

SUR LA THÉORIE QUANTIQUE DU POUVOIR ROTATOIRE

PAR

D. BURLAUD

(Laboratoire de Physique)

RÉSUMÉ

En considérant, en mécanique quantique, l'action d'une onde électromagnétique sur une molécule comme une perturbation, et en appliquant la théorie des perturbations dépendantes du temps, nous en déduisons le moment de dipôle électrique induit. A partir de cette valeur, nous montrons que les formules du pouvoir rotatoire employées sans conditions restrictives, ne sont applicables que dans des cas particuliers.

ABSTRACT

Considering, in quantum mechanics, the action of an electromagnetic wave on a molecule like a perturbation, and applying the theory of perturbation depending on time, we deduct the electric induced dipole moment. Consequently of this value, we show that the formula of rotatory power used without limitative conditions, are applicable only in particular cases.

Soit une onde électromagnétique de potentiel vecteur \vec{A} agissant sur une molécule. A l'équation de SCHRÖDINGER de la molécule non perturbée (1)

$$H\Psi = i h \frac{\delta\Psi}{\delta t}$$

s'ajoute le hamiltonien d'interaction V . Si la molécule contient i particules chargées, V prend la forme [1]

$$V = - \sum_i \frac{e_i}{m_i c} \vec{p}_i \cdot \vec{A}_i$$

où \vec{p}_i est la quantité de mouvement de la particule i , et \vec{A}_i le potentiel vecteur de l'onde où se trouve la i ème particule, e_i et m_i étant sa masse.

Nous nous bornerons au cas où l'onde est sinusoïdale. Soit,

$$\vec{A}_i = \vec{a}_0 \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{\vec{r}_i \cdot \vec{n}}{\lambda} + \varphi \right)$$

(1) h désigne partout la constante de Planck divisée par 2π .

et λ paramètres de l'onde

\vec{n} : vecteur unitaire

\vec{r}_i : position de la i ème particule

φ : constante de phase.

En posant $\vec{A}_0 = \vec{a}_0 e^{2\pi i \varphi}$ et $\omega = 2\pi\nu$ et en tenant compte du rapport longueur d'onde, dimension de la molécule,

$\left(e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{r}_i \cdot \vec{n}} = 1 - \frac{2\pi i}{\lambda} \vec{r}_i \cdot \vec{n} \right)$ V prend la forme :

$$V = - \sum \frac{e_i}{2m_i c} \vec{p}_i \cdot \left\{ \vec{A}_0 \left[1 - \frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{r}_i \cdot \vec{n}) \right] e^{i\omega t} + \vec{A}_0^* \left[1 + \frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{r}_i \cdot \vec{n}) \right] e^{-i\omega t} \right\}$$

que nous écrivons sous la forme :

$$V = V^1 e^{i\omega t} + V^{1*} e^{-i\omega t}$$

Si nous introduisons le moment électrique de dipôle \vec{P} nous avons :

$$\sum_i \frac{e_i}{2m_i c} \vec{p}_i = \frac{\vec{P}}{2c}$$

V^1 prend alors la forme :

$$V^1 = - \frac{\vec{P}}{2c} \cdot \vec{A}_0 + \sum_i \frac{i\omega e_i}{2m_i c^2} (\vec{p}_i \cdot \vec{A}_0) \cdot (\vec{r}_i \cdot \vec{n})$$

et $V^{1*} = - \frac{\vec{P}}{2c} \cdot \vec{A}_0^* - \sum_i \frac{i\omega e_i}{2m_i c^2} (\vec{p}_i \cdot \vec{A}_0^*) \cdot (\vec{r}_i \cdot \vec{n})$

Le produit $(\vec{p}_i \cdot \vec{A}_0) \cdot (\vec{r}_i \cdot \vec{n})$ peut s'écrire $\vec{p}_i \cdot (\vec{r}_i \cdot \vec{n}) \cdot \vec{A}_0$. L'expression $\vec{p}_i \cdot (\vec{r}_i \cdot \vec{n})$ est un tenseur asymétrique. Il peut se décomposer en un tenseur symétrique et un tenseur asymétrique [2]. On fait apparaître dans le tenseur asymétrique le moment quadrupolaire de la molécule. Ce moment est généralement négligeable. En transformant le tenseur

antisymétrique, on fait apparaître le moment magnétique μ^0 de la particule.

$$V^1 = -\frac{\vec{p}}{2c} \cdot \vec{A}_0 + \frac{i\omega\mu^0}{2c} (\vec{n} \times \vec{A}_0)$$

V^{1*} étant le conjugué de V^1 .

La fonction d'onde de la molécule perturbée s'obtient en résolvant l'équation :

$$\mathcal{H}\Psi = (H + V)\Psi = ih \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Il résulte de l'interaction onde-molécule une énergie entièrement sous forme potentielle. Cette énergie étant faible devant l'énergie potentielle propre de la molécule, le hamiltonien d'interaction peut-être considéré comme un hamiltonien de perturbation. Nous appliquons les résultats de la théorie des perturbations à ce calcul.

Soit Ψ_k l'ensemble des fonctions propres orthonormées du hamiltonien correspondant aux énergies E_k .

Nous en déduisons [3]

$$\dot{a}_k(t) = \sum_n a_n V_{nk} e^{i\omega_{nk}t}$$

expression dans laquelle a_n est une constante et

$$V_{nk} = \langle n | V | k \rangle = \int_v \Psi_n^* V \Psi_k dv$$

Dans le cas où $\omega_{nk} = \omega_n - \omega_k$ est grand devant la pulsation, nous pouvons tirer la valeur de $a_k(t)$. De plus nous supposons que la molécule, à l'instant $t = 0$, est dans un état propre Ψ_k . Nous avons donc $a_k = 1$ et $a_m = 0$ pour $m \neq k$.

Nous appelons Φ la fonction d'onde de la molécule perturbée se trouvant dans l'état Ψ_k à $t = 0$. Il vient en décomposant V :

$$\Phi = \Psi_k e^{i\omega_k t} - \frac{1}{h} \sum_m \Psi_m (V_{mk}^1 \frac{e^{i(\omega_k + \omega)t}}{\omega_{mk} + \omega} + V_{mk}^{1*} \frac{e^{i(\omega_k - \omega)t}}{\omega_{mk} - \omega})$$

soit : $\Phi = \Psi_k + F_k$

Considérons maintenant le moment électrique de dipôle de la molécule. Si nous étudions l'action de l'onde sans émission ni absorption de lumière, nous devons considérer les éléments diagonaux de la matrice représentant le moment électrique de dipôle. En particulier, pour la molécule dans l'état :

Ψ_k à $t = 0$, nous avons :

$$\begin{aligned} \langle \Phi | P | \Phi \rangle &= (\langle F_k | + \langle \Psi_k |) (P | \Psi_k \rangle + | F_k \rangle) \\ \langle \Phi | P | \Phi \rangle &= \langle \Psi_k | P | \Psi_k \rangle + \langle F_k | P | F_k \rangle \\ &\quad + 2Re \langle \Psi_k | P | F_k \rangle \end{aligned}$$

Le premier terme représente le moment de dipôle de la molécule non perturbée. Le second terme est négligeable au premier ordre car il est de l'ordre du carré de la perturbation. Le troisième terme représente le moment induit \vec{P}_1 de la molécule. Soit en fonction de V^1 et V^{1*} .

$$\vec{P}_1 = -2Re \frac{1}{h} \sum_m \frac{P_{mk} V_{mk}^1 e^{i\omega t}}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{P_{mk} V_{mk}^{1*} e^{-i\omega t}}{\omega_{mk} - \omega}$$

avec $P_{mk} = \langle \Psi_m | P | \Psi_k \rangle$

où en développant :

$$\begin{aligned} \vec{P}_1 &= -2 \frac{Re}{h} \sum_m \frac{P_{km} e^{i\omega t}}{\omega_{mk} + \omega} \left[\frac{\dot{P}_{mk} \vec{A}_0}{2c} - \frac{i\omega}{2c} \mu_{mk}^0 (\vec{n} \times \vec{A}_0) \right] \\ &\quad - 2 \frac{Re}{h} \sum_m \frac{P_{km} e^{-i\omega t}}{\omega_{mk} - \omega} \left[\frac{\dot{P}_{mk} \vec{A}_0^*}{2c} - \frac{i\omega}{2c} \mu_{mk}^0 (\vec{n} \times \vec{A}_0^*) \right] \end{aligned}$$

En regroupant les termes :

$$\begin{aligned} \vec{P}_1 &= \frac{Re}{hc} \sum_m \frac{P_{km} \dot{P}_{mk}}{\omega_{mk}^2 - \omega^2} \left[\omega_{mk} (\vec{A}_0 e^{i\omega t} + \vec{A}_0^* e^{-i\omega t}) + \omega (\vec{A}_0^* e^{-i\omega t} - \vec{A}_0 e^{i\omega t}) \right] \\ &\quad + \frac{Re}{hc} \sum_m \frac{i\omega P_{km} \mu_{mk}^0}{\omega_{mk}^2 - \omega^2} \left\{ \omega_{mk} \left[(\vec{n} \times \vec{A}_0^*) e^{-i\omega t} - (\vec{n} \times \vec{A}_0) e^{i\omega t} \right] + \omega \left[(\vec{n} \times \vec{A}_0) e^{i\omega t} + (\vec{n} \times \vec{A}_0^*) e^{-i\omega t} \right] \right\} \end{aligned}$$

nous obtenons :

$$\begin{aligned} \vec{P}_1 &= \frac{Re}{hc} \sum_m \frac{P_{km} \dot{P}_{mk}}{\omega_{mk}^2 - \omega^2} \left\{ \omega_{mk} \left[2 Re (\vec{A}_0 e^{i\omega t}) \right] + \omega \left[-2 Im (\vec{A}_0 e^{i\omega t}) \right] \right\} \\ &\quad + \frac{Re}{hc} \sum_m \frac{P_{km} \mu_{mk}^0}{\omega_{mk}^2 - \omega^2} \left\{ \omega_{mk} \left[-2 Im ((\vec{n} \times \vec{A}_0) e^{i\omega t}) \right] + \omega \left[2 Re (\vec{n} \times \vec{A}_0) e^{i\omega t} \right] \right\} \end{aligned}$$

Soit en tenant compte des relations :

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \dot{\vec{A}} \quad \text{et} \quad \vec{B} = \text{rot } \vec{A}$$

$$\vec{P}_1 = -\frac{2Re}{h} \sum_m \frac{P_{km}}{\omega_{mk}^2 - \omega^2} \left[\dot{P}_{mk} (\omega_{mk} \vec{E} + i \vec{E}) + \mu_{mk}^0 (\omega_{mk} \vec{B} - i \dot{\vec{B}}) \right]$$

Nous obtenons une relation entre le moment de dipôle électrique induit et les grandeurs \vec{E} , \vec{E} , \vec{B} et $\dot{\vec{B}}$.

Si nous supposons $\omega_{mk} \gg \omega$ et $\dot{P}_{mk} = i\omega_{mk} P_{mk}$ (cas général) la formule se simplifie. En négligeant ω^2 devant ω_{mk}^2 , nous obtenons et en remplaçant \dot{P}_{mk} par sa valeur :

$$\begin{aligned} \vec{P}_1 &= \frac{2 Im}{h\omega^2} \sum_m P_{km} P_{mk} \vec{E} + \frac{2 Re}{h} \sum_m P_{km} P_{mk} \frac{1}{\omega_{mk}} \vec{E} - \\ &\quad \frac{2 Re}{h} \sum_m P_{km} \mu_{mk}^0 \frac{1}{\omega_{mk}} \vec{B} - \frac{2 Im}{h} \sum_m P_{km} \mu_{mk}^0 \frac{1}{\omega_{mk}^2} \dot{\vec{B}} \end{aligned}$$

Dans cette relation simplifiée, nous pouvons utiliser la relation de fermeture :

$$\sum_m |m\rangle \langle m| = 1$$

Soit pour le coefficient de \vec{E} :

$$\frac{2}{h} \text{Im} \sum_m P_{km} P_{mk} \vec{E} = \frac{2}{h} \text{Im} \langle k | \vec{P} \cdot \vec{P} | k \rangle \vec{E}$$

\vec{P} étant une observable, sa matrice représentative est hermitienne. Les éléments de la diagonale sont réels et la partie imaginaire est nulle, donc le coefficient de \vec{E} est nul. Dans le cas où $\omega_{mk} \gg \omega$ et $\dot{P}_{mk} = i\omega_{mk} P_{mk}$ la dérivée du champ électrique ne contribue pas au moment électrique de dipôle induit, nous avons :

$$\frac{2}{h} \text{Re} \sum_m \frac{P_{km} P_{mk}}{\omega_{mk}} \vec{E} = \frac{2}{h} \text{Re} \sum_m \frac{|P_{mk}|^2}{\omega_{mk}} \vec{E} = \frac{2}{h} \sum_m \frac{|P_{mk}|^2}{\omega_{mk}} \vec{E}$$

Si nous écrivons \vec{P}_1 sous la forme :

$$\vec{P}_1 = \alpha \vec{E} - \beta \vec{B} - \gamma \vec{B} \quad \text{nous obtenons :}$$

$$\alpha = \frac{2}{h} \sum_m \frac{|P_{mk}|^2}{\omega_{mk}}$$

$$\beta = \frac{2}{h} \text{Re} \sum_m \frac{P_{km} \mu_{mk}^0}{\omega_{mk}}$$

$$\gamma = \frac{2}{h} \text{Im} \sum_m \frac{P_{km} \mu_{mk}^0}{2\omega_{mk}}$$

A partir de ces valeurs, nous obtenons la valeur de la biréfringence circulaire et la valeur du pouvoir rotatoire [4].

$$n_g - n_d = \frac{8\pi N}{3hc} \sum_m \frac{\omega}{\omega_{mk}^2} \text{Im} (P_{mk} \cdot \mu_{mk}^0)$$

$$\text{et} = \frac{8\pi N}{3hc} \sum_m \frac{\omega^2}{\omega_{mk}^2} \text{Im} (P_{km} \cdot \mu_{mk}^0)$$

N : nombre de molécules par unité de volume.

Nous avons montré que la contribution de la dérivée du champ électrique était nulle dans le cas où $\omega_{mk} \gg \omega$ et $\dot{P}_{mk} = i\omega_{mk} P_{mk}$ et nous en avons déduit la formule du pouvoir rotatoire. Dans le cas où ces conditions ne sont pas remplies, la contribution de \vec{E} ne peut pas être négligée, la formule du moment électrique de dipôle induit n'étant pas la même, la formule du pouvoir rotatoire n'est plus applicable.

Manuscrit, reçu le 25 février 1969.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) MESSIAH (A.). — *Mécanique quantique*, pp. 56-59 (1959).
- (2) MATHIEU (J.P.). — *Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel*, pp. 70-72 (1946).
- (3) LANDAU (L.D.) et LIFSHITZ (E.). — *Quantum Mechanics*, t. 3, pp. 136-147 (1965).
- (4) LEVY (M.). — *L'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire naturel*. Thèse pp. 7-26 (1950).