergie entre deux états vibrationnels n'est plus constante et est simplement donnée par :

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega_e [1 - 2\chi_e (v + 1)] \quad (20)$$

- Comme le paramètre d'anharmonicité χ_e est positif, l'écart d'énergie entre états vibrationnels diminue quand v augmente.
- Les propriétés vibrationnelles ne dépendent pas de la géométrie d'équilibre R_e de la molécule

- Par définition, on appellera la fréquence fondamentale, la fréquence égale à la différence d'énergie entre $v = 1$ et $v = 0$.

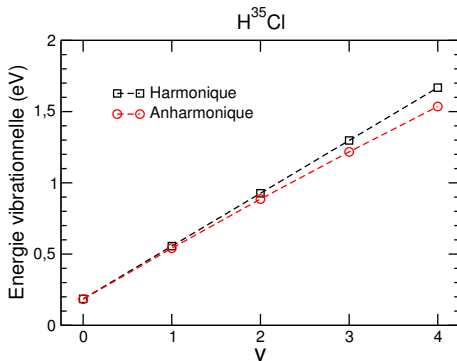


Figure: Énergie vibrationnelle de la molécule H^{35}Cl en fonction du nombre quantique vibrationnel dans les approximations harmonique et anharmonique.

Molécule	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e\chi_e$ (cm ⁻¹)
H ₂	4401	121,3
D ₂	3116	61,8
H ³⁵ Cl	2990	52,8
D ³⁵ Cl	2145	27,2
H ³⁷ Cl	2988	52,7
¹² C ¹⁶ O	2170	13,29

Table: Fréquences harmoniques et paramètres d'anharmonicité de certaines molécules diatomiques dans l'état électronique fondamental.

Sensible à la composition isotopique de la molécule

- Dans le cas général, les états propres vibrationnels et énergies propres vibrationnelles peuvent être calculés numériquement, il suffit en effet de résoudre une équation de Schrödinger à une dimension, connaissant l'énergie potentielle $E_e(R)$ de l'état électronique considéré.

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - E_e(R)] \chi(R) = 0 \quad (21)$$

- Jusqu'à présent, nous n'avons pas pris en compte la rotation de la molécule.
- Nous allons introduire celle-ci en traitant le problème avec $J \neq 0$, le nombre quantique J étant un entier positif ou nul.

Rotateur rigide

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[(E - E_e(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}) \right] \chi(R) = 0$$

- Imposons $R = R_e$ dans le terme centrifuge. Ainsi, on tient compte de la rotation de la molécule en supposant que l'énergie de rotation est celle d'une molécule diatomique rigide telle que $R = R_e$ pour l'état électronique considéré.

Approximation du rotateur rigide.

- L'équation radiale devient :

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [(E - E_e(R) - B_e J(J+1))] \chi(R) = 0 \quad (22)$$

avec $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}$, appelée la constante rotationnelle à l'équilibre.

- Cette constante rotationnelle dépend de la masse réduite μ mais également de la distance d'équilibre R_e .

Rotateur rigide

- La constante rotationnelle B_e est homogène à une énergie. Elle est généralement exprimée en nombre d'onde (σ) via la relation $E = hc\sigma$.
Donc $B_e(\text{cm}^{-1}) = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \times \frac{1}{hc} = \frac{\hbar}{4\pi c\mu R_e^2}$.
- Comme dans l'équation (22) le terme centrifuge est une constante, il n'influera pas sur la détermination des fonctions d'onde vibrationnelles.
- L'énergie rovibrationnelle s'écrira simplement comme la somme d'une énergie vibrationnelle (E_{vib}) et d'une énergie rotationnelle égale à $B_e J(J+1)$. Dans le cas de l'approximation harmonique, on aura donc :

$$E = \underbrace{\hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)}_{\text{Vibration}} + \underbrace{B_e J(J+1)}_{\text{Rotation}} \quad (23)$$

Rotateur rigide

- Pour un potentiel de Morse, l'approximation du rotateur rigide donnerait :

$$E = \underbrace{\hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2}_{\text{Vibration}} + \underbrace{B_e J(J+1)}_{\text{Rotation}} \quad (24)$$

- Les états rotationnels, caractérisés par une valeur du moment cinétique de rotation J , ne sont pas équidistants.
- La différence d'énergie entre deux valeurs successives de J est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) &= B_e (J+1)(J+2) - B_e J(J+1) \\ &= 2B_e (J+1) \end{aligned} \quad (25)$$

Distortion centrifuge

- Les propriétés rotationnelles de la molécule dépendent de sa masse réduite (sensible donc aux effets isotopiques) mais également de sa géométrie.
- Comme cette dernière grandeur est dépendante de l'état électronique, les écarts entre états rotationnels seront sensibles à celui-ci.
- À ce stade du raisonnement, la rotation et la vibration sont totalement découplées l'une de l'autre.
- Nous allons maintenant analyser différents types de couplage apparaissant dans une molécule diatomique.
- En fait la constante rotationnelle d'une molécule va dépendre de la valeur de J . En effet la molécule vibre dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(R)$ donné par :

$$V_{\text{eff}}(R) = E_e(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (26)$$

Distortion centrifuge

- Dans le cas général, il faut calculer l'effet de J sur la position d'équilibre du potentiel effectif.
- Soit $R_e^{(J)}$ cette nouvelle distance d'équilibre qui dépendra paramétriquement de J . La valeur de $R_e^{(J)}$ est telle que :

$$\left. \frac{dV_{\text{eff}}(R)}{dR} \right|_{R_e^{(J)}} = k(R_e^{(J)} - R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu R_e^{(J)3}} = 0 \quad (27)$$

ce qui permet d'écrire :

$$R_e^{(J)} - R_e = \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e^{(J)3}} \quad (28)$$

et,

$$R_e^{(J)} = R_e \left(1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e^4} \right) \quad (29)$$

Distortion centrifuge

- On en déduit :

$$\begin{aligned}\frac{1}{R_e^{(J)2}} &= \frac{1}{R_e^2} \times \left(1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e R_e^{(J)3}}\right)^{-2} \\ &\approx \frac{1}{R_e^2} - \frac{2J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e^6} + \dots\end{aligned}\quad (30)$$

- Le potentiel effectif s'écrit :

$$V_{\text{eff}}(R) = V_{\text{eff}}(R_e^{(J)}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}(R)}{\partial R^2} \Big|_{R_e^{(J)}} (R - R_e^{(J)})^2 + \dots \quad (31)$$

avec,

$$\begin{aligned}V_{\text{eff}}(R_e^{(J)}) &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^{(J)2}} + \frac{1}{2} k (R_e^{(J)} - R_e)^2 \\ &\approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{\hbar^4}{2\mu^2 k R_e^6} [J(J+1)]^2\end{aligned}\quad (32)$$

Distortion centrifuge

- Ceci correspond à la nouvelle expression pour l'énergie rotationnelle :

$$E_{\text{rot}}(J) = \underbrace{B_e J(J+1)}_{\text{Rot. rigide}} - \underbrace{D_e [J(J+1)]^2}_{\text{Terme centrifuge}} \quad (33)$$

avec les constantes B_e et D_e données par :

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad (34)$$

et,

$$D_e = \frac{\hbar^4}{2k\mu^2 R_e^6} = \frac{2}{kR_e^2} \times B_e^2 = \frac{4 B_e^3}{(\hbar \omega_e)^2} \quad (35)$$

en utilisant $\omega_e^2 = \frac{k}{\mu}$. Ainsi, on obtient :

$$\frac{D_e}{B_e} = 4 \left(\frac{B_e}{\hbar \omega_e} \right)^2 \quad (36)$$

Distortion centrifuge

Molécule	B_e (cm^{-1})	D_e (10^{-3} cm^{-1})
H_2	60,85	16,0
D_2	30,44	11,0
H^{35}Cl	10,59	0,53
D^{35}Cl	5,45	0,14
H^{37}Cl	10,57	0,53
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	1,931	0,0061

Table: Constantes rotationnelles à l'équilibre B_e et paramètres de distortion centrifuge D_e pour différentes molécules diatomiques dans l'état électronique fondamental.

Distortion centrifuge

J	$B_e J(J+1)$ (cm^{-1})	$D_e [J(J+1)]^2$ (cm^{-1})	E_{rot} (cm^{-1})
0	0	0	0
1	121,700	0,064	121,636
2	365,100	0,576	364,524
3	730,200	2,304	727,896
4	1217,000	6,400	1210,600
5	1825,500	14,400	1811,100

Table: Effet de la distortion centrifuge sur l'énergie rotationnelle pour la molécule H_2 dans son état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

Couplage vibration-rotation

- La vibration de la molécule influe également sur la rotation. En effet nous avons :

$$T_{vib}(\propto 1/\omega_e) \ll T_{rot}(\propto \hbar/B_e)$$

- Au cours d'une période de rotation, la molécule a effectué un grand nombre de vibrations, donné par :

$$\frac{\hbar\omega_e}{B_e} \approx 10^2 - 10^3$$

- À partir de ce petit raisonnement classique, on comprend que les propriétés rotationnelles devront être obtenues en partant de grandeurs radiales moyennes.
- Résolvons tout d'abord le problème vibrationnel pour $J = 0$. Notons $|v\rangle$ les états propres et E_v les énergies propres associées.

Couplage vibration-rotation

- Dans une seconde étape, le terme centrifuge est pris en compte dans une approche perturbative au second ordre :

$$E(v, J) = E_v + \langle v | \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} | v \rangle + \sum_{v' \neq v} \frac{|\langle v | \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} | v' \rangle|^2}{E_v - E_{v'}} \quad (37)$$

- On peut en déduire :

$$E = E_v + [B_v J(J+1) - D_v (J(J+1))^2 + \dots] \quad (38)$$

- La dépendance de ces constantes par rapport au nombre quantique vibrationnel est donnée sous la forme :

$$B_v = B_e - \alpha_e \times (v + \frac{1}{2}) \quad (39)$$

et

$$D_v = D_e + \beta_e \times (v + \frac{1}{2}) \quad (40)$$

Couplage vibration-rotation

Molécule	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	B_0 (cm^{-1})	B_1 (cm^{-1})	B_2 (cm^{-1})
H ₂	60,85	3,06	59,32	56,26	53,20
D ₂	30,44	1,08	29,90	28,82	27,74
OH	18,871	0,714	18,514	17,800	17,086
CO	1,931	0,017	1,922	1,905	1,888
O ₂	1,446	0,016	1,438	1,422	1,406

Table: Constantes rotationnelles à l'équilibre et paramètres de couplage vibration-rotation pour cinq molécules diatomiques dans l'état électronique fondamental. Les constantes rotationnelles dans les états vibrationnels pour $v=0, 1$ et 2 sont également reportées.

