

Condition de quantification

La quantification porte, comme toujours, sur la vitesse ,

L'intégrale d'action est dans ce cas pour une période entière

$\int_0^T \mu v_x^2 dt$ doit être égal à un nombre de fois de la constante de Planck.

$$\int_0^T \mu v_x^2 dx = V \cdot h \quad \dots\dots\dots 20$$

Où V est le nombre quantique de vibration

En réalité, pour tenir compte de la mécanique ondulatoire, on a montré à l'aide de l'équation de Schrödinger, qu'il faut remplacer le nombre V par $(V + \frac{1}{2})$.

II-2- 3-Calcul de l'énergie de vibration dans le cas d'un oscillateur harmonique

$v_x = \frac{dx}{dt} = 2\pi\nu x_0 \cos 2\pi\nu t$ il vient

$$4\pi^2\nu^2\mu x_0^2 \int_0^T \cos^2 2\pi\nu t \cdot dt = (V + \frac{1}{2})h \quad \dots\dots\dots 21$$

D'après l'équation (6) $k=4\pi^2\nu^2\mu$

$$kx_0^2 \int_0^T \cos^2 2\pi\nu t \cdot dt = (V + \frac{1}{2})h \quad \dots\dots\dots 22$$

Sous l'intégral on a $\cos^2 x = \frac{1+\cos 2x}{2}$

$$kx_0^2 \int_0^T (\frac{1+\cos 4\pi\nu t}{2}) dt = [kx_0^2 \frac{1}{2}T + \frac{1}{8\pi\nu} \sin 4\pi T] = \frac{1}{2}kT; \quad \text{pour } T = 0 \text{ les termes s'annulent.}$$

$$\nu = \frac{1}{T} \Rightarrow \sin 2\pi\nu t = \sin 4\pi = 0;$$

$$kx_0^2 T = (V + \frac{1}{2})h$$

$$\frac{1}{2}kx_0^2 = E_v; \quad T = \frac{1}{\nu} \Rightarrow E_v = (V + \frac{1}{2})h\nu = (V + \frac{1}{2}) \cdot \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots\dots 23$$

Cette équation. montre que même à l'état de plus faible énergie ou $V = 0$ la molécule a une énergie vibrationnelle non nulle.

Pour $\Delta V = +1$ $\Delta E_v = E_{V+1} - E_V = h\nu$

Les niveaux énergétiques permis qui correspondent à une certaine fréquence et une certaine amplitude x_0 sont donc équidistants, puisque ΔE est constant ils sont donc

représentés par des corde horizontales équidistantes sur la parabole $E_v = \frac{1}{2} k x_0^2$ fig.

II-2-3

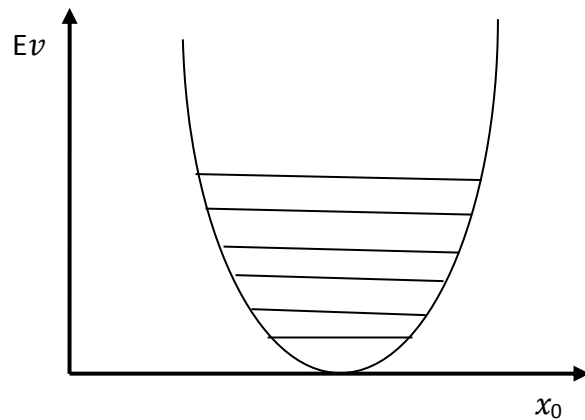


Figure- II-2-3 Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique montrant les niveaux d'énergie prévus par la mécanique quantique.

- **Approximation de l'oscillateur anharmonique**

Le cas réel de l'oscillateur anharmonique

l'oscillateur harmonique est un modèle trop simple et n'est pas un très bon modèle pour la nature de la liaison chimique. on ne devrait observer qu'une seule bande d'absorption, celle correspondant au passage des molécules de l'état fondamental = 0, vers l'état de vibration immédiatement supérieur, $V= 1$ puisqu'en absorption la règle de sélection se réduit à $\Delta V= +1$.

II-2- 4- Calcule de L'énergie potentielle

L'énergie potentielle croît indéfiniment à mesure que la distance inter nucléaire augmente. L'énergie potentielle réelle est donc représentée par une courbe qui n'est pas une parabole. Il n'est plus possible de représenter l'énergie potentielle

par : $E_p = \frac{1}{2} k x_0^2 = \frac{1}{2} k (r - r_e)$.

II-2- 5-L'énergie de vibration réelle

Il faut tenir compte des interactions réelle et en développement de série de cette expression permet de retrouver une valeur proche de l'énergie de la réalité.

La plus habituelle est celle de Morse :

$$E_v = D(1 - e^{-\beta x_0})^2 \dots\dots\dots 24$$

Dest l'énergie de de dissociation

β est une constante; $\beta = v \sqrt{\frac{2\pi^2 \mu}{D}}$

La courbe qui traduit cette équation est appelée de Morse. Avec une telle courbe , les distances entre les niveaux énergétiques ne sont pas égales comme le montre la fig. II-2-4

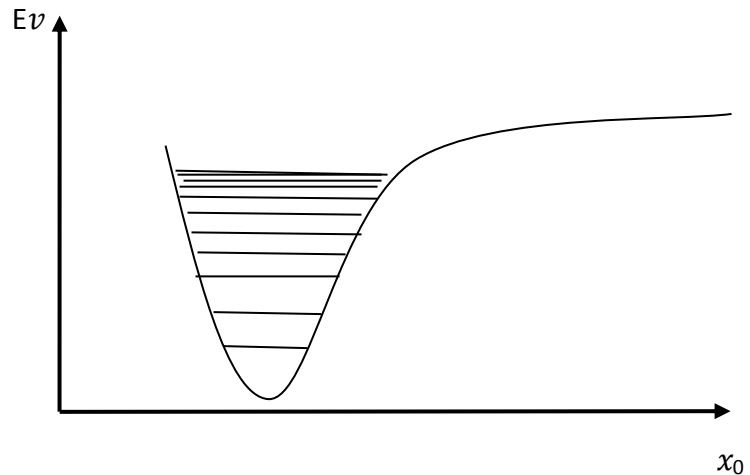


Figure- II-2-4 Représentation des niveaux énergétiques de vibration dans Le cas réel de l'oscillateur anharmonique

Au fur et à mesure que la valeur du nombre quantique de vibration augmente ,il est nécessaire, pour exprimer les différents niveaux, de réaliser un développement en série de $(V + 1/2)$ est décrire que :

$$Ev = hv(V + \frac{1}{2}) - a(V + \frac{1}{2})^2 + b(V + \frac{1}{2})^3 \dots\dots 25$$

II-2- 6- Potentiel de Morse

La solution de équation de Schrödinger pour le potentiel de Morse est:

$$G_v(cm^{-1}) = \frac{E_v}{hc} = \bar{\nu}_e (V + \frac{1}{2}) - \bar{\nu}_e x_e (V + \frac{1}{2})^2 + \bar{\nu}_e y_e (V + \frac{1}{2})^3 \dots\dots\dots 26$$

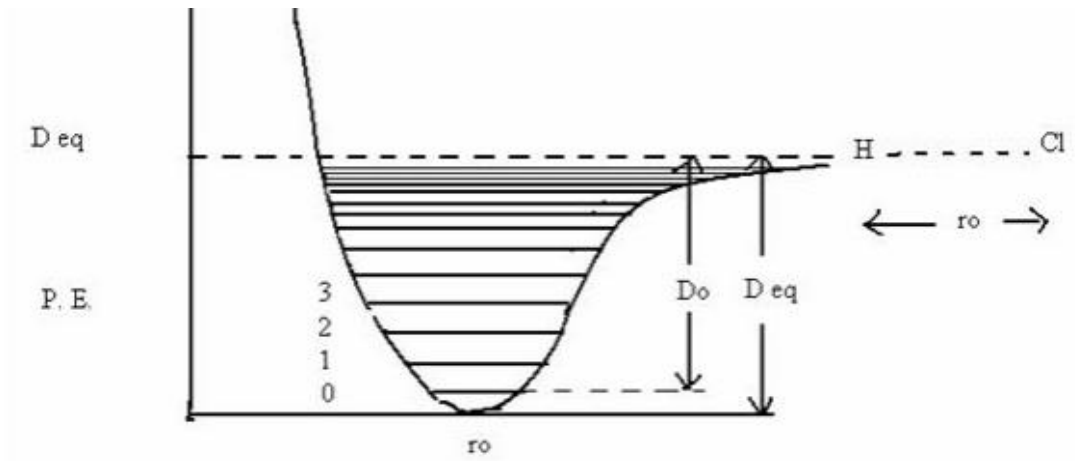


Figure- II-2- 5 - niveaux énergétique de vibration réel de molécule HCl