

Partie II

Physique moléculaire

Chapitre 5

L'approximation de Born et Oppenheimer

Il s'agit de présenter l'approximation fondamentale sur laquelle repose la physique moléculaire et la physique de la matière condensée.

5.1 Ordres de grandeur

Une molécule (ou un solide) est un assemblage complexe d'électrons (particules peu massives, donc légères) et de noyaux (particules lourdes) en interaction mutuelle, édifice compliqué dont on ne sait évidemment pas trouver les états propres exacts. Le bien-fondé de l'approximation fondamentale décrite ci-dessous repose sur la grande différence d'inertie entre électrons et noyaux¹ et conduit à l'approximation dite de Born et Oppenheimer.

Le point central est en effet l'énorme différence des masses entre la masse électronique m et une masse nucléaire typique, M :

$$\frac{m}{M} \ll 1 . \quad (5.1)$$

D'un autre côté, toutes ces particules sont en interaction mutuelle par des forces qui sont toutes du même ordre de grandeur $\sim \frac{e^2}{a_0^2}$. Des forces comparables mais des inerties très différentes donnent classiquement des mouvements caractérisés par des échelles de temps dont les unes sont courtes et les autres longues : les particules massives se déplacent lentement, les particules légères vont vite. Intuitivement (et de façon imagée), on peut donc affirmer que les électrons ont un mouvement rapide autour des centres attracteurs que constituent les noyaux, lesquels se déplacent lentement.

Corrélativement, l'étude des ordres de grandeur de l'énergie d'une molécule permet de dégager simplement trois échelles typiques qui, par le jeu de $E = h\nu$, redonnent tout naturellement plusieurs échelles de temps $\sim \nu^{-1}$ très différentes. Une molécule possède deux sortes de degrés de liberté : les coordonnées électroniques $\{q_i\}$ et les coordonnées des noyaux $\{Q_j\}$. Tous les mouvements sont confinés et se produisent à l'intérieur d'un domaine de dimension atomique, de l'ordre de $2a_0 \simeq 1 \text{ \AA}$. Avec la seule masse de l'électron, l'énergie la plus simple que l'on peut former est $\frac{\hbar^2}{m(2a_0)^2}$ et c'est forcément l'ordre de grandeur de l'énergie associée au mouvement des électrons, E_{el} :

$$E_{\text{el}} \sim \frac{\hbar^2}{4ma_0^2} = -\frac{1}{2} E_{n=1} \sim 7 \text{ eV} \quad (5.2)$$

¹Il est souvent physiquement plus utile de faire une distinction entre certains électrons et ce que l'on appelle les cœurs ; ces derniers sont une sorte de souvenir tenace des constituants séparés (atomes, ions, ...) et sont eux-même un assemblage robuste d'électrons et de noyaux, peu sensibles en 1^{ère} approximation aux processus physico-chimiques ordinaires.

En ce qui concerne les noyaux, deux types de mouvement sont possibles : les mouvements de vibration et les mouvement de rotation en bloc².

Pour estimer l'énergie liée à la vibration, considérons une molécule diatomique *stable* AB, dont les noyaux sont séparés par la distance R . Physiquement, il doit être possible de définir une certaine fonction $E(R)$ représentant la variation d'énergie lorsque, toutes choses égales par ailleurs, on fait varier la longueur de la liaison AB. Elle a forcément l'allure donnée sur la figure 5.1 : fortement répulsive à courte distance (chacun des partenaires A et B résiste à l'invasion par l'autre de son domaine réservé), présentant un minimum en une certaine valeur R_0 et tendant vers une constante quand R tend vers l'infini – d'où l'identification d'une énergie de dissociation, E_{diss} . Expérimentalement, cette énergie est typiquement de l'ordre de l'eV, soit $E_{\text{diss}} \sim E_{\text{el}}$.

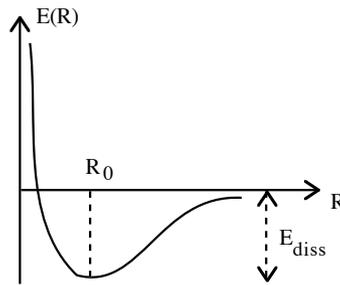


Figure 5.1: Variation typique de la fonction $E(R)$.

S'agissant toujours de dégager des ordres de grandeur, on fait l'hypothèse de petites amplitudes autour de R_0 , ce qui permet de confondre le creux de potentiel avec sa parabole osculatrice, en écrivant :

$$E(R) \simeq E(R_0) + \frac{1}{2} k(R - R_0)^2 \equiv E_{\text{harm}}(R) , \quad k = \left(\frac{d^2 E}{dR^2} \right)_{R=R_0} , \quad \frac{|R - R_0|}{R_0} \ll 1 . \quad (5.3)$$

Quand $R = 2R_0$, on a étiré la liaison de deux fois sa longueur et on peut raisonnablement admettre que l'augmentation d'énergie est du même ordre que l'énergie de dissociation :

$$E(2R_0) \sim E(R_0) + E_{\text{diss}} \iff \frac{1}{2} k R_0^2 \sim \frac{\hbar^2}{4ma_0^2} , \quad (5.4)$$

et comme $R_0 \sim 2a_0$, la constante de raideur est à peu près³ :

$$k \sim \frac{\hbar^2}{8ma_0^4} . \quad (5.5)$$

Par ailleurs, k est de la forme $M\omega_{\text{vibr}}^2$ où M est une masse nucléaire (par exemple, la masse réduite de deux noyaux), d'où :

$$\omega_{\text{vibr}} \sim \frac{\hbar}{(2a_0)^2 \sqrt{mM}} . \quad (5.6)$$

Finalement, l'énergie de vibration, $E_{\text{vibr}} = \hbar\omega_{\text{vibr}}$ est environ :

$$E_{\text{vibr}} \sim \frac{\hbar^2}{(2a_0)^2 \sqrt{mM}} . \quad (5.7)$$

Par comparaison avec (5.2), on voit que :

$$\frac{E_{\text{vibr}}}{E_{\text{el}}} \sim \frac{\hbar^2}{(2a_0)^2 \sqrt{mM}} \frac{(2a_0)^2}{\hbar^2} = \sqrt{\frac{m}{M}} \ll 1 ; \quad (5.8)$$

²On suppose évacué d'emblée le mouvement de translation d'ensemble de la molécule (translation uniforme par rapport à un repère galiléen), sans intérêt.

³Plus directement, on peut aussi écrire que $k = E''(R_0) \sim$ énergie électronique/carré d'une longueur $\sim \frac{\hbar^2}{m(2a_0)^2(2a_0)^2} = \frac{\hbar^2}{m(2a_0)^4}$.

il convient de noter au passage que si le rapport $\frac{m}{M}$ est en effet très petit, c'est sa racine carrée qui intervient ; elle peut ne pas être si petite que cela.

Enfin, trouvons l'ordre de grandeur de l'énergie de rotation, E_{rot} . Elle est du genre $\frac{J^2}{2I}$, où J est un moment cinétique et où I est un moment d'inertie typique, soit $I \sim M(2a_0)^2$. \hbar est l'ordre de grandeur fondamental pour un moment cinétique en Mécanique Quantique, donc $J \sim \hbar$, de sorte que :

$$E_{\text{rot}} \sim \frac{\hbar^2}{M(2a_0)^2} . \quad (5.9)$$

Par comparaison avec (5.7), il vient :

$$\frac{E_{\text{rot}}}{E_{\text{vibr}}} \sim \frac{\hbar^2}{M(2a_0)^2} \frac{(2a_0)^2}{\hbar^2} \sqrt{mM} = \sqrt{\frac{m}{M}} \ll 1 . \quad (5.10)$$

Ainsi, à chaque fois, c'est le petit paramètre $\varepsilon = \sqrt{\frac{m}{M}} \ll 1$ qui ressort et :

$$E_{\text{rot}} \sim \varepsilon E_{\text{vibr}} \sim \varepsilon^2 E_{\text{el}} \implies E_{\text{rot}} \ll E_{\text{vibr}} \ll E_{\text{el}} . \quad (5.11)$$

En associant sa pulsation à chaque énergie, on voit que la rotation est lente comparée à la vibration, laquelle est également lente par rapport à la rotation des électrons. En terme de transitions spectrales, si on accepte que les transitions électroniques sont dans l'UV ($\lambda \sim 1000 \text{ \AA}$) et en prenant $m/M \sim 10^{-4}$, on voit que la longueur d'onde d'une transition vibrationnelle est $\lambda_{\text{vibr}} \sim 10^{-7}/10^{-2} = 10^{-9} \text{ m}$, soit 10μ , donnant un spectre dans l'infrarouge. De la même façon, une longueur d'onde rotationnelle sera $\lambda_{\text{rot}} \sim 10 \mu/10^{-2} = 1000 \mu = 1 \text{ mm}$. En termes de fréquences ($\omega = c/\lambda$) :

$$1000 \text{ \AA} \longrightarrow \omega_{\text{el}} = \frac{3 \times 10^8}{10^{-7}} = 3 \times 10^{15} \text{ rd/s} \iff \nu_{\text{el}} \simeq 5 \times 10^{14} \text{ Hz} , \quad (5.12)$$

et :

$$\omega_{\text{vibr}} = 3 \times 10^{13} \text{ rd/s} \iff \nu_{\text{el}} \simeq 5 \times 10^{12} \text{ Hz} , \quad (5.13)$$

$$\omega_{\text{rot}} = 3 \times 10^{11} \text{ rd/s} \iff \nu_{\text{el}} \simeq 5 \times 10^{10} \text{ Hz} = 50 \text{ Ghz} . \quad (5.14)$$

5.2 Approximation de Born et Oppenheimer

Compte tenu de l'analyse précédente des ordres de grandeurs, la différence de rapidité des mouvements des électrons et des noyaux suggère de traiter dans une première étape le seul mouvement des électrons, les noyaux étant pris carrément immobiles, quitte à introduire ultérieurement le mouvement lent de ces derniers.

Dans l'approximation électrostatique, le Hamiltonien d'une molécule s'écrit :

$$H = \sum_j \frac{\vec{P}_j^2}{2M_j} + \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\{q_i\}, \{Q_j\}) \equiv T_N + H_0(p_i, q_i; Q_j) . \quad (5.15)$$

V contient toutes les interactions de Coulomb (électrons - électrons, électrons - noyaux, noyaux - noyaux). La première étape consiste à radicaliser la situation en posant $M_j = +\infty$ dans (5.15), ce qui revient à dire que les noyaux sont fixes. Notons que H_0 ne contient pas d'opérateurs différentiels par rapport aux Q_j , de sorte que :

$$[H_0, Q_j] = 0 \quad \forall j . \quad (5.16)$$

5.2.1 Étape 1 : mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes

Fixer les noyaux, c'est finalement mettre de côté le terme T_N , et en être réduit à ne devoir chercher que les états propres de H_0 . Dans cet opérateur, les p_i et les q_i sont des opérateurs au sens usuel de la Mécanique Quantique ; au contraire, les coordonnées nucléaires Q_i sont de simples paramètres. L'équation aux valeurs propres de H_0 en représentation- q s'écrit précisément :

$$H_0 \Phi(q_i; Q_j) = E(Q_j) \Phi(q_i; Q_j) . \quad (5.17)$$

Les coordonnées nucléaires Q_j paramétrisent tout autant les fonctions propres que les valeurs propres. H_0 contient notamment le potentiel attractif des noyaux pour les électrons et, tout comme pour un atome, l'application de conditions aux limites (normalisabilité des fonctions propres des états liés) produit la quantification spontanée des énergies propres. Chaque mode propre est donc repérable par un jeu de nombres quantiques, collectivement notés n . L'équation (5.17) peut donc être écrite plus précisément :

$$H_0 \Phi_n(q_i; Q_j) = E_n(Q_j) \Phi_n(q_i; Q_j) . \quad (5.18)$$

Résoudre effectivement ce type d'équation est évidemment toute une histoire – admettons cette étape franchie, formellement. En tout état de cause, les Φ_n sont orthogonales, et supposées normalisées à l'unité :

$$\int \prod_i dq_i \Phi_n^*(q_i; Q_j) \Phi_{n'}(q_i; Q_j) = \delta_{nn'} , \forall Q_j , \quad (5.19)$$

où les Q_j sont les *mêmes*⁴ dans Φ_n et $\Phi_{n'}$.

5.2.2 Étape 2 : inclusion du mouvement des noyaux

En admettant que les fonctions $\{\Phi_n\}$ ainsi définies constituent une base complète, on peut *a priori* développer la fonction d'onde totale $\Psi(q_i, Q_j)$ représentant la molécule dans sa globalité sous la forme :

$$\Psi(q_i, Q_j) = \sum_n \chi_n(Q_j) \Phi_n(q_i; Q_j) . \quad (5.20)$$

Les $\chi_n(Q_j)$, qui constituent les coefficients du développement, ne dépendent que des coordonnées nucléaires. Le report d'une telle expression dans :

$$H\Psi \equiv (T_N + H_0)\Psi = E\Psi \quad (5.21)$$

fait apparaître différents termes.

Dans le membre de gauche de (5.21), le premier terme (énergie cinétique cinétique des noyaux) contient des dérivées secondes ($\vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla}_Q$) ; en utilisant $(fg)'' = f''g + 2f'g' + fg''$, il devient :

$$\begin{aligned} T_N \chi_n(Q_j) \Phi_n(q_i; Q_j) &= \sum_k \frac{1}{2M_k} \left[(\vec{P}_k^2 \chi_n) \Phi_n + 2(\vec{P}_k \chi_n) (\vec{P}_k \Phi_n) + \chi_n \vec{P}_k^2 \Phi_n \right] \\ &= (T_N \chi_n) \Phi_n + \sum_k \frac{1}{M_k} (\vec{P}_k \chi_n) (\vec{P}_k \Phi_n) + \chi_n (T_N \Phi_n) . \end{aligned} \quad (5.22)$$

Le second terme au premier membre de (5.21) contient les termes du genre :

$$H_0 \chi_n(Q_j) \Phi_n(q_i; Q_j) = \chi_n(Q_j) H_0 \Phi_n(q_i; Q_j) = E_n(Q_j) \chi_n(Q_j) \Phi_n(q_i; Q_j) , \quad (5.23)$$

⁴Sinon on aurait deux Hamiltoniens distincts (pour deux configurations fixes des noyaux), dont les fonctions propres n'ont aucune raison d'être orthogonales.

où a été utilisé le fait que les Q_j dans H_0 n'interviennent que dans des opérateurs multiplicatifs (pas d'opérateurs cinétiques, voir (5.16)) et que, de ce fait $H_0\chi_n = \chi_n H_0$. Compte tenu de tout ceci et après quelques réarrangements, (5.21) devient :

$$\sum_n [(T_N\chi_n)\Phi_n + E_n(Q_j)\chi_n\Phi_n] = \sum_n \left[E\chi_n\Phi_n - \sum_k \frac{1}{M_k} (\vec{P}_k\Phi_n)(\vec{P}_k\chi_n) - (T_N\Phi_n)\chi_n \right]. \quad (5.24)$$

En multipliant maintenant par Φ_m^* , en intégrant sur tous les q_i et en tenant compte de (5.19), il vient :

$$T_N\chi_m(Q_j) + E_m(Q_j)\chi_m(Q_j) = E\chi_m(Q_j) - \sum_n \Lambda_{mn}\chi_n(Q_j), \quad (5.25)$$

où Λ_{mn} est un opérateur contenant les coordonnées et les moments conjugués des noyaux :

$$\Lambda_{mn} = \int \prod_i dq_i \sum_n \Phi_m^* \left[\sum_k \frac{1}{M_k} (\vec{P}_k\Phi_n)\vec{P}_k + (T_N\Phi_n) \right]. \quad (5.26)$$

L'équation (5.25) peut s'écrire en notation de Dirac, en convenant que les *brackets* sous-entendent l'intégration sur tous les q_i et en considérant les coefficients $\chi_m(Q_j)$ comme des fonctions d'onde $\langle Q_j|\chi_m\rangle$:

$$[T_N(Q_j) + E_m(Q_j)]|\chi_m\rangle = E|\chi_m\rangle - \sum_n \left(\langle \Phi_m|T_N|\Phi_n\rangle + \sum_k \langle \Phi_m|\frac{\vec{P}_k}{M_k}|\Phi_n\rangle \cdot \vec{P}_k \right) |\chi_n\rangle. \quad (5.27)$$

Ceci peut encore s'écrire plus formellement :

$$[T_N(Q_j) + E_m(Q_j)]|\chi_m\rangle = E|\chi_m\rangle - \sum_n \Lambda_{mn}|\chi_n\rangle. \quad (5.28)$$

Clairement, Λ_{mn} constitue la matrice d'un certain opérateur représentant les couplages cinétiques entre les états électroniques obtenus dans la 1^{ère} étape de l'approximation de Born et Oppenheimer, et induisant *de facto* une dépendance entre les coefficients $\chi_m(Q_j)$ du développement (5.20).

5.2.3 Approximation adiabatique

Les équations (5.25) - (5.28) sont en principe exactes, dans l'hypothèse où les $\{\Phi_n\}$ forment une base complète. L'approximation dite adiabatique⁵ consiste à laisser tomber purement et simplement tous les couplages Λ_{mn} et à ne retenir que :

$$[T_N + E_m(Q_j)]\chi_m(Q_j) \simeq E\chi_m(Q_j). \quad (5.29)$$

Alors, ou bien $\chi_m(Q_j) = 0$, ou bien $\chi_m(Q_j)$ est l'une des fonctions propres de l'équation (5.29), le nombre quantique m étant fixé. En d'autres termes, le développement (5.20) se réduit alors à un seul terme, celui associé au m choisi et la fonction d'onde totale est un simple produit :

$$\Psi(q_i; Q_j) \simeq \chi_m(Q_j)\Phi_m(q_i; Q_j) \equiv \Psi_m^{\text{adiab}}(q_i; Q_j). \quad (5.30)$$

La justification détaillée de cette approximation n'est pas aisée. Elle signifie, physiquement, que le mouvement des électrons se fait à m donné, c'est-à-dire que le mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation *paramétrique* de chacun d'entre eux : on néglige de ce fait les transitions induites d'un état Φ_n à un autre état $\Phi_{n'}$; dit autrement, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où le nom d'approximation adiabatique. D'un

⁵ Il existe aussi un *théorème adiabatique*, dû à Gell-Mann et Low[1], stipulant que quand on "branche" infiniment lentement une perturbation V , un système initialement dans un état propre de H_0 se retrouve dans un état propre de $H = H_0 + V$ à l'issue du branchement (état qui n'est d'ailleurs pas forcément le fondamental). Une démonstration peut être trouvée dans l'ouvrage de Fetter et Walecka[2].

autre côté, la fonction nucléaire obéit à l'équation (5.29) où la dynamique des électrons n'apparaît plus explicitement (les coordonnées électroniques q_i n'y figurent pas, elles ont été "moyennées" sous la forme $\langle \Phi_m | H_0 | \Phi_m \rangle$) : les noyaux voient en fait le mouvement *moyen* des électrons, en conformité avec l'idée que ceux-ci vont très vite.

La lenteur du mouvement nucléaire assure en général qu'une fréquence de vibration ω_{vibr} (et *a fortiori* une fréquence de rotation ω_{rot}) est toujours très petite devant ω_{el} , de sorte que les différents états électroniques, même munis de leur structure fine vibrationnelle et rotationnelle, restent le plus souvent bien séparés en énergie. *A contrario*, cette remarque permet de prévoir que l'approximation adiabatique est sûrement en défaut lorsque deux énergies E_n et E_m en viennent à se croiser quand les coordonnées nucléaires varient. Clairement, au voisinage du point de croisement, on ne peut faire l'économie d'un traitement plus raffiné du genre théorie de perturbation pour deux niveaux quasi-dégénérés, impliquant au moins un mélange des deux états Φ_n et Φ_m – à moins bien sûr que les éléments de matrice de Λ_{mn} soient nuls, pour des raisons de symétrie par exemple. Lorsque tel n'est pas le cas, on assiste comme toujours en pareil cas à un croisement de niveaux *évité* où la dégénérescence est levée⁶. Il en résulte des changements de propriétés physiques de la molécule (distorsion, modification des spectres, altération des mécanismes de réaction).

Hormis cette dernière situation, donnant lieu à des effets observables⁷, la validation de l'approximation adiabatique est finalement fournie par l'explication remarquable des spectres moléculaires, tant dans le domaine UV, qu'IR ou micro-ondes.

5.3 Discussion

En résumé, dans l'approximation adiabatique, la fonction d'onde totale de la molécule est de la forme :

$$\Psi(q_i; Q_j) = \chi_m(Q_j) \Phi_m(q_i; Q_j) , \quad (5.31)$$

avec :

$$H_0 \Phi_m = E_m(Q_j) \Phi_m , \quad (5.32)$$

et :

$$[T_N + E_m(Q_j)] \chi_m(Q_j) = E \chi_m(Q_j) . \quad (5.33)$$

Φ_m est la fonction d'onde des électrons, les noyaux étant fixés, E_m est la valeur propre correspondante, qui dépend précisément des Q_j . χ_m décrit le mouvement des noyaux et satisfait une équation aux valeurs propres où la valeur propre électronique $E_m(Q_j)$ joue finalement le rôle d'une énergie potentielle effective, représentant les interactions entre noyaux "habillées" par le mouvement moyen des électrons. L'énergie propre E figurant dans (5.33), en tant que valeur propre (scalaire), est l'énergie totale de la molécule, une fois prise la moyenne (au sens quantique) sur les variables électroniques. L'équation pour χ_m contient l'opérateur cinétique des noyaux, E représente donc bien l'énergie totale de la molécule (électrons et noyaux), dans l'approximation ainsi définie.

5.3.1 À propos du mouvement des électrons

Les états électroniques (Φ_m, E_m) dépendent des positions nucléaires, un fait qui va être illustré dans le cas d'une molécule diatomique AB. \vec{R} désignant le vecteur \vec{AB} , ces états ne dépendent évidemment que de la distance $R = AB$ (isotropie de l'espace). E_m est donc une fonction de R , qui a forcément une limite quand $R \rightarrow +\infty$ (sans que l'on sache précisément suivant quelle loi cette limite est atteinte) ; par ailleurs, elle tend vers l'infini quand $R \rightarrow 0$ (dans le cas contraire, la molécule serait instable aux courtes distances), traduisant la résistance de chaque noyau (ou chaque cœur) l'invasion par l'autre de son domaine personnel. Ceci étant, deux cas sont essentiellement possibles :

⁶Une situation analogue se présente pour un atome en champ magnétique, \mathcal{B} . En champ très faible, on perturbe les niveaux $|nJM_JLS\rangle$, ce qui produit des corrections d'énergie linéaires par rapport à \mathcal{B} . Pour deux multiplets voisins $|nJM_JLS\rangle$ et $|nJ'M_J'LS\rangle$, l'extrapolation en champ intermédiaire ou fort conduit inévitablement à des croisements de niveaux, pour lesquels il convient de reprendre le traitement de perturbation (exemple : les deux premiers multiplets $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ de l'atome d'hydrogène).

⁷Les plus connus portent le nom d'effet Renner, effet Jahn - Teller, effet Landau - Zener.

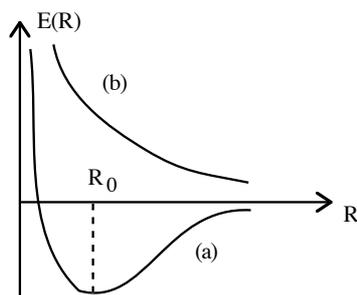


Figure 5.2: Variation de l'énergie électronique pour un état stable (a) ou instable (b) d'une molécule diatomique. Les valeurs des énergies en $R = +\infty$ ne sont pas forcément les mêmes.

- $E_m(R)$ présente un minimum pour une valeur R_0 (voir fig. 5.2, (a)), ce qui signifie que la molécule est stable ; l'état Φ_m est alors dit *liant*. Si, en outre, E_m est la plus petite valeur propre électronique de (5.32), R_0 s'interprète comme la longueur de la liaison chimique AB. L'état ainsi décrit est stable, et il faut une énergie E_{diss} pour la dissocier en deux constituants séparés : c'est l'énergie de la liaison chimique. Si E_m n'est pas la plus petite énergie propre de (5.32), R_0 est la longueur de liaison (usuellement étirée) lorsque la molécule est dans un état excité stable vis-à-vis de la configuration nucléaire mais évidemment instable radiativement et/ou par conversion interne.
- E_m n'a pas de *minimum* (voir fig. 5.2, (b)) ; l'état Φ_m est alors dit *antiliant*. Ceci signifie que pour cet état électronique la molécule n'a pas d'état stable vis-à-vis de la configuration nucléaire et se dissocie spontanément. Ce type d'état est l'intermédiaire obligé de la photodissociation. Si E_m est la plus petite valeur propre de (5.32), l'absence de minimum signifie que cet édifice moléculaire est une espèce éphémère.

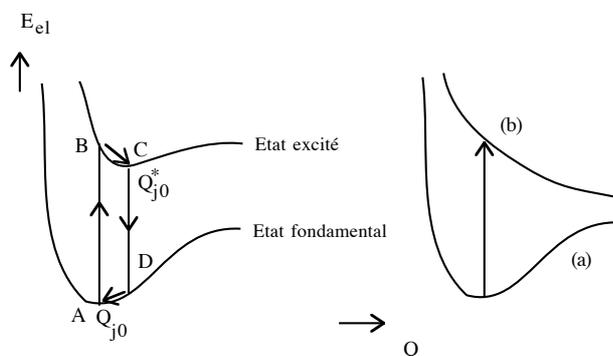


Figure 5.3: À gauche : illustration schématique de l'absorption/émission d'une molécule ; l'absorption (AB) est suivie de l'émission (CD). Les petites flèches représentent la relaxation *via* les niveaux de rotation et vibration (non-représentés). À droite : photodissociation par excitation radiative d'un état stable (a) à un état instable (b).

Ce sont les transitions entre états électroniques qui donnent les grands traits du spectre de la molécule dans l'optique ou l'UV (fig. 5.3 à gauche). Comme les mouvements nucléaires sont lents, la transition est quasi-verticale (les Q_j ne changent pas pendant l'absorption, flèche AB). Lorsque l'état excité a une durée de vie radiative assez longue, une relaxation vibrationnelle peut se produire⁸, la molécule à l'état (électronique) excité se retrouvant dans la configuration d'équilibre caractérisée par Q_{j0}^* . L'émission radiative qui survient tôt

⁸À condition bien sûr que la molécule ne soit pas isolée. En phase vapeur, ce sont les collisions qui permettent cette relaxation vibrationnelle, avec la complicité éventuelle des degrés de liberté de rotation. Le décalage entre absorption et émission est l'un des

ou tard⁹ se fait à nouveau verticalement (flèche CD) ; après relaxation dans l'état fondamental, la molécule retrouve la configuration Q_{j0} . Il en résulte qu'absorption et émission ne se produisent pas au même endroit, cette dernière donnant un pic décalé vers le rouge par rapport à l'absorption. En outre, les intensités sont en général assez différentes, en raison de l'intervention des produits scalaires des états de vibration de départ et d'arrivée (facteurs dits *de Franck - Condon*).

De la même façon, les états électroniques interviennent dans les processus de photodissociation : sous l'effet d'une irradiation optique ou UV, la molécule est portée de l'état fondamental (stable) à un état excité instable (fig. 5.3 à droite).

5.3.2 À propos du mouvement des noyaux

En ce qui concerne les mouvements nucléaires, une molécule à N noyaux possède $3N$ degrés de liberté. 3 d'entre eux sont associés à la translation en bloc, 3 autres représentent la rotation en bloc. Ces mouvements "solides" n'affectent pas le mouvement interne, de sorte que la valeur propre électronique E_m ne dépend en fait que de $3N - 6$ coordonnées nucléaires¹⁰ Si R_j ($1 \leq j \leq 3N - 6$ ou $3N - 5$) désigne un degré de liberté de mouvement interne (associé à une *déformation* de la molécule), on peut écrire, au voisinage d'un minimum absolu de E_m survenant pour les valeurs R_{j0} :

$$\left[T_N + E_m(R_{j0}) + \frac{1}{2} \sum_j k_{jj'} (R_j - R_{j0}) (R_{j'} - R_{j'0}) + \dots \right] \chi_m(R_j) = E \chi_m(R_j) , \quad (5.34)$$

où les ... représentent des termes anharmoniques. En s'en tenant aux seuls termes écrits (approximation harmonique), on fait apparaître les petites vibrations des noyaux autour des positions d'équilibre. La forme quadratique se diagonalise en introduisant les bonnes combinaisons linéaires X_λ des coordonnées R_j , appelées modes normaux de vibration représentant des déformations *collectives* du squelette moléculaire. La détermination des vibrations normales est grandement facilitée par l'usage de la Théorie des groupes, plus particulièrement par la Théorie de la représentation linéaire des groupes : l'usage systématique de la symétrie permet, comme toujours, de prédiagonaliser la forme quadratique. Par ailleurs, de nouvelles constantes de raideur K_λ apparaissent, qui s'expriment naturellement à l'aide des $k_{jj'}$.

Le terme T_N contient tous les moments conjugués (il y en a $3N$), 6 (ou 5) d'entre eux étant associés aux mouvements en bloc. Les 3 moments conjugués qui représentent la translation en bloc ne présentent pas d'intérêt ; les 3 (ou 2) autres, associés à la rotation¹¹, contiennent les moments d'inertie, calculables *a priori* pour n'importe quelle configuration, pas seulement la configuration d'équilibre R_{j0} . Les $3N - 6(5)$ impliquant les modes normaux associés à la forme quadratique $\frac{1}{2} \sum_\lambda K_\lambda X_\lambda^2$ (avec K_λ strictement positif) donnent $3N - 6(5)$ oscillateurs harmoniques indépendants.

La variation des moments d'inertie avec l'état de vibration des liaisons induit un couplage entre la vibration et la rotation. Cet effet est souvent assez petit, et peut être omis dans un premier temps ; lorsqu'il est mis de côté, la rotation se découple de la vibration, les moments d'inertie étant alors naturellement définis relativement à la configuration d'équilibre. Dans ces conditions, l'énergie totale de la molécule¹² se décompose en une *somme* de trois termes, la simple somme résultant du découplage des degrés de liberté :

$$E = E_m(R_{j0}) + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}} . \quad (5.35)$$

facteurs rendant difficile la résonance optique pour une molécule (pour un atome, l'écart est essentiellement dû au recul du noyau, le plus souvent petit par rapport à la largeur naturelle – pas d'effet Mossbauer pour une transition optique !)

⁹en l'absence d'autres processus de conversion interne.

¹⁰Pour une molécule linéaire, il n'y a en fait que $3N - 5$ degrés de liberté internes. En effet, l'un des moments d'inertie est nul, et il ne reste que deux moments d'inertie donnant une énergie de rotation. L'un des degrés de liberté est non pertinent, c'est l'angle représentant la rotation autour de l'axe de la molécule. En pareil cas, il y a toujours 3 degrés de translation, mais seulement 2 de rotation.

Notons que ce décompte repose sur le présupposé que la molécule reste linéaire quoi qu'il arrive. Pour une molécule à plus de deux noyaux, ♡ – ◇ – ♠, ceci veut dire que toute déformation perpendiculaire à l'axe défini par la configuration d'équilibre, ♡ – ◇ – ♠, possède une constante de raideur très élevée.

¹¹décrite à l'aide des angles d'Euler (voir [3], p. 447)

¹²dans le repère de son centre de masse.

$E_m(R_{j0})$ est la valeur de l'énergie électronique calculée dans la configuration d'équilibre ; E_{vibr} est l'énergie de l'ensemble des oscillateurs au-dessus du minimum d'énergie électronique ; enfin, E_{rot} est l'énergie de rotation, calculée avec les noyaux occupant leurs positions d'équilibre et donc *ipso facto* découplée de la vibration. Les variations de ces trois termes se produisent sur des échelles d'énergie très différentes, respectivement UV ou optique, IR et micro-ondes. La discussion détaillée des deux types de mouvement fait l'objet des deux chapitres suivants.

Bibliographie

- [1] M. Gell-Mann & F. Low, *Bound States in Quantum Field Theory*, Phys. Rev., **84**, 350 (1951)
- [2] A.L.Fetter & J.D Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1971)
- [3] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, tome 2 (Dunod, Paris 1965)