

1 Vibration d'une molécule diatomique

1.1 Cas général

L'oscillateur harmonique simple constitue un bon modèle pour la représentation du mouvement de vibration d'une molécule diatomique, surtout aux faibles amplitudes. En effet, une molécule diatomique en vibration peut être considérée comme un système de deux atomes (de masse m_1 et m_2) reliés par un ressort de constante de force k . Dans le référentiel du centre de masse, ce système à deux corps peut être traité aussi facilement qu'un système à un seul corps en utilisant sa *masse réduite* μ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Si x désigne la distance relative entre les deux masses m_1 et m_2 , la particule *fictive* de masse μ est alors soumise à la force de rappel \vec{F} d'amplitude :

$$F = -kx$$

c'est-à-dire au potentiel $V(x)$ de l'oscillateur harmonique :

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2$$

1. Déterminer l'expression de l'opérateur hamiltonien H associé à l'énergie de l'oscillateur harmonique.
2. Ecrire l'équation de Schrödinger relative à ce système.
3. La résolution de cette équation conduit aux résultats suivants :
 - des solutions finies physiquement acceptables $\Psi_v(x)$ sont obtenues seulement si l'énergie est limitée aux valeurs quantifiées :

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec } v = 0, 1, 2, \dots \text{ et } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{\omega}{2\pi}$$

- les fonctions d'onde $\Psi_v(x)$ de l'oscillateur harmonique s'expriment en fonction des polynômes d'Hermite $H_v(x \sqrt{\alpha})$ (*cf annexes*) :

$$\Psi_v(x) = N_v \cdot H_v(x \sqrt{\alpha}) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right)$$

avec

$$\alpha = \frac{\sqrt{k\mu}}{\hbar} \quad \text{et la constante de normalisation } N_v = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \cdot \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}$$

- une molécule diatomique peut effectuer une transition d'un niveau vibrationnel v à un niveau vibrationnel v' en absorbant ou émettant un photon de fréquence ν telle que

$$h\nu = \Delta E_{vv'} = |E_{v'} - E_v|$$

Nous admettrons que le modèle de l'oscillateur harmonique n'autorise que des transitions entre états vibrationnels adjacents, de sorte que nous avons la condition $v' = v \pm 1$, appelée *règle de sélection* .

- (a) Déterminer l'expression des énergies propres E_v d'abord en fonction de ω , puis en fonction de k et μ .
- (b) Etablir le diagramme des niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique. Commenter.
- (c) Montrer que la fonction d'onde de l'état fondamental est solution de l'équation de Schrödinger.
- (d) Montrer que les fonctions d'onde $\Psi_0(x)$ et $\Psi_1(x)$ sont normalisées.
- (e) En raisonnant à partir de l'expression des premiers polynômes d'Hermite $H_v(y)$ (*cf annexes*), discuter la parité des fonctions d'onde $\Psi_v(x)$.

- (f) Montrer que les fonctions d'onde $\Psi_0(x)$ et $\Psi_1(x)$ sont orthogonales.
- (g) i. Etablir l'expression de la valeur moyenne $\langle E_p \rangle$ de l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique dans l'état vibrationnel v .
- ii. Pour le niveau vibrationnel $v = 2$, exprimer $\langle E_p \rangle$ en fonction de μ et k .
- iii. Généralisation du résultat pour l'état vibrationnel v .
- (h) On considère l'état fondamental de l'oscillateur harmonique et on définit l'incertitude sur la position x et sur la quantité de mouvement p_x respectivement comme :

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2}$$

- i. Calculer les valeurs moyennes $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle p_x \rangle$ et $\langle p_x^2 \rangle$.
- ii. Que devient alors la relation d'incertitude d'Heisenberg? Commenter.

1.2 Applications

- On se propose d'appliquer le modèle de l'oscillateur harmonique à l'étude du mouvement de vibration de la molécule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.
 - Calculer la masse réduite μ (kg) de la molécule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.
 - Calculer la constante de force k caractéristique de cette molécule à partir de la valeur de sa fréquence fondamentale de vibration $\sigma = 2,886 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. On notera que le nombre d'onde $\sigma = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ exprimé en cm^{-1} est appelé "fréquence" par abus de langage.
 - Calculer l'énergie (en J) des trois premiers niveaux de vibration de la molécule.
 - Calculer l'énergie, la fréquence et la longueur d'onde du photon absorbé au cours de la transition :
 - $v = 0 \rightarrow v = 1$
 - $v = 1 \rightarrow v = 2$
 - Conclusion.
- Calculer la fréquence fondamentale de vibration et l'énergie du niveau fondamental de la molécule $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ connaissant sa constante de force $k = 2243 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.
- La fréquence fondamentale de vibration de la molécule $^1\text{H}^1\text{H}$ vaut 4401 cm^{-1} . Le spectre d'une molécule constituée d'isotopes de l'atome d'hydrogène (^1H , ^2H ou ^3H) comporte une seule raie à 3112 cm^{-1} . De quelle molécule s'agit-il ?

ANNEXES

Premiers polynômes d'Hermite ($v = 1 - 5$)

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

Intégrales utiles :

On considère les intégrales de la forme $J_m(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^m \exp(-ax^2) dx$

Il est possible de générer l'ensemble des intégrales $J_m(a)$ connaissant les deux premières valeurs :

$$J_0(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{et} \quad J_1(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp(-ax^2) dx = 0$$

et la relation de récurrence :

$$J_{m+2}(a) = -\frac{\partial}{\partial a} J_m(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{m+2} \exp(-ax^2) dx$$