

**LÉGÈRE SIMPLIFICATION  
DE LA MÉTHODE PILLOW  
POUR LE CALCUL APPROCHÉ  
DES FONCTIONS D'ONDE**

Par R. GRANDMONTAGNE,  
Faculté des Sciences de Lyon.

**Introduction.** — M. E. Pillow a décrit en 1951 [1] une méthode extrêmement attrayante pour le calcul approché des fonctions d'onde d'une molécule biatomique en oscillation anharmonique et suivant le potentiel de Morse. Plusieurs variantes sont indiquées dans l'article en question. La dernière, un peu plus complexe, est traduite en formules, page 780 *loc. cit.* Elle paraît la mieux adaptée à une extension de la méthode aux nombres quantiques de vibration élevés ( $v > 3$ ). C'est uniquement de cette dernière qu'il sera question dans la suite.

**Rappel de la méthode.** — On calcule d'abord la fonction d'onde harmonique  $\Psi_v(\mathbf{x})$  où on prend comme variable  $\mathbf{x}$  (notation d'HERZBERG, 1950 [2]) :

$$\mathbf{x} = (r - r_e) \sqrt{a^2/2x_e}$$

$r$  distance internucléaire variable,  $r_e$  valeur de  $r$  pour le minimum du potentiel,  $a$  est alors le coefficient qui intervient dans la formule de Morse donnant le potentiel  $U$  :

$$U = D[1 - \exp\{-a(r - r_e)\}]^2$$

et  $x_e$  est le coefficient de la relation usuelle :

$$U = \omega_e(v + 1/2) + x_e \omega_e(v + 1/2)^2.$$

On utilise généralement des valeurs de  $\mathbf{x}$  variant par quart d'unité. On a donc pour  $\mathbf{x} = 0, 1/4, 1/2, \dots$  les valeurs de :

$$\Psi_v(\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{4}{2x_e} \frac{1}{\sqrt{2^v v! \sqrt{\pi}}}} H_v(\mathbf{x}) \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{2}\right).$$

La méthode Pillow consiste à garder ces ordonnées pour la fonction d'onde anharmonique, en leur donnant une abscisse nouvelle définie comme suit : Sur le gra-

phique (fig. 1) on a dessiné les courbes donnant le potentiel  $U$  de la molécule en fonction de la distance internucléaire  $r$ . On a tracé la parabole harmonique notée par M. E. Pillow :

$$U = Da^2 \xi_0^2 \quad \text{avec} \quad \xi_0 = CE.$$

On a également tracé la courbe de Morse :

$$U = D(1 - e^{-a\xi})^2.$$

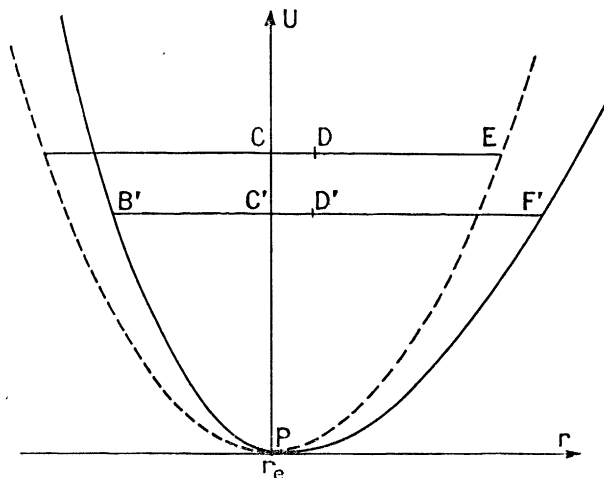


FIG. 1

On remplace alors la longueur CE par une longueur dessinée en D'F' et qu'on portera à partir d'un point d'abscisse :  $r_0 = r_e + (v + 1) x_e/a$  considéré comme le « centre » de la fonction d'onde de Morse. D'F' est mesuré sur une horizontale de cote  $U'$  et non sur l'horizontale de cote  $U$  qui porte CE.  $U$  et  $U'$  sont les potentiels correspondant au même nombre quantique de vibration (fictif)  $v'$

$$U = \omega_e (v + 1/2) \quad U' = \omega_e (v' + 1/2) + x_e \omega_e (v' + 1/2)^2.$$

Le point D' étant lui-même considéré comme « centre » donc :  $C'D' = (v' + 1) x_e/a$  ; on calcule C'F' dont on retranche C'D' avant de le porter sur le graphique des fonctions d'onde, à partir du point  $r_0$ .

Une opération analogue est faite de l'autre côté pour trouver la longueur C'B' puis D'B'.

**Modifications proposées.** — De ce qui précède il résulte que les abscisses des points, sur le graphique des fonctions d'onde, seront :

$$r = r_e + (v + 1) x_e/a + C'F' - C'D' \quad (1)$$

$$r = r_e + (v + 1) x_e/a - C'B' - C'D'. \quad (2)$$

Toutes les longueurs étant considérées en valeur absolue ici. Au lieu d'écrire :

$$C'D' = \frac{1}{2} a \xi_0^2 \left(1 - \frac{1}{4} a^2 \xi_0^2\right) / \left(1 - \frac{1}{2} a^2 \xi_0^2\right)$$

il suffit de l'écrire :

$$C'D' = (v' + 1) x_e/a.$$

En remplaçant  $v'$  en fonction de  $x$ . Ici intervient une simple question de notation et d'écriture. Je propose de tout exprimer en fonction de  $x$  ; de manière à pouvoir calculer simultanément les abscisses et les ordonnées d'une manière plus cohérente. On voit sans peine que

$$\xi_0^2 = \frac{2x_e}{a^2} x^2.$$

En plus le nombre quantique fictif  $v'$  correspond à une valeur simple de  $x$ , on a :  $v' + 1/2 = x^2/2$ , en remplaçant  $U$  par  $(v' + 1/2) \omega_e$  dans la parabole, avec  $D = \omega_e/4x_e$ .

A ce moment C'D' s'écrit

$$C'D' = (v' + 1) x_e/a = \frac{x^2}{2} \frac{x_e}{a} + \frac{x_e}{2a}.$$

Reportons dans les expressions ci-dessus (1) et (2) il vient :

$$r = r_e + (v + 1) x_e/a + C'F' - \frac{x^2}{2a} \frac{x_e}{a} - \frac{x_e}{2a}$$

$$r = r_e + (v + 1) x_e/a - C'B' - \frac{x^2}{2a} \frac{x_e}{a} - \frac{x_e}{2a}.$$

On remarque alors que ces expressions s'écrivent :

$$r = r_e + (v + 1/2) x_e/a + C'F' - x^2 x_e/2a$$

$$r = r_e + (v + 1/2) x_e/a - C'B' - x^2 x_e/2a.$$

Ce qui reviendrait à prendre comme « centre » (fictif) le point d'abscisse  $r_e + (v + 1/2) x_e/a$ .

Pour finir, il suffit d'exprimer en  $x$  les longueurs C'F' et C'B' ce qu'on peut écrire algébriquement sous une seule forme :

$$-\frac{\log(1 \pm \sqrt{y})}{a \log e} \quad \text{où} \quad y = 2x_e x^2 \left(1 - \frac{x_e x^2}{2}\right)$$

de sorte qu'on peut réunir l'écriture des deux abscisses ainsi :

$$r = r_e + (v + 1/2) x_e/a - \frac{\log(1 \pm \sqrt{y})}{a \log e} - \frac{x_e x^2}{2a}$$

où tout est fonction simple de  $x_e x^2$ .

**Conclusion.** — Si légère soit-elle cette simplification est capable d'alléger des calculs toujours trop longs. Il est utile de remarquer qu'elle est acquise sans rien modifier aux principes posés par M. E. Pillow comme base de sa méthode. Il ne s'agit pas d'une approximation supplémentaire ; mais d'une forme d'écriture plus avantageuse.

J'adresse ici des remerciements à Miss M. E. Pillow qui m'a communiqué avec la plus grande amabilité, de très utiles détails.

Lettre reçue le 21 mars 1957.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PILLOW (M. E.), *Proc. Phys. Soc.*, A 1951, **64**, 772.
- [2] HERZBERG (G.), *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, N. Y., 1950.