

ÉTUDE THÉORIQUE DES PERTURBATIONS HOMOGÈNES

I. APPLICATION AUX INTERACTIONS Π - Π ET Δ - Δ DE NO

P. FELENBOK ET H. LEFEBVRE-BRION

Observatoire de Paris, Section d'Astrophysique, Meudon, et Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23 rue du Maroc, Paris, 19^e, France

Reçu le 20 décembre, 1965

ABSTRACT

A theoretical interpretation of homogeneous perturbations is proposed for the case of two electronic excited states that differ strongly in electron configuration. The interaction parameter H can be expressed in terms of the vibrational overlap integral and the electrostatic interaction between the two states. In the case of the Π - Π and Δ - Δ interactions in the spectrum of the NO molecule, a semi-empirical calculation of this parameter is made, using Morse functions for the vibrational part and the LCAO-MO SCF function for the electronic part. The comparison with the "experimental" values given by Lagerqvist and Miescher supports this interpretation.

I. INTRODUCTION

Le concept de courbe d'énergie potentielle permet une nomenclature claire des états spectroscopiques. Dans le cas de perturbations homogènes entre deux états, on peut se demander si ce concept peut être conservé. Un exemple particulièrement frappant de perturbation homogène est celui qui apparaît entre les niveaux des deux états excités $B^2\Pi$ et $C^2\Pi$ de la molécule NO. On se trouve dans un cas où les interactions peuvent être considérées comme de force intermédiaire (Mulliken 1937). Deux solutions sont possibles: (a) Si on conserve la règle de non-intersection entre les états de même symétrie, on est conduit à représenter les deux états par une courbe d'énergie potentielle à deux minima, comme celle donnée par Gilmore (1965). Mais la situation n'est pas claire pour la représentation des niveaux vibrationnels au-dessus de la barrière qui sépare les deux minima. (b) Une autre solution est de considérer les courbes d'énergie potentielle, "déperturbées" et l'interaction entre les deux états. Cette méthode a été proposée par Lagerqvist et Miescher (1958). Nous allons essayer d'en donner une interprétation théorique.

II. THÉORIE DES PERTURBATIONS HOMOGÈNES

Rappelons les grandes lignes de cette méthode. Un exposé en a été fait par Rosen (1964).

Les énergies de rotation des niveaux vibrationnels des états perturbés E'^A et E'^B ne suivent pas une loi linéaire en fonction de $J(J+1)$. Chaque paire de niveaux qui interagit peut être considérée comme résultant de la perturbation de deux niveaux non perturbés E^A et E^B suivant l'équation:

$$(1) \begin{cases} E'^A(v_i, J) \\ E'^B(v_j, J) \end{cases} = \frac{E^A(v_i, J) + E^B(v_j, J)}{2} \pm \sqrt{\frac{[E^A(v_i, J) - E^B(v_j, J)]^2}{4} + H_{ij}^{2AB}}$$

H_{ij}^{AB} est le paramètre de perturbation pour les deux niveaux de vibration v_i et v_j et il est possible de déduire sa valeur des courbes E^A et E^B en fonction de $J(J+1)$.

Cette perturbation est trop forte ici pour être due exclusivement aux termes habituellement négligés dans l'approximation de Born-Oppenheimer comme ceux considérés par Dieke (1935). Nous allons l'interpréter simplement en termes d'interaction électrostatique.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les niveaux électroniques E_e^M d'une molécule diatomique sont solutions de l'Hamiltonien électronique comprenant l'interaction électrostatique des noyaux et des électrons, suivant l'équation:

$$(2) \quad \mathfrak{H}_e \Psi_e^M(q, r) = E_e^M(r) \Psi_e^M(q, r),$$

où r désigne la distance internucléaire et q désigne l'ensemble des coordonnées des électrons. Pour résoudre cette équation, nous pouvons envisager une suite de fonctions approchées $\Psi_e^A, \Psi_e^B, \dots$ correspondant aux différentes configurations que l'on peut construire à partir des orbitales moléculaires. Les fonctions $E_e^M(r)$ représentent les courbes d'énergie potentielle des états électroniques de la molécule dans l'approximation à une seule configuration.

Considérons deux de ces fonctions Ψ_e^A et Ψ_e^B de même symétrie mais dérivant de configurations de nature très différente. Leurs courbes d'énergie potentielle auront alors en général leur minimum pour des valeurs différentes de r et pourront ainsi se croiser.

Nous devons tenir compte maintenant du fait que, par suite de la symétrie, l'élément de matrice $\langle \Psi_e^A | \mathfrak{H}_e | \Psi_e^B \rangle$ est non nul. Dans le cas de configurations qui diffèrent par deux orbitales, cet élément de matrice est de faible valeur et se réduit à

$$(3) \quad \left\langle \Psi_e^A \left| \sum_{k < l} \frac{1}{r_{kl}} \right| \Psi_e^B \right\rangle.$$

Deux types de solutions sont alors possibles:

1) Une solution du problème consiste à diagonaliser l'Hamiltonien électronique: les fonctions électroniques obtenues seront des fonctions d'interaction de configuration, mélanges des fonctions initiales Ψ_e^A et Ψ_e^B ; on retrouve la règle de non-intersection des états de même symétrie. Les niveaux vibrationnels et rotationnels $E'(v, j)$ pourraient alors être obtenus à partir des deux courbes d'énergie potentielle résultantes par intégration numérique de l'équation de Schrödinger. Ce problème a été envisagé par Davidson (1961) pour le 1^{er} état excité $^1\Sigma_g^+$ de la molécule H_2 considéré comme une des solutions du mélange des configurations $(1s\sigma)$ $(2s\sigma)$ et $(2p\sigma)^2$. Mais il n'a tenu compte que des solutions obtenues à partir d'une des deux courbes résultantes, celle à deux minima. Pour des molécules plus complexes que H_2 , les courbes d'énergie potentielle calculées entièrement par la mécanique quantique sont trop éloignées des courbes expérimentales pour que l'on puisse envisager actuellement une solution de ce genre.

2) L'élément de matrice (3) peut être négligé en approximation d'ordre zéro. Les niveaux de vibration-rotation $E^M(v_i, J)$ sont obtenus en introduisant les énergies potentielles approchées $E_e^M(r)$ dans l'équation de Schrödinger:

$$\mathfrak{H}\Phi = (T_N + \mathfrak{H}_e)\Phi = E^M\Phi,$$

où \mathfrak{H} est l'Hamiltonien total et les fonctions ont la forme

$$\Phi = \Psi_e^M(q, r)\Psi_{v_i}^M(r)\Psi_{\text{rot}}(\theta, \phi).$$

Maintenant, nous devons tenir compte de l'interaction électrostatique résiduelle entre les fonctions non perturbées. L'élément de matrice nondiagonal de l'Hamiltonien total s'écrit, si nous négligeons dans l'Hamiltonien l'énergie cinétique des noyaux, T_N ,

$$(4) \quad H_{ij}^{AB} = \langle \Psi_e^A(q, r)\Psi_{v_i}^A(r)\Psi_{\text{rot}}(\theta, \phi) | \mathfrak{H}_e | \Psi_e^B(q, r)\Psi_{v_j}^B(r)\Psi_{\text{rot}}(\theta, \phi) \rangle.$$

Par intégration sur les variables θ et ϕ , les fonctions $\Psi_{\text{rot}}(\theta, \phi)$ disparaissent. Dans l'intégration sur les coordonnées électroniques, nous pouvons, comme dans le calcul de l'élément de matrice du moment de transition, négliger la variation de l'intégrale avec r et calculer cette intégrale pour la valeur du centroïde $\bar{r}_{v_i v_j}$ (Fraser 1954). On a alors (voir équation (3)):

$$(5) \quad H_{ij}^{AB} = \left\langle \Psi_e^A(q, \bar{r}_{v_i v_j}) \left| \sum_{k < l} \frac{1}{r_{kl}} \right| \Psi_e^B(q, \bar{r}_{v_i v_j}) \right\rangle \langle \Psi_{v_i}^A(r)\Psi_{v_j}^B(r) \rangle = H_0^{AB} S_{v_i v_j}^{AB}.$$

III. CALCUL EXPLICITE DU PARAMÈTRE D'INTERACTION DANS LE CAS DE LA MOLÉCULE NO

Nous pouvons calculer les paramètres H_{ij} au moyen de l'expression (5) dans le cas des perturbations des états excités de NO et les comparer aux valeurs déduites des résultats expérimentaux à la fois pour les interactions II-II (Lagerqvist et Miescher 1958, 1966) et les interactions Δ - Δ (Huber 1964; Jungen (à paraître)).

A. Partie électronique

Dans le cas des perturbations qui apparaissent dans le spectre de la molécule NO, nous avons affaire à des interactions entre états de nature différente. Les uns sont les états de Rydberg, leurs constantes de vibration et de rotation sont analogues à celles de l'état fondamental de l'ion NO^+ vers lequel convergent les séries dont ils sont les premiers membres. Les autres ne sont pas des états de Rydberg mais des états de valence. Nous sommes donc bien dans le cas d'interaction entre états qui peuvent être représentés par des configurations différentes. Les états $B^2\Pi$ et $B'^2\Delta$ sont des états de valence et peuvent être représentés par les configurations:

$$\begin{aligned} KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^3(v\pi)^2 & \text{ pour l'état } B^2\Pi, \\ KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)(w\pi)^4(v\pi)^2 & \text{ pour l'état } B'^2\Delta. \end{aligned}$$

Les états $C^2\Pi$ (et $K^2\Pi$) et $F^2\Delta$ (et $N^2\Delta$) sont des états de Rydberg. Leurs configurations sont respectivement:

$$\begin{aligned} KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4(n\pi) & \text{ pour les états } ^2\Pi, \\ KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4(n\delta) & \text{ pour les états } ^2\Delta. \end{aligned}$$

Nous avons déterminé antérieurement des fonctions d'onde électronique pour ces états de Rydberg (Lefebvre-Brion et Moser 1965) dans l'approximation

de champ "self-consistent" au moyen d'un programme écrit par R. K. Nesbet sur ordinateur IBM 704. Nous avons considéré que l'approximation à une seule configuration était suffisante. Ceci était justifié par la très petite valeur des éléments de matrice entre les fonctions décrivant les états de Rydberg et les états de valence (équation (3)). Les fonctions d'onde représentant tous ces états seront calculées en représentant les orbitales moléculaires par des combinaisons linéaires des mêmes orbitales atomiques. La fonction représentant l'état $B^2\Pi$ est naturellement un mélange des trois fonctions issues de la configuration $(w\pi)^3(v\pi)^2$, mélange qui varie peu avec r dans l'intervalle considéré (pour plus de détails voir Lefebvre-Brion et Moser 1966). On peut de ce fait donner une expression analytique approchée de H_e pour les interactions $\Pi-\Pi$:

$$(6) \quad H_e^{B,\Pi} = \left(\frac{1 + \sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \right) \left\langle w\pi_{-1}^*(1)v\pi_{+1}(1) \frac{1}{r_{12}} n\pi_{+1}^*(2)v\pi_{-1}(2) \right\rangle.$$

Les orbitales $n\pi$ sont principalement constituées d'orbitales atomiques $3p\pi$ pour l'état $C^2\Pi$, et d'orbitales $4p\pi$ pour l'état $K^2\Pi$. Il est ainsi prévisible que H_e décroisse en allant de $C^2\Pi$ à $K^2\Pi$.

Notons que pour l'état $H^2\Pi$, dont l'orbitale de Rydberg est principalement constituée par des orbitales de type d , les intégrales (6) sont très petites. Ceci est confirmé expérimentalement: l'état $H^2\Pi$ n'étant pas perturbé par $B^2\Pi$ (Huber et Miescher 1963).

On a d'autre part pour les interactions $\Delta-\Delta$:

$$H_e^{B',\Delta} = \langle v\pi_{+1}^*(1)x\sigma(1)(1/r_{12})v\pi_{+1}^*(2)n\delta_{+2}(2) \rangle.$$

Ce type d'intégrale est donné dans la version du programme de Nesbet écrit pour l'ordinateur IBM 7094 par R. M. Stevens.

Ces intégrales varient peu avec la distance, mais sont assez sensibles aux paramètres utilisés pour décrire les orbitales atomiques. Les variations obtenues pour différents jeux de paramètres sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I
Valeur numérique de la partie électronique de l'interaction

Etats perturbés	\bar{r} (Å)	H_e (cm ⁻¹)
$B^2\Pi-C^2\Pi$	1.168	1 000 ± 100
	1.182	
$B^2\Pi-K^2\Pi$	1.135	600 ± 50
$B'^2\Delta-F^2\Delta$	1.152	300 ± 30
$B'^2\Delta-N^2\Delta$	1.120	300 ± 20

B. Partie vibrationnelle

Pour déterminer les fonctions de vibration non perturbées, nous devrions en principe utiliser les courbes d'énergie potentielle théorique déterminées en calculant les fonctions d'onde électronique pour différentes valeurs de r . En pratique, comme nous l'avons déjà noté, les courbes calculées étant trop grossières (pour les résultats obtenus pour les états de valence, voir Lefebvre-Brion et Moser (1966)), nous devons utiliser une méthode semi-empirique. Nous utiliserons les niveaux d'énergie complètement déperturbés $E^M(v, J)$

déduits des niveaux observés $E'(v, J)$ en tenant compte non seulement des interactions entre les paires de niveaux de vibration qui coïncident (équation (1)), mais aussi entre niveaux éloignés (Lagerqvist et Miescher 1958). Ces niveaux peuvent être convenablement représentés par une expression à deux termes. Les niveaux de l'état $B^2\Pi$ sont bien représentés jusqu'au niveau $v = 17$ avec une valeur de $\omega_e x_e = 6.7 \text{ cm}^{-1}$. Au delà, il convient de prendre $\omega_e x_e = 11 \text{ cm}^{-1}$ (Lagerqvist et Miescher 1966). Les constantes de tous les états de Rydberg sont prises identiques à celles de l'état $X^1\Sigma^+$ de NO^+ .

Les intégrales de recouvrement $S_{v_i v_j}^{AB}$ ont été calculées en utilisant des fonctions de vibration de Morse, au moyen de la version pour ordinateur IBM 1040 d'un programme établi par l'un de nous sur l'ordinateur IBM 650 (Felenbok 1963).

Les résultats obtenus avec les constantes données dans le tableau II sont données dans la colonne 3 du tableau III. Pour un jeu donné de constantes, les valeurs des centroïdes sont indépendantes des niveaux de vibration. Il y a donc deux valeurs de \bar{r} pour l'état $B^2\Pi$ correspondant aux deux valeurs successives de $\omega_e x_e$.

TABLEAU II
Constantes utilisées pour les fonctions de Morse
($\mu_A(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) = 7.468 \text{ 81}$)

Etats	r_0	ω_0	$\omega_e x_e$	
$B^2\Pi$	1.418	1 036	6.7	$0 < v \leq 17$
			11	$17 < v \leq 26$
$B'^2\Delta$	1.303	1 216.6	15.88	
$X^1\Sigma^{+*}$	1.062	2 370	15	

*Ces constantes sont celles utilisées pour tous les états de Rydberg.

TABLEAU III
Paramètres d'interaction

v_i	v_j	$H_{ij} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ exp	$S_{v_i v_j}$ calc	$\frac{H_{ij} \text{ (exp)}}{ S_{v_i v_j} _{\text{calc}}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$H_{ij} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ calc
$C^2\Pi$	$B^2\Pi$				
0	7	8 ^a	0.0058	1370	6
1	10	55 ^a	-0.0572	960	57
2	12	158 ^a	0.1633	970	163
3	15	219 ^a	-0.1735	1260	174
4	18	49 ^a	0.0760	640	76
5	21	165 ^b	0.1060	1560	106
6	24	50 ^b	-0.0472	1060	47
$K^2\Pi$	$B^2\Pi$				
0	21	35 ^b	0.0473	740	28
1	25	105 ^b	0.1244	840	75
$F^2\Delta$	$B'^2\Delta$				
0	2	9 ^c	0.0207	430	6
1	4	61 ^d	-0.1358	450	41
2	6	110 ^d	0.2527	440	76
$N^2\Delta$	$B'^2\Delta$				
0	7	47 ^d	0.1128	420	34

^aLagerqvist et Miescher (1958).

^bLagerqvist et Miescher (1966).

^cHuber (1964).

^dJungen (à paraître).

IV. DISCUSSION

Nous voyons que la variation de $S_{v_i v_j}$, suit celle de $H_{ij}(\text{exp})$, comme l'avaient suggéré Dressler et Miescher (1965). Elle passe par un maximum correspondant au point d'intersection des deux courbes non perturbées. Dans le cas de l'interaction $B^2\Pi-C^2\Pi$ observée jusqu'à des niveaux de vibration élevés, on trouve des maxima secondaires analogues à ceux qui apparaissent dans le calcul des facteurs de Franck-Condon. La position de ces maxima est très sensible à la valeur du paramètre $\omega_e x_e$. Ils se rapprochent lorsque la valeur de $\omega_e x_e$ de $B^2\Pi$ croît. Dans le cas des interactions $\Delta-\Delta$, les niveaux observés ne dépassent pas le premier maximum et les valeurs obtenues avec les fonctions de l'oscillateur harmonique (Jungen (à paraître)) donnent des résultats très semblables.

Nous devons maintenant examiner le rapport de $H_{ij}(\text{exp})/|S_{v_i v_j}|_{\text{calc}}$. D'après l'équation (5), cette valeur devrait être constante et égale à la valeur de H_e (calc) dans la mesure où la variation de l'intégrale électronique avec r est négligée.

Pour les interactions $B'^2\Delta-F^2\Delta$, cette valeur est pratiquement constante.

Pour les interactions $B^2\Pi-C^2\Pi$, la situation est plus complexe. Si on écarte la valeur $H_{4,18}$, qui a été trouvée plus grande dans le cas des isotopes $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ (Lagerqvist et Miescher 1966), les valeurs s'écartent peu de 950 cm^{-1} . L'écart a lieu principalement aux points où l'interaction est maximum. Ceci peut provenir du fait que l'application de la méthode de déperturbation est plus délicate en ces points.

Les valeurs calculées sont qualitativement comparables aux valeurs expérimentales. Elles sont en général sous estimées, mais étant donné que la partie électronique est entièrement théorique, il est difficile de s'attendre à un meilleur accord.

Notons que les intégrales de recouvrement sont quelque peu sensibles à l'effet isotopique. On a en particulier pour $H_{4,18}$ les valeurs pour $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$: 89 cm^{-1} (exp 70 cm^{-1}), pour $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$: 92 cm^{-1} (exp 80 cm^{-1}).

Nous pensons en conclusion que des calculs semblables peuvent rendre compte de perturbations homogènes de même type, comme en particulier celles rencontrées dans le spectre ultraviolet de N_2 (interactions entre $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ (Carroll et Mulliken 1965)).

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement le Professeur Miescher, qui a attiré notre attention sur ce problème, pour de très utiles discussions. Nous le remercions ainsi que M. Jungen de nous avoir communiqué ses résultats avant publication.

Nous remercions également le Dr Nesbet et le Dr Stevens d'avoir bien voulu nous communiquer leur programme.

RÉFÉRENCES

- CARROLL, P. K. et MULLIKEN, R. S. 1965. J. Chem. Phys. **43**, 2170.
 DAVIDSON, E. R. 1961. J. Chem. Phys. **35**, 1189.
 DIEKE, G. H. 1935. Phys. Rev. **47**, 870.

- DRESSLER, K. et MIESCHER, E. 1965. *Astrophys. J.* **141**, 1266.
FELENBOK, P. 1963. *Ann. Astrophys.* **26**, 393.
FRASER, P. A. 1954. *Can. J. Phys.* **32**, 515.
GILMORE, F. R. 1965. *J. Quant. Spectry. and Rad. Transfer*, **5**, 369.
HUBER, M. 1964. *Helv. Phys. Acta*, **37**, 329.
HUBER, K. P. et MIESCHER, E. 1963. *Helv. Phys. Acta*, **36**, 257.
JUNGEN, CH. A paraître.
LAGERQVIST, A. et MIESCHER, E. 1958. *Helv. Phys. Acta*, **31**, 221.
——— 1966. *Can. J. Phys.* **44**, 1525.
LEFEBVRE-BRION, H. et MOSER, C. M. 1965. *J. Mol. Spectry.* **15**, 211.
——— 1966. *J. Chem. Phys.* **44**, 2951.
MULLIKEN, R. S. 1937. *J. Phys. Chem.* **41**, 5.
ROSEN, B. 1964. *Handbuch der Physik*, **27** (Springer Verlag, Berlin).