

## Vibrations d'une molécule HCl

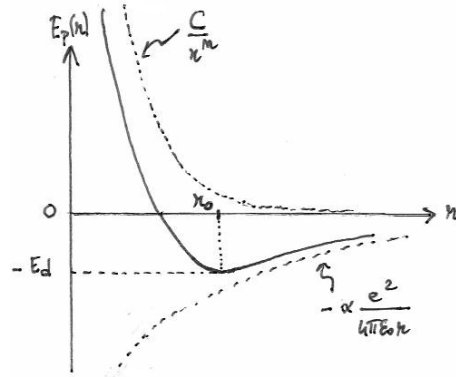
1. La force électrostatique a pour dimension  $[F] = MLT^{-2} = [q]^2 L^{-2} [\epsilon_0]^{-1} = I^2 T^2 L^{-2} [\epsilon_0]^{-1}$ , d'où  $[\epsilon_0] = M^{-1} L^{-3} T^4 I^2$ . On peut donc proposer l'unité SI  $\text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^4 \text{A}^2$ .

2.  $E_{p1}(r) = \frac{C}{r^n}$  est une fonction décroissante. Donc le travail de la force associée  $\delta W_1 = F_1(r) dr = -dE_{p1}$  est moteur quand l'atome d'hydrogène s'éloigne du chlore. La force est donc répulsive (ce qui se vérifie sur  $F_{p1}(r) = -\frac{dE_{p1}}{dr} > 0$ , avec  $\vec{F}_{p1} = F_{p1} \vec{u}_r$  où  $\vec{u}_r$  est dirigé du chlore vers l'hydrogène). Ce terme rend donc compte de l'**impénétrabilité** des atomes, due à la répulsion entre les noyaux et entre les électrons de chaque atome.

• Au contraire,  $E_{p2}(r) = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  est croissante donc correspond à une force attractive. Sa forme correspond à l'**attraction coulombienne** entre deux charges, ce qui modélise l'attraction entre les deux charges partielles de la molécule HCl **polarisée**. C'est ce terme qui rend compte de façon classique de l'existence de la liaison covalente (phénomène quantique).

• La position d'équilibre  $r_0$  correspond nécessairement à un minimum d'énergie potentielle, donc  $r_0$  est le **minimum**.

•  $E_d$  est l'énergie mécanique à fournir à la molécule dans son état d'équilibre pour éloigner les deux atomes à l'infini l'un de l'autre. Donc  $E_d = E_p(\infty) - E_p(r_0)$ . Comme  $E_p(\infty) = 0$ , on peut noter  $E_p(r_0) = -E_d$ . cf **SCHEMA**



3. • On calcule le minimum :

$$\frac{dE_p}{dr}(r_0) = 0 \Leftrightarrow \frac{nC}{r_0^{n-1}} = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (1)$$

On encadre et numérote la relation précédente car elle sera utile dans les calculs. On obtient

$$r_0 = \left( \frac{nC4\pi\epsilon_0}{\alpha e^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

• On calcule d'abord la raideur effective du potentiel  $k = \frac{d^2 E_p}{dr^2}(r_0)$ , ce qui d'après l'Eq. (1) conduit à

$$k = \frac{n(n-1)C}{r_0^{n+2}}. \text{ D'où } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{n(n-1)C}{m r_0^{n+2}}}$$

• On a  $E_d = -E_p(r_0)$ , ce qui conduit à  $E_d = \frac{(n-1)C}{r_0^n}$ .

4. En combinant les deux dernières relations encadrées, on obtient  $n = \frac{m\omega_0^2 r_0^2}{E_d} = 12$ . Puis on en déduit

$$C = \frac{r_0^n E_d}{n-1} = 2,2 \times 10^{-138} \text{ J.m}^{12} \text{ et } \alpha = \frac{n4\pi\epsilon_0 r_0}{(n-1)e^2} E_d = 0,40. \text{ On trouve } \alpha < 1 \text{ ce qui correspond à une charge partielle sur chaque atome } \pm\sqrt{\alpha}e = \pm 0,20e \text{ soit } 20\% \text{ de la charge élémentaire.}$$

5. Le temps de réponse est la durée caractéristique des régimes transitoires. Il vérifie  $\frac{2}{\tau} = \frac{\omega_0}{Q}$ . D'où  $Q = \frac{\omega_0 \tau}{2} = 5 \times 10^5$ . Cet oscillateur est donc **très faiblement amorti**.

6. On pose  $\underline{x}(t) = X_m e^{i(\omega t + \varphi)}$  avec  $i^2 = -1$ . L'équation du mouvement devient  $[-\omega^2 + i\omega\frac{\omega_0}{Q} + \omega_0^2] \underline{x} =$

$\frac{\beta e}{m} E_0 e^{i\omega t}$ . D'où  $X_m e^{i\varphi} = \frac{\beta e E_0 / m \omega_0^2}{1 - u^2 + i \frac{u}{Q}}$ . En prenant le module on obtient

$$X_m = \frac{\beta e E_0}{m \omega_0^2 \sqrt{f(u)}} \text{ avec } f(u) = (1 - u^2)^2 + \frac{u^2}{Q^2} \text{ et } u = \frac{\omega}{\omega_0}.$$

7. La fonction  $f(u)$  admet un minimum en  $u_r = \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}$  si  $Q \geq \frac{1}{\sqrt{2}}$ . Ici on a  $Q \gg 1$  donc cette résonance existe et  $u_r \approx 1$ , donc  $[\omega_r \approx \omega_0]$ .

8. Pour obtenir la rupture il faut maximiser l'amplitude des oscillations, donc exciter le système à sa fréquence de résonance, qui est aussi à peu près sa fréquence propre :  $f_r \approx f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = 8,7 \times 10^{13} \text{ Hz}$ . Cela correspond à une lumière de longueur d'onde  $\lambda_0 = \frac{c}{f_0} = 3,5 \mu\text{m}$ , qui se situe dans l'infrarouge.

L'amplitude du mouvement à la résonance vaut  $X_{m_{\max}} = \beta e E_0 / (m \omega_0^2 \sqrt{f(u_r)}) = Q \beta e E_0 / (m \omega_0^2 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}})$ ,

donc  $X_{m_{\max}} \approx Q \frac{\beta e E_0}{m \omega_0^2}$ , où  $\frac{\beta e E_0}{m \omega_0^2}$  représente l'amplitude des oscillations à basse fréquence ( $u = 0$ ). Comme  $Q \sim 5 \times 10^5$ , la résonance permet donc d'atteindre une amplitude d'oscillations 500000 fois supérieure au déplacement obtenu dans le cas statique.

9. Les fréquences de coupures sont définies par un gain  $\sqrt{2}$  fois plus petit que le gain à la résonance :  $f(u_{1,2}) = 2f(u_r) = \frac{2}{Q^2} (1 - \frac{1}{4Q^2})$ , c'est-à-dire

$$u_{1,2}^4 + \left(\frac{1}{Q^2} - 2\right) u_{1,2}^2 + 1 - \frac{2}{Q^2} \left(1 - \frac{1}{4Q^2}\right) \approx u_{1,2}^4 + \left(\frac{1}{Q^2} - 2\right) u_{1,2}^2 + 1 - \frac{2}{Q^2} = 0.$$

Le discriminant de cette équation bicarrée est  $\Delta \approx \frac{4}{Q^2}$ , d'où  $u_{1,2}^2 = 1 - \frac{1}{2Q^2} \pm \frac{1}{Q} \approx 1 \pm \frac{1}{Q}$ . On en déduit

$u_{1,2} = \sqrt{1 \pm \frac{1}{Q}} \approx 1 \pm \frac{1}{2Q}$ , et donc  $\Delta u = u_2 - u_1 = \frac{1}{Q}$ . Finalement  $\Delta f = \frac{f_0}{Q} = 1,6 \times 10^8 \text{ Hz}$ . Il est notable qu'on obtient la même relation que pour un filtre passe-bande. Ceci est dû au très grand facteur de qualité, qui implique une résonance aigüe. Au voisinage de  $f_r \approx f_0$ , le filtre se comporte **comme un passe-bande**.

Comme  $\lambda = c/f$ , on obtient par différentiation logarithmique  $\Delta \lambda = \frac{\Delta f}{f_0} \lambda_0$  d'où  $\Delta \lambda = c \frac{\Delta f}{f_0^2} = 6,3 \text{ nm}$ .

10. On se place donc à la résonance :  $\omega_r = \omega_0$ . On a  $x(t) = X_m \cos(\omega_0 t + \varphi)$  et  $\dot{x} = -\omega_0 X_m \sin(\omega_0 t + \varphi)$ , donc

$$E_m = E_p + E_c = E_p(r_0) + \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{2} m \dot{x}^2 = -E_d + \frac{1}{2} m \omega_0^2 X_m^2 (\cos^2(\omega_0 t + \varphi) + \sin^2(\omega_0 t + \varphi))$$

$$\text{d'où } E_m = -E_d + \frac{1}{2} m \omega_0^2 X_m^2 = \text{constante}.$$

11. Pour rompre la liaison, il faut que le proton soit dans un état libre, donc au minimum  $E_m = 0$ . Ceci équivaut donc à  $E_d = \frac{1}{2} m \omega_0^2 X_m^2$ . On obtient alors  $X_m^2 = \frac{2}{n} r_0^2$  donc  $X_m = \frac{1}{\sqrt{6}} r_0 \approx 0,4 r_0$ . Il faut donc que l'amplitude des oscillations soit de l'ordre de grandeur de la distance d'équilibre.

12. En injectant dans l'une des relations précédentes le fait qu'à la résonance  $X_{m_{\max}} \approx Q \frac{\beta e E_0}{m \omega_0^2}$ , on obtient

$$E_0 = \frac{2}{\tau \beta e} \sqrt{2mE_d} = \frac{2m\omega_0 r_0}{\sqrt{6}\tau \beta e} \approx 3 \times 10^5 \text{ V.m}^{-1}.$$

13. Pour des vibrations d'aussi grande amplitude ( $X_m \approx 0,4r_0$ ), l'approximation harmonique est insuffisante (on n'est plus dans les conditions des petites oscillations). Le modèle n'est donc plus tout à fait valable et l'oscillateur est donc **non linéaire (anharmonique)**. La conséquence principale est que **sa période propre dépend de l'amplitude du mouvement**. Pour obtenir une résonance il faut donc modifier la fréquence d'excitation à mesure que l'amplitude augmente... ou alors rester hors résonance mais augmenter substantiellement l'amplitude du forçage.