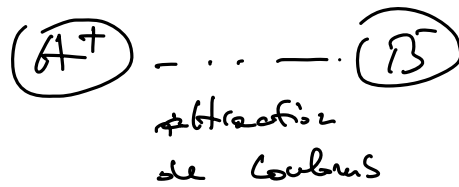


Physique moléculaire

: molécules diatomiques

lien ionique



lien covalent



$$\Delta x \rightarrow \Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta x}$$

$$\frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2}$$

gain en énergie cinétique

Théorie du cristal

système de particules qui interagissent par
Coulomb $\frac{1}{r}$

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_n -\frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2}_{T_n}]_T$$

noyaux

$$\underbrace{-\sum_{in} \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_n|}}_{V_{en}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \underbrace{+ \frac{1}{2} \sum_{nn'} \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_n - \vec{r}_{n'}|}}_{V_{nn}}$$

$\underbrace{\quad}_{V_{ee}} \quad \underbrace{\quad}_{V_{en}} \quad \underbrace{\quad}_{V_{nn}}$

états propres de $\mathcal{H}$: $|\Psi\rangle$

$$-2 \langle \Psi | T | \Psi \rangle = \langle \Psi | V | \Psi \rangle$$

$|\Psi_{\text{mol}}\rangle$: état fondamental de la molécule liée

$|\Psi_{\text{at-at}}\rangle$: état dissocié

$$\langle \Psi_{\text{mol}} | \mathcal{H} | \Psi_{\text{mol}} \rangle - \langle \Psi_{\text{at-at}} | \mathcal{H} | \Psi_{\text{at-at}} \rangle$$

$$= \Delta E = - \langle \Psi_{\text{mol}} | T | \Psi_{\text{mol}} \rangle + \langle \Psi_{\text{at-at}} | T | \Psi_{\text{at-at}} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \Delta E_{\text{pot}}$$

$$= -\Delta E_{\text{kin}} < 0$$

↓
énergie de
lien de la
molécule

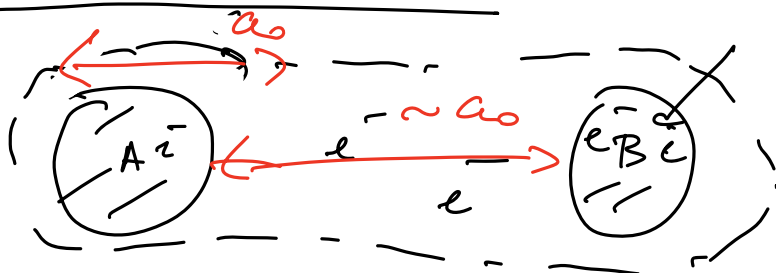
(< 0)

$$\Delta E_{\text{kin}} > 0$$

$$\Delta E_{\text{pot}} < 0$$

Pour reconcilier ce résultat avec la localisation
des électrons dans le lien covalent :

contraction orbitale

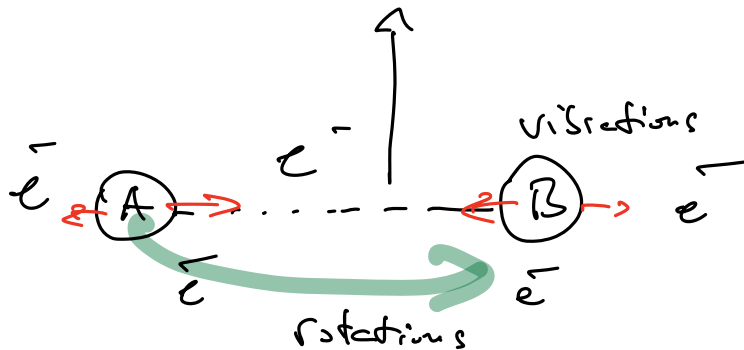


→ autres interactions : $\left\{ \begin{array}{l} \text{lien de Van der Waals} \\ \text{lien hydrogène} \\ \dots \end{array} \right.$



Etats moléculaires

Séparation entre échelles d'énergie associées aux différents degrés de liberté



$$|E_{el}| \gg |E_{vib}| \gg |E_{rot}|$$

mouv. des électrons)

$$E_{el} \sim E_{pot}, E_{kin}$$

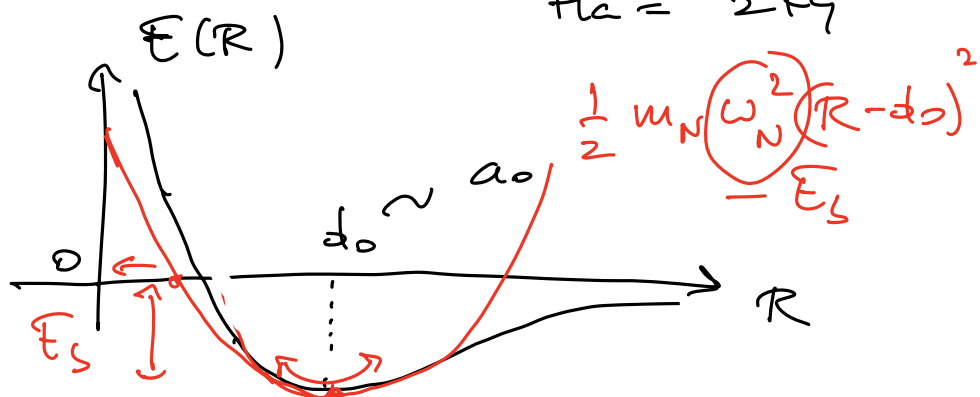
$$\sim \frac{\hbar^2}{2m a_0^2}$$

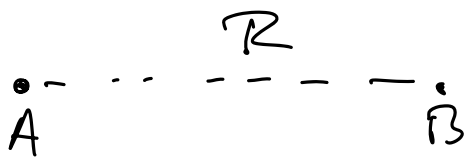
R_H

$$H_{el} = 2R_H$$

mouv. des noyaux)

potentiel effectif
d'interaction entre
noyaux





$$E_L \sim \frac{1}{2} (m_N) \omega_N^2 d_0^2 \quad (R \approx 0)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_N d_0^2}$$

masse
du noyau

$$\frac{\hbar^2}{2m_N d_0^2} \sim E_L \sim 1-10 \text{ eV} \rightarrow \underline{10^4 \div 10^5 \text{ K}}$$

masse de e

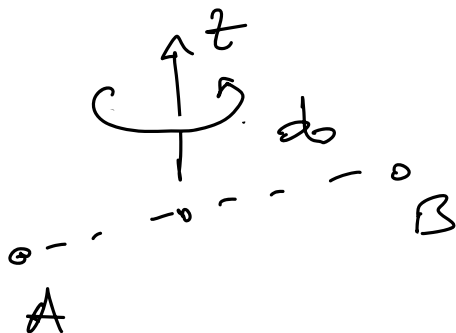
$$\hbar^2 \omega_N^2 \sim \left(\frac{m}{m_N} \right) \left(\frac{\hbar^4}{m^2 d_0^4} \right)$$

$$10^{-3}$$

$$E_{\text{vis}} \sim \hbar \omega_N \sim \left(\frac{m}{m_N} \right) |E_{el}|$$

$$3 \times 10^{-2} |E_{el}|$$

Énergie de rotation)



moment d'inertie

$$I \sim m_N d_0^2$$

$$E_{\text{rot}} \approx \frac{(L^2)^2}{2I} \sim \frac{\hbar^2}{2m_N d_0^2} = \left(\frac{m}{m_N}\right) \frac{\hbar^2}{2m d_0^2}$$

$$\sim \left(\frac{m}{m_N}\right) |E_d|$$

10^{-3}

$$|E_d| \gg$$

$$|E_{\text{vis}}|$$

$$\gg |E_{\text{rot}}|$$



$$\sim \sqrt{\frac{m}{m_N}} |E_d|$$

$$\sim \left(\frac{m}{m_N}\right) |E_d|$$



$$10 \div 100 \text{ meV}$$

$$\sim \text{THz}$$



$$\sim \mu\text{eV}$$

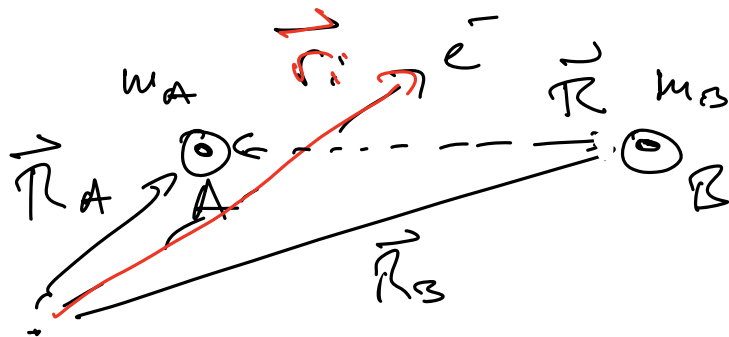
$$\mu\text{-ondes}$$

$$\sim 1 \div 10 \text{ eV}$$

Fréquences dans
le visible
(keV)

Structure électronique des molécules

Approximation de Born - Oppenheimer (BO)



$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$$

$$\vec{R}_{\text{COM}} = \frac{m_A \vec{R}_A + m_B \vec{R}_B}{m_A + m_B}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_B^2$$

$$= \cancel{\frac{P_{\text{COM}}^2}{2M}} - \frac{\hbar^2}{2\mu_N} \nabla_{\vec{R}}^2$$

$$M = m_A + m_B$$

$$\mu_N = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$H = T_n + \left[T_e + V_{en}(\vec{R}) + V_{ee} + V_{nn}(\vec{R}) \right]$$

$\downarrow$ $\downarrow$

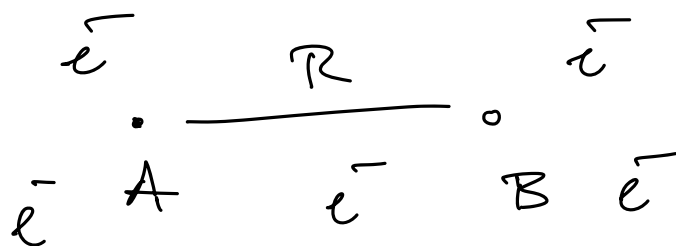
$\underbrace{\hspace{10em}}_{V_{\text{tot}}(\vec{R})}$

$$H = T_n + H_{el}(\vec{R})$$

$\uparrow$ $\uparrow$
 $\vec{R}^2$ $\vec{R}$

paramètre

imagons de fixer $\vec{R}$



$\vec{r}_i : i = 1, \dots, N$

$$H_{el}(\vec{R}) \underbrace{\Psi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})}_{\uparrow} = E_s(\vec{R}) \underbrace{\Psi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})}_{\uparrow}$$

états propres de $H_{el}(\vec{R})$

$$E_s(\vec{R}) = E_s(R)$$

Problème total : $H = T_n + H_{el}(\vec{R})$

$$\left[\Psi(\{\vec{r}_i\}; \vec{R}) = \sum_s \underbrace{F_s(\vec{R})}_{\uparrow} \underbrace{\Psi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})}_{\uparrow} \right]$$

forme pour les états propres de H

$$\begin{aligned}
 H \psi &= E \psi \\
 \int (\psi; d^3 r_i) \Phi_s^* (\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) &\xrightarrow{(\bar{I}_n + H_{el})} H \sum_{s'} F_{s'} \Phi_{s'} \leftarrow \\
 &\quad \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\
 &= E \sum_{s'} \int (\psi; d^3 r_i) \underbrace{\Phi_s^* (\{\vec{r}_i\}, \vec{R})}_{\Phi_s^*} \underbrace{\Phi_{s'} (\{\vec{r}_i\}, \vec{R})}_{F_s(\vec{R})}
 \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \int (\psi; d^3 r_i) \Phi_s^* \Phi_{s'} &= \delta_{ss'} \\ H_{el} \sum_{s'} F_{s'} \Phi_{s'} &= \sum_{s'} F_{s'} E_{s'} \Phi_{s'} \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned}
 &\sum_{s'} \left[\int (\psi; d^3 r_i) \left(\Phi_s^* \overset{\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \nabla_R^2} \Phi_{s'} \cdot F_{s'}(\vec{R}) \right) \right] \\
 &+ E_s(\vec{R}) F_s(\vec{R}) = E F_s(\vec{R})
 \end{aligned}$$

$$\sum_{s'} \int (\eta_i d^3 r_i) \Phi_s^* (\{\vec{r}_i\}; \vec{R}) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \right)$$

$$\left(\nabla_{\vec{R}}^2 \Phi_{s'} \right) \overline{F}_{s'} + \nabla \Phi_{s'} \cdot \nabla \overline{F}_{s'} + \underbrace{\Phi_{s'} \nabla^2 \overline{F}_{s'}}_{\text{negligible}}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \nabla_{\vec{R}}^2 (\overline{F}_s)$$

négligeable par rapport à

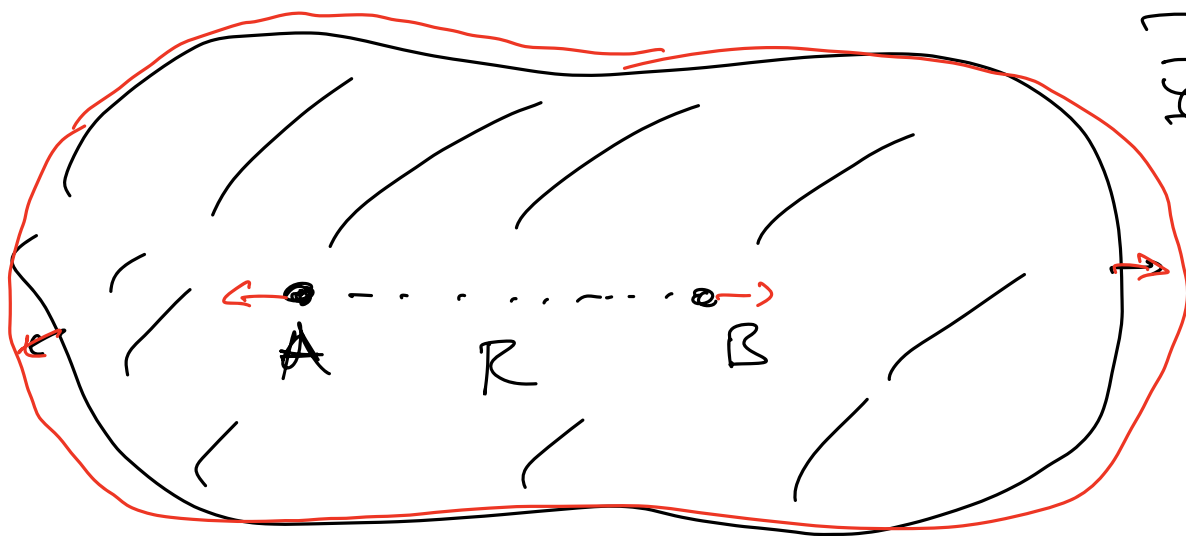
$$- \frac{\hbar^2}{2\mu_n} \sum_{s'} \int (\eta_i d^3 r_i) \Phi_s^* \left[\left(\nabla_{\vec{R}}^2 \Phi_{s'} \right) \overline{F}_{s'} + \nabla_{\vec{R}} \Phi_{s'} \cdot \nabla_{\vec{R}} \overline{F}_{s'} \right]$$

TD

$$\Phi_s (\{\vec{r}_i\}; \vec{R})$$

↑

est faiblement
dépendante de $\vec{R}$



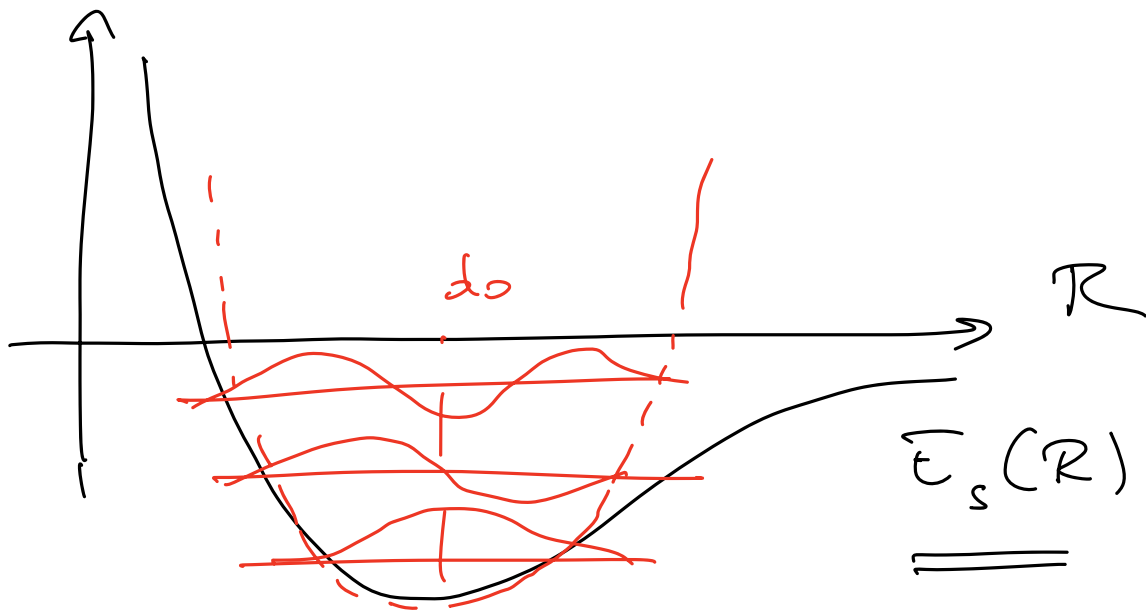
$$\Phi_s (\{\vec{r}_i\}; \vec{R})$$

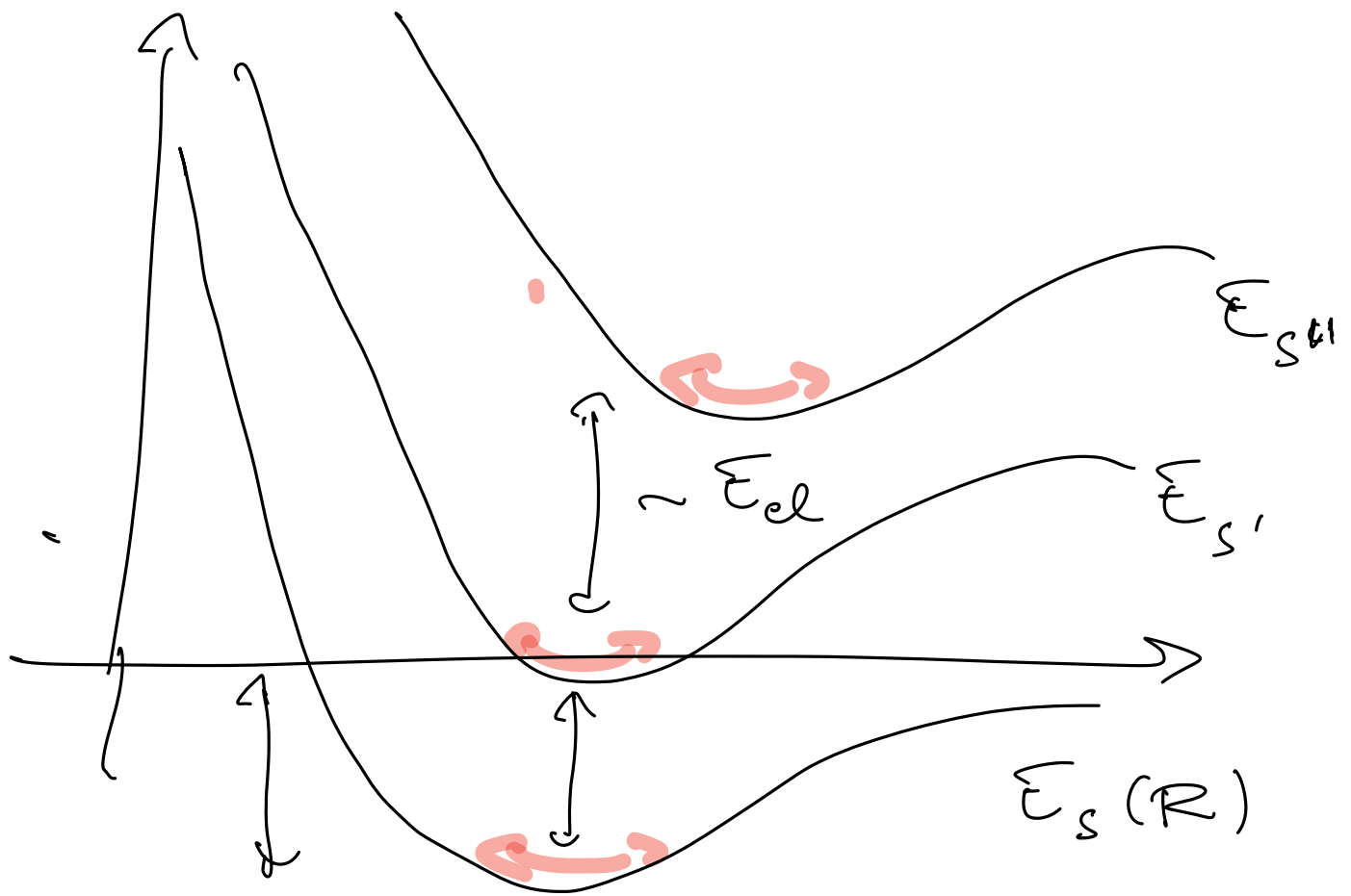
Equation effective pour F_S

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \nabla_R^2 F_S + \underbrace{\bar{E}_s(R)}_{\text{énergie stationnaire}} F_S = E F_S$$

énergie stationnaire

= potentiel effectif vu
par les noyaux





Suivi adiabatique des électrons
par rapport aux noyaux

$$\Psi = \sum_{s'} \underbrace{\tau_{s'}(\vec{R})}_{\text{nucléaire}} \underbrace{\Phi_{s'}(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})}_{\substack{\text{électrons} \\ \text{conditionnés par la} \\ \text{position des noyaux}}}$$

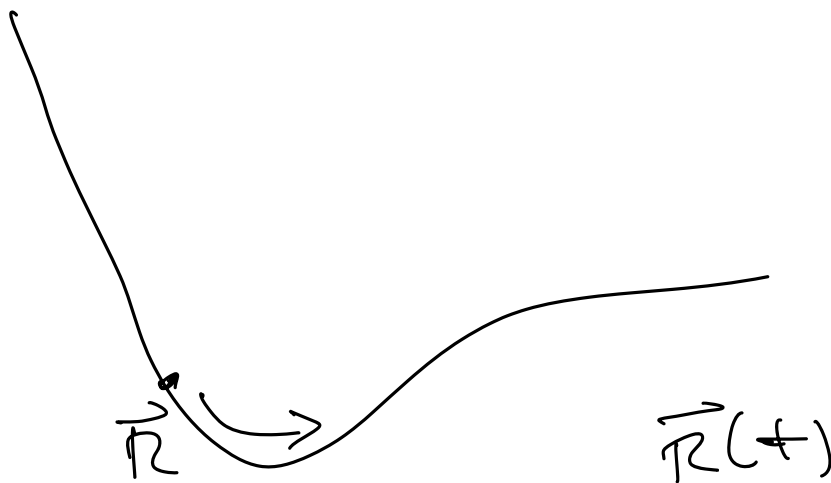
$$\Psi \approx \tau_s(\vec{R}) \Phi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})$$

électrons s'adaptent instantanément
au mouvement des noyaux

Traiter $\vec{R}$ comme une
variable classique

$$\vec{R} \text{ fixe} \rightarrow \Phi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})$$

$\vec{R}$ varie



varie à une
fréquence $\omega_N \ll$

$$\frac{E_s - E_{s'}}{h}$$