

LA CORRECTION D'ÉNERGIE DE VIBRATION AU SECOND ORDRE DES MOLÉCULES DIATOMIQUES

C. Cioacă *, G. Potcovaru * and G. Semenescu **

abstract: Applying the theory of the perturbation independent of time, in the case of the stationary states and a non-degenerate energy spectrum, we calculated the correction in the second order approximation $E_n^{(2)}$ at the vibration energy, for the diatomic molecules, as function of the parameters α, β, \hbar and ω of the non-harmonic oscillator.

key words: énergie de vibration, molécules diatomiques, valeurs propres, hamiltonien

Introduction

L'étude quantique des systèmes physiques conservatifs est basée sur l'équation aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien.

En général l'équation est trop compliquée pour que l'on puisse trouver ses solutions sous forme analytique. Il existe cependant des méthodes d'approximation qui permettent d'obtenir analytiquement des solutions approchées de l'équation aux valeurs propres, par exemple, la méthode des perturbations stationnaires. Dans l'étude d'un système physique donné, on commence par dégager les effets principaux qui donnent à ce système sa physionomie générale. Lorsque celle-ci est ainsi comprise, on essaie d'expliquer les détails plus "fins" en tenant compte d'effets moins importants que l'on avait négligés en première approximation; c'est dans le traitement de ces effets secondaires que l'on se sert couramment de la théorie des perturbations.

Partie théorique

La théorie des perturbations stationnaires [1] est applicable lorsque l'hamiltonien \hat{H} du système étudié peut être mis sous la forme:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (1)$$

* Université de Bucarest, Faculté de Chimie, Bd. Regina Elisabeta, No. 4-12, Bucarest-030018, Roumanie

** Université de Pitești, Faculté de Science, Roumanie

où les états propres et valeurs propres de \hat{H}_0 sont connus, et où \hat{H}' est petit devant \hat{H}_0 . L'opérateur \hat{H}_0 est appelé "hamiltonien non-perturbé", \hat{H}' la "perturbation". Si \hat{H}' ne dépend pas du temps, on dit que l'on a affaire à une "perturbation stationnaire". Le problème est donc de trouver les modifications apportées aux niveaux d'énergie du système par l'adjonction de la perturbation \hat{H}' . Lorsque nous disons que \hat{H}' est petit devant \hat{H}_0 , cela signifie que les éléments de matrice de \hat{H}' sont petits devant ceux de \hat{H}_0 . Pour mettre ce fait en évidence, nous allons supposer que \hat{H}' est proportionnel à un paramètre réel λ , sans dimension et petit devant 1 :

$$\hat{H}' = \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (2)$$

$\hat{H}^{(1)}$ est un opérateur dont les éléments de matrice sont comparable à ceux de \hat{H}_0 . La théorie des perturbations consiste alors à développer les valeurs propres E_n et états propres $\psi_n(x)$ de \hat{H} en puissances de λ et à ne conserver dans ces développements qu'un nombre fini de termes:

$$E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)}, \quad \psi_n(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)}(x) \quad (3)$$

Portons alors ces développements dans l'équation aux valeurs propres:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (4)$$

où \hat{H} est donné par (1) et imposons à l'équation (4), d'être vérifiée pour λ petit mais quelconque. Nous devons donc évaluer les coefficients des puissances successives de λ dans les deux membres. Nous obtenons ainsi la correction du second ordre à l'énergie $E_n^{(2)}$ pour le spectre discret et non dégénéré [2]:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|H_{mn}^{(1)}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (5)$$

où
$$H_{mn}^{(1)} = \langle m | \hat{H}^{(1)} | n \rangle = \int_{\tau} (\psi_m^{(0)})^* \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} d\tau \quad (6)$$

sont des éléments de matrice de l'opérateur de perturbation \hat{H}' , $\psi_n^{(0)}$ et $E_n^{(0)}$ sont les fonctions propres et les valeurs propres du problème nonperturbé:

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (7)$$

où $\psi_n^{(0)}$ forment une base orthonormée de l'espace des états:

$$\int_{\tau} (\psi_n^{(0)})^* \psi_m^{(0)} d\tau = \delta_{mn} \quad (8)$$

Lorsque λ est égal à zéro, \hat{H} coïncide avec l'hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 . Une condition d'application de la méthode est:

$$|H_{mn}^{(1)}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \text{ pour } m \text{ et } n \text{ quelconques} \quad (9)$$

Application au cas des molécules diatomiques

L'hamiltonien d'une molécule diatomique peut être écrit dans l'approximation du modèle de l'oscillateur anharmonique à une dimension, sous la forme [3]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{M\omega^2}{2} x^2 + ax^3 + bx^4, \quad (10)$$

x étant l'écart par rapport à la distance séparant les deux atomes à l'équilibre et M la masse réduite du système.

D'après les résultats généraux de la théorie des perturbation indépendantes du temps l'on a:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{M\omega^2}{2} x^2; \quad \hat{H}^{(1)} = ax^3 + bx^4 \quad (11)$$

avec:

$$H_{nm}^{(1)} = \langle n | \hat{H}^{(1)} | m \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | (ax^3 + bx^4) | \psi_m^{(0)} \rangle =$$

$$= a \langle \psi_n^{(0)} | x^3 | \psi_m^{(0)} \rangle + b \langle \psi_n^{(0)} | x^4 | \psi_m^{(0)} \rangle \quad (12)$$

$\psi_n^{(0)}$ est la fonction d'onde normalisée relative à l'énergie $E_n^{(0)}$ de l'oscillateur harmonique d'hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 :

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}); \quad \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{M\omega^2}{2} x^2 \quad (13)$$

Il faut calculer $\langle n | x^3 | m \rangle$ et $\langle n | x^4 | m \rangle$:

a) Calcule de $\langle n | x^3 | m \rangle$. De la relation de récurrence [4]:

$$x\psi_n^{(0)} = \left(\frac{2M\omega}{\hbar}\right)^{-1/2} [\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)} + \sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)}] \quad (14)$$

on a:

$$x^2\psi_n^{(0)} = \frac{\hbar}{2M\omega} [\sqrt{(n+1)(n+2)}\psi_{n+2}^{(0)} + (2n+1)\psi_n^{(0)} + \sqrt{n(n-1)}\psi_{n-2}^{(0)}] \quad (15)$$

De (15) on déduit:

$$x^3\psi_m^{(0)} = \frac{\hbar}{2M\omega} [\sqrt{(m+1)(m+2)}x\psi_{m+2}^{(0)} +$$

$$+ (2m+1)x\psi_m^{(0)} + \sqrt{m(m-1)}x\psi_{m-2}^{(0)}] \quad (16)$$

En utilisant encore une fois la relation (14) avec $n = m + 2$, m , $m - 2$, il vient:

$$x^3 \psi_m^{(0)} = \left(\frac{2M\omega}{\hbar} \right)^{-3/2} [\sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)} \psi_{m+3}^{(0)} + 3(m+1)\sqrt{m+1} \psi_{m+1}^{(0)} + 3m\sqrt{m} \psi_{m-1}^{(0)} + \sqrt{m(m-1)(m-2)} \psi_{m-3}^{(0)}] \quad (17)$$

Si l'on multiplie scalairement les deux membres de (17) par $\psi_n^{(0)}$ on voit que $\langle \psi_n^{(0)} | x^3 | \psi_m^{(0)} \rangle$ ne sera différent de zéro que si $m = n - 3, n - 1, n + 1, n + 3$. Pour chacune de ces valeurs de m , il y aura un seul terme non nul au second membre:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{(0)} | x^3 | \psi_{n-3}^{(0)} \rangle &= \left(\frac{2M\omega}{\hbar} \right)^{-3/2} \sqrt{n(n-1)(n-2)}, \\ \langle \psi_n^{(0)} | x^3 | \psi_{n-1}^{(0)} \rangle &= \left(\frac{2M\omega}{\hbar} \right)^{-3/2} 3n\sqrt{n}, \\ \langle \psi_n^{(0)} | x^3 | \psi_{n+1}^{(0)} \rangle &= \left(\frac{2M\omega}{\hbar} \right)^{-3/2} 3(n+1)\sqrt{n+1}, \\ \langle \psi_n^{(0)} | x^3 | \psi_{n+3}^{(0)} \rangle &= \left(\frac{2M\omega}{\hbar} \right)^{-3/2} \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \end{aligned} \quad (18)$$

b) Calcule de $\langle n | x^4 | m \rangle$.

La relation (17) permet d'écrire:

$$x^4 \psi_m^{(0)} = \left(\frac{2M\omega}{\hbar} \right)^{-3/2} [\sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)} x \psi_{m+3}^{(0)} + 3(m+1)\sqrt{m+1} x \psi_{m+1}^{(0)} + 3m\sqrt{m} x \psi_{m-1}^{(0)} + \sqrt{m(m-1)(m-2)} x \psi_{m-3}^{(0)}] \quad (19)$$

En utilisant, de nouveau, la relation de récurrence (14), il vient:

$$\begin{aligned} x^4 \psi_m^{(0)} &= \left(\frac{2M\omega}{\hbar} \right)^{-2} [\sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)(m+4)} \psi_{m+4}^{(0)} + (4m+6)\sqrt{(m+1)(m+2)} \psi_{m+2}^{(0)} + 3(2m^2 + 2m + 1) \psi_m^{(0)} + (4m-2)\sqrt{m(m-1)} \psi_{m-2}^{(0)} + \sqrt{m(m-1)(m-2)(m-3)} \psi_{m-4}^{(0)}] \end{aligned} \quad (20)$$

Poursuivant le même raisonnement comme au point a), il vient que le produit scalaire $\langle n | x^4 | m \rangle$ sera différent de zéro si $m = n - 4, n - 2, n + 2, n + 4$:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_n^{(0)} | x^4 | \Psi_{n-4}^{(0)} \rangle &= \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^2 \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)}, \\
 \langle \Psi_n^{(0)} | x^4 | \Psi_{n-2}^{(0)} \rangle &= \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^2 2(2n-1)\sqrt{n(n-1)}, \\
 \langle \Psi_n^{(0)} | x^4 | \Psi_{n+2}^{(0)} \rangle &= \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^2 2(2n+3)\sqrt{(n+1)(n+2)}, \\
 \langle \Psi_n^{(0)} | x^4 | \Psi_{n+4}^{(0)} \rangle &= \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^2 \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}
 \end{aligned} \tag{21}$$

Il en résulte que les seuls éléments de matrice $H_{nm}^{(1)}$ non nuls sont:

$$H_{nm}^{(1)} = a \langle \Psi_n^{(0)} | x^3 | \Psi_m^{(0)} \rangle, \quad m = n-3, n-1, n+1, n+3$$

et $H_{nm}^{(1)} = b \langle \Psi_n^{(0)} | x^4 | \Psi_m^{(0)} \rangle, \quad m = n-4, n-2, n+2, n+4$

$H_n^{(2)}$ s'écrit (8 terms non nuls dans la sommation):

$$\begin{aligned}
 E_n^{(2)} &= -\frac{15}{4} \frac{a^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{M\omega} \right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right) - \\
 &\quad - \frac{1}{8} \frac{b^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{M\omega} \right)^4 (34n^3 + 51n^2 + 59n + 21)
 \end{aligned} \tag{22}$$

Résultats

Dans la théorie des perturbation indépendantes du temps du second ordre, le spectre d'énergie de vibration d'une molécule diatomique est donné par la relation:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)},$$

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega; \quad E_n^{(1)} = \frac{3}{2} b \left(\frac{\hbar}{M\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right);$$

où
$$\begin{aligned}
 E_n^{(2)} &= -\frac{15}{4} \frac{a^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{M\omega} \right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right) - \\
 &\quad - \frac{1}{8} \frac{b^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{M\omega} \right)^4 (34n^3 + 51n^2 + 59n + 21), \quad n = 0, 1, 2, \dots
 \end{aligned} \tag{23}$$

Les expressions de $E_n^{(0)}$ et $E_n^{(1)}$ se trouvent dans [1÷3]. $E_n^{(2)}$ représente l'expression exacte de la correction d'énergie de vibration **au second ordre** des molécules diatomiques **qui diffèrent essentiellement de celle-là trouvée dans [3]**.

Application numérique et discussion

Pour la molécule diatomique ClH, les constantes a et b qui interviennent dans (11) ont les valeurs [5,6]:

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= 2,415 \cdot 10^{-20} \text{ J}, \quad \hbar / M\omega = 2,832 \cdot 10^{-22} \text{ SI}, \\ a &= -6,60 \cdot 10^{11} \text{ SI}, \quad b = 7,68 \cdot 10^{21} \text{ SI}\end{aligned}$$

Alors, pour $n = 0$ on a:

$$E_0^{(2)} = -5,63 \cdot 10^{-22} \text{ J} - 4,12 \cdot 10^{-23} \text{ J} = -6,04 \cdot 10^{-22} \text{ J} = -3,78 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

On voit que le terme correctif dû à ax^4 est très inférieur à celui relatif à ax^3 . Le rapport est de l'ordre de 7%. En effet:

$$\frac{21}{8} \frac{b^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{M\omega} \right)^4 : \frac{11}{8} \frac{a^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{M\omega} \right)^3 = 0,07 = 7\%$$

Par ailleurs, au premier ordre la correction vaut $E_0^{(1)} = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$.

$E_0^{(2)}$ et $E_0^{(1)}$ sont donc d'un ordre de grandeur comparable mais de signe opposé. On a $E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. Dans le cas général, il faut remarquer que si n a une valeur trop élevée la théorie des perturbations n'est plus applicable, car les termes correctifs peuvent devenir très supérieurs en valeur absolue à $E_n^{(0)}$.

De plus, sous l'effet de la perturbation \hat{H}' , chaque niveau de \hat{H}_0 subit un déplacement vers le bas d'autant plus important que la valeur de n est plus élevée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Cohen-T, C., Diu, B. et Laloë, F. (1973) **Mécanique Quantique**, Herman, Paris, Tome I, 510-34.
2. Ayant, Y. et Belorizky, E. (1974) **Cours de Mécanique Quantique**, Bordas, Paris, Bruxelles, Montreal, 105-13.
3. Landau, L. et Lifchitz, E., (1967) **Mécanique Quantique**, Editions Mir, Moscow, 158-62.
4. Lebedev, N.N. (1987) **Fonctions Spéciales et leurs Applications**, Edition Technique Bucarest, 97-100 (en roumaine).
5. Whiffer, D.H. (1986) **Spectroscopie**, Edition Scientifique Bucarest, 157-77 (en roumaine).
6. Herzberg, G. (1989) **Spectre of Diatomic molecules**, Van Nostrand.