

## 1. Force de London

La force de London est l'une des trois interactions de Van der Waals. Elle décrit l'attraction de deux molécules neutres et apolaires, phénomène associé aux oscillations quantiques de la densité électronique.

1. On modélise un édifice moléculaire par une charge positive  $q$  immobile en  $O$ , représentant les noyaux atomiques, et une charge  $-q$  de masse  $m$  placée en  $A$  correspondant au nuage électronique. Pour une molécule apolaire, les deux points coïncident au repos. Lorsque  $A$  se déplace, on le suppose rappelé vers sa position de repos par une force élastique<sup>1</sup> de la forme  $\vec{F} = -k\vec{OA}$ . Cette force modélise toutes les interactions électrostatiques au sein de la molécule *et elles n'ont donc pas à être prises en compte autrement par la suite.*

On applique à la molécule un champ électrique extérieur  $\vec{E}$ . En considérant l'équilibre de  $A$   $\vec{E}$ , montrer que la polarisabilité de volume  $\alpha$  de la molécule s'exprime par  $\alpha = \frac{q^2}{k\epsilon_0}$ .

2. Dans cette question et les deux suivantes, aucun champ électrique ne s'applique à la molécule. On note  $m$  la masse du nuage électronique représenté par  $A$ . Montrer qu'il se comporte comme un oscillateur harmonique et exprimer la pulsation propre  $\omega_0$  correspondante.
3. Soit  $x_0$  l'amplitude d'oscillation de  $A$ . Quelle est, en mécanique classique, son énergie mécanique ? On suppose que cet oscillateur se trouve dans l'état de plus basse énergie d'un oscillateur harmonique quantique. En déduire l'expression de  $x_0$  en fonction de la constante de Planck réduite  $\hbar$ , de  $m$  et de  $\omega_0$ .
4. Exprimer en fonction de  $\alpha$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\hbar$ ,  $q$  et  $m$  l'amplitude  $p_0$  du dipôle électrique oscillant formé par la molécule. La calculer numériquement avec  $\alpha = 1.10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $\epsilon_0 = 8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ,  $\hbar = 1,05.10^{-34} \text{ J.s}$ ,  $m = 9,1.10^{-31} \text{ kg}$ . Commenter le résultat sachant qu'une molécule polaire telle que HCl possède un moment dipolaire  $p = 4.10^{-30} \text{ C.m}$ .

5. À cause de ces oscillations quantiques, deux molécules voisines présentent des interactions de type dipôle-dipôle même si elles sont en moyenne apolaires. Ces molécules sont situées en  $O_1$  et  $O_2$  avec  $\vec{O_1O_2} = r\vec{u}_x$ . À l'instant  $t$ , elles portent des moments dipolaires  $\vec{p}_1(t)$  et  $\vec{p}_2(t)$  dirigés selon  $\vec{u}_x$ . On note  $x_1 = \vec{O_1A_1}$  et  $x_2 = \vec{O_2A_2}$  les déplacements des charges négatives dans chacune des deux molécules, très inférieurs  $r$ .

Exprimer le champ électrique créé par  $\vec{p}_1$  en  $O_2$ . En déduire la force  $\vec{F}_2$  subie par  $A_2$  de la part de  $\vec{p}_1$  et, symétriquement, celle  $\vec{F}_1$  exercée par  $\vec{p}_2$  sur  $A_1$ .

6. On définit une énergie potentielle d'interaction  $U(x_1, x_2)$  associée aux forces  $\vec{F}_1$  et  $\vec{F}_2$  par

$$F_1 = -\frac{\partial U}{\partial x_1} \quad F_2 = -\frac{\partial U}{\partial x_2} \quad .$$

Il est important de comprendre ici que l'interaction mutuelle des deux molécules est décrite par une seule et même fonction  $U$  dépendant des variables  $x_1$ ,  $x_2$  et  $r$ . Vérifier que l'expression suivante de  $U$  est acceptable :

$$U = -\beta x_1 x_2 \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad .$$

Une des enjeu de la théorie est de montrer comment on obtient une interaction en  $1/r^6$  à partir de  $U$  qui est en  $1/r^3$ .

7. Écrire les équations du mouvement dont  $x_1(t)$  et  $x_2(t)$  sont solutions.
8. Montrer que l'énergie mécanique

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}m\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m\dot{x}_2^2 + \frac{1}{2}kx_1^2 + \frac{1}{2}kx_2^2 + U(x_1, x_2)$$

se conserve et interpréter chacun des termes.

1. Cf le modèle de Thomson vu en cours pour l'interprétation

9. Pour découpler les équations de mouvement, on introduit les nouvelles variables

$$S = x_2 + x_1 \quad D = x_2 - x_1 \quad .$$

Éliminer  $x_2$  et  $x_1$  dans l'expression de  $\mathcal{E}$  de manière à l'exprimer en fonction de  $S, D, \dot{S}, \dot{D}$  et des différentes constantes du problème. Faire apparaître la somme de deux termes : l'un correspondant à un oscillateur harmonique de masse  $m/2$  et de raideur  $k_s$  associé à la variable  $S$ , l'autre à un oscillateur harmonique de masse  $m/2$  et de raideur  $k_D$  associé à la variable  $D$ . Préciser la pulsation propre de chacun d'eux.<sup>2</sup>

10. La forme de  $\mathcal{E}$  mise en évidence ci-dessus permet d'affirmer que dans le cadre de la mécanique quantique, l'énergie du système s'obtiennent en sommant celles des deux oscillateurs harmoniques. En déduire la valeur de  $\mathcal{E}$  dans l'état fondamental.
11. En supposant  $\beta \ll k$ , exprimer  $\mathcal{E}$  en fonction de  $\hbar, \omega_0, \beta$  et  $k$  à l'ordre 2 en  $\beta/k$ . Identifier un terme  $\mathcal{E}_{int}$  traduisant l'interaction des deux molécules.
12. Exprimer finalement  $\mathcal{E}_{int}$  en fonction de  $\alpha, \hbar, \omega_0$  et  $r$ . Êtes-vous satisfait de l'exposant que porte  $r$  ?

---

2. Dans le langage de ses mathématiques,  $\mathcal{E}$  est une forme quadratique que l'on diagonalise.