

Probabilités de transition dans les systèmes de bandes de molécules diatomiques

Georges Lukacs

▶ To cite this version:

Georges Lukacs. Probabilités de transition dans les systèmes de bandes de molécules diatomiques. Journal de Physique et le Radium, 1954, 15 (3), pp.161-164. 10.1051/jphysrad:01954001503016100 . jpa-00234876

HAL Id: jpa-00234876 https://hal.science/jpa-00234876

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PROBABILITÉS DE TRANSITION DANS LES SYSTÈMES DE BANDES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

Par Georges LUKACS.

Sommaire. — De nouvelles relations empiriques sont proposées pour calculer les probabilités relatives de transition électronique dans un système de bandes d'une molécule diatomique. Elles sont particulièrement utiles dans le domaine non classique de l'oscillateur harmonique.

De nombreuses tentatives ont déjà été faites pour comparer les probabilités de transition calculées théoriquement à celles déduites des mesures d'intensité relative des bandes dans un système. L'intensité I(v', v'') d'une bande est proportionnelle au produit de v^4 par le carré de l'intégrale

$$\int \psi_{\nu'}(r) \, \psi_{\nu''}(r) \, \mathrm{d}r$$

où ν est la fréquence de la radiation émise et $\psi_{\nu}(r)$ la fonction d'onde pour la distance internucléaire ret le nombre quantique de vibration v. Pour la plupart des molécules diatomiques, le terme G(v) de l'énergie de vibration est représenté avec une bonne approximation par la relation

$$G(\boldsymbol{v}) = \omega_e \left(\boldsymbol{v} + \frac{\mathbf{I}}{2} \right) - x_e \omega_e \left(\boldsymbol{v} + \frac{\mathbf{I}}{2} \right)^2.$$

L'énergie potentielle est alors déterminée par la fonction potentielle de Morse. Les fonctions d'onde correspondant aux niveaux v' et v'' fournissent des probabilités de transition de v' vers v'' en bon accord avec l'expérience. Les calculs sont longs et ont été effectués dans un petit nombre de cas et pour les premiers niveaux de vibration.

Pour obtenir plus rapidement une estimation de ces probabilités, diverses approximations avaient été utilisées. La plus simple, valable pour les niveaux de vibration les plus bas, est d'admettre que l'on a affaire a un simple oscillateur harmonique [1]. Pour les niveaux de vibration plus élevés (v > 2), on peut utiliser une méthode dite de « distorsion » qui consiste à modifier l'échelle des distances internucléaires rde façon à tenir compte du fait que la courbe potentielle n'est pas une parabole mais est de la forme

$$U = D(I - e^{-ay})^2, \quad y = r - r_e;$$

D, étant l'énergie de dissociation et a, une constante variant avec l'état électronique.

Diverses variantes de cette méthode ont été décrites par Gaydon et Pearse [2] et Pillow [3] et appliquées à de nombreux spectres de molécules diatomiques [4].

La méthode de distorsion part de la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique qui a été calculée en fonction de la distance internucléaire et pour les nombres quantiques de vibration allant de v = oà v = 25. Pour passer à l'oscillateur anharmonique, on a utilisé plusieurs artifices de calcul qui reviennent à admettre que la fonction d'onde reste inchangée :

a) soit lorsque l'énergie potentielle reste la même;
b) soit lorsque le nombre quantique de vibration reste inchangé.

On aboutit ainsi à deux méthodes différentes de distorsion qui fournissent des résultats semblables pour les bas niveaux de vibration mais qui divergent considérablement pour les niveaux élevés. C'est ainsi que pour les niveaux de vibration v > 20 de l'état électronique X ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ de O₂, la fonction d'onde tend vers l'infini pour $r = \infty$, au lieu de s'annuler. La distorsion est trop importante dans le cas de la première méthode et la condition de normalisation se trouve en défaut.

La comparaison des fonctions d'onde ainsi obtenues aux fonctions d'onde de Morse, dans le cas où ces dernières avaient été calculées, montre, qu'en plus de la distorsion ci-dessus, on doit tenir compte du fait que la position de l'origine ou du point d'inflexion ne se trouve pas à $r = r_e$, mais à $r > r_e$. Cette dernière correction est importante dans le cas d'hydrures et de molécules ayant une faible énergie de dissociation. Le but de la présente Note est de discuter l'effet de cette dernière correction sur la forme de la fonction d'onde et le degré d'approximation obtenu par les diverses relations d'interpolation.

Méthode de distorsion de la fonction d'onde. — Dans la figure 1, la courbe I représente la fonction potentielle U d'un simple oscillateur harmonique

$$U = D a^2 y_0^2, \qquad y_0 = r - r_e.$$

La courbe II de la figure 1 représente la fonction potentielle de Morse,

$$U' = D(1 - e^{-ay})^2,$$

$$a = 1,2177 \omega_c \sqrt{\frac{\mu}{D}}, \qquad D = \frac{\omega_c^2}{4x_c \omega_c},$$

avec les notations usuelles.

Pour « distordre » la fonction d'onde, on part des valeurs $\psi(y_0)$, connues pour l'oscillateur harmonique, et l'on cherche quelles sont les valeurs de $y = r - r_e$ satisfaisant la fonction potentielle de Morse et conservant les mêmes valeurs $\psi(y_0)$ de la fonction d'onde. Pour établir la correspondance entre l'abscisse $y_0 = CE = -AC$ et les abscisses $y_1 = GJ$; $y_2 = GF$ (fig. 1), on compare les points des courbes potentielles ayant respectivement les énergies

$$\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)$$
 et $\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)-x_e\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2$.

Un calcul simple donne :



Fig. 1. — Schéma indiquant la correspondance entre les abscisses des points A et E de la fonction d'onde ψ de l'oscillateur harmonique et les abscisses F et J de l'oscillateur anharmonique. L'énergie potentielle de A et E est $\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)$ et celle de F et J est $\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$. PQ est le lieu des « centres » des ψ .

Correction due au déplacement du « centre » de la fonction d'onde. — Contrairement aux fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique qui sont symétriques, les fonctions d'onde exactes de l'oscillateur anharmonique ne sont symétriques ni par rapport à l'axe des ψ , ni par rapport à l'origine. Pillow tient compte de ce fait, pour les premiers niveaux de vibration, en déplaçant le centre de la fonction d'onde $\left(\text{ pour lequel } \psi = 0 \text{ ou } \frac{d\psi}{dr} = 0 \right)$ parallèlement à l'axe des r d'une quantité $(v + 1)\frac{x_v}{a}$. Si on néglige le facteur $\omega_v x_e$ 'pour les premiers niveaux de vibration, le lieu des points D sera une droite PQ (fig. 1). Par contre, si l'on écrit :

$$U'(v) = G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2,$$

$$\Delta = (v+1) \frac{x_e}{a},$$
 (1)

on a pratiquement, pour le lieu des points D, une parabole passant par l'origine. On peut écrire, sans commettre une trop grande erreur, pour les niveaux de vibration plus élevés :

$$\Delta(v) = (v+1)\frac{x}{a} \simeq \left(v+\frac{1}{2}\right)\frac{x}{a}.$$
 (2)

L'écart est de 15 pour 100 pour v = 3, 10 pour 100 pour v = 5, 6 pour 100 pour v = 8. Pour obtenir une correspondance entre y_0 et y pour les autres points de la courbe de potentiel, on admet que les relations (1) et (2) entre U' et Δ sont encore valables pour $U' \neq G(v)$. En éliminant $v + \frac{1}{2}$ entre (1) et (2), on obtient pour le lieu des points D :

$$U' = \frac{a \omega_e}{x_e} \Delta(\mathbf{I} - a \Delta). \tag{3}$$

La courbe $U'(\Delta)$ passe par l'origine pour $\Delta = 0$ et passe par le maximum U' = D pour

$$\Delta_{\max} = \frac{1}{2a} \cdot (3a)$$

De plus,

$$U' = G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2,$$

$$U = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \qquad \text{d'où} \qquad U' = U - \frac{U^2}{4D}.$$

Remplaçant dans (3) les valeurs particulières de U et U' par l'expression générale en fonction de y_0 :

$$U = Da^2 y_0^2$$
 et $U' = Da^2 y_0^2 \left[I - \frac{a^2 y_0^2}{4} \right],$

on obtient l'équation du second degré déterminant Δ :

$$\Delta = \frac{1}{2a} \left[1 - \sqrt{1 - a^2 y_0^2 \left(1 - \frac{a^2 y_0^2}{4} \right)} \right] = \frac{a y_0^2}{4}, \quad (5)$$

Si on néglige $a\Delta$ devant l'unité, dans (3), on obtient l'expression (¹):

$$\Delta = \frac{a\gamma_0^2}{4} \left(\mathbf{I} - \frac{a^2\gamma_0^2}{4} \right) \tag{6}$$

(6) est pratiquement équivalent à (5) du fait que si $a\Delta$ est négligeable devant l'unité, $\frac{a^2 \gamma_o^2}{4}$ l'est égale-

(1) L'expression explicite de r est :

$$r = r_{e} + y = r_{e} - \frac{2,303}{a} \log \left[1 - \frac{a}{2} y_{0} \left(1 - \frac{a^{2} y_{0}^{2}}{4} \right) \right] \quad (5 a)$$
$$+ \frac{x (v + 1)}{a} - \frac{a y_{0}^{2}}{4} \cdot$$

ment. L'approximation qui mène à (6) revient à assimiler le lieu des points $(U'; \Delta)$ à une droite PQ (fig. 1). Dans ce cas, la pente de la droite est déterminée par

$$\lg \alpha = \frac{a G(v)}{x_e(v+1)} = \frac{a \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)}{x_e(v+1)}$$

qui tend rapidement vers $\frac{\omega_r \alpha}{x_e}$ lorsque v croît $\left(pour v = 2, tg\alpha = 0, 8 \frac{\omega_r \alpha}{x_e}; pour v = 5, tg\alpha = 0, 9 \frac{\omega_e \alpha}{x_e} \right)$. On peut comparer la correction (5) dans laquelle



Fig. 2. — Courbes de ψ en fonction de la distance internucléaire r pour v = 10 de l'état électronique X ²II₁ de OH.

I est tracé à l'aide de la relation (7); II est tracé à l'aide de (5).

on tient surtout compte des niveaux de vibration élevés à celle que l'on obtient en tenant compte surtout des premiers niveaux de vibration [5]:

$$\Delta = \pm \frac{1}{4} a y_0^2 \frac{\mathbf{I} - \frac{a^2 y_0^2}{4}}{\mathbf{I} - \frac{a^2 y_0^2}{2}}.$$
 (7)

Cette expression est très satisfaisante pour les niveaux de vibration pas trop élevés ou les états électroniques ayant une grande énergie de dissociation. Par contre, pour les niveaux de vibration élevés ou les états à faible énergie de dissociation

dans le cas de correction (5), et

$$r = r_e - \frac{2,303}{a} \log \left[1 \mp a \gamma_0 \left(1 - \frac{a^2 \gamma_0^2}{4} \right) \right] \qquad (8 \ b) + \frac{x \left(\nu + 1 \right)}{a} \mp \frac{x_e \left(\nu + 1 \right) D a^2 \gamma_0^2}{a \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)}$$

dans l'approximation (8 a).

La correction $=\frac{a\gamma_0^2}{4}$ avait été utilisée par Pillow avec la méthode (a) de la page 2.

cette distorsion peut être fortement exagérée pour les grandes valeurs de y_0 . A la limite, pour

$$a^2 \gamma_0^2 = 2 = \frac{U}{D} \quad \operatorname{dans}(7), \qquad \Delta = \infty.$$

L'énergie potentielle U' est alors égale à l'énergie de dissociation. Cette distorsion anormale peut être gênante pour la partie gauche de la fonction d'onde $(r < r_c)$. En effet, les courbes de potentiel des niveaux plus excités ont souvent des énergies de dissociation plus faibles; en même temps, la distance internucléaire r_c est plus grande; il s'en suit que les courbes de potentiel et de fonction d'onde se trouvent également déplacées vers les grandes distances internucléaires. Dans la partie significative de l'intégrale

 $\int \psi_1 \psi_2 dr$, interviennent la partie droite de la fonction d'onde $(r'' > r'_e)$ du niveau inférieur et la partie gauche $(r' < r'_e)$ du niveau supérieur. C'est donc dans ce domaine que la surdistorsion est la plus gênante. C'est précisément dans cette région gauche de la fonction d'onde que la distorsion est réduite par la correction (5).

A titre d'exemple, j'ai comparé les deux courbes de la fonction d'onde obtenue pour le niveau v = 10de l'état électronique X²II_i de la molécule OH, l'une



Fig. 3. — Comparaison de la fonction d'onde exacte (courbe I) pour v = o de l'état A² Σ de OH et des fonctions d'onde construites à l'aide de (5) (courbe III) et (8) (courbe II).

calculée en utilisant la relation (7) (courbe I de la figure 2) et l'autre à l'aide de la relation (5) (courbe II de la figure 2). On constate qu'effectivement, pour $r < r_e$, dans la région non classique, la correction (7) fournit une distorsion beaucoup plus grande que (5) Pour $r > r_e$ (5) fournit une plus grande distorsion mais elle est beaucoup moins importante et la différence avec (7) s'efface progressivement pour les grandes r. La réduction de la distorsion par l'emploi de (5) est utile dans le cas de l'estimation des probabilités de transition lorsque les fonctions d'onde fournissent une contribution uniquement dans la région non classique où l'intégrale de superposition a une très faible valeur. Un tel cas se présente pour les bandes (o, o), (1, o), (2, o), ... du système de Schuman-Runge B ${}^{3}\Sigma_{u}^{-} - X {}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ de la molécule O₂ (situées vers 2000 Å), par exemple. Les probabilités de transition (relatives) calculées à l'aide de (7) sont trop grandes de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux bandes à v' = 2 à 5 et v'' = 16 à 25, situées dans le visible. La relation (5) fournit des valeurs notablement plus faibles pour les bandes ultraviolettes. Un exposé plus détaillé concernant ce système sera donné dans une autre publication.

On se rend compte que les diverses formules utilisées n'ont pas de base théorique et doivent être considérées comme des formules empiriques pouvant être utiles comme méthode d'interpolation mais qui ne se justifient que si elles sont vérifiées par l'expérience ou par les calculs exacts. On peut essayer d'autres formules d'interpolation, par exemple, la relation simple de proportionnalité entre la grandeur du déplacement et l'énergie cinétique de l'oscillateur harmonique ou anharmonique. On obtient alors les deux relations (²) :

$$\Delta = \pm \frac{x_{e}(v+1)}{a} \frac{D a^{2} y_{0}^{2} \left(1 - \frac{a^{2} y_{0}^{2}}{4}\right)}{\omega_{e} \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_{e} \omega_{e} \left(v + \frac{1}{2}\right)^{2}} \quad (8)$$
$$\Delta = \pm \frac{x_{e}(v+1)}{a} \frac{D a^{2} y_{0}^{2}}{\omega_{e} \left(v + \frac{1}{2}\right)} \cdot \quad (8a)$$

Dans la région classique ces deux corrections fournissent des valeurs très voisines. Dans la région non classique, pour les grandes valeurs de y_0 , (8) fournit une distorsion plus grande pour $r > r_e$ et plus petite pour $r < r_e$. La différence entre les deux formules est importante surtout pour $r < r_e$.

On peut se rendre compte de l'exactitude des

(²) On voit aisément que (8 *a*) n'est pas très différent de (5). En effet,

$$|\Delta| = \frac{ay_0^2}{4} = \frac{x_e \operatorname{D} a^2 y_0^2}{a \omega_e} = \frac{x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)}{a} \frac{\operatorname{D} a^2 y_0^2}{\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)}$$

$$\xrightarrow{\mathcal{A}} \frac{x \left(v + 1\right) \operatorname{D} a^2 y_0^2}{a \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)}, \quad \text{pour } v \gg 1.$$

- [1] HUTCHISSON E. Phys. Rev., 1930, 36, 410.
- [2] GAYDON A. G. et PEARSE R. W. B. Proc. Roy. Soc., A, 1939, 173, 37.
- [3] PILLOW M. E. Proc. Roy. Soc., A, 1950, 62, 237; 63, 940.

formules (5)) et (8) en comparant les fonctions d'onde ainsi calculées à celles connues par l'emploi des fonctions de Morse. J'ai choisi comme exemple les fonctions d'onde pour v = 0 et v = 1 de l'état électronique A²2⁺ de la molécule OH [5]. La figure 3 illustre le cas de v = 0; la courbe en trait plein (courbe I), obtenue par les fonctions de Morse, se trouve entre celles fournies par (5) (courbe III) et (8) (courbe II). La figure 4 illustre le cas de v = 2; la courbe I, en trait plein, représente la fonction d'onde exacte, la courbe II a été obtenue à l'aide de (8) et la courbe III à l'aide de (5). I et II sont pratiquement



Fig. 4. — Comparaison de la fonction d'onde exacte (courbe I) pour v = 2 de l'état A ${}^{2}\Sigma^{+}$ de OH et des fonctions d'onde obtenues en utilisant les relations (8) (courbe II) et (5) (courbe III).

confondues pour r < 0.9 Å. Pour r > 1.15 Å, II et III présentent une surdistorsion.

Comme l'a montré Pillow, dans le cas de molécules plus lourdes que OH, telles que N_2 et O_2 , l'accord entre la méthode exacte et la méthode empirique de distorsion est bien meilleur et on peut l'appliquer à la détermination des probabilités de transition dans un large intervalle de nombres quantiques de vibration.

Manuscrit reçu le 19 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

- [4] PILLOW M. E. Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège, 4° série, t. 13, fasc. I-II; Proc. Roy. Soc., A, 1951, 64, 772. Dans cet article, on peut trouver d'autres références; Ibid., 1953, 66, 737.
- [5] PILLOW M. E. Proc. Roy. Soc., A, 1951, 64, 780.