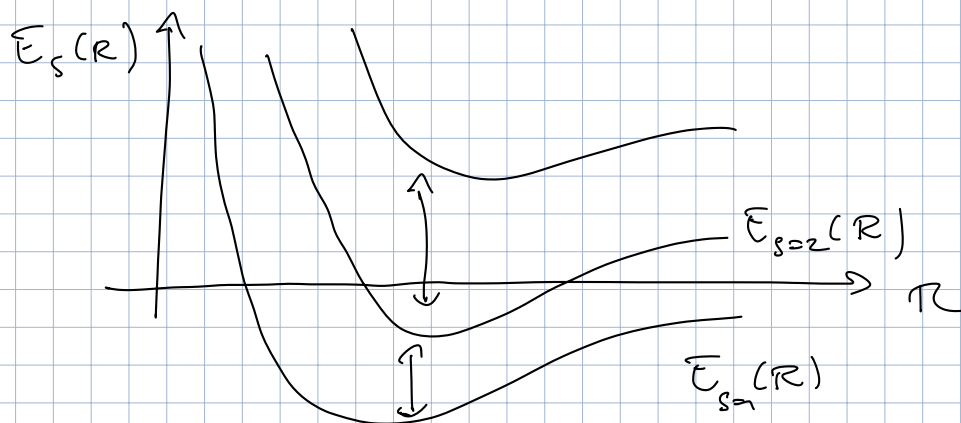


Approximation de Born-Oppenheimer

$$\hat{H}_e(\vec{R}) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_e$$

$$\hat{H}_e \Phi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R}) = E_s(R) \Phi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})$$



En principe :

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}; \vec{R}) = \sum_s F_s(\vec{R}) \Phi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})$$

fonction d'onde pour électrons et noyaux

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Φ_s est une base des fonctions $\mathcal{F}(\{\vec{r}_i\})$

Ψ : différents états électroniques Φ_s sont superposés par le mouvement des noyaux

$$\Rightarrow \Psi \approx \sum_s F_s(\vec{R}) \Phi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})$$

Plus précisément

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi &= (\hat{T}_N + \hat{H}_e) \sum_s F_s \Phi_s = E \sum_s F_s \Phi_s \\ &= \sum_s \hat{T}_N (F_s(\vec{R}) \Phi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})) + \sum_s E_s F_s \Phi_s \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2\mu_N} \nabla_R^2 \\ &= E \sum_s F_s \Phi_s \end{aligned}$$

$$\sum_s \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_N} \nabla_R^2 \right) (F_s(\vec{R}) \Phi_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})) = \sum_s (E - E_{s'}) F_s \Phi_s$$

$$\int \left(\sum_{i=1}^N \bar{u}_i d^3 r_i \right) \bar{\Phi}_s^* (\{\vec{r}_i\}; \vec{R}) \sum_{s'} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_N} \nabla_{\vec{R}}^2 \right) (\bar{F}_{s'} \bar{\Phi}_{s'}) \leftarrow$$

$$= \sum_{s'} (\bar{E} - \bar{E}_{s'}) \bar{F}_{s'} \underbrace{\int (\bar{u}_i d^3 r_i) \bar{\Phi}_s^* \bar{\Phi}_{s'}}_{\delta_{ss'}}$$

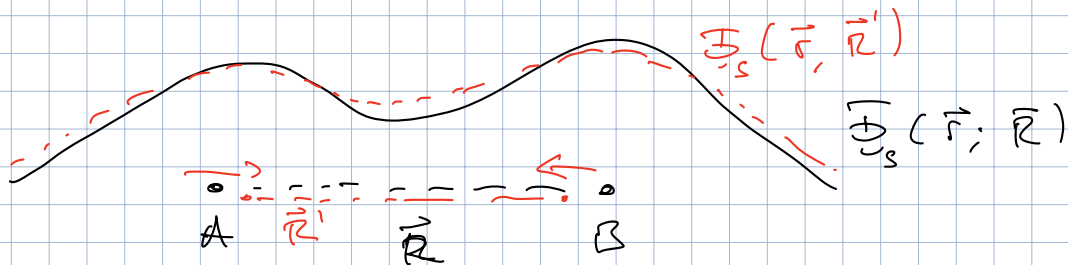
$$= (\bar{E} - \bar{E}_s) \bar{F}_s(\vec{R})$$

$$\nabla_{\vec{R}}^2 (\bar{F}_s(\vec{R}) \bar{\Phi}_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R}))$$

$$= (\nabla_{\vec{R}}^2 \bar{F}_{s'}) \bar{\Phi}_{s'} + 2 \vec{\nabla}_{\vec{R}} \bar{F}_{s'} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} \bar{\Phi}_{s'} + \bar{F}_{s'} \nabla_{\vec{R}}^2 \bar{\Phi}_{s'}$$

$$|\vec{\nabla}_{\vec{R}} \bar{F}_{s'} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} \bar{\Phi}_{s'}|, |\bar{F}_{s'} \nabla_{\vec{R}}^2 \bar{\Phi}_{s'}| \ll |\bar{\Phi}_{s'} \nabla_{\vec{R}}^2 \bar{F}_{s'}|$$

$\bar{\Phi}_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})$ dépend faiblement de $\vec{R}$



$$\sum_{s'} \left(\int (\bar{u}_i d^3 r_i) \bar{\Phi}_s^* \bar{\Phi}_{s'} \right) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_N} \nabla_{\vec{R}}^2 \right) \bar{F}_{s'}(\vec{R}) = (\bar{E} - \bar{E}_s) \bar{F}_s$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu_N} \nabla_{\vec{R}}^2 \bar{F}_s(\vec{R}) + \bar{E}_s(\vec{R}) \bar{F}_s(\vec{R}) = \bar{E} \bar{F}_s(\vec{R})} \quad (2)$$

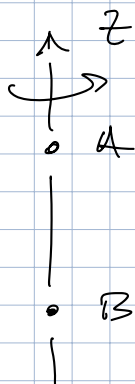
T_N U_{eff} fonction d'onde nucléaire $\bar{F}_s(\vec{R})$

$$H_e(\vec{r}) \bar{\Phi}_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R}) = \bar{E}_s(\vec{R}) \bar{\Phi}_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})$$

$$\bar{\Psi}(\{\vec{r}_i\}; \vec{R}) \stackrel{\text{B.O.}}{=} \bar{F}_s(\vec{R}) \bar{\Phi}_s(\{\vec{r}_i\}; \vec{R})$$

Caractérisation des états électroniques sur la base des symétries $\rightarrow$ transformation qui laisse la molécule invariante

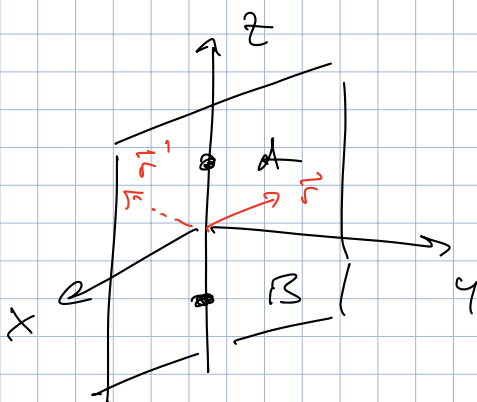
1) rotations autour de l'axe de la molécule



$$\hat{U}(\phi) = e^{-i\phi \hat{L}_z} \phi$$

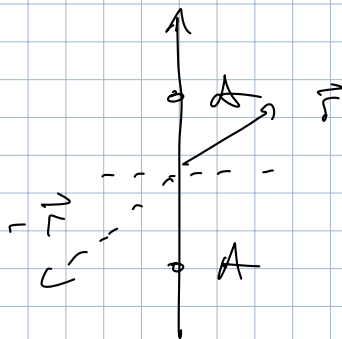
$\rightarrow$ nombres quantiques

2) réflexion par rapport à un plan contenant l'axe moléculaire



$$\psi \rightarrow -\psi$$

3) molécules homonucléaires $A \equiv B$



①

rotation autour de l'axe moléculaire

$$\hat{L}_z \rightarrow \hbar M$$

$$\hat{L}^2 = \sum_i \hat{L}_i^2$$

$$M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

moment cinétique total des électrons

$$L = |M| = 0, 1, 2, \dots$$

nombre quantique

rotation spectroscopie

$J =$	0	1	2	3	...
	Σ	Π	Δ	Φ	

un seul électron

σ	π	δ	φ	$\leftarrow$
----------	-------	----------	-----------	--------------