# BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES



Sur la molécule diatomique
Susanne Fredin-Picard

PAVILLON DE BRETEUIL F-92312 Sèvres Cedex France

## Bureau International des Poids et Mesures

Rapport BIPM-89/6

Sur la Molécule Diatomique

de Susanne Fredin-Picard

Abstract

Physique fondamentale d'une molécule diatomique.

# Table de matières

1	Introduction	5
2	L'atome et ses moments angulaires	5
3	L'énergie d'une molécule diatomique	7
3.1	Energie de translation	8
3.2	Energie de vibration	8
3.3	Energie de rotation	10
3.4	Energie électronique	10
4	Les moments angulaires dans la représentation de Hund	12
5	Règles de sélection et notation des transitions	14
6	Isospin et structure hyperfine	16
7	Facteurs de population	17
8	Conclusion	20
9	Références	20

#### 1 Introduction

Ce rapport est un résumé des concepts élèmentaires concernant la molécule diatomique. Il est destiné à ceux qui ne travaillent pas dans le domaine où l'on se confronte aux problèmes de physique moléculaire.

#### 2 L'atome et ses moments angulaires

La théorie développée afin de mieux comprendre des phénomènes observables, comme les lignes jaunes d'une flamme de sodium, est apparue tardivement au début de notre siècle, au moment où s'affermissaient les bases de la mécanique quantique. Il faut se souvenir que la mécanique quantique et la mécanique classique ne sont pas deux théories complètement différentes. Les ressemblances sont plutôt plus nombreuses que les différences. C'est pour cette raison qu'il est toujours utile de comparer les problèmes quantiques et les problèmes classiques. Sous cet aspect il faut malgré tout se garder de bloquages théoriques lorsqu'on emprunte des raisonnements classiques.

Un atome est constitué d'un coeur doté d'une charge positive qui est entourée d'électrons dotés d'une charge négative (Fig. 1). L'atome dans l'ensemble a une charge neutre (=0). Si un électron est enlevé de l'atome ou attaché à l'atome, on obtient un ion et la charge est <>0. L'atome le plus simple à décrire est l'atome d'hydrogène, H. Il contient seulement un coeur qui est un proton et un électron qui "vole" autour du coeur.

Depuis l'introduction de la mécanique quantique on sait décrire l'energie que peut avoir l'électron associé avec le coeur. Les énergies sont discrètes, et chaque énergie possible est connue comme 'un niveau' (Fig. 2). On peut comparer ces niveaux avec une étagère; les électrons qui se trouvent sur les plus haut niveaux de "l'étagère" portent le plus d'énergie. Les niveaux sont directement en association avec les couches K, L et M etc. qui sont bien connus en chimie. Dans la physique atomique on utilise la lettre 'n' pour nommer un niveau discret. n est un nombre entier. L'énergie (E<sub>p</sub>) d'un niveau est plus ou moins proportionel à  $1/n^2$ . On peut facilement voir que lorsque n devient plus grand, les niveaux se rapprochent pour atteindre une limite (P.I.) qui marque le début du phenomène d'ionisation.

Si l'atome a plusieurs électrons, les électrons sont distribués sur des niveaux différents selon des règles strictes. La façon dont ils sont distribués est appellée'configuration'. L'énergie électronique de l'atome dépend de la configuration électronique et des moments angulaires. Fondamentalement les moments angulaires sont produits par

- a) le mouvement orbital des électrons qui produit le moment angulaire,  $\hat{L}$ ;
- b) le spin total, S, qui est la somme du spin que chaque électron possède autour de son axe et
- et c) l'interaction entre ces deux moments angulaires.

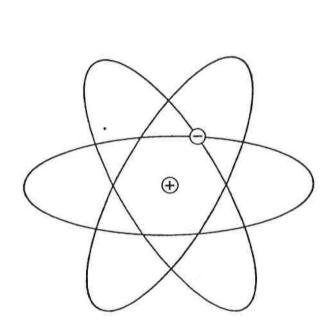


Fig.1. Représentation "classique" d'un atome.

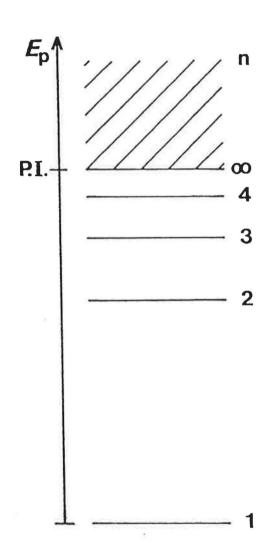


Fig.2. Niveaux d'énergie en fonction de n.
 E<sub>p</sub> - énergie potentielle; P.I. - potentiel
 d'ionisation; n - nombre quantique;

# 3 L'énergie d'une molécule diatomique

Une molécule diatomique ressemble à l'atome sous beaucoup d'aspects, mais si l'on veut en rendre compte de façon complète, il faut également envisager le mouvement des atomes. On obtient en tout quatre contributions d'énergie:

- i) énergie de translation E<sub>T</sub>
- ii) énergie de vibration G(v)
- iii) énergie de rotation F<sub>v</sub>(J) et
- iv) énergie électronique T<sub>e</sub>.

Pour calculer l'énergie "exacte" il faudrait aussi considerer l'interaction entre les différentes composantes, mais nous laissons ici cet aspect pour simplifier le problème. Les notations utilisées ici sont les notations classiques que l'on utilise dans la spectroscopie moléculaire.

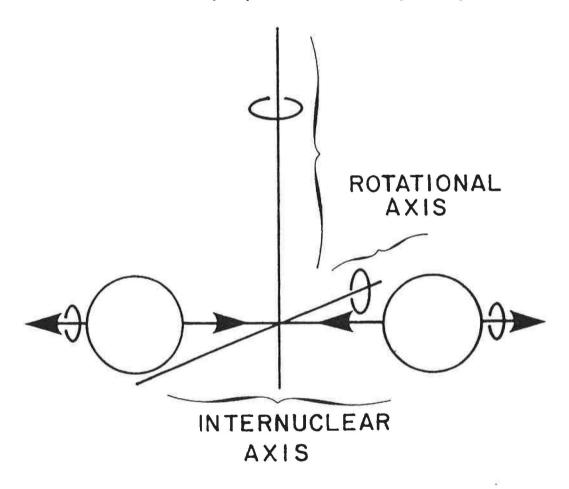


Fig.3. Représentation d'une molécule diatomique. Le mouvement de la vibration est indiqué par les flèches; les mouvements de la rotation sont indiqués par les cercles.

Nous savons, que l'énergie E pour un photon peut être écrite comme

$$E = h\nu \tag{1}$$

où v est la fréquence du photon et h est la constante de Planck. En fait,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{2}$$

où c est la vitesse de la lumière et  $\lambda$  représente la longueur d'onde. Au lieu de mesurer l'énergie en Joules, ou en électronvolts, on utilise souvent l'unité 'nombre d'ondes'. Un nombre d'onde est simplement l'inverse de la longueur d'onde dans vide donnée en cm. Le nombre d'onde a alors l'unité 'cm-1'.

#### 3.1 Energie de translation

Lorsque l'on étudie les largeurs de raies spectrales, l'énergie de translation qui se manifeste en forme de chaleur peut être mis en évidence par l'effet de Doppler. Si nous appliquons notre système de référence au centre de masse de la molécule, alors  $E_T=0$  dans notre système. Donc, nous considérerons seulement G(v),  $F_v(J)$  et  $T_e$  par la suite.

## 3.2 Energie de vibration

Le mouvement vibrationel d'une molécule peut être comparé approximativement à un oscillateur harmonique (comme le mouvement d'une pendule par exemple). Dans une molécule diatomique, la vibration est transmise dans la direction de l'axe internucléaire (Fig. 3). L'axe internucléaire est seulement un repère imaginaire. Suivant la théorie de la mécanique quantique, la vibration est quantifiée. C'est à dire que l'énergie prend des valeurs spécifiques, sauf dans certains régions où l'énergie devient continue. Pour cette raison on peut décrire G(v) comme

$$G(v) = \omega_{\mathfrak{a}} \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_{\mathfrak{a}} x_{\mathfrak{a}} \left( v + \frac{1}{2} \right)^{2} + \dots$$
 (3)

ou  $\omega_e$  correspond à la fréquence fondamentale classique (correspondent à l'oscillateur harmonique) et où  $\omega_e x_e$  et les autres termes plus élevés sont des corrections à l'approximation que représente l'oscillateur harmonique. Toutes les constantes sont normalement données en cm<sup>-1</sup>. v est le nombre quantique vibrationel et il montre le mode de la vibration. Les nombres quantiques prennent toujours des valeurs entières (ou parfois un nombre entier proportionel à 1/2). v est toujours un nombre entier, c.à.d.  $v=0,1,2...\infty$ . Remarquons que même si v=0, le système a toujours une certaine énergie. Normalement, la valeur de v est limitée; si la molécule vibre trop, elle se dissocie. Les niveaux de vibration se rapprochent pour des valeurs de v plus élevées. Une courbe de Morse décrit l'énergie (potentielle) en fonction de la distance internucléaire R (Fig. 4). Chaque trait horizontal dans la figure représente un niveau vibrationel. L'indice 'e' représente le paramètre pour l'équilibre, c'est à dire une situation où le système ne subit pas d'une force (n.b. la définition de l'énergie potentielle:  $F=-dE_p/dx$ ).

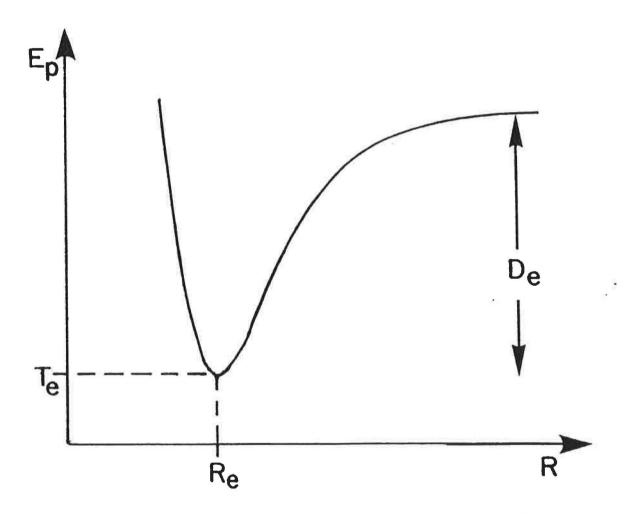


Fig.4. Courbe de Morse. L'énergie potentielle E<sub>p</sub> est montrée comme une fonction de la distance internucleaire R. R<sub>e</sub> est la distance internucleaire à l'équilibre. T<sub>e</sub> représent l'énergie électronique et D<sub>e</sub> représent l'énergie de dissociation.

#### 3.3 Energie de rotation

La rotation peut avoir lieu dans trois directions. L'une d'entre elles qui tourne autour de l'axe internucléaire contribue tres peu à l'énergie totale et nous ne la considérerons pas ici. A l'aide de la mécanique quantique on peut décrire l'énergie de rotation  $F_v(J)$  comme

$$F_{\nu}(J) = B_{\nu}J(J+1) - D_{\nu}J^{2}(J+1)^{2} + \dots$$
 (4)

Ici J représente le moment angulaire de rotation. B<sub>v</sub> est la constante de rotation pour un niveau vibrationel particulier, v. D<sub>v</sub> est une constante qui représente la distortion de la distance internucléaire causée par des forces centrifug

# 3.4 Energie électronique

L'énergie électronique est représentéepar le niveau vertical de la courbe de Morse; plus haut se trouve la courbe, plus elle renferme d'énergie. On ne peut pas décrire T<sub>e</sub> aussi facilement que G(v) et F<sub>v</sub>(J). Il faudrait utiliser des méthodes théoriques dévelopées pour calculer la valeur de T<sub>e</sub>. On peut malgré tout déterminer T<sub>e</sub> expérimentalement, comme toutes les constantes données au dessus, par des études de spectres.

Nous pouvons alors constater que l'énergie totale T d'une molécule diatomique (Fig. 5) peut être écrite comme

$$T = T_{\mathfrak{o}} + G(v) + F_{\mathfrak{v}}(J) \tag{5}$$

Comme nous avons décrit auparavant, les contributions à l'énergie totale données ci-dessus sont les plus grandes. Pour connaître l'énergie plus précisement, il faudrait considérer l'interaction entre les moments angulaires et la dynamique de la molécule. Une méthode de représentation des interactions sera présentée au paragraphe suivant.

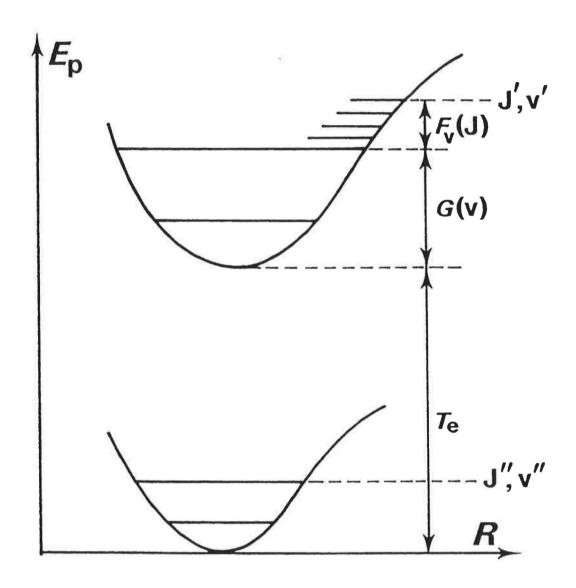


Fig.5. Illustration des contributions à l'énergie totale, T, où J est v sont les nombres quantiques de rotation et vibration.  $F_v(J)$ , G(v) and  $T_e$  representent l'énergie rotationelle, vibrationelle et électronique.  $E_p$  - énergie potentielle; R - distance internucléaire.

#### 4 Les moments angulaires dans la représentation de Hund

Comme nous avons trouvé, il existe trois moments angulaires principaudans la molécule: S pour le spin électronique total, L pour le moment angulaire électronique total et J pour le moment angulaire total qui peut être utilisé également pour décrire la rotation. Hund a defini au début du siècle 5 cas de couplages entre des moments angulaires différents. Les deux premiers, le cas (a) de Hund et le cas (b) de Hund, sont ceux que l'on observe le plus fréquemment (Fig. 6). Hund représente les moments angulaires comme des vecteurs où

A est la projection de  $\overline{L}$  sur l'axe internucléaire,  $\Sigma$  est la projection de  $\overline{S}$  sur l'axe internucléaire et  $\Omega$  est la projection de  $\overline{J}$  sur l'axe internucléaire.

 $\Omega = \Lambda + \Sigma$  pour une molécule diatomique.

- a) Pour le cas (a) de Hund,  $\overline{L}$  et  $\overline{S}$  sont couplés à l'axe internucléaire. On dit que leurs projections sur l'axe internucléaire,  $\Lambda$  et  $\Sigma$ , sont des bons nombres quantiques. Ceci implique que l'on peut définir l'état électronique et appliquer les lois de mécanique quantique en utilisant  $\Sigma$ ,  $\Lambda$  et  $\Omega$ . Pour le cas (a) l'interaction entre  $\overline{L}$  et  $\overline{S}$  est forte.
- b) Dans le cas (b) de Hund, S est découplé de l'axe internucléaire. Ceci implique que ni  $\Sigma$ , ni  $\Omega$  sont bien définis.  $\Lambda$  reste alors pour définir l'état. Dans le cas (b) de Hund, l'interaction entre  $\overline{L}$  et  $\overline{S}$  est faible.

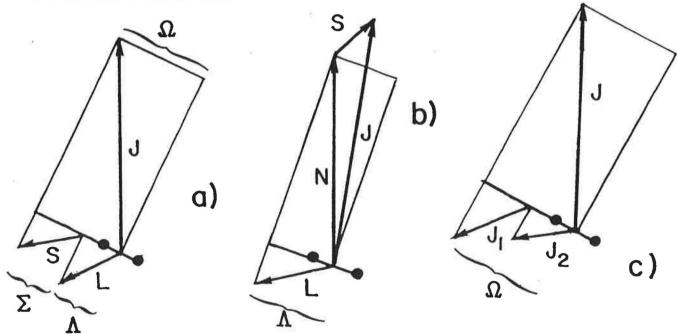


Fig.6. Le cas (a), le cas (b) et le cas (c) de Hund, représentés en forme vectorielle.

c) le cas (c) de Hund est observable dans les molécules lourdes. Il peut, par exemple, être apliqué à l'iode moléculaire,  $I_2$ . Ici, seulement  $\Omega$  et J sont bien définis. On utilise  $\Omega$  pour nommer l'état spécifique.

Les cas de Hund représentent un moyen de mieux visualiser et de mieux comprendre le comportement de la molécule. Les cas de Hund sont des cas extrêmes. En réalité, la molécule se trouve entre deux cas.

Pour  $\Lambda=0,1,2,3...$  on utilise les symboles  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Phi$  ... pour indiquer l'état électronique. (2S+1) représente la multiplicité. S=0, 1/2, 1, 3/2... donnent les multiplicités (2S+1)=1,2,3... La multiplicité représente le nombre des 'sous-états'. Dans le cas (a) de Hund on indique l'état électronique de la façon suivante:

$$^{(2S+1)}|A|_{|\Omega|}$$
 (6)

On a par exemple des états

$$^{2}\Pi_{1/2}$$
  $^{2}\Pi_{3/2}$ 

Pour le cas (b) l'indice  $\Omega$  disparait, car il n'est pas défini.

La façon de trouver J,  $\Omega$  etc. provient des règles de sommation des moments angulaires et de leurs projections. En bref, on obtient

$$\Omega = |\Lambda - \Sigma|, |\Lambda - \Sigma + 1|...|\Lambda + \Sigma|$$
(7)

alors, si  $\Lambda = 1$  et  $\Sigma = 1/2$  on obtient  $\Omega = 1/2$  et 3/2.

Dans le cas (b) le vecteur N représente le moment angulaire total, excepté le spin. On trouve J dans ce cas par la règle de sommation

$$J = |N - S|, |N - S + 1|...|N + S|$$
(8)

Alors, si N=5 et S=1/2, on obtient J=11/2 et J=9/2.

# 5 Règles de sélection et notation des transitions

Avant de poursuivre notre analyse du rôle d'iso-spin I, nous présentons un compte rendu concernant les règles de sélection, notations et population moléculaire.

Les règles de sélection décrivent des lois qui s'appliquent à des transitions entre deux niveaux d'énergie. Elles peuvent être déduites des lois de conservation. Normalement l'état supérieur est indiqué par des prims (') et l'état inférieur est indiqué par des doubles prims (") (Fig. 7). On peut par exemple montrer que le nombre quantique J ne doit pas augmenter ou décroître de plus d'un quanta, c'est à dire

$$\Delta J = J' - J'' = O, \pm 1 \tag{9}$$

Ceci est une règle de sélection. Des règles strictes n'existent pas pour le nombre quantique vibrationel v. On sait aussi que

$$\Delta S = 0 \tag{10}$$

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \tag{11}$$

$$\Delta\Omega = 0 \tag{12}$$

Si  $\Delta J=+1$  on appelle la transition 'une raie R'.

Si  $\Delta J = 0$  on appelle la transition 'une raie Q', et

si  $\Delta J=-1$  on appelle la transition 'une raie P'.

Dans les notations des raies on donne R(J"), Q(J") et P(J").

Pour certain transitions il y a des règles supplémentaires qui se superposent aux règles données ci dessus. Les règles de sélection ne sont pas totalement suivi en réalité, mais le contraire est en général très peu probable.

Les transitions sont toujours données d'abord par l'état supérieur, suivies ensuite par l'état inférieur pour une transition

- 1) électronique
- 2) vibrationelle et
- rotationelle.

On indique souvent aussi les parités, qui représentent les symétries des fonctions d'ondes associées aux niveaux inférieur et supérieur de la transition. Cet aspect nous négligerons ici. On peut alors trouver la notation

14

$$^{2}\Pi - ^{2}\Pi_{3/2}(3,4)P(26)$$
 (13)

qui signifie que

est l'état électronique supérieur en cas (b) (car  $\Omega$  manque), que

<sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub> est l'état électronique inférieur en cas (a), et que

Parfois on trouve la notation vibrationelle soit

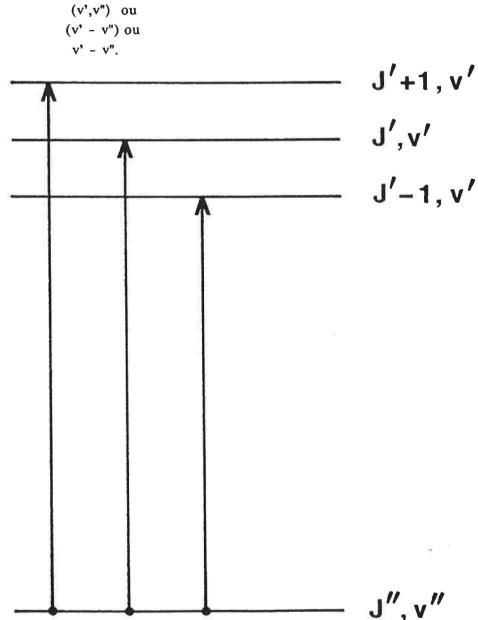


Fig.7. Schéma d'une transition entre deux niveaux d'énergie rotationel-vibrationel.

#### 6 Isospin et structure hyperfine

Nous avons jusqu'à présent pris en compte le spin d'électron, le moment orbital d'électrons et la rotation de la molécule pour faire une représentation des moments angulaires. Nous avons toutefois négligé l'effet du spin de chaque noyeau, l'isospin. L'effet du couplage du moment angulaire d'isospin,  $\overline{I}$ , avec les autres moments angulaires est relativement faible, mais sa contribution à l'énergie peut être observée dans un spectre en utilisant des méthodes expérimentales qui permettent de mieux résoudre le spectre. L'isospin représente içi la somme des contributions de chaque noyeau. Par exemple, pour le seul isotope de  $I_2$  qui existe naturellement dans la nature,  $127I_2$ , on trouve l'isospin  $I_1$  pour noyau  $I_1=5/2$ . On obtient alors l'isospin total I=0,1,2,3,4 ou 5 selon des règles connues d'addition.

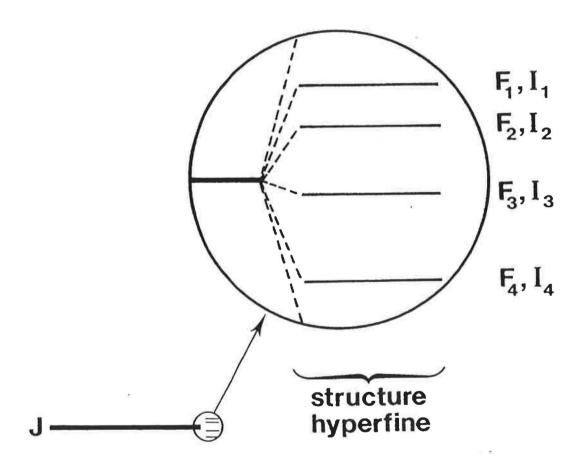


Fig.8. Schéma de la structure hyperfine. Chaque niveau d'énergie hyperfin dépend des nombres quantiques F et I. La structure hyperfine peut seulement être observée par des techniques sous-Doppler, c.à.d. on élimine l'effet de la translation des molécules causé par la chaleur.

Quand les moments angulaires I et J sont couplés, ils forment le moment angulaire F. Selon les règles d'addition on obtient

$$F = |J - I| \dots |J + I| \tag{14}$$

Pour un niveau avec le nombre quantique de rotation J nous avons des niveaux d'énergie différents où l'énergie dépend de la valeur de F et I. Les règles de transition pour la structure hyperfine sont les plus fortes quand

$$\Delta F = \Delta J \tag{15}$$

mais d'autres règles de transition sont aussi permises. Les transitions entre ces niveaux forment une structure, connue comme 'structure hyperfine'. On peut dire que cette structure se "cache" dans la raie rotation – vibration (Fig. 8). Elle peut être observée par des techniques à haute résolution. Les transitions hyperfines sont utilisées fréquemment dans la métrologie pour réaliser la definition du mêtre à l'aide des lasers.

#### 7 Facteurs de population

Les physiciens Maxwell et Boltzmann ont donné leurs noms aux équations statistiques qui décrivent la population des niveaux de vibration et des niveaux de rotation. La population vibrationelle N<sub>v</sub> est

$$N_{\nu} = e^{-G(\nu)100 hc/kT} \approx e^{-\omega_{\bullet}(\nu+1/2)100 hc/kT}$$
 (16)

et la population rotationelle N<sub>J</sub> est

$$N_J = (2J+1)e^{-F_u(J)100\,hc/kT} \approx (2J+1)e^{-B_uJ(J+1)100\,hc/kT}$$
 (17)

 $h - constant de Planck = 6.63 10^{-34} Js$ 

k - constant de Boltz- = 1.38 10<sup>-23</sup> J/K.

-mann

Le facteur 100hc est utilisé comme conversion du cm<sup>-1</sup> au Joule. La distribution de population vibrationelle peut être comme l'exemple montré dans la Fig. 9:

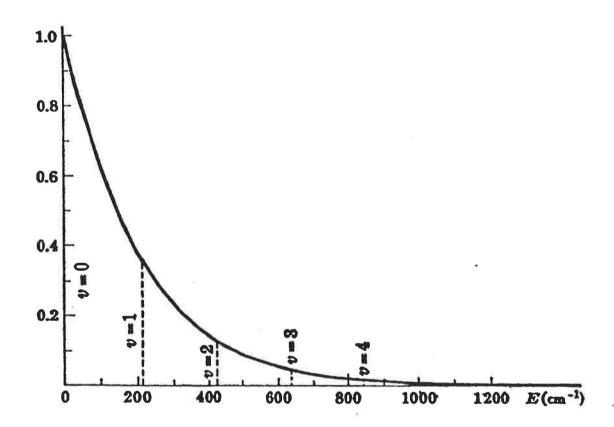


Fig.9. Botzmann Factor and Thermal Distribution of the Vibrational Levels. The curve gives the function e<sup>-E/kT</sup> for T=300 K with E in cm<sup>-1</sup>. The broken-line ordinates correspond to the vibrational levels of the I<sub>2</sub> molecule. (Référence [1].)

Pour la population des niveaux rotationels, on peut facilement déduire que le J pour lequel la population est la plus grande est

$$J_{N_J \max} = 0.5896 \sqrt{\frac{T}{B_v}} - \frac{1}{2} \tag{18}$$

où B<sub>v</sub> est donné en cm<sup>-1</sup> et T en K. La distribution de population rotationelle se comporte différement de la distribution vibrationelle. Elle peut être répresenté par la Fig. 10:

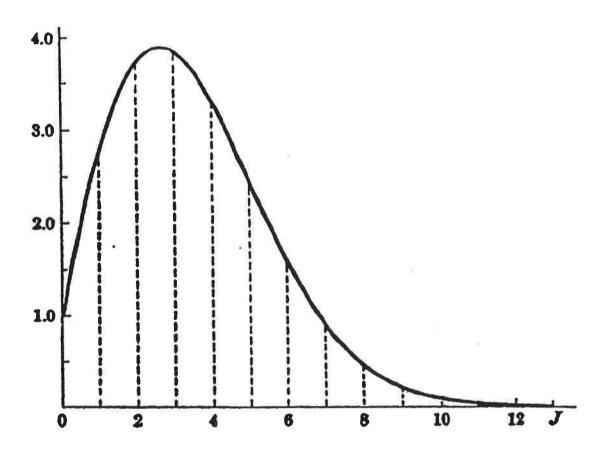


Fig.10. Thermal Distribution of the Rotational Levels for T=300 K and B=10.44 cm<sup>-1</sup> (That is, for HCl in the Ground State). The curve represents the function (2J+1)e<sup>-BJ(J+1)hc/kT</sup> as a function of J. The broken-line ordinates give the relative populations of the corresponding rotational levels. (Référence [1].)

L'intensité d'une raie spectrale (transition) montre la probabilité que la transition aura lieu. Excepté les distributions statistiques des populations montrées ci-dessus, il faut aussi considérer le recouvrement des fonctions d'ondes de l'état supérieur et de l'état inférieur et considérer les forces d'oscillateur qui sont rélatées à la probabilité d'une transition électronique. Le recouvrement vibrationel est donné par les facteurs de Franck-Condon. Le recouvrement rotationel est donné par les facteurs Hönl-London.

#### 8 Conclusion

Nous avons résumé les contributions de l'énergie d'une molécule diatomique et présenté ses caractères les plus élémentaires. Bien qu'il fasse faire appel à la mécanique quantique pour développer ces expressions, nous pouvons nous faire une représentation simple à l'aide de la pensée classique.

# 9 Références

[1] G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, van Nostrand, Reinhold Company, New York.

July 1989