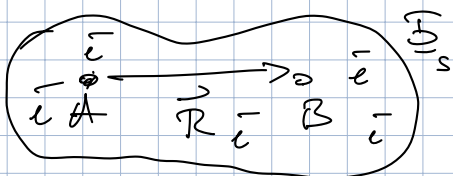


MOLECULES DIATOMIQUES : $\rightarrow$ états électroniques

$\rightarrow$ états de vibration / rotation des noyaux

Approximation de Born-Oppenheimer

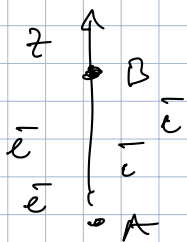
$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) \approx \underbrace{\Phi_s(\{\vec{r}_i\})}_{\uparrow} \underbrace{F_s(\vec{R})}_{\downarrow}$$



$S \rightarrow$ nombres quantiques $\rightarrow$ pour les électrons (noyaux états fixes)
associés aux symétries

(= quantités compatibles avec H)

① moment cinétique de rotation autour de l'axe moléculaire



$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i$$

N = nombre des électrons

L^2 est conservé $\rightarrow$ BM

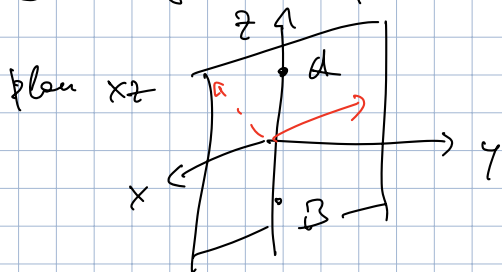
$$M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

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

not. spectroscopique $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

(1 électron seulement, H_2^+) $\sigma, \pi, \delta, \dots$

② réflexion par rapport à un plan qui contient l'axe moléculaire



$$\hat{A}_y \psi(x, y, z) = \psi(x, -y, z)$$

$$\hat{A}_y^2 = 1$$

$$\hat{A}_y \Phi_s(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) = \pm \Phi_s(\{\vec{r}_i\}, \vec{R})$$

parité sous réflexion

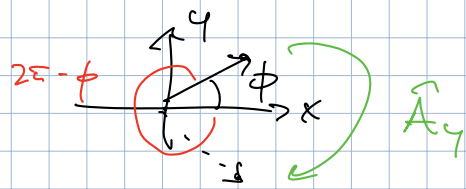
1 seul électron :
(H_2^+)

$$\Phi_s(x, y, z; \vec{R}) \sim \Theta(\vartheta) e^{i m \phi}$$

fonction propre de $\hat{L}^2 \rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$

$$\gamma \rightarrow -\gamma \Rightarrow \phi \rightarrow 2\pi - \phi$$

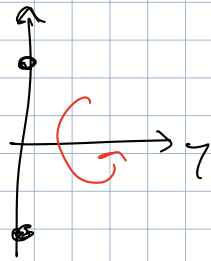
$$e^{i\mu\phi} \rightarrow e^{i\mu(2\pi - \phi)} = e^{i2\pi\mu} e^{-i\mu\phi} = \pm e^{-i\mu\phi}$$



$$\hat{A}_\gamma (e^{i\mu\phi} \pm e^{-i\mu\phi}) = \pm (e^{i\mu\phi} \pm e^{-i\mu\phi})$$

spécifier $\mathcal{L} = |\mu|$ et A_γ (= changement de base) est alternatif à
 spécifier μ

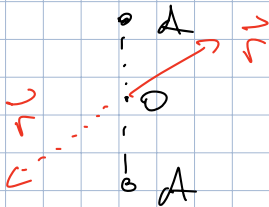
$\Rightarrow$ on fait tout ça pour prendre en compte le couplage des électrons aux rotations de la molécule.



(on peut penser que : images déformées par rapport à la parité sous réflexion mais en fait $\mathcal{L}$ -doubling)

$$\mathcal{L}, +/- \begin{cases} \mathcal{L}, + \\ \mathcal{L}, - \end{cases} \text{ ex.}$$

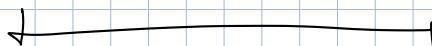
① molécules homonucléaires



symétrie d'inversion autour de O
 valeurs propres $\pm \rightarrow \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} g \\ u \end{matrix}$
 "gerade" "ungerade"
 pair impair

ex. $2S+1 \sum^+_{(g)} \quad 2S+1 \Pi^-_{(u)}$

spin total des électrons : $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad |\vec{S}|^2 = \hbar^2 S(S+1)$



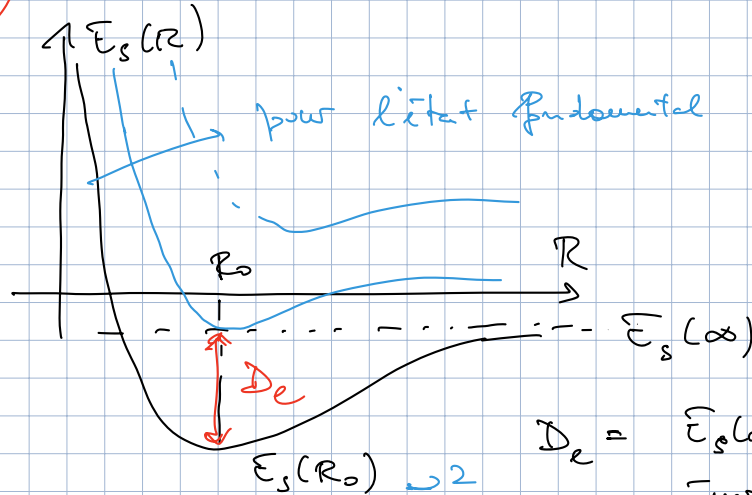
Description de l'état quantique des noyaux: vibrations et rotations

$F_s(\vec{R})$:

Énergie propre de la molécule

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \vec{\nabla}_R^2 + E_s(R) \right] F_s(\vec{R}) = E F_s(\vec{R})$$

Équation de Schröd. pour une particule en 3d dans un potentiel central



pour l'état fondamental électronique s

$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_0)$$

= énergie de lien

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \cdot \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} (.) \right) + \frac{\vec{N}^2}{2\mu_n R^2} + E_s(R) \right] F_s(\vec{R}) = E F_s(\vec{R})$$

contient les variables angulaires

$\vec{N}^2$ $\nabla_{\text{rot}}^2(R)$

$\vec{N}$ = moment cinétique de rotation de la molécule



$$\vec{R} = R (\cos \Theta \sin \Phi, \sin \Theta \sin \Phi, \cos \Phi)$$

suite naturelle serait que: $F_s(\vec{R}) = \frac{f_{vN}^{(s)}(R)}{R} Y_{NM_N}(\Theta, \Phi)$

v = mouvement radial $\rightarrow$ vibration
 N = " angulaire $\rightarrow$ rotation

$$R_{vN}(r) \quad |\vec{N}|^2 \rightarrow \hbar^2 N(N+1)$$

$$N^2 \rightarrow \hbar^2 M_N$$

$\Rightarrow \vec{N}^2$ et N_M seraient des sous nombres quantiques

mais en réalité la symétrie de la molécule est une rotation globale

$\Rightarrow$ les sous quantités conservées sont plutôt

$$\vec{K}, K^2 \quad \vec{K} = \vec{L} + \vec{N} \quad \text{mom. cinétique total de la molécule}$$

$$\vec{N} = \vec{k} - \vec{L}$$

$$\vec{N}^2 = k^2 + \vec{L}^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{L}$$

$$V_{\text{eff}}(R) = \frac{\vec{N}^2}{2\mu_n R^2} + E_s(R) = \frac{k^2}{2\mu_n R^2} - \frac{2\vec{k} \cdot \vec{L}}{2\mu_n R^2} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu_n R^2} + E_s(R)$$

$$\vec{L} = L_R \frac{\vec{R}}{|\vec{R}|} + \vec{L}_\perp \approx L_R \frac{\vec{R}}{|\vec{R}|}$$

$$\vec{k} \cdot \vec{L} = k_R L_R = \frac{L_R^2}{2}$$

$$k_R = \frac{N}{R} + L_R$$

$$\vec{N} = \vec{R} \times \vec{P}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu_n R^2} + \tilde{E}_s(R) \right] \frac{f_{\nu k}^{(cs)}}{R} = \tilde{E}_s(R) \frac{f_{\nu k}^{(cs)}}{R}$$

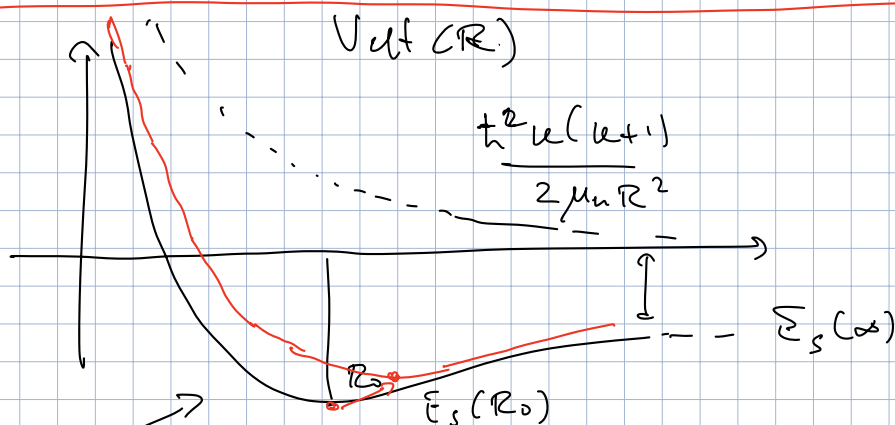
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \frac{d^2}{dR^2} f_{\nu k}^{(cs)}$$

$$L=0$$

$$y_{\nu k}^{(cs)}$$

$$= \tilde{E}_{s\nu k} \frac{f_{\nu k}^{(cs)}}{R} = \tilde{E}_{s\nu k} y_{\nu k}^{(cs)}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu_n R^2} + \tilde{E}_s(R) \right] f_{\nu k}^{(cs)} = \tilde{E}_{s\nu k} f_{\nu k}^{(cs)}$$



$$\frac{\hbar^2 u(u+1)}{2\mu_n R_0^2}$$

$$u \sim 1$$

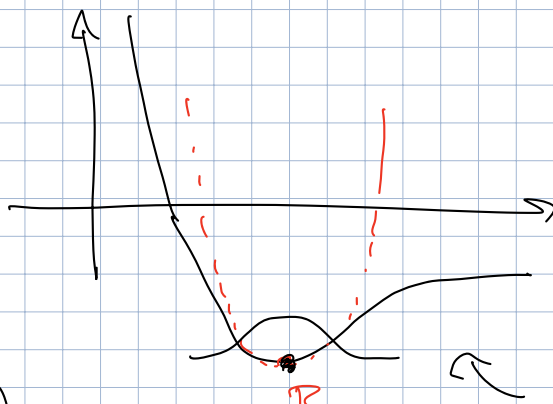
$$\frac{\hbar^2}{2\mu_n R_0^2}$$

$$\approx \left(\frac{m_e}{m_N} \right) \left(\frac{\hbar^2}{2m_e R_0^2} \right) \approx 10^{-3} D_e$$

VIBRATIONS

en première approx. on néglige la correction du $\frac{\hbar^2 u(u+1)}{2\mu_n R^2}$

$$\hat{G} \quad E_s(R)$$



$$E_s(R_0)$$

$$V_{eff}(R) \approx + \frac{1}{2} \mu_n \omega_0^2 (R - R_0)^2 + \dots$$

vibrations harmoniques

$\Rightarrow \quad \{ \}_{v_n}^{(s)}(R)$ fonctions propres de l'oscillateur harmonique

$$E_{s, v_n=0} = E_s(R_0) + \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

Au delà de l'approx. harmonique :

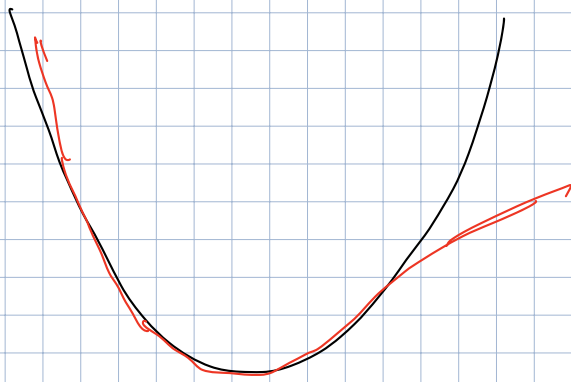
$$V_{eff}(R) \approx \underline{\underline{E_s(\infty)}} + V_M(R)$$

$\hookrightarrow$ potentiel de Morse

$$V_M(R) = D_e \left[\exp(-2\alpha(R-R_0)) - 2\exp(-\alpha(R-R_0)) \right]$$

$$[\alpha] = \frac{1}{l}$$

D_e, α, R_0
paramètres d'ajustement



$V_m(R)$ admet
des solutions
exactes

$$R \rightarrow R_0$$

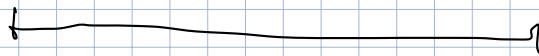
$$\simeq -D_e + \underbrace{\frac{\alpha^2 D_e}{2} \mu_n \omega_0^2}_{\frac{1}{2} \mu_n \omega_0^2} (R - R_0)^2 + \mathcal{O}(R - R_0)^3$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{2 \alpha^2 D_e}{\mu_n}}$$

$$E_{\text{sv}, \nu, l \rightarrow 0} = E_s(R_0) + \hbar \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega_0}{4 D_e} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

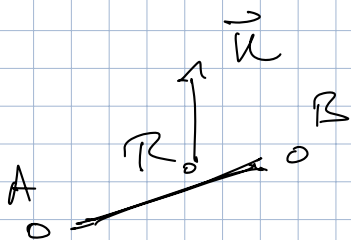
$$\beta = \frac{\hbar \omega_0}{4 D_e} \sim \sqrt{\frac{m_e}{m_n}}$$

paramètre d'anharmonicité



ROTATIONS

En première approx.



$$\frac{\vec{k}^2}{2 \mu_n R^2} \simeq \frac{\vec{k}^2}{2 \mu_n R_0^2}$$

rotateur
rigide

$$= \frac{\vec{k}^2}{2 I}$$

$$I = \mu_n R_0^2 = \text{mom. d'inertie classiq. de la molécule}$$

$$= \dots = M_A (R_A - R_{cm})^2 + M_B (R_B - R_{cm})^2$$

$$R_{cm} = \frac{M_A R_A + M_B R_B}{M_A + M_B}$$

$$E_{sv(u)} = E_s(R_0) + \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots + \frac{\hbar^2}{2\mu_0 R_0^2} u(u+1) + \dots$$

spectre rotationnel

↓

COUPLAGE ROTATIONS - VIBRATIONS : DISTORTION CENTRIFUGE
du terme harmonique du potentiel $V_{eff}(R)$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mu_n \omega_0^2 (R - R_0)^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu_0 R^2} u(u+1) &\stackrel{R \approx R_0}{\approx} \frac{\hbar^2}{2\mu_0 R_0^2} u(u+1) - \frac{\hbar^2}{2\mu_0 R_0^3} u(u+1) (R - R_0) \\ &\quad + 3 \frac{\hbar^2}{2\mu_0 R_0^4} u(u+1) (R - R_0)^2 + \dots \\ &\quad + \frac{1}{2} \mu_n \omega_0^2 (R - R_0)^2 \\ &= \frac{1}{2} \mu_n \omega_1^2(u) (R - R_1(u))^2 + \text{const.} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{2} \mu_n \omega_1^2(u) = \alpha^2 D_e \left(1 + \frac{3}{4} \frac{\hbar^2 u(u+1)}{\mu_n R_0^4 \alpha^2 D_e} \right)$$

$$R_1(u) = R_0 + \frac{\hbar^2}{2\mu_n} \frac{u(u+1)}{\alpha^2 R_0^3 D_e}$$

↓

SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) = \Phi_s(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) \underbrace{\mathcal{F}_{v\kappa}^{(s)}(R)}_R \underbrace{\mathcal{U}(\Theta, \Xi)}_{\kappa M_u}$$

$\downarrow$
 s, v, κ, M_u
 $\downarrow$
 $L, \pm, (G)u$

transition s $|s, v, \kappa, M_u\rangle \rightarrow |s', v', \kappa', M_u'\rangle$

$\downarrow$
couplage entre. Champ e.m. et dipole électrique

$$\vec{D} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i + e Z_A \vec{R}_A + e Z_B \vec{R}_B$$

transition est possible si

$$\int d^3R (\vec{u}_i \cdot d^3r_i) \underbrace{\Psi_{s'v'\kappa'M_u'}^*}_{\Psi_{sv\kappa M_u}} \vec{D} \underbrace{\Psi_{sv\kappa M_u}}_{\Psi_{sv\kappa M_u}} \neq 0$$

$$= \int \underbrace{d^3R}_{\uparrow} \mathcal{F}_{v'\kappa'}^* \mathcal{F}_{v\kappa} \underbrace{\int (\vec{u}_i \cdot d^3r_i) \Phi_{s'} \vec{D} \Phi_s}_{\langle \vec{D} \rangle_{s's}}$$

$$\begin{matrix} A & & B \\ 0 & \longrightarrow & 0 \\ & \langle \vec{D} \rangle_{s's} & \neq 0 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} A \neq B \\ \downarrow \end{matrix}$$

$$\langle \vec{D} \rangle_{ss} \neq 0$$

transitions

possibles $s, v, \kappa, M_u \rightarrow s, v', \kappa', M_u'$ si $A \neq B$

transitions variables

$$\int d^3R \quad \mathcal{F}^* \mathcal{U}^* \langle \vec{D} \rangle_{ss} \mathcal{F} \mathcal{U}$$

si $\mathcal{L} = 0$
 $\vec{k} = \vec{N}$ $\mathcal{U} \rightarrow y_{kM_k}$

$$= \int dR R^2 \mathcal{F}^* \mathcal{F} \int d\Omega y_{k'M_{k'}}^* \langle \vec{D} \rangle_{ss} y_{kM_k}$$

$\downarrow \vec{u}_a$

$$\langle k'M_{k'} | D_q | kM_k \rangle$$

$\sim C_{qm; k'M_{k'}}^{1k}$

$\Delta k = 0, \pm 1$ $\Delta M_k = q$

si $\mathcal{L} \neq 0$ $\Delta k = 0, \pm 1$ $\Delta M_k = q$