

# Calcul de facteurs de Franck-Condon

## 1 Introduction

Les facteurs de Franck-Condon sont des nombres qui déterminent les intensités relatives des transitions vibroniques. Les transitions vibroniques sont les modifications simultanées des niveaux d'énergie électroniques et de vibration d'une molécule dues à l'absorption ou à l'émission d'un photon d'énergie appropriée. Dans ce projet, nous vous proposons de calculer des facteurs de Franck-Condon (FFC) pour une molécule diatomique, en négligeant les mouvements de translation et de rotation.

Une molécule hypothétique possède deux états électroniques, caractérisés chacun par une fonction d'onde et une énergie. Les noyaux sont soumis à un potentiel électrostatique qui est déterminé par la répartition des charges (et donc par la fonction d'onde électronique) et qui dépend de la distance internucléaire notée  $r$ . La figure 1 représente ces deux fonctions potentiel  $V$  et  $V'$ . Chacune présente un minimum (en  $r = r_e$  ou en  $r = r'_e$ ). Ces minima sont séparés, sur l'échelle verticale des énergies, par la quantité  $T_e$ , l'énergie d'excitation électronique.

Le comportement des noyaux est régi par la mécanique quantique. Il existe donc des niveaux d'énergie de vibration, caractérisés chacun par un nombre quantique, une énergie et une fonction d'onde (et ce pour chaque état électronique correspondant à  $V$  ou  $V'$ ). Sur la figure, on a indiqué le niveau d'énergie de vibration le plus bas pour chaque état électronique.

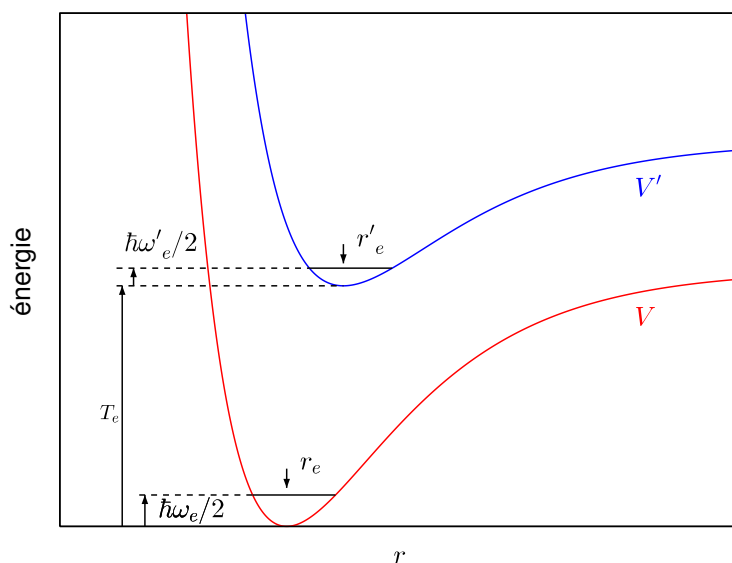


FIGURE 1 – Énergie d'excitation électronique ( $T_e$ ) et premiers niveaux d'énergie vibrationnelle ( $\hbar\omega_e/2$  et  $\hbar\omega'_e/2$ ) d'une molécule diatomique.

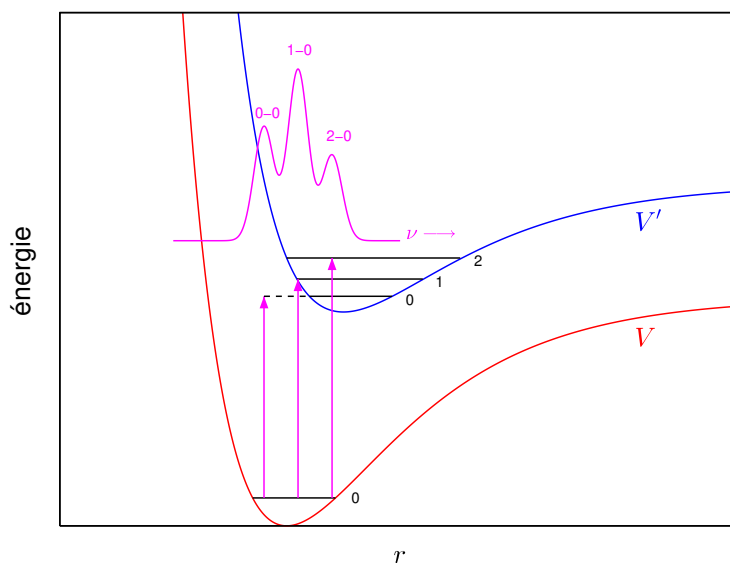


FIGURE 2 – Origine de la structure de vibration.

La figure 2 illustre schématiquement l'origine de la structure vibrationnelle. Elle reproduit en partie la figure précédente mais on a indiqué les énergies des trois niveaux de vibration de l'état électronique supérieur, chacun accompagné de son nombre quantique ( $v' = 0, 1, 2$ ). La figure indique également par des flèches trois transitions vibroniques possibles et le spectre d'absorption que l'on peut attendre.

Si  $\phi_v(r)$  et  $\phi'_{v'}(r)$  sont respectivement les fonctions d'onde de vibration de l'état initial et de l'état final d'une transition vibronique, l'intégrale

$$S(v, v') = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_v(r) \phi'_{v'}(r) dr \quad (1)$$

est souvent appelée intégrale de recouvrement des deux fonctions d'onde et

$$FFC(v, v') = |S(v, v')|^2 \quad (2)$$

est le facteur de Franck-Condon de la transition. Il est proportionnel à la probabilité de la transition considérée. Ce sont ces quantités que nous vous proposons de calculer.

## 2 Le potentiel internucléaire

Les noyaux sont soumis à un potentiel électrostatique  $V$  créé par l'ensemble des charges de la molécule. Ce potentiel détermine les fonctions d'onde  $\phi_v(r)$  mais il n'est pas connu. Pour aller plus loin, on est donc amené à faire une hypothèse raisonnable. Lorsque l'énergie associée au mouvement relatif des noyaux est faible (petites valeurs de  $v$ ), ceux-ci s'écartent peu de leur position d'équilibre (distance  $r_e$ ) et le potentiel peut être considéré comme harmonique :

$$V_h(r) = \frac{k}{2}(r - r_e)^2, \quad (3)$$

où  $k$  est la constante qui le caractérise. Il est commode de l'écrire

$$V_h(r) = \frac{\mu\omega_e^2}{2}(r - r_e)^2. \quad (4)$$

$\mu$  est la masse réduite pour le mouvement relatif des noyaux et  $\omega_e = \sqrt{k/\mu}$  est la pulsation du mouvement d'oscillation des noyaux autour de leur position d'équilibre, selon la mécanique classique.

On se rend compte cependant que cette approximation est grossière : les noyaux ne peuvent pas s'interpénétrer ni s'éloigner à l'infini sans casser la molécule. Une fonction potentiel assez réaliste est due à Morse [1]; elle s'écrit

$$V_M(r) = D_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2. \quad (5)$$

### 3 Fonctions d'onde et énergies pour le potentiel harmonique

On pose

$$x = r - r_e; \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_e}}$$

( $\alpha$  est une longueur). Les énergies et les fonctions d'onde s'écrivent alors [2, 3]

$$\phi_v(x) = N_v H_v(x/\alpha) \exp(-x^2/2\alpha^2); \quad (6)$$

$$N_v = \left[ \alpha \pi^{1/2} 2^v v! \right]^{-1/2}; \quad (7)$$

$$E_v = \hbar\omega_e(v + 1/2); \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

Dans ces formules,  $H_v$  est le polynôme de Hermite d'ordre  $v$  [4]. Remarque : les paramètres  $r_e$  et  $\alpha$  diffèrent en général d'un état électronique à un autre.

### 4 Les FFC pour un potentiel harmonique

L'intégrale de recouvrement dépend des paramètres  $v, \alpha, r_e$  et  $v', \alpha', r'_e$  qui caractérisent respectivement l'état initial et l'état final de la transition; on pose  $\Delta = r'_e - r_e$  si bien que

$$S(v, v', \alpha, \alpha', \Delta) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_v(x, \alpha) \phi'_{v'}(x - \Delta, \alpha') dx \quad (9)$$

Le calcul numérique d'un  $S(v, v')$  est un calcul d'intégrale, pour lequel les méthodes des trapèzes ou de Simpson sont bien adaptées. Il paraît difficile d'estimer a priori l'erreur de troncation. On peut recourir au procédé « artisanal » suivant. On calcule l'intégrale en utilisant  $n$  pivots, puis avec  $2n, 4n$ , jusqu'à ce que la valeur trouvée n'évolue plus, à une certaine tolérance près, par exemple un millième en valeur absolue. Le domaine d'intégration doit être choisi assez grand pour que le produit  $\phi\phi'$  soit « petit » aux bords.

Calculer quelques  $S(v, v')$  d'abord pour  $\alpha = \alpha'$  et diverses valeurs de  $\Delta$  puis pour des choix variés des paramètres. Qualitativement, comment varie  $S$  avec  $\Delta$ ? Les  $S(v, v', \alpha, \alpha', \Delta)$  peuvent également être calculés de façon analytique, exacte [5]. Voici quelques résultats que vous pourrez comparer aux vôtres.

$v$	$v'$	$\alpha$	$\alpha'$	$\Delta$	$S$
0	2	1000	0,3333	1,6	0,0182574
5	3	6,6667	7,6923	3	0,3552
2	10	0,5	0,7692	4	0,23663
30	30	0,6579	2,7027	2,4	0,031532

## 5 Fonctions d'onde et énergies pour le potentiel de Morse

Il est commode de détailler les changements de variables successifs utilisés par les auteurs [1, 6–8]. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_M(r) \right] \phi(r) = E\phi(r).$$

On introduit la coordonnée centrée sans dimension

$$y = a(r - r_e),$$

où  $a$  est défini par la forme du potentiel de Morse dans la section 2. L'équation de Schrödinger devient

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} + \lambda^2 [\varepsilon - (1 - e^{-y})^2] \phi = 0. \quad (10)$$

Nous avons défini deux paramètres sans dimension

$$\varepsilon = \frac{E}{D_e}; \quad \lambda = \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{a\hbar}. \quad (11)$$

Le changement de variable

$$z = 2\lambda e^{-y}$$

permet finalement de montrer que la fonction d'onde s'écrit

$$\phi_v(z) = N_v z^{\lambda-v-1/2} L_v^{2\lambda-2v-1}(z); \quad (12)$$

$$N_v = \left[ \frac{v!(2\lambda - 2v - 1)}{\Gamma(2\lambda - v)} \right]. \quad (13)$$

$L_v^{2\lambda-2v-1}(z)$  est un polynôme de Laguerre généralisé (ou associé). Ces polynômes obéissent à la relation de récurrence suivante [9] :

$$L_0^{(\alpha)} = 1; \quad L_1^{(\alpha)} = 1 + \alpha - x; \quad (14)$$

$$L_{k+1}^{(\alpha)} = \frac{1}{k+1} \left[ (2k+1 + \alpha - x)L_k^{(\alpha)} - (k+\alpha)L_{k-1}^{(\alpha)} \right]. \quad (15)$$

Les énergies sont quantifiées :

$$\varepsilon_v = 1 - \frac{(\lambda - v - 1/2)^2}{\lambda^2}. \quad (16)$$

Plutôt que d'appliquer ces diverses formules, vous pourrez tout aussi bien résoudre numériquement, point par point, l'équation (10) ; l'algorithme de Numerov ([4], chap. 12) est très bien adapté à ce cas. Vous devrez enfin normaliser à l'unité les solutions ainsi obtenues.

Revenant en arrière, on voit que les énergies possibles s'écrivent

$$E_v = \hbar\omega_e(v + 1/2) - \frac{(\hbar\omega_e)^2}{4D_e}(v + 1/2)^2; \quad \omega_e = a\sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}. \quad (17)$$

## 6 Les FFC pour le potentiel de Morse

### 6.1 Le potentiel

Pour vous familiariser avec le potentiel de Morse, étudiez les variations de  $V_M$  avec  $r$ . Quelles sont les valeurs de cette fonction pour  $r = 0, r_e, +\infty$ ? Quelle est la signification physique du paramètre  $D_e$ ? Montrez qu'il ne peut exister, dans le potentiel de Morse, qu'un nombre fini de niveaux d'énergie. Quelle est la valeur maximale de  $v$ ? Qu'en est-il pour le potentiel harmonique? Montrer que pour  $r \simeq r_e$ ,  $V_M$  prend la forme approchée

$$V_M(r) \simeq \frac{k'}{2}(r - r_e)^2$$

et donnez l'expression de  $k'$ .

Pour faciliter la comparaison avec les résultats expérimentaux, on écrit souvent les énergies de l'oscillateur de Morse sous la forme

$$E_v = \hbar\omega_e \left[ v + 1/2 - \chi_e(v + 1/2)^2 \right].$$

Exprimer  $\chi_e$  en fonction de  $\lambda$  puis de  $a$  et  $D_e$ . Tracer la courbe représentative de  $U_M(x)$  pour  $x_e \simeq 3$ ,  $\lambda \simeq 15$  et celle de son approximation harmonique. Indiquer les positions de quelques niveaux d'énergie.

### 6.2 Les fonctions d'onde et les FFC

Tracer quelques fonctions d'onde. Quelles différences présentent-elles avec les fonctions de l'oscillateur harmonique? Calculer quelques FFC.

## 7 Comparaison avec l'expérience

La figure 3 montre une partie du spectre d'absorption de l'oxygène (la transition ( $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ ) en jargon de spectroscopiste où le niveau de départ est cité en dernier) [10, 11]. Vous reconnaissez une riche structure vibrationnelle (une « progression »), formée de transitions à partir du niveau  $v = 0$  de l'état électronique le plus bas (le « fondamental ») vers des niveaux de  $v' = 4, 5 \dots 16$  de l'état électronique excité. Déterminer les intensités des composantes est assez compliqué : il faut déterminer un ligne de base et calculer la surface sous chaque pic. Selon les auteurs, l'intensité des composantes croît régulièrement jusqu'à un maximum atteint pour la transition  $v' = 15 \leftarrow v = 0$  puis décroît ensuite. Pourrez-vous reproduire approximativement, par le calcul, cette structure, à l'aide des données ci-dessous? Comme il est d'usage en spectroscopie optique, nous utilisons le  $\text{cm}^{-1}$  comme unité d'énergie ( $1 \text{ eV} = q_e/hc = 8066 \text{ cm}^{-1} = 806600 \text{ m}^{-1}$ ) si  $q_e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  est la valeur absolue de la charge de l'électron.

masse de l'atome d'oxygène :  $m_O = 2,6610^{-26} \text{ kg}$ ;

énergie d'excitation électronique :  $T_e/hc = 49794 \text{ cm}^{-1}$ ;

distance interatomique d'équilibre dans l'état fondamental :  $r_e = 1,2075 \text{ \AA}$ ;

énergie de dissociation  $D_e/hc = 42047 \text{ cm}^{-1}$ ;

nombre d'onde de vibration dans l'état fondamental :  $\nu_e/hc = 1580 \text{ cm}^{-1}$ ;

distance interatomique d'équilibre dans l'état excité :  $r'_e = 1,6043 \text{ \AA}$ ;

énergie de dissociation à l'état excité :  $D'_e/hc = 8121 \text{ cm}^{-1}$ ;

nombre d'onde de vibration dans l'état excité :  $\nu'_e/hc = 709 \text{ cm}^{-1}$ .

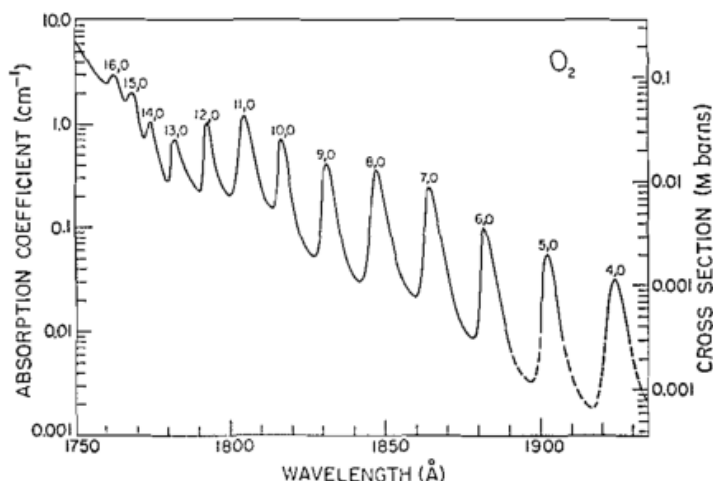


FIGURE 3 – La bande de Schumann-Runge de l’oxygène atmosphérique, associée à la transition ( $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ ) [10].

## Références

- [1] P.M. MORSE : Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Phys. Rev.*, 34:57–64, 1929.
- [2] P.W. ATKINS : *Chimie Physique*, chapitre 14. de Boeck, Bruxelles, 4<sup>e</sup> édition, 2013.
- [3] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË : *Mécanique quantique*, volume I, chapitre 5. Hermann, Paris, 1997.
- [4] J.-P. GRIVET : *Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l’ingénieur*. EDP Sciences, Les Ulis, 2<sup>e</sup> édition, 2013.
- [5] I. GUSEINOV, B. MAMEDOV et A. EKENOĞLU : Analytical evaluation of two-center Franck-Condon overlap integrals over harmonic oscillator wave function. *Z. Naturforsch.*, 61a:141–145, 2006.
- [6] D. Ter HAAR : The vibrational levels of an anharmonic oscillator. *Phys. Rev.*, 70:222–223, 1946.
- [7] C.L. PEKERIS : The rotation-vibration coupling in diatomic molecules. *Phys. Rev.*, 45:98–103, 1934.
- [8] J.P. DAHL et M. SPRINGBORG : The Morse oscillator in position space, momentum space, and phase space. *J. Chem. Phys.*, 88:4535–4547, 1988.
- [9] M. ABRAMOWITZ et I.A. STEGUN : *Handbook of mathematical functions*, chapitre 22. Dover, New York, 1970.
- [10] A.J. BLAKE, H. CARVER et G.N. HADDAD : Photoabsorption cross sections of molecular oxygen between 1250 Å and 2350 Å. *J. Quant. Spec. Rad. Transfer*, 6:451–459, 1966.
- [11] P. KRUPENIE : The spectrum of molecular oxygen. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1:423–534, 1972.