

Inversion de l'ammoniac

1 Introduction

La molécule d'ammoniac NH_3 a la forme d'une pyramide assez aplatie (voir la figure 1) dont l'atome d'azote occupe le sommet et les trois atomes d'hydrogène forment la base, en forme de triangle équilatéral (symétrie C_{3v}). La hauteur de la pyramide (distance de l'azote au plan des hydrogènes) vaut $a = 37,7$ pm; les liaisons NH ont une longueur $d = 101,2$ pm. Chaque liaison NH fait un angle $\beta = 106,8^\circ$ avec ses voisines et l'angle $\alpha = 68^\circ$ avec la normale au plan des hydrogènes.

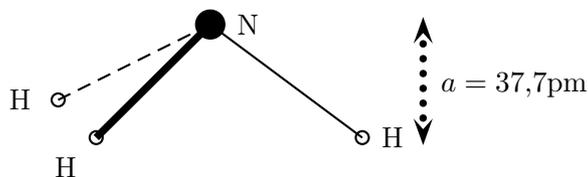


FIGURE 1 – Structure de la molécule d'ammoniac.

On s'intéresse ici à un mouvement particulier des atomes de cette molécule, dans lequel l'azote se rapproche du plan des hydrogènes et peut le traverser pour aboutir à une nouvelle position d'équilibre, symétrique de la précédente; la pyramide s'est alors retournée comme un parapluie. Dans l'état de transition, la molécule est plane et présente la symétrie D_{3h} . En toute rigueur, le centre de masse de la molécule isolée est immobile et les atomes H se déplacent aussi, mais il est commode, pour l'exposé, d'imaginer que seul l'azote est mobile. Dans la suite, on affectera à l'azote une masse réduite μ qui tient compte de ce mouvement relatif. La forme de la fonction potentielle qui détermine le mouvement de l'azote est représentée sur la figure 2, en fonction de la distance au plan des hydrogènes. C'est une fonction symétrique, $V(z) = V(-z)$, présentant deux minimums correspondant aux deux positions d'équilibre en $z = \pm a$. La hauteur de la « barrière de potentiel » qui sépare ces deux minimums est de 2000 cm^{-1} environ.

[Le cm^{-1} est une unité encore fréquemment utilisée pour mesurer les nombres d'onde; l'unité recommandée dans le Système International est le m^{-1} ($1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$). L'énergie d'un photon de fréquence ν est $h\nu$, sa longueur d'onde est $\lambda = c\nu$ et son nombre d'onde est $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$, si bien que le nombre d'onde d'un photon d'énergie E est $\tilde{\nu} = E/hc$. Pratiquement, $1 \text{ eV} \simeq 8060 \text{ cm}^{-1}$. De plus, l'énergie d'agitation thermique, $k_B T$ en gros, est équivalente à 210 cm^{-1} .]

Du point de vue de la mécanique classique, l'atome d'azote peut osciller autour de l'un des minimums sauf si son énergie est suffisante pour qu'il franchisse la barrière de potentiel. À la température ambiante, l'énergie d'agitation thermique est très insuffisante pour que ceci se produise.

Le point de vue quantique est différent. Comme la fonction potentielle est paire, la fonction d'onde doit avoir une symétrie définie, paire (symétrique) ou impaire (antisymétrique). Le but du projet est de déterminer numériquement les énergies et les fonctions d'onde.

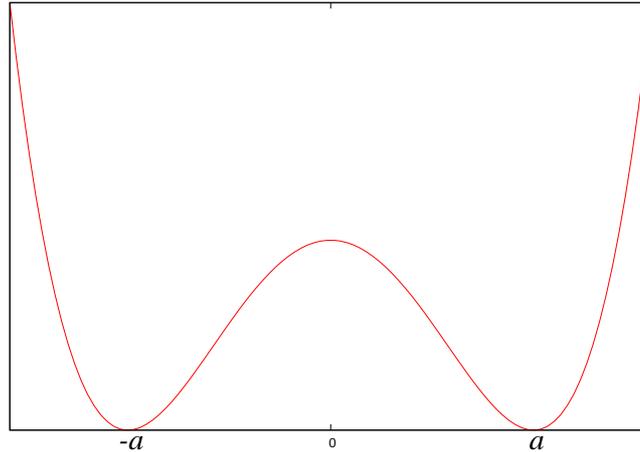


FIGURE 2 – Forme du potentiel pour l'inversion de l'ammoniac.

On peut prévoir l'allure des résultats au moyen des considérations qualitatives suivantes (tirées de [1]).

2 Description qualitative

Si la barrière était infiniment haute, chaque niveau d'énergie serait deux fois dégénéré, la particule pouvant être localisée autour de $z = a$ (état « haut ») ou de $z = -a$ (état « bas »). Les fonctions d'onde peuvent s'écrire dans ce cas

$$\psi_b(z) = \varphi(z + a) \quad ; \quad \psi_h(z) = \varphi(z - a).$$

ψ_h s'annule pour $z \leq 0$ (et ψ_b pour $z \geq 0$) mais ressemble à une fonction propre d'oscillateur harmonique centrée sur $z = a$. Si on imagine que la hauteur de la barrière diminue, la particule pourra pénétrer cette barrière (effet tunnel) et la fonction d'onde, ψ_h par exemple, prendra une valeur faible mais non nulle en $z \leq 0$. La dégénérescence est alors levée, chaque niveau d'énergie donnant naissance à un « doublet » (deux niveaux proches). De plus, comme le potentiel est symétrique, les fonctions d'onde doivent être soit symétriques soit antisymétriques. Le calcul détaillé montrera que, pour chaque doublet, le niveau antisymétrique a une énergie supérieure à celle du niveau symétrique.

La disposition des niveaux est représentée approximativement sur la figure 3. Expérimentalement, on trouve que les composantes du premier doublet sont distantes de $0,8 \text{ cm}^{-1}$, celles du deuxième de 36 cm^{-1} , alors que ces deux doublets sont séparés de 950 cm^{-1} .

3 Calcul numérique

Choix de la fonction potentiel

L'équation de Schrödinger relative au mouvement de l'atome N peut être résolue analytiquement, lorsque la forme choisie pour le potentiel s'y prête. C'est le cas pour un puits carré divisé en deux par une barrière centrale rectangulaire (voir [2], compléments A-V et G-IV). C'est encore le cas pour le puits « bi-harmonique », formé de deux paraboles décalées :

$$V_h = \frac{k}{2}(|x| - a)^2.$$

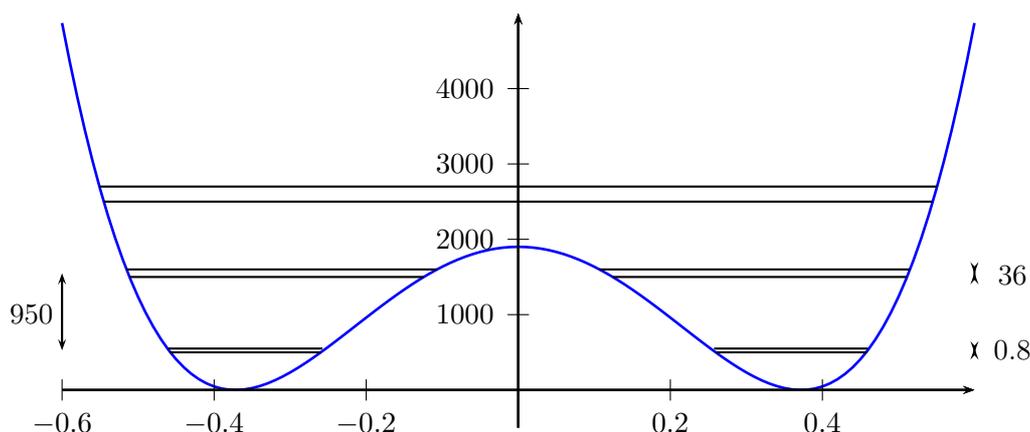


FIGURE 3 – Schéma de principe des niveaux d'énergie pour l'inversion de l'ammoniac. Les écarts entre composantes des doublets sont très exagérés.

Dans ce cas, la largeur et la hauteur de la barrière croissent avec a . On montre [3] que les fonctions d'onde sont des « fonctions du cylindre parabolique » ([4], chapitre 19). Les énergies propres sont solutions de deux équations transcendentes, qu'il faut résoudre numériquement.

La méthode WKB [5] ramène la recherche des énergies au calcul (analytique ou numérique) d'une intégrale : c'était la méthode privilégiée avant l'apparition des ordinateurs. Le potentiel de Newton et Thomas a été proposé dans ce contexte :

$$V_{NT} = V_0 \left\{ \left[\frac{1 - (x/a)^2}{b^2 + (x/a)^2} \right]^2 - 1 \right\}.$$

Depuis quelques années, les progrès de la chimie quantique et des machines permettent de calculer avec précision les fonctions d'onde et les énergies électroniques d'une molécule telle que l'ammoniac. En répétant le même calcul pour de nombreuses positions de l'atome d'azote, on détermine point par point un potentiel effectif pour le mouvement de cet atome. Ce genre de calcul est faisable sur une machine de bureau [6,7].

Pour fixer les idées, on choisit le potentiel bi-harmonique et une résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

Choix d'une méthode numérique

Pour résoudre numériquement l'équation de Schrödinger, on a le choix entre deux grandes catégories de méthodes : la méthode du tir, associée à un algorithme de résolution d'une équation différentielle ordinaire, et la méthode de discrétisation (comme expliqué dans le livre compagnon [8]). Les deux approches sont à peu près équivalentes en termes de rapidité et de précision, mais la méthode du tir est plus simple à programmer si l'on souhaite écrire entièrement l'algorithme. C'est celle qui est détaillée ici.

Variables sans dimensions

Quelle que soit la méthode de calcul retenue, il convient de « dédimensionnaliser » le problème par un choix convenable de variables. La démarche s'explique assez simplement dans le cas du double puits harmonique. L'équation de Schrödinger s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\psi''(x) + \frac{1}{2}k(|x| - a)^2\psi(x) = E\psi(x). \quad (1)$$

On fait le même changement de variable que celui utilisé traditionnellement pour traiter l'oscillateur harmonique simple :

$$u \equiv \left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/4} x \quad ; \quad \alpha \equiv \left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/4} a. \quad (2)$$

En reportant dans (1), on trouve :

$$\psi''(u) + (\nu - (|u| - \alpha)^2)\psi(u) = 0. \quad (3)$$

On a posé $\omega = \sqrt{k/\mu}$,

$$E \equiv \frac{\nu}{2}\hbar\omega \quad (4)$$

par analogie avec l'oscillateur harmonique. Lorsque $a = 0$ ou $a = \infty$, le problème se réduit à un oscillateur harmonique et on a $\nu = 2n + 1$, avec $n = 0, 1, 2, \dots$. Dans le cas général, ν n'est plus entier et peut être inférieur à 1.

Méthode du tir

Pour utiliser cette méthode, il faut encore choisir un algorithme de résolution numérique de (3) ; l'algorithme de Numerov [8] est très bien adapté à ce type de problème. Il faut ensuite imposer à la solution une symétrie définie ; c'est très facile ici. Les fonctions d'onde symétriques vérifient $\psi'(0) = 0$, alors que les fonctions antisymétriques satisfont à $\psi(0) = 0$.

Selon les prescriptions de la méthode du tir, on fait le choix d'une valeur de l'énergie (ou de ν) et des conditions initiales. L'une de ces conditions est imposée par la symétrie, l'autre est arbitraire et n'influe que sur la normalisation de la fonction d'onde. On peut construire la solution à partir de l'origine et arrêter le calcul lorsque le potentiel est « assez grand ». Le dernier point atteint (abscisse u_{max}) représente l'infini et on sait qu'en ce point la fonction d'onde doit s'annuler, au moins approximativement. Cette condition détermine les valeurs permises de l'énergie. En pratique on procède par tâtonnements. Il faut noter que la différence d'énergie entre les deux composantes du premier doublet vaut environ 10^{-4} fois l'énergie de l'un de ces états ; le calcul doit donc être précis. Enfin, on peut se contenter de déterminer la fonction d'onde pour les abscisses positives uniquement, les valeurs pour $x < 0$ étant obtenues par symétrie. La référence [9] met en œuvre les contraintes de symétrie et les conditions aux limites d'une façon différente.

Il est commode d'encadrer grossièrement la bonne valeur de ν en choisissant u_{max} assez petit et d'augmenter la sensibilité de la solution aux valeurs de ν en augmentant progressivement u_{max} ; on peut aussi faire croître $\psi(0)$ ou $\psi'(0)$ pour obtenir le même effet. Les valeurs de ν relatives à l'oscillateur harmonique fournissent de bonnes approximations initiales.

Exploitation

La masse réduite pour le mouvement considéré s'écrit

$$\mu = \frac{3M_H M_N}{3M_H + M_N}. \quad (5)$$

Dans le cas du potentiel bi-harmonique, on peut calculer approximativement la constante k à partir de la masse réduite et de la pulsation des vibrations autour d'une position d'équilibre. On en déduit la valeur du facteur $(\mu k / \hbar^2)^{1/4} = \sqrt{\mu \omega / \hbar}$ et la valeur de α . On peut alors résoudre (3) et obtenir les énergies et les fonctions d'ondes des premiers niveaux, afin de les comparer aux données expérimentales.

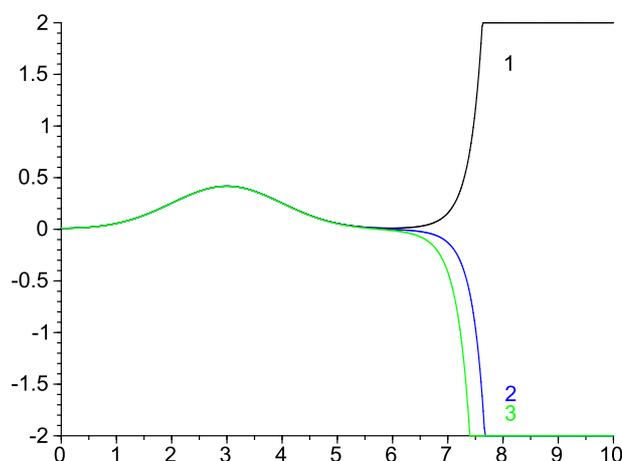


FIGURE 4 – Recherche de la fonction d'onde symétrique de plus faible énergie, pour $\alpha = 3$. Nombre de points : 4000 ; pas : 0,002 ; $\psi(0) = 0,01$. Les valeurs de ν étaient : courbe 1 : 0,999 ; courbe 2 : 1 ; courbe 3 : 1,001.

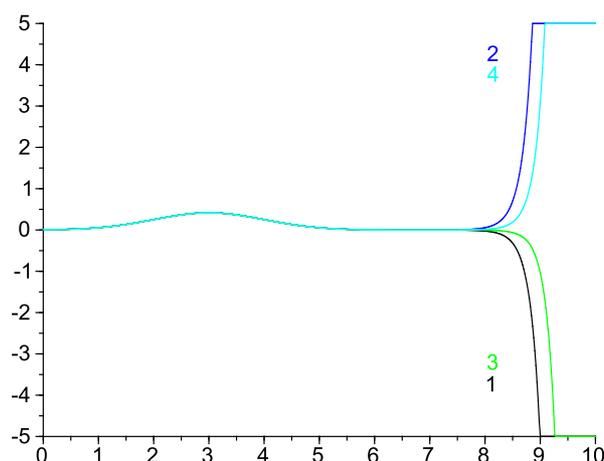
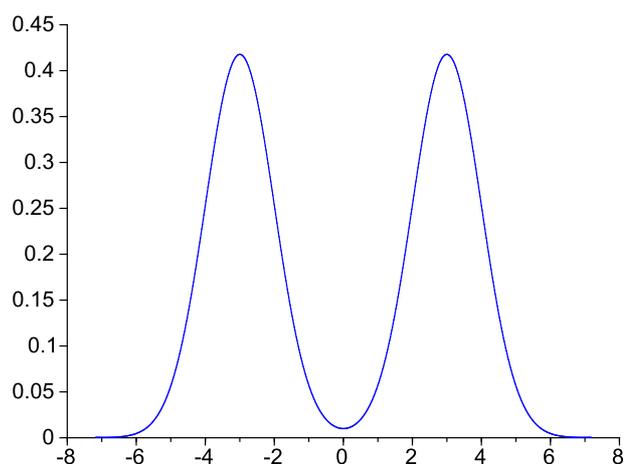
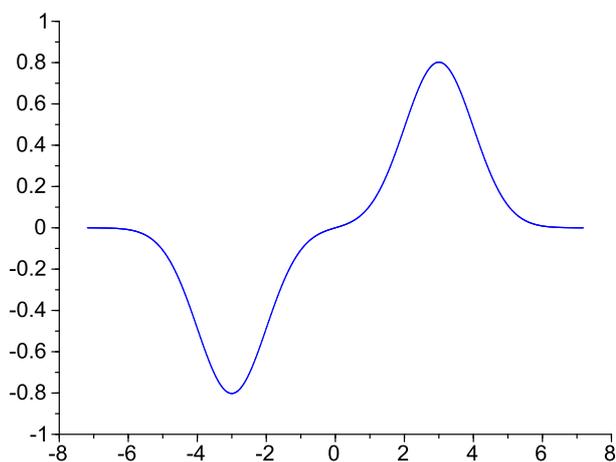


FIGURE 5 – Recherche précise de la fonction d'onde symétrique d'énergie minimale pour $\alpha = 3$. Nombre de points : 5000 ; pas : 0,002 ; $\psi(0) = 0,01$; valeurs de ν : courbe 1 : 0,999550 ; courbe 2 : 0,999546 ; courbe 3 : 0,999549 ; courbe 4 : 0,999548.

FIGURE 6 – La fonction d’onde de l’état symétrique le plus bas ($\alpha = 3$).FIGURE 7 – La fonction d’onde de l’état antisymétrique le plus bas ($\alpha = 3, \nu \simeq 1,00039$).

4 Le maser

Gordon, Zeiger et Townes ont utilisé un jet de molécules d’ammoniac comme milieu actif du premier maser (microwave amplification and stimulated emission). Le principe de cet appareil est bien expliqué dans [1, 10]; voir aussi les articles originaux de Gordon [11] et Gordon, Zeiger et Townes [12].

Références

- [1] B.H. BRANSDEN et C.J. JOACHAIN : *Physics of atoms and molecules*, chapitre 11, 15. Prentice Hall, Harlow, G.B., 2ième édition, 2003.
- [2] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË : *Mécanique Quantique*. Hermann, Paris, 1973.
- [3] E. MERZBACHER : *Quantum mechanics*, pages 65–79. Wiley, New-York, 2ième édition, 1970.

- [4] M. ABRAMOWITZ et I.A. STEGUN : *Handbook of mathematical functions*, pages 752–769. Dover, New York, 1972.
- [5] B.H. BRANSDEN et C.J. JOACHAIN : *Physics of atoms and molecules*, chapitre 2. Prentice Hall, Harlow, G.B., 2ième édition, 2003.
- [6] F. CAILLIEZ : Inversion de la molécule d’ammoniac, rapport de licence.
<http://pagesperso.lcp.u-psud.fr/cailliez>, 2000.
- [7] A.M. HALPERN, B.R. RAMACHANDRAN et E.D. GLENDENING : The inversion potential of ammonia : an intrinsic reaction coordinate calculation for student investigation. *J. Chem. Educ.*, 84:1067–1072, 2007.
- [8] J.-P. GRIVET : *Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l’ingénieur*, chapitre 11, 12. EDP Sciences, Les Ulis, 2ième édition, 2013.
- [9] K. SCHMIDT et M.A. LEE : Visual Schrödinger : a visualizer-solver applet for the one-dimensional Schrödinger equation.
<http://fermi.la.asu.edu/Schroedinger/index.html>, 1998.
- [10] A.A. VUYLSTEKE : Maser states in ammonia inversion. *Am. J. Phys.*, 27:554–565, 1959.
- [11] J.P. GORDON : Hyperfine structure in the inversion spectrum of $^{14}\text{NH}_3$ by a new high-resolution microwave spectrometer. *Phys. Rev.*, 99:1253–1263, 1955.
- [12] J.P. GORDON, H.J. ZEIGER et C.H. TOWNES : The maser, new type of microwave amplifier, frequency standard and amplifier. *Phys. Rev.*, 99:1264–1274, 1955.