

ANNALES DE L'I. H. P.

FRANCIS PERRIN

**Interaction entre atomes normal et activé. Transferts
d'activation. Formation d'une molécule activée**

Annales de l'I. H. P., tome 3, n° 3 (1933), p. 279-318

http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1933__3_3_279_0

© Gauthier-Villars, 1933, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P. » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

**Interaction entre atomes normal et activé.
Transferts d'activation.
Formation d'une molécule activée**

PAR

FRANCIS PERRIN

L'analogie entre un atome (ou une molécule) activé et un oscillateur électromagnétique excité, a depuis longtemps conduit à faire intervenir, pour interpréter différents faits expérimentaux, des phénomènes d'induction entre un tel atome activé et un atome normal de même espèce ⁽¹⁾. Cette analogie faisait prévoir, en particulier, la possibilité de transferts de l'énergie d'activation de l'un à l'autre des atomes en présence ; mais les conceptions de quanta, sur lesquelles repose l'idée même de molécule ou d'atome activé, obligeaient à admettre que ces transferts étaient discontinus et non progressifs comme dans les modèles classiques ; d'où, pour rappeler cette différence, le nom *d'induction quantique* donné à ces phénomènes.

Les transferts d'activation entre atomes ou molécules de même espèce ne se révèlent que par des diminutions de polarisation des lumières de résonance optique ou de fluorescence, et l'étude expérimentale de ces polarisations indique qu'ils doivent se produire à des distances considérables par rapport aux diamètres de choc. L'analogie avec les phénomènes d'induction classique permettait de concevoir qu'il en pût être ainsi ; mais on ne pouvait espérer faire une théorie tout à fait satisfaisante qu'en utilisant la mécanique ondulatoire qui seule donne un modèle précis des édifices atomiques.

(1) Jean PERRIN, *Fluorescence et radiochimie*, 2^e Conseil de Chimie Solvay, 1924, Gauthier-Villars, Paris, 1925, p. 322.

En fait, ce problème de l'interaction entre un atome normal et un atome activé semblable peut être aisément résolu de façon approchée en mécanique ondulatoire par la méthode générale qui permet de traiter les problèmes de perturbation. On retrouve ainsi la phénomène de transfert d'activation déjà prévu qualitativement, et l'analogie complète des formules obtenues avec celles de la mécanique classique en donne une interprétation très directe. La seule différence essentielle tient à la signification même des grandeurs considérées par la mécanique ondulatoire : le transfert continu d'énergie est remplacé par une probabilité variable d'un transfert total discontinu ; c'est seulement l'énergie *probable* de chaque atome qui varie de façon continue suivant la formule que donne la théorie classique.

Cette analogie profonde est d'autant plus intéressante que le mécanisme analytique qui conduit à ces transferts d'énergie est un cas très simple d'un processus général de mécanique ondulatoire : battements entre deux solutions stationnaires, d'énergies et par suite de fréquences voisines, provenant de la disparition par suite d'un couplage d'une dégénérescence de symétrie. Et l'on connaît le rôle important que joue ce processus dans divers domaines de la mécanique atomique, notamment dans le phénomène, sans analogue directe en mécanique classique, des échanges d'électrons et de l'existence corrélatrice d'importantes énergies de couplage des oscillations électroniques fondamentales (d'où résultent, en particulier, les forces de liaisons homéopolaires entre atomes).

D'une façon analogue, la possibilité de transfert d'énergie entre deux oscillateurs de fréquences légèrement différentes, lorsque le couplage devient assez fort pour modifier les fréquences propres d'une quantité comparable à leur différence initiale paraît correspondre au phénomène de transfert d'activation entre atome d'espèces différentes, ayant des énergies d'activation voisines, phénomène mis en évidence par les fluorescences sensibilisées de FRANCK et CARIO.

Ce problème de l'interaction entre un atome normal et un atome activé d'espèce différente peut être également traité en mécanique ondulatoire. Dans le cas où les énergies d'activation sont peu différentes, les formules de première approximation sont tout à fait semblables à celles que l'on peut obtenir par la mécanique classique, mais il est remarquable de constater que leur obtention est plus aisée et

plus directe par les méthodes de la mécanique ondulatoire. Le calcul conduit, pour ces transferts entre atomes différents, à des rayons d'action d'autant plus petits que la différence des énergies d'activation est plus forte, mais qui sont encore grands par rapport aux diamètres de choc même pour des différences de l'ordre de 10 %. Naturellement, entre deux tels atomes n'ayant pas la même énergie d'activation, un transfert d'activation ne peut se produire que si l'excès ou le manque d'énergie peut être cédé ou emprunté à l'énergie cinétique des deux atomes ; c'est un phénomène qui ne peut se produire de façon statique, et qui exige un déplacement relatif rapide des deux atomes.

Les théories ondulatoires de ces phénomènes de transfert ont été essentiellement développées dans un mémoire de KALLMANN et LONDON ⁽¹⁾. Dans l'exposé qui suit le cas particulièrement instructif de deux atomes identiques est considéré plus en détail. Les distances de transfert pour de tels atomes immobiles sont calculées en comparant la période de transfert à la durée moyenne d'émission lumineuse spontanée de l'atome activé, ce qui conduit à des valeurs de l'ordre du quart de la longueur d'onde de la lumière qui peut être émise, valeurs encore bien plus grandes que celles prévues pour des atomes en mouvement rapide. L'application des résultats obtenus à des molécules en solution est discutée ; il faut dans ce cas tenir compte de l'action perturbatrice du solvant ; on y arrive de façon assez satisfaisante en faisant une hypothèse simplificatrice raisonnable, et l'on trouve que les distances de transfert doivent être réduites d'une façon importante par ces perturbations ; les valeurs ainsi obtenues sont bien du même ordre de grandeur que celles déduites de la mesure de la décroissance de la polarisation de fluorescence quand la concentration croît dans une solution fluorescente visqueuse (environ une centaine d'Ångströms).

Lorsqu'un atome normal et un atome activé s'approchent suffisamment, les forces d'interaction peuvent aboutir à la formation d'une molécule activée stable. Pour étudier cette possibilité il devient nécessaire de considérer simultanément les transferts d'énergie d'activation

(1) H. KALLMANN et F. LONDON, *Zeit. f. Ph. Chemie*, B **2**, p. 207, 1929.

et les échanges d'électrons qui se produisent lorsque les deux atomes sont proches. Ceci n'a pu être fait que dans le cas de deux atomes d'hydrogène ⁽¹⁾. Nous exposerons seulement les considérations de symétrie qui permettent de simplifier l'abord de ce problème complexe, et le principe de la méthode par laquelle on peut entreprendre les calculs.

I. — Atomes de même espèce

1. — *Atomes à grandes distance.* — Considérons deux atomes A et B de même espèce, de nombre atomique Z, dont nous désignerons les noyaux par les lettres *a* et *b*, et que nous supposerons d'abord complètement séparés. Le premier de ces atomes est alors constitué par le noyau *a* et Z électrons $\alpha_i (i = 1, 2, \dots, Z)$, et le deuxième par le noyau *b* et Z autres électrons $\beta_k (k = 1, 2, \dots, Z)$. Si l'on néglige les forces magnétiques, les fonctions d'onde électroniques relatives à ces atomes considérés séparément satisfont respectivement aux deux équations de même forme :

$$(I) \quad \begin{cases} \Delta_x \psi_a(x) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - U_a(x)] \psi_a(x) = 0 \\ \Delta_\beta \psi_b(\beta) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - U_b(\beta)] \psi_b(\beta) = 0 \end{cases}$$

dans lesquelles, avec des notations évidentes,

$$\begin{cases} U_a(x) = - \sum_i \frac{Z e^2}{r_{a\alpha_i}} + \sum_{i, i'} \frac{e^2}{r_{\alpha_i \alpha_{i'}}} \\ U_b(\beta) = - \sum_k \frac{Z e^2}{r_{b\beta_k}} + \sum_{k, k'} \frac{e^2}{r_{\beta_k \beta_{k'}}} \end{cases}$$

Les équations (I) ont naturellement les mêmes valeurs caractéristiques $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$, auxquelles correspondent des fonctions caractéristiques $\psi_{an}(\alpha)$ et $\psi_{bn}(\beta)$ analytiquement identiques si l'on prend respectivement pour origine les noyaux *a* et *b*. Nous supposerons les valeurs caractéristiques E_1, E_2, \dots simples, sauf bien entendu la dégénérescence d'orientation pour les fonctions d'onde non isotropes.

(1) KEMBLE et ZENER, *Phys. Rev.*, 1929, **33**, p. 512. EISENSCHITZ et LONDON, *Z. Physik*, 1930, **60**, p. 491.

INTERACTION ENTRE ATOMES NORMAL, ET ACTIVÉ

L'ensemble des deux atomes, même s'ils sont complètement séparés, peut être considéré comme un système unique auquel correspond l'équation d'onde globale

$$(2) \quad \Delta_x \psi(x, \beta) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [K - U_a(x) - U_b(\beta)] \psi(x, \beta) = 0$$

dont les solutions se déduisent immédiatement des solutions des équations (1) : La somme de deux valeurs caractéristiques quelconque de ces équations séparées donne une valeur caractéristique de l'équation (2)

$$K_{nm} = E_n + E_m$$

à laquelle correspond, si les indices n et m sont différents, deux fonctions caractéristiques distinctes orthogonales (dégénérescence double), produit des solutions correspondantes des équations (1),

$$\gamma'_{nm} = \psi_{an}(x) \psi_{bm}(\beta), \quad \gamma''_{nm} = \psi_{am}(x) \psi_{bn}(\beta)$$

ce qui exprime le fait que pour la même énergie totale K_{nm} du système, le premier atome peut être dans l'état stationnaire d'ordre n et le deuxième dans l'état stationnaire d'ordre m , ou *vice versa* (état $A_n B_m$ et $A_m B_n$). Mais pour cette même valeur caractéristique l'équation (2) admet aussi comme solution toute combinaison linéaire normalisée de ces deux solutions

$$\gamma = c' \gamma'_{nm} + c'' \gamma''_{nm}, \quad (c'^2 + c''^2 = 1)$$

et pour une telle solution il n'est plus possible de dire dans lequel des états n et m se trouve chacun des atomes. On doit considérer alors que le système des deux atomes se trouve à la fois partiellement dans les deux états de même énergie $A_n B_m$ et $A_m B_n$, dans des proportions c'^2 et c''^2 , et si l'on faisait une expérience quelconque permettant de préciser l'état du premier atome, par exemple, on aurait une probabilité c'^2 de le trouver dans l'état n et une probabilité c''^2 de le trouver dans l'état m (1).

En particulier, pour une énergie totale somme de l'énergie d'un atome

(1) Bien entendu à une valeur caractéristique K_{nn} de l'équation (2) somme de deux valeurs caractéristiques égales E_n et E_n des équations (1) correspond une seule fonction caractéristique

$$\gamma_{nn} = \psi_{an}(x) \psi_{bn}(\beta)$$

pour laquelle les atomes sont tous les deux dans le même état n .

dans l'état fondamental et de celle d'un atome dans le premier état d'activation

$$(3) \quad K_0 = E_1 + E_2$$

nous aurons les deux solutions distinctes

$$(4) \quad \chi_0' = \psi_{a1}(x)\psi_{b2}(\xi), \quad \chi_0'' = \psi_{a2}(x)\psi_{b1}(\xi)$$

représentant, la première, l'atome A normal et l'atome B activé (état AB*), et la deuxième l'atome A activé et l'atome B normal (état A*B). La solution générale de l'équation (2) pour la valeur K_0 de l'énergie, valeur caractéristique double par suite de l'égalité des énergies d'activation des deux atomes, sera une combinaison linéaire quelconque des deux solutions (4).

2. — *Atomes proches.* — Considérons maintenant les deux atomes semblables placés à une distance R l'un de l'autre (distance des noyaux a et b) telle que les énergies potentielles d'interaction entre les éléments qui les constituent ne soient plus négligeables. On doit alors faire figurer ces énergies dans l'équation d'onde qui pourra s'écrire

$$(5) \quad L\chi \equiv \Delta_{x,\xi}\chi(x, \xi) + \frac{8\pi^2m}{h^2} [K - U_a(x) - U_b(\xi) - W(x, \xi)]\chi(x, \xi) = 0$$

le terme complémentaire d'énergie potentielle ayant pour expression

$$(6) \quad W(x, \xi) = - \sum_k \frac{Z\varepsilon^2}{r_{a\xi k}} - \sum_i \frac{Z\varepsilon^2}{r_{bx_i}} + \sum_{i,k} \frac{\varepsilon^2}{r_{xi\xi k}} + \frac{Z^2\varepsilon^2}{R}.$$

Nous supposons, dans ce qui suit, que la distance R est encore assez grande pour que les échanges d'électrons entre les deux atomes, qui résultent de la superposition de leurs atmosphères électroniques, ne se produisent pratiquement pas. Il suffit pour cela que les atomes soient à une distance de quelques fois leur « diamètre de choc », car la décroissance de la densité électronique dans un atome, à grande distance du noyau, est d'allure exponentielle. Or, nous verrons que les actions caractéristiques du couplage entre un atome normal et un atome activé ont une décroissance en général beaucoup plus lente (de l'ordre de celle de l'inverse d'une puissance de la distance des atomes) et gardent une importance notable à des distances bien plus grandes.

Nous allons ainsi rechercher les solutions approchées de l'équation

(5) pour lesquelles les électrons α restent distribués au voisinage du noyau a , et les électrons β au voisinage du noyau b , et pour lesquelles par suite, l'énergie $W(\alpha, \beta)$ reste très petite par rapport aux énergies $U_a(\alpha)$ et $U_b(\beta)$ dans tous les domaines où la fonction d'onde $\chi(\alpha, \beta)$ n'a pas elle-même une grandeur négligeable. Nous pourrions donc pour ces solutions considérer le terme d'énergie W comme une petite perturbation introduite dans l'équation (2) relative aux atomes très éloignés et dont nous connaissons déjà les solutions.

Notamment, pour étudier le couplage d'un atome normal et d'un atome dans le premier état d'activation, nous devons rechercher l'influence de cette perturbation W sur le niveau énergétique double K_0 de l'équation (2) et les solutions qui lui correspondent. L'application de la théorie générale des perturbations à ce cas de dégénérescence peut être simplifiée, comme souvent, par des considérations de symétrie. En effet, l'équation d'onde (5), et la condition qu'il n'y ait pas d'échange d'électrons entre les atomes, étant invariantes vis-à-vis d'une symétrie par rapport au plan médian perpendiculaire au milieu de la droite joignant les deux noyaux, symétrie qui équivaut à une permutation totale des deux atomes (échange simultané des noyaux a et b , et des électrons α et β qui leur sont associés), les solutions que nous cherchons devront être symétriques ou antisymétriques par rapport à une telle permutation (la dégénérescence initiale doit être supprimée par la perturbation d'interaction $W(\alpha, \beta)$ qui rend impossible la séparation des variables α et β). Quand cette perturbation est infiniment petite, ces solutions doivent donc tendre vers des solutions symétriques ou antisymétriques de l'équation (2) correspondant à l'énergie K_0 , c'est-à-dire vers les combinaisons linéaires des solutions χ_0' et χ_0'' ayant ces caractères de symétries. Or, si les fonctions d'onde ψ_a et ψ_b sont rapportées à des systèmes d'axes *symétriques* par rapport au plan médian, les fonctions χ_0' et χ_0'' se permutent quand on échange les deux atomes ; c'est donc leur somme et leur différence qui donneront à un facteur constant près, les solutions voulues. L'approximation d'ordre zéro du problème que nous considérons est donc donnée par les fonctions d'onde (normalisées comme on voit de suite par le facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$)

$$(7) \quad \chi_{0+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0' + \chi_0''), \quad \chi_{0-} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0' - \chi_0'')$$

correspondant au niveau énergétique double

$$K_{0\pm} = K_0.$$

Ceci signifie que les états *stationnaires* du système formé par les deux atomes, même très peu couplés, ne sont pas voisins des états des atomes séparés par lesquels l'un des atomes est activé et l'autre pas, mais des états pour lesquels chacun des atomes est à la fois, en proportions égales, normal et activé.

Nous désignerons par χ_+ et χ_- les solutions symétrique et antisymétrique de l'équation (5) qui tendent respectivement vers χ_{0+} et χ_{0-} , et par K_+ et K_- les valeurs caractéristiques correspondantes, et nous poserons

$$\chi_{\pm} = \chi_{0\pm} + \xi_{\pm}, \quad K_{\pm} = K_0 + \eta_{\pm}$$

les ξ et η étant infiniment petits en même temps que W . En substituant ces expressions dans l'équation (5), on obtient, en tenant compte du fait que $\chi_{0\pm}$ satisfait à l'équation (2) pour $K = K_0$, et en négligeant les infiniments petits du second ordre

$$\Delta_{\alpha\beta} \xi_{\pm} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [K_0 - U_a(\alpha) - U_b(\beta)] \xi_{\pm} = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\eta_{\pm} - W) \chi_{0\pm}$$

Pour que cette équation ait des solutions uniformes et bornées, il faut, comme on sait, que le deuxième membre soit orthogonal aux solutions de l'équation homogène obtenue en le supprimant, c'est-à-dire précisément aux fonctions $\chi_{0\pm}$. Il faut donc que les quantités η_{\pm} satisfassent aux conditions

$$\int (\eta_+ - W) \chi_{0+} \chi_{0\pm} d\tau_{\alpha\beta} = 0, \quad \int (\eta_- - W) \chi_{0-} \chi_{0\pm} d\tau_{\alpha\beta} = 0$$

qui se réduisent, par suite des caractères de symétrie, à

$$(8) \quad \eta_{\pm} = \int W \chi_{0\pm}^2 d\tau_{\alpha\beta}.$$

Cette relation détermine en première approximation les deux niveaux énergétiques cherchés, provenant de la perturbation du niveau double K_0 .

On a

$$\chi_{0\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_0' \pm \chi_0'') = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{a1}(\alpha) \psi_{b2}(\beta) \pm \psi_{a2}(\alpha) \psi_{b1}(\beta)]$$

donc

$$r_{\pm} = \frac{1}{2} \int W [\psi_{a1}(x)^2 \psi_{b2}(\beta)^2 + \psi_{a2}(x)^2 \psi_{b1}(\beta)^2 \pm 2\psi_{a1}(x)\psi_{a2}(x)\psi_{b1}(\beta)\psi_{b2}(\beta)] d\tau_x d\tau_\beta$$

En explicitant l'énergie d'interaction W, donnée par la relation (6) on obtient, en tenant compte des conditions d'orthogonalité et de normalité des fonctions ψ ,

$$\begin{aligned} (9) \quad r_{\pm} = & -\frac{1}{2} \int \left(\sum_k \frac{Z\varepsilon^2}{r_{a\beta_k}} \right) [\psi_{b1}(\beta)^2 + \psi_{b2}(\beta)^2] d\tau_\beta \\ & -\frac{1}{2} \int \left(\sum_i \frac{Z\varepsilon^2}{r_{bx_i}} \right) [\psi_{a1}(x)^2 + \psi_{a2}(x)^2] d\tau_x \\ & + \frac{1}{2} \int \left(\sum_{i,k} \frac{\varepsilon^2}{r_{x_i\beta_k}} \right) [\psi_{a1}(x)^2 \psi_{b2}(\beta)^2 + \psi_{a2}(x)^2 \psi_{b1}(\beta)^2] d\tau_x d\tau_\beta + \frac{Z^2\varepsilon^2}{R} \\ & \pm \int \left(\sum_{i,k} \frac{\varepsilon^2}{r_{x_i\beta_k}} \right) \psi_{a1}(x)\psi_{a2}(x)\psi_{b1}(\beta)\psi_{b2}(\beta) d\tau_x d\tau_\beta. \end{aligned}$$

Les quatre premiers termes de cette expression représentent, comme on le voit aisément, l'énergie potentielle électrostatique relative P des deux atomes, l'un normal, l'autre activé, placés à la distance R, avec leurs atmosphères électroniques non perturbées (ou plus exactement la moitié de deux fois cette énergie, le système des deux atomes étant à la fois à moitié dans chacun des deux états AB* et A*B). Quant au dernier terme, il représente l'énergie d'interaction Q entre les oscillateurs associés dans les deux atomes à la transition entre l'état normal et le premier état d'activation, cette énergie étant simplement l'énergie potentielle électrostatique relative des densités électroniques déterminées pour chaque atome par le produit des fonctions caractéristiques associées aux deux états considérés. Enfin, le double signe qui précède ce terme correspond aux deux possibilités de couplage, en phase ou en opposition de phase, de ces oscillateurs. Nous obtenons donc pour les deux niveaux énergétiques relatifs au couplage d'un atome normal et d'un atome activé, les valeurs

$$(10) \quad K_{\pm} = K_0 + P \pm Q$$

et la différence entre ces niveaux, qui jouera un rôle essentiel dans la suite, est égale au double du terme Q :

$$(11) \quad K_+ - K_- = 2Q.$$

3. — *Valeurs asymptotiques des énergies d'interaction.* — On peut poursuivre le calcul approché des énergies P et Q en cherchant leurs valeurs asymptotiques pour les grandes distances R. L'expression (6) de l'énergie peut s'écrire

$$W = \frac{\varepsilon^2}{R} \sum_{i,k} \left[-\frac{R}{r_{a\beta_k}} - \frac{R}{r_{bx_i}} + \frac{R}{r_{x_i\beta_k}} + 1 \right].$$

Soient x_i, y_i, z_i , les coordonnées de l'électron α_i relatives à un trièdre orthogonal ayant pour origine le noyau a et pour axe des x , la droite joignant les deux noyaux, et de même x_k, y_k, z_k , celles de l'électron β_k relatives au trièdre symétrique du premier par rapport au plan médian (et ayant par suite pour origine le noyau b). On a

$$\begin{aligned} r_{x_i\beta_k}^2 &= (R - x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2 + (z_i - z_k)^2 \\ &= R^2 - 2R(x_i + x_k) + (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) + (x_k^2 + y_k^2 + z_k^2) \\ &\quad + 2(x_ix_k - y_iy_k - z_iz_k) \end{aligned}$$

d'où, en développant par rapport aux puissances de $\frac{1}{R}$,

$$\begin{aligned} \frac{R}{r_{x_i\beta_k}} &= 1 + \frac{x_i + x_k}{R} + \frac{1}{2} \frac{2x_i^2 + 2x_k^2 - y_i^2 - z_i^2 - y_k^2 - z_k^2}{R^2} \\ &\quad + \frac{2x_ix_k - y_iy_k - z_iz_k}{R^2} + \frac{1}{R^3}(\dots). \end{aligned}$$

Les développements de $\frac{R}{r_{a\beta_k}}$ et $\frac{R}{r_{bx_i}}$ s'obtenant en faisant dans l'expression précédente soit $x_i = y_i = z_i = 0$, soit $x_k = y_k = z_k = 0$, on voit de suite que

$$(12) \quad W = \frac{\varepsilon^2}{R^3} \sum_{i,k} [(2x_ix_k + y_iy_k + z_iz_k) + \frac{1}{R}(\dots)].$$

Les quantités P et Q étant données par les intégrales

$$P = \frac{1}{2} \int W [\psi_{a1}(x)^2 \psi_{b2}(y)^2 + \psi_{a2}(x)^2 \psi_{b1}(y)^2] d\tau_x d\tau_y$$

$$Q = \int W \psi_{a1}(x) \psi_{a2}(x) \psi_{b1}(y) \psi_{b2}(y) d\tau_x d\tau_y,$$

on obtient, en utilisant le développement (12), les expressions asymptotiques

$$(13) \quad P = \frac{\varepsilon^2}{R^3} (2X_1X_2 + Y_1Y_2 + Z_1Z_2) + \frac{\varepsilon^2}{R^4}(\dots)$$

$$(14) \quad Q = \frac{\varepsilon^2}{R^3} (2X^2 + Y^2 + Z^2) + \frac{\varepsilon^2}{R^4}(\dots)$$

INTERACTION ENTRE ATOMES NORMAL ET ACTIVÉ

après avoir posé

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_1 = \int \left(\sum_i x_i \right) \psi_{a1}(x)^2 d\tau_x, \quad Y_1 = \dots, \quad Z_1 = \dots \\ X_2 = \int \left(\sum_i x_i \right) \psi_{a2}(x)^2 d\tau_x, \quad Y_2 = \dots, \quad Z_2 = \dots \end{array} \right.$$

et

$$(16) \quad X = \int \left(\sum_i x_i \right) \psi_{a1}(x) \psi_{a2}(x) d\tau_x, \quad Y = \dots, \quad Z = \dots$$

Les quantités $\varepsilon X_1, \varepsilon Y_1, \varepsilon Z_1$ et $\varepsilon X_2, \varepsilon Y_2, \varepsilon Z_2$ sont les composantes des moments électriques de l'atome normal et de l'atome activé, et l'on reconnaît bien dans le terme principal de l'énergie P l'expression classique de l'énergie potentielle relative de ces moments électriques des atomes en présence. Il faut d'ailleurs remarquer que, pour les états stationnaires des atomes non perturbés, les fonctions d'onde ψ sont symétriques ou antisymétriques vis-à-vis d'une symétrie par rapports au noyau, et que par suite les composantes X_1, \dots et X_2, \dots seront nulles ; mais il y aura interaction entre des termes voisins, faisant apparaître les moments électriques, dès que la perturbation qui se produirait si ces termes de structure fine étaient initialement confondus deviendra comparable aux différences d'énergie entre ces termes (comme dans l'effet Stark).

Quant aux grandeurs X, Y, Z, ce sont les amplitudes des composantes de l'oscillation électronique associée à la transition entre les deux états considérés. On voit que le terme principal de l'énergie Q est égal à l'énergie potentielle relative des deux doublets électriques statiques ayant pour composantes de moments $\varepsilon X, \varepsilon Y, \varepsilon Z$. On aurait pu s'attendre à trouver seulement la moitié de cette énergie, puisque ces composantes sont en réalité des amplitudes d'oscillation ; mais si l'énergie potentielle moyenne relative des deux oscillateurs symétriques associés aux atomes est bien

$$+ \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{R} (2X^2 + Y^2 + Z^2),$$

il faut dépenser ou recevoir le double de cette énergie pour approcher *adiabatiquement* ces deux oscillateurs, de l'infini jusqu'à la distance R, une énergie égale à l'énergie potentielle relative se trouvant alors

dépensée pour augmenter ou diminuer l'amplitude d'oscillation des deux oscillateurs symétriques couplés en phase ou en opposition de phase.

La formule (14) montre que si les quantités X, Y, Z ne sont pas toutes les trois nulles, l'énergie de couplage d'activation Q varie proportionnellement à l'inverse du cube de la distance R des atomes. Elle décroît donc beaucoup moins vite, à grande distance, que les énergies de couplage électroniques (cause des échanges d'électrons) ce qui justifie l'approximation que nous avons faite en négligeant ces dernières. Lorsque $X = Y = Z = 0$, c'est-à-dire pour un état activé métastable, on trouve en général que Q décroît comme l'inverse de la cinquième puissance de la distance. Tous les termes du développement asymptotique (14) ne disparaissent, en dehors de cas très spéciaux, que si l'état normal et l'état activé sont tous deux à symétrie sphérique (type S) ; l'énergie de couplage d'activation décroît alors exponentiellement comme celle de couplage électronique.

4. — *Transfert d'activation.* — Nous n'avons considéré jusqu'ici que les amplitudes des fonctions d'onde correspondant aux états stationnaires du système formé par les deux atomes. Mais pour savoir comment évoluera ce système s'il se trouve à l'instant initial dans un état électronique non stationnaire, nous devons considérer sa fonction d'onde complète Ψ , qui dépend du temps et satisfait à l'équation ondulatoire primitive

$$(17) \quad -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\Delta_{\alpha\beta}\Psi(\alpha,\beta,t) + [U_a(\alpha) + U_b(\beta) + W(\alpha,\beta)]\Psi(\alpha,\beta,t) = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\alpha,\beta,t).$$

Les solutions purement harmoniques, « stationnaires », de cette équation sont données par les expressions de la forme

$$(18) \quad \Psi = \chi(\alpha, \beta) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} K t}$$

χ étant une solution de l'équation (5) et K la valeur caractéristique correspondante, et sa solution générale par une combinaison linéaire quelconque de ces solutions.

Notamment aux amplitudes χ_- et χ_+ associées respectivement aux valeurs K_+ et K_- de l'énergie totale, correspondent les fonctions d'onde complètes

$$(19) \quad \Psi_+ = \chi_+ e^{\frac{2\pi i}{\hbar} K_+ t}, \quad \Psi_- = \chi_- e^{\frac{2\pi i}{\hbar} K_- t}.$$

INTERACTION ENTRE ATOMES NORMAL ET ACTIVÉ

Toute combinaison linéaire normalisée de ces fonctions

$$(20) \quad \Psi = c_1 \Psi_{+} + c_2 \Psi_{-}, \quad |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

est une solution de l'équation d'onde (17), solution non stationnaire, correspondant à une énergie du système des deux atomes non exactement déterminée, mais cependant voisine de l'énergie K_0 ; on a en effet, en première approximation,

$$(20) \quad \begin{aligned} \Psi &= c_1 \gamma_{0+} e^{\frac{2\pi i}{h}(K_0+P+Q)t} + c_2 \gamma_{0-} e^{\frac{2\pi i}{h}(K_0+P-Q)t} \\ &= [c_1 \gamma_{0+} e^{\frac{2\pi i}{h}Qt} + c_2 \gamma_{0-} e^{-\frac{2\pi i}{h}Qt}] e^{\frac{2\pi i}{h}(K_0+P)t} \end{aligned}$$

or Q étant petit, l'expression entre crochets peut être considérée comme une amplitude lentement variable.

Cette amplitude se réduit pour $t = 0$ à

$$c_1 \gamma_{0+} + c_2 \gamma_{0-} = \frac{c_1}{\sqrt{2}}(\gamma_{0'} + \gamma_{0''}) + \frac{c_2}{\sqrt{2}}(\gamma_{0'} - \gamma_{0''}) = \frac{c_1 + c_2}{\sqrt{2}}\gamma_{0'} + \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{2}}\gamma_{0''}.$$

En particulier, on voit que pour la solution Ψ obtenue en prenant $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, la distribution initiale des amplitudes d'oscillation électrique est, en première approximation, donnée par la fonction

$$\gamma_{0'} = \psi_{a1}(\alpha)\psi_{b2}(\beta)$$

qui représente la juxtaposition du premier atome normal et du deuxième activé.

L'évolution du système à partir de cet état initial est déterminée par la fonction d'onde Ψ correspondant à ces valeurs des constantes c_1 et c_2 :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\gamma_{0+} e^{\frac{2\pi i}{h}Qt} + \gamma_{0-} e^{-\frac{2\pi i}{h}Qt}] e^{\frac{2\pi i}{h}(K_0+P)t}$$

c'est-à-dire

$$(22) \quad \Psi = (\gamma_{0'} \cos \frac{2\pi}{h}Qt - \gamma_{0''} i \sin \frac{2\pi}{h}Qt) e^{\frac{2\pi i}{h}(K_0+P)t}$$

Cette fonction d'onde résulte de la superposition de deux oscillations de même fréquence, correspondante à l'énergie $(K_0 + P)$, d'amplitudes lentement variables

$$\gamma_{0'} \cos \frac{2\pi}{h}Qt \quad \text{et} \quad \gamma_{0''} i \sin \frac{2\pi}{h}Qt$$

de phases en quadrature (facteur $i = e^{2i}$ du deuxième terme d'amplitude). La distribution électronique à un instant quelconque s'obtient en calculant le carré du module de l'amplitude totale résultante ce qui donne

$$(23) \quad |\Psi|^2 = \chi_0'^2 \cos^2 \frac{2\pi}{h} Q t + \chi_0''^2 \sin^2 \frac{2\pi}{h} Q t.$$

L'état du système oscille donc lentement entre les états extrêmes

$$\chi_0'^2 = [\psi_{a1}(x)\psi_{b2}(\frac{z}{2})]^2 \quad \text{et} \quad \chi_0''^2 = [\psi_{a2}(x)\psi_{b1}(\frac{z}{2})]^2$$

pour lesquels, le premier atome, ou le deuxième, est normal et l'autre activé, et en général il se trouve dans un état intermédiaire résultant de la superposition de ces états dans des proportions

$$\cos^2 \frac{2\pi}{h} Q t \quad \text{et} \quad \sin^2 \frac{2\pi}{h} Q t$$

Ceci veut dire que si l'on faisait à l'instant t une expérience permettant de connaître, en les séparant, les états des 2 atomes on aurait une probabilité

$$\cos^2 \frac{2\pi}{h} Q t$$

de trouver le premier atome normal et le deuxième activé, et une probabilité complémentaire

$$\sin^2 \frac{2\pi}{h} Q t$$

de trouver le premier atome activé et le deuxième normal. En particulier, on est certain (probabilité égale à 1) qu'aux instants $t = 0; \frac{h}{2Q}; \dots; n \frac{h}{2Q}; \dots$, le premier atome est normal et le deuxième activé, et qu'aux instants $t = \frac{1}{2} \frac{h}{2Q}; \frac{3}{2} \frac{h}{2Q}; \dots; \frac{2n+1}{2} \frac{h}{2Q}; \dots$ le premier atome est activé et le deuxième normal ⁽¹⁾.

Ainsi l'activation oscille entre les deux atomes avec une fréquence

(1) Il faut d'ailleurs remarquer que même à l'instant où les probabilités des états d'amplitudes χ_0' et χ_0'' sont égales, le système ne se trouve pas dans l'un des états stationnaires d'amplitudes $\chi_0 \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0' \pm \chi_0'')$, pour lesquels il y a couplage en phase ou en opposition de phase, mais dans un état d'amplitude $\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0' + i\chi_0'')$ avec couplage en quadrature.

$\frac{h}{2Q}$ correspondant à l'énergie $2Q$, différence entre les énergies des états stationnaires voisins possibles pour le système des deux atomes pour une énergie peu différente de l'énergie $K_0 = E_0 + E_1$ (avec couplage en phase ou en opposition de phase). Et la durée nécessaire pour que se produise un *transfert d'activation* de l'un des atomes sur l'autre est

$$(24) \quad \theta = \frac{1}{4} \frac{h}{Q}$$

ou, en remplaçant Q par sa valeur approchée (14)

$$(25) \quad \theta = \frac{h}{4\epsilon^2} \frac{R^3}{2X^2 + Y^2 + Z^2}.$$

On voit que l'étude par les méthodes de la mécanique ondulatoire du couplage entre deux atomes de même espèce, met en évidence un phénomène d'échange tout à fait analogue à celui qui résulte, en mécanique classique, du couplage entre deux oscillateurs identiques, deux pendules par exemple ; les échanges progressifs d'énergie entre les oscillateurs sont simplement remplacés ici par des variations analogues de probabilité d'activation, les échanges d'énergie entre atomes se produisant toujours de façon discontinue.

5. — *Comparaison entre la durée de transfert et celle d'émission spontanée.* — L'émission de lumière par l'un des atomes considérés se trouvant dans son premier état d'activation est déterminée par les amplitudes X, Y, Z des composantes de l'oscillateur électronique associé à la transition entre cet état d'activation et l'état normal. L'application du principe de correspondance, comme d'ailleurs les raisonnements plus purement quantiques, montre que la durée moyenne d'émission, ou vie moyenne de l'atome dans l'état activé, est donnée, si l'émission d'un photon est la seule possibilité de transformation pour l'atome activé, pour la formule

$$(26) \quad \tau_0 = \frac{3}{16\pi^4} \frac{h}{\epsilon^2} \frac{\lambda^3}{X^2 + Y^2 + Z^2},$$

λ étant la longueur d'onde de la lumière émise

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1}.$$

Comme on a, γ étant un nombre compris entre 0 et 1,

$$2X^2 + Y^2 + Z^2 = (1 + \gamma)(X^2 + Y^2 + Z^2),$$

on voit que le rapport de la durée de transfert Θ , donnée par la relation (25), à la durée moyenne d'émission lumineuse τ_0 a pour valeur ⁽¹⁾

$$(27) \quad \frac{\Theta}{\tau_0} = \frac{4\pi^4}{3(1 + \gamma)} \frac{R^3}{\lambda^3} \quad 0 \leq \gamma \leq 1.$$

La distance R_0 pour laquelle ces deux durées Θ et τ_0 sont égales est donnée par la relation

$$(28) \quad R_0 = \sqrt[3]{\frac{6(1 + \gamma)}{\pi} \frac{\lambda}{2\pi}}$$

soit sensiblement

$$(29) \quad R_0 \approx 0,22\lambda \quad (\text{de } 0,20 \text{ à } 0,25).$$

Ainsi, lorsqu'un atome activé se trouve dans le voisinage d'un atome de même espèce, immobile par rapport à lui, la probabilité pour que la désactivation par émission lumineuse se produise après au moins un transfert d'activation est déjà voisine de un demi, quand la distance des deux atomes est de l'ordre du quart de la longueur d'onde de la lumière qui peut être émise. Par exemple pour une énergie d'activation correspondant à une lumière verte, la distance R_0 sera d'environ 1000 Ångströms. On voit combien énormes par rapport aux diamètres de choc des atomes (quelques Ångströms) sont les distances auxquelles peuvent se produire les transferts d'activation.

6. — *Transferts d'activation entre molécules dissoutes.* — Ce que nous venons de dire sur les transferts d'activation entre atomes immobiles situés à des distances fixes, ne peut naturellement pas être appliqué au cas des gaz, dans lesquels les atomes se meuvent les uns par rapport aux autres avec de grandes vitesses; nous étudierons le problème qui se pose alors dans le prochain paragraphe. Mais on peut essayer d'étendre, au moins qualitativement, cette théorie aux molécules d'une substance fluorescente en solution diluée dans un solvant très visqueux où les déplacements par diffusion sont négligeables.

(1) Les deux atomes en présence étant identiques les transferts d'activation ne changent rien à la durée moyenne d'émission τ_0 .

L'existence de transferts d'activation est expérimentalement prouvée pour de telles molécules par la décroissance de la polarisation de la lumière de fluorescence quand la concentration croît (aucune dépolarisation ne peut résulter dans une solution très visqueuse d'une rotation des molécules, qui exigerait, pour se produire en un temps de l'ordre de la durée moyenne d'émission, une énergie plus grande que l'énergie d'activation tout entière). La mesure de la rapidité de cette décroissance, pour les solutions de fluorescéine dans la glycérine par exemple, indique que les transferts d'activation se produisent pour des distances entre molécules de l'ordre de 80 Ångströms. Cette valeur quoique déjà très grande par rapport au diamètre de choc, est cependant plus de dix fois plus petite que celle prévue pour des atomes identiques.

Il est d'ailleurs naturel que la théorie précédente ne puisse s'appliquer sans modifications au cas de molécules dans un liquide. Une molécule en solution subit en effet de la part des molécules voisines du solvant des perturbations irrégulières continues, et la symétrie entre deux molécules dissoutes de même espèce ne peut être rigoureuse qu'en moyenne. Tant que les énergies correspondant aux perturbations indépendantes des deux molécules semblables en présence sont plus grandes que l'énergie d'interaction entre ces molécules, l'une normale et l'autre activée, il ne pourra pas se maintenir de régime de couplage stable, avec différence de phase constante et partage de l'énergie d'activation. Pour étudier la façon dont réagiront encore l'une sur l'autre deux telles molécules, nous admettrons ⁽¹⁾ que les perturbations ont pour effet de produire des changements de phase brusques des oscillations associées à l'activation de l'une ou l'autre molécule, à des intervalles de temps plus ou moins courts, de sorte que la différence de phase entre les oscillations correspondant aux solutions

$$\chi_0' = \psi_{a1}(\alpha)\psi_{b2}(\beta) \quad \text{et} \quad \chi_0'' = \psi_{a2}(\alpha)\psi_{b1}(\beta)$$

puisse être considérée comme choisie au hasard après chacun de ces changements de phase, entre lesquels nous supposerons que le système des deux molécules évolue sans perturbation, et que, par suite, sa fonction d'onde Ψ satisfait à une équation analogue à l'équation (17). L'énergie du système devant être voisine de la somme de l'énergie

(1) F. Perrin, *Ann. de Physique*, **17**, p. 283, 1932.

F. PERRIN

d'une molécule normale et de l'énergie d'une molécule activée, on aura comme pour deux atomes dans le vide

$$\Psi = c_1 \Psi_+ + c_2 \Psi_-$$

c_1 et c_2 étant des constantes, et les fonctions Ψ_+ et Ψ_- étant en première approximation données par les relations

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_0' + \gamma_0'') e^{\frac{2\pi i}{h}(K_0 + P + Q)t}, \quad \Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_0' - \gamma_0'') e^{\frac{2\pi i}{h}(K_0 + P - Q)t}.$$

Nous pouvons écrire par suite

$$(31) \quad \Psi = (a_1 \gamma_0' + a_2 \gamma_0'') e^{\frac{2\pi i}{h}(K_0 + P)t}$$

avec

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(c_1 e^{\frac{2\pi i}{h}Qt} + c_2 e^{-\frac{2\pi i}{h}Qt} \right)$$

$$a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(c_1 e^{\frac{2\pi i}{h}Qt} - c_2 e^{-\frac{2\pi i}{h}Qt} \right).$$

Nous poserons

$$c_1 = \varphi_1 e^{i\mu_1}, \quad c_2 = \varphi_2 e^{i\mu_2}, \quad \mu_1 - \mu_2 = \mu$$

$$a_1 = \varpi_1 e^{i\hat{\varphi}_1}, \quad a_2 = \varpi_2 e^{i\hat{\varphi}_2}, \quad \hat{\varphi}_1 - \hat{\varphi}_2 = \hat{\varphi}$$

et comme $c_1 \tilde{c}_1 + c_2 \tilde{c}_2 = 1$, nous pouvons de plus, poser

$$\varphi_1 = \cos \omega, \quad \varphi_2 = \sin \omega$$

On a ainsi

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\cos \omega e^{i\left(\frac{2\pi}{h}Qt + \mu_1\right)} + \sin \omega e^{-i\left(\frac{2\pi}{h}Qt - \mu_2\right)} \right]$$

$$a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\cos \omega e^{i\left(\frac{2\pi}{h}Qt + \mu_1\right)} - \sin \omega e^{-i\left(\frac{2\pi}{h}Qt - \mu_2\right)} \right].$$

En calculant $a_1 \tilde{a}_1$ et $a_2 \tilde{a}_2$, on obtient

$$(32) \quad \begin{cases} \varpi_1^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \sin 2\omega \cos \left(\frac{4\pi}{h}Qt + \mu \right) \right] \\ \varpi_2^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \sin 2\omega \cos \left(\frac{4\pi}{h}Qt + \mu \right) \right] \end{cases}$$

et de même en calculant $a_1 \tilde{a}_2$,

$$\varpi_1 \varpi_2 e^{i\delta} = \frac{1}{2} \left[\cos 2\omega - i \sin 2\omega \sin \left(\frac{4\pi}{h} Q t + \mu \right) \right]$$

d'où

$$(33) \quad \operatorname{tg} \delta = - \operatorname{tg} 2\omega \sin \left(\frac{4\pi}{h} Q t + \mu \right).$$

Les relations (32) donnent les probabilités $p_1 = \varpi_1^2$ et $p_2 = \varpi_2^2$ pour que l'énergie d'activation soit sur la deuxième ou sur la première molécule. Cherchons la valeur moyenne à l'instant t de la probabilité, p_1 , en supposant fixe sa valeur initiale p_{10} , mais en supposant prise au hasard, conformément à nos hypothèses, la différence de phase initiale δ_0 entre les oscillations associées aux fonctions χ_0' et χ_0'' . On a

$$p_1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \sin 2\omega \cos \mu \cos \frac{4\pi}{h} Q t - \frac{1}{2} \sin 2\omega \sin \mu \sin \frac{4\pi}{h} Q t,$$

donc

$$\frac{1}{2} \sin 2\omega \cos \mu = p_{10} - \frac{1}{2}$$

et d'après (33)

$$\sin 2\omega \sin \mu = - \sin \delta_0 \sqrt{1 - 4 \left(p_{10} - \frac{1}{2} \right)^2}.$$

On a donc en moyenne

$$\frac{1}{2} \overline{\sin 2\omega \cos \mu} = p_{10} - \frac{1}{2}$$

$$\overline{\sin 2\omega \sin \mu} = - \overline{\sin \delta_0} \sqrt{1 - 4 \left(p_{10} - \frac{1}{2} \right)^2} = 0$$

et par suite

$$(34) \quad \overline{\left(p_1 - \frac{1}{2} \right)} = \left(p_{10} - \frac{1}{2} \right) \cos \frac{4\pi}{h} Q t.$$

S'il se produit un changement de phase au bout d'un temps t_1 , petit par rapport à la période de transfert Θ , la valeur moyenne p_{11} de la probabilité p_1 à l'instant de ce changement de phase sera donc donnée sensiblement par la relation

$$(35) \quad \left(p_{11} - \frac{1}{2} \right) = \left(p_{10} - \frac{1}{2} \right) \left(1 - \frac{8\pi^2 Q^2}{h^2} t_1^2 \right)$$

et si de nouveaux changements de phase se produisent pour l'une ou

l'autre des molécules après des intervalles de temps successifs t_2, \dots, t_n , la valeur moyenne p_{1n} de la probabilité p_1 après le n^{e} changement de phase sera donnée, si chaque fois la différence de phase peut être considérée comme choisie au hasard, par le produit

$$\left(p_{1n} - \frac{1}{2}\right) = \left(p_{10} - \frac{1}{2}\right) \left(1 - \frac{8\pi^2 Q^2}{h^2} t_1^2\right) \left(1 - \frac{8\pi^2 Q^2}{h^2} t_2^2\right) \dots \left(1 - \frac{8\pi^2 Q^2}{h^2} t_n^2\right)$$

ou à la même approximation

$$\left(p_{1n} - \frac{1}{2}\right) = \left(p_{10} - \frac{1}{2}\right) e^{-\frac{8\pi^2 Q^2}{h^2} \sum_1^n t_i}.$$

Soit t le temps total écoulé depuis l'instant initial au moment du n^{e} changement de phase, on a, si n est suffisamment grand,

$$t = \sum_1^n t_i = n \bar{t}_i$$

et

$$\sum_1^n t_i^2 = n \bar{t}_i^2 = \frac{\bar{t}_i^2}{t_i} t.$$

De plus, si les changements de phase se produisent au hasard dans le temps, on sait que

$$\bar{t}_i^2 = 2(\bar{t}_i)^2.$$

La valeur moyenne de la probabilité p_1 au temps t est donc finalement donnée par la formule

$$(36) \quad \left(p_1 - \frac{1}{2}\right) = \left(p_{10} - \frac{1}{2}\right) e^{-\frac{16\pi^2 Q^2}{h^2} \bar{t}_i \cdot t}.$$

Ainsi l'excès sur un demi de la probabilité de trouver l'énergie d'activation sur une des molécules déterminée décroît exponentiellement avec le temps. On voit combien l'existence de changements de phase fréquents modifie l'allure des transferts d'activation : au lieu d'une oscillation sinusoïdale de la probabilité d'activation, la loi exponentielle obtenue ici nous indique que les transferts suivent une loi de hasard à probabilité constante, ou de façon plus précise que si l'une des molécules est activée elle a une probabilité constante

$$\frac{8\pi^2 Q^2}{h^2} \bar{t}_i \cdot dt$$

de se désactiver, en activant la molécule voisine, pendant le temps dt .

Il est intéressant de comparer la constante de temps

$$(37) \quad \eta = \frac{h^2}{16\pi^2 Q^2} \frac{1}{t_i}$$

de l'exponentielle (36) à la durée moyenne d'émission lumineuse τ_0 ; en tenant compte de la valeur approchée de Q et de l'expression de τ_0 [formule (26), p. 293], on a

$$\eta = \tau_0 \frac{16}{9(1 + \tau_i)^2} \frac{\tau_0}{t_i} \left(\frac{\pi R}{\lambda} \right)^6$$

Il en résulte que η sera du même ordre de grandeur que τ_0 si la distance entre les molécules a pour valeur

$$(38) \quad R_0 = \frac{\lambda}{\pi} \left(\frac{\tau_i}{\tau_0} \right)^{\frac{1}{6}}.$$

Pour une molécule en solution dans un liquide l'intervalle moyen, entre deux perturbations doit être compris entre 10^{-13} et 10^{-14} seconde. En prenant pour τ_i ces valeurs extrêmes (qui pour une fréquence d'émission de $6 \cdot 10^{14}$ sec.⁻¹ correspondent respectivement à 60 et à 6 ondes émises sans perturbation), on obtient, en supposant une durée moyenne d'émission $\tau_0 = 10^{-8}$ sec. (normale pour la fréquence considérée),

$$\frac{\lambda}{30} < R_0 < \frac{\lambda}{20}$$

autrement dit R_0 devrait être compris entre 150 et 250 Ångströms.

On voit que des perturbations très fréquentes, telles qu'il doit s'en produire dans une solution, diminuent beaucoup la distance de transfert d'activation. La distance calculée est cependant encore environ deux fois plus grande que la valeur déduite des observations de polarisation. Il est vraisemblable que cet écart est dû à l'étalement des fréquences d'absorption et d'émission, sur des bandes spectrales assez larges n'empiétant qu'assez peu l'une sur l'autre. Cet étalement, dû aux possibilités de vibrations mécaniques internes des molécules, et au couplage très fort de ces vibrations avec l'agitation thermique du solvant, diminue considérablement la grandeur des moments associés aux transitions possibles à la fois pour les deux molécules en présence.

7. — *Atomes en mouvement.* — Lorsque les deux atomes considérés se meuvent l'un par rapport à l'autre dans des conditions telles que l'on puisse admettre que leur mouvement n'est que peu influencé par les forces d'interaction, on peut étudier cette interaction au moyen de l'équation d'onde (17) en y supposant la distance R fonction donnée du temps. Nous nous bornerons ici à un cas schématique. Nous supposons que les deux atomes initialement à grande distance, le premier normal et le deuxième activé (fonction d'onde χ'_0), sont brusquement rapprochés jusqu'à une distance R_1 à laquelle ils sont maintenus pendant un temps T , puis sont brusquement rééloignés jusqu'à une grande distance l'un de l'autre ; nous chercherons quelle est alors la probabilité de trouver le premier atome activé. Par déplacement brusque, nous entendons un déplacement rapide à tout instant vis-à-vis de la période de transfert Θ précédemment déterminée, de sorte que l'intégrale

$$\int \frac{dt}{\Theta} = \int_{\infty}^{R_1} \frac{v dR}{\Theta}$$

soit négligeable (v étant la vitesse de rapprochement quand les atomes sont à la distance R) ; Θ étant asymptotiquement de l'ordre de R^3 , il suffit par exemple de supposer v constant et suffisamment grand. Dans ces conditions, le rapprochement ou l'éloignement brusque des atomes ne change pas les distributions électroniques autour des deux noyaux, et c'est seulement pendant le maintien des atomes à la distance R , que pourra se produire un transfert d'activation. Nous sommes ainsi ramenés au problème considéré dans le paragraphe 4 ; les atomes se trouvant, lorsqu'ils viennent d'être rapprochés, dans l'état AB^* , l'évolution du système sera déterminée par la fonction d'onde (22), et la probabilité de trouver le premier atome activé au moment de la séparation, et par suite après cette séparation, sera

$$p = \sin^2 \frac{2\pi}{h} Q_1 T = \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{T}{\Theta_1} \right)$$

soit sensiblement, s'il ne s'agit pas d'un état métastable, [formules (27) et (28).]

$$(39) \quad p = \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{R_0^3}{R_1^3} \frac{T}{\tau_0} \right).$$

Dans le cas d'une vapeur atomique, nous pouvons admettre que le

INTERACTION ENTRE ATOMES NORMAL ET ACTIVÉ

passage d'un atome activé animé d'une grande vitesse v par suite de l'agitation thermique, à une distance R_1 d'un atome normal, correspond sensiblement au processus schématique que nous venons de considérer, la durée T du rapprochement étant de l'ordre de $\frac{2R_1}{v}$. La probabilité d'un transfert d'activation lors d'un tel passage est donc approximativement (1).

$$(40) \quad p = \sin^2 \left(\pi \frac{R_0^3}{R_1^2 v \tau_0} \right).$$

Pour une raie d'émission normale dans le spectre visible, la durée moyenne d'émission τ_0 est de l'ordre de 10^{-8} seconde ; R_0 étant, comme nous l'avons vu, de l'ordre de 1000 \AA , si l'on prend v égal à $9 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ (vitesse relative moyenne de deux atomes de sodium à 200°C), on aura une probabilité p égale à $\frac{1}{2}$ pour la première fois, pour une distance de passage R , de l'ordre de 250 \AA .

Une évaluation un peu plus précise peut être faite en calculant la section efficace équivalente qui, attribuée aux atomes activés, donnerait dans l'agitation thermique un nombre de chocs avec les atomes normaux égal au nombre de transferts qui se produisent, pendant le même temps, par induction. En désignant par $f(v)$ la fonction caractérisant la répartition des vitesses relatives, le rayon R_0' de cette section efficace est défini par la relation

$$\int_0^{R_0'} \int_0^\infty 2\pi R_1 dR_1 v f(v) dv = \int_0^\infty \int_0^\infty p 2\pi R_1 dR_1 v f(v) dv$$

qui donne, en remplaçant p par son expression (40)

$$\pi R_0'^2 v = \int_0^\infty \int_0^\infty \sin^2 \left(\frac{\pi R_0^3}{R_1^2 v \tau_0} \right) 2\pi R_1 dR_1 v f(v) dv$$

ou, en prenant $u = \frac{\pi R_0^3}{R_1^2 v \tau_0}$ comme nouvelle variable,

$$\pi R_0'^2 v = \frac{\pi^2 R_0^3}{\tau_0} \int_0^\infty f(v) dv \cdot \int_0^\infty \frac{\sin^2 u}{u^2} du = \frac{\pi^3 R_0^3}{2\tau_0}$$

(1) Pour une justification plus rigoureuse de cette formule voir F. PERRIN, *loc. cit.*

On voit que la loi de répartition des vitesses n'intervient pas (cela tient à la variation proportionnelle au cube de la distance de la période de transfert ; dans le cas d'un état activé métastable il n'en serait pas ainsi). De la relation obtenue, on déduit

$$R'_0 = \pi R_0 \sqrt{\frac{R_0}{2\tau_0 \bar{v}}}$$

Ce qui donne pour $R_0 = 1000 \text{ \AA}$, $\tau_0 = 10^{-8} \text{ sec.}$, $\bar{v} = 9.10^4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ (même cas que plus haut)

$$R'_0 = 235 \text{ \AAngströms}$$

On peut rechercher une vérification expérimentale dans la diminution de la polarisation d'une lumière de résonance quand la pression augmente. Dans le cas de la vapeur de sodium par exemple, cette polarisation commence à décroître pour des pressions encore très faibles de l'ordre de 10^{-5} m/m de mercure, ce qui indique bien un rayon d'action considérable, mais il est possible que les expérimentateurs n'aient pas réussi à s'affranchir complètement de la résonance secondaire qui intervient dès que le volume de la vapeur n'est pas très petit, car le coefficient d'absorption de la vapeur, pour le centre de la raie de résonance, est extrêmement grand. D'autre part, on ne peut pas être certain dans les cas d'une vapeur monoatomique qu'une diminution de la polarisation observée, bien que due à l'interaction entre les atomes de la vapeur, résulte de transferts d'activation entre ces atomes, car le passage d'un atome normal dans le voisinage d'un atome activé pourrait simplement changer son orientation, ce qui n'exige qu'une énergie infime même pour une rotation très rapide. Il semble d'ailleurs que de tels changements d'orientation doivent résulter, comme les transferts d'activation que nous avons étudiés, de l'interaction à grande distance entre un atome normal et un atome activé, lorsque la droite joignant les noyaux n'a pas une direction fixe dans l'espace pendant le déplacement relatif des atomes.

II. — Atomes d'espèces différentes, mais presque en résonance.

Nous allons reprendre l'étude de l'interaction entre un atome normal et un atome activé dans le cas d'atomes A et B, d'espèces différentes, mais ayant des énergies d'activation assez voisines. Nous

suivrons une marche analogue à celle suivie dans le cas d'atomes identiques, en nous bornant à des indications sommaires lorsqu'aucune différence essentielle n'apparaîtra.

8. — *Atomes séparés.* — Les équations d'onde relatives aux deux atomes considérés isolément peuvent s'écrire

$$(41) \quad \Delta_x \psi(x) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - U(x)] \psi(x) = 0$$

et

$$(42) \quad \Delta_\beta \varphi(\beta) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [F - V(\beta)] \varphi(\beta) = 0$$

Nous désignerons par E_1, E_2, \dots , et $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$, les valeurs et fonctions caractéristiques de l'équation (41) relative à l'atome A, et F_1, F_2, \dots et $\varphi_1(\beta), \varphi_2(\beta), \dots$, celles de l'équation (42) relative à l'atome B.

A l'ensemble des deux atomes A et B situés à grande distance l'un de l'autre, correspond l'équation d'onde globale

$$\Delta_{x\beta} \chi_0(x, \beta) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [K_0 - U(x) - V(\beta)] \chi_0(x, \beta) = 0$$

qui a pour valeurs caractéristiques les sommes $E_n + F_m$ et pour fonctions caractéristiques les produits correspondants $\psi_n(x) \varphi_m(\beta)$.

Nous considérons spécialement les états du système des deux atomes pour lesquels l'un des atomes est dans son état fondamental et l'autre dans son premier état d'activation. Ces états correspondent aux énergies et aux fonctions d'onde

$$(43) \quad \begin{cases} K_{01} = E_1 + F_2 \\ \chi_{01} = \psi_1(x) \varphi_2(\beta) \end{cases} \quad (\text{état A B}^*)$$

et

$$(44) \quad \begin{cases} K_{02} = E_2 + F_1 \\ \chi_{02} = \psi_2(x) \varphi_1(\beta) \end{cases} \quad (\text{état A}^* \text{ B}).$$

Nous supposons les énergies K_{01} et K_{02} assez voisines, et nous désignerons leur différence, égale à la différence des énergies d'activation des deux atomes considérés, par σ_0 :

$$(45) \quad K_{02} - K_{01} = (E_2 - E_1) - (F_2 - F_1) = \sigma_0$$

et nous pourrions toujours supposer que σ_0 est positif.

9. — *Atomes couplés. Solutions stationnaires.* — Si les atomes A et B sont placés à une distance R telle que l'énergie potentielle d'interaction $W(\alpha\beta)$ ne soit plus négligeable, on devra la faire figurer dans l'équation d'onde du système qui s'écrira

$$(46) \quad \Delta_{\alpha\beta} \chi(x, \beta) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [K - U(x) - V(\beta) - W(x, \beta)] \chi(x, \beta) = 0.$$

Nous supposerons comme précédemment que la distance R est encore assez grande pour que l'on puisse négliger les échanges d'électrons entre les deux atomes, et que, par suite W reste très petit là où la fonction d'onde χ n'est pas négligeable.

Nous devons étudier les solutions χ_1 et χ_2 de l'équation (46) qui tendent respectivement vers les fonctions χ_{01} , et χ_{02} quand W tend vers zéro ; nous désignerons par K_1 et K_2 les valeurs caractéristiques correspondantes de l'énergie, valeurs qui doivent tendre vers K_{01} , et K_{02} . Nous avons à résoudre ici un problème de perturbation sans dégénérescence, mais comme nous avons supposé les niveaux K_{01} et K_{02} très voisins, il y aura, lors des couplages des deux atomes une forte interaction entre ces niveaux. Même en première approximation, nous devons alors considérer que les fonctions d'onde χ_1 et χ_2 sont des combinaisons linéaires des fonctions χ_{01} , et χ_{02}

$$\chi_1 = f_1 \chi_{01} + g_1 \chi_{02}, \quad \chi_2 = f_2 \chi_{01} + g_2 \chi_{02},$$

ces expressions représentant les seuls termes importants des développements des fonctions χ_1 et χ_2 en série de fonctions χ_{0n} .

En substituant dans l'équation (46) une telle combinaison linéaire

$$\chi = f \chi_{01} + g \chi_{02},$$

on obtient, en tenant compte des équations auxquelles satisfont les fonctions χ_{01} et χ_{02}

$$f(K - K_{01} - W) \chi_{01} + g(K - K_{02} - W) \chi_{02} = 0.$$

Multipliant cette relation successivement par l'une ou l'autre des fonctions χ_{01} et χ_{02} et intégrant pour tout le domaine des configurations, on obtient, en tenant compte des relations de normalité et d'orthogonalité des fonctions χ_{0n}

$$(47) \quad \begin{cases} f(K - K_{01} - W_{11}) - gW_{12} = 0 \\ -fW_{12} + g(K - K_{02} - W_{22}) = 0 \end{cases}$$

en ayant posé

$$(48) \quad W_{11} = \int W \chi_{01}^2 d\tau, \quad W_{12} = \int W \chi_{01} \chi_{02} d\tau, \quad W_{22} = \int W \chi_{02}^2 d\tau.$$

Le système (47) étant linéaire et homogène par rapport aux coefficients f et g , ces quantités ne pourront être différentes de zéro que si le déterminant du système est nul, c'est-à-dire si

$$\begin{vmatrix} K - K_{01} - W_{11} & -W_{12} \\ -W_{12} & K - K_{02} - W_{22} \end{vmatrix} = 0$$

ou, en développant

$$(49) \quad K^2 - (K_{01} + K_{02} + W_{11} + W_{22})K + (K_{01} + W_{11})(K_{02} + W_{22}) - W_{12}^2 = 0.$$

Cette équation du second degré par rapport à l'énergie caractéristique inconnue K admet deux racines

$$K_1 = K_{01} + \frac{W_{11} + W_{22} + \sigma_0}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}(\sigma_0 + W_{22} - W_{11})^2 + W_{12}^2}$$

$$K_2 = K_{02} + \frac{W_{11} + W_{22} - \sigma_0}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}(\sigma_0 + W_{22} - W_{11})^2 + W_{12}^2}$$

qui tendent bien respectivement vers K_{01} et K_{02} quand W et par suite W_{11} , W_{12} , et W_{22} tendent vers zéro. Nous poserons

$$(50) \quad \sigma = \sigma_0 + W_{22} - W_{11} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{2W_{12}}{\sigma}.$$

σ représente ce que deviendrait la différence d'énergie entre les niveaux considérés s'il n'y avait pas d'interaction entre ces niveaux, et β l'importance de cette interaction par rapport à σ . On a alors

$$(51) \quad \begin{cases} K_1 = K_{01} + W_{11} + \frac{\sigma}{2}(1 - \sqrt{1 + \beta^2}) \\ K_2 = K_{02} + W_{22} - \frac{\sigma}{2}(1 - \sqrt{1 + \beta^2}) \end{cases}$$

d'où

$$K_2 - K_1 = \sigma \sqrt{1 + \beta^2} = \sqrt{\sigma^2 + 4W_{12}^2}.$$

On voit que cette différence reste essentiellement positive, et que par suite les deux niveaux énergétiques initialement distincts ne peuvent jamais venir se confondre quelle que soit la perturbation due au couplage des deux atomes en présence.

Pour chacune des racines K_1 et K_2 de l'équation (49) le système (47) détermine le rapport des coefficients f et g , qu'on peut achever de calculer en tenant compte de la condition de normalité de la fonction χ

$$f^2 + g^2 = 1.$$

On obtient ainsi les solutions χ_1 et χ_2 de l'équation (46) qui correspondent aux niveaux d'énergie K_1 et K_2 :

$$(52) \quad \begin{cases} \chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \beta^2 + \sqrt{1 + \beta^2})}} [(1 + \sqrt{1 + \beta^2})\chi_{01} - \beta\chi_{02}] \\ \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \beta^2 + \sqrt{1 + \beta^2})}} [\beta\chi_{01} + (1 + \sqrt{1 + \beta^2})\chi_{02}]. \end{cases}$$

Ces fonctions se réduisent respectivement à χ_{01} et χ_{02} quand β tend vers zéro, c'est-à-dire, σ_0 étant supposé différent de zéro, quand l'interaction W tend vers zéro.

On peut encore simplifier les notations en posant

$$(53) \quad \operatorname{tg} 2\alpha = \beta = \frac{2W_{12}}{\sigma_0 + W_{22} - W_{11}}.$$

On trouve alors

$$(54) \quad \begin{cases} K_1 = K_{01} + W_{11} - W_{12} \operatorname{tg} 2\alpha \\ K_2 = K_{02} + W_{22} + W_{12} \operatorname{tg} 2\alpha, \\ K_2 - K_1 = \frac{2W_{12}}{\sin 2\alpha} = \frac{\sigma}{\cos 2\alpha}. \end{cases}$$

et

$$(55) \quad \begin{cases} \chi_1 = \cos \alpha \quad \chi_{01} - \sin \alpha \quad \chi_{02} \\ \chi_2 = \sin \alpha \quad \chi_{01} + \cos \alpha \quad \chi_{02}. \end{cases}$$

On voit que chacune des solutions stationnaires χ_1 et χ_2 est en première approximation un mélange des solutions χ_{01} et χ_{02} , et qu'à partir du moment où le couplage entre les deux atomes correspond à une énergie du même ordre de grandeur que la différence initiale σ_0 des énergies d'activations, on ne peut plus considérer l'un des atomes comme normal et l'autre comme activé : dans les deux états stationnaires voisins encore possibles pour le système, il y a partage de l'activation entre les deux atomes, bien qu'ils soient différents.

En explicitant l'énergie potentielle relative W entre les éléments constitutifs des atomes A et B, on voit facilement que la signification

INTERACTION ENTRE ATOMES NORMAL ET ACTIVÉ

des quantités W_{11} , W_{12} , et W_{22} est tout à fait analogue dans le cas de deux atomes différents à ce qu'elle était pour deux atomes identiques : W_{11} et W_{22} représentent les énergies potentielles électrostatiques relatives des deux atomes en présence, avec leurs atmosphères électroniques non perturbées, le deuxième atome, ou le premier, étant activé et l'autre normal ; W_{12} est de même l'énergie potentielle relative correspondant aux *amplitudes* des répartitions électroniques oscillantes associées dans les atomes A et B aux transitions entre l'état normal et le premier état d'activation (l'énergie relative moyenne de ces répartitions oscillantes est évidemment nulle par suite de leur différence de fréquence.) Exactement par la même méthode que pour deux atomes identiques, on peut calculer les valeurs asymptotiques de ces énergies pour les grandes valeurs de la distance R ; on trouve ainsi notamment, si les états activés des atomes A et B ne sont ni l'un ni l'autre métastables, que l'on a en première approximation

$$(56) \quad W_{12} = \frac{\varepsilon^2}{R^3} (2XX' + YY' + ZZ'),$$

X, Y, Z et X', Y', Z', étant, respectivement, pour l'atome A et l'atome B, les composantes suivant les axes des amplitudes des oscillateurs électroniques associées à la transition entre l'état normal et l'état activé.

10. — *Solutions non stationnaires. Transferts d'activation.* — Toute combinaison linéaire normalisée

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2, \quad \tilde{c}_1 c_1 + \tilde{c}_2 c_2 = 1,$$

des fonctions d'onde complètes

$$\Psi_1 = \gamma_1 e^{\frac{2\pi i}{h} K_1 t}, \quad \Psi_2 = \gamma_2 e^{\frac{2\pi i}{h} K_2 t}.$$

relatives aux solutions stationnaires précédemment obtenues, détermine un état évolutif du système des deux atomes situés à la distance fixe R. En particulier, il est possible de choisir les constantes c_1 et c_2 , de façon que la distribution électronique initiale résulte de la juxtaposition des répartitions électroniques de l'atome A normal et de l'atome B activé ; si l'on prend en effet

$$c_1 = \cos \alpha, \quad c_2 = \sin \alpha,$$

on aura, d'après les formules (56)

$$\Psi = \cos \alpha (\cos \alpha \chi_{01} - \sin \alpha \chi_{02}) e^{\frac{2\pi i}{h} K_1 t} + \sin \alpha (\sin \alpha \chi_{01} + \cos \alpha \chi_{02}) e^{\frac{2\pi i}{h} K_2 t}.$$

et pour $t = 0$ cette fonction d'onde se réduit bien à la fonction $\chi_{01} = \psi_1 \varphi_2$ correspondant à l'état électronique AB^* .

En désignant par n la fréquence associée à la différence des niveaux énergétiques K_2 et K_1

$$(57) \quad n = \frac{K_2 - K_1}{h} = \frac{1}{h} \frac{\sigma}{\cos 2\alpha}.$$

on peut écrire la fonction Ψ considérée

$$(58) \quad \Psi = [(\cos \pi n t - i \cos 2\alpha \sin \pi n t) \chi_{01} + i \sin 2\alpha \sin \pi n t \chi_{02}] e^{\frac{2\pi i}{h} \frac{K_2 + K_1}{2} t}.$$

Or les carrés des modules des coefficients des fonctions χ_{01} , et χ_{02} dans l'expression de Ψ déterminent à chaque instant les probabilités p_1 et p_2 des états électroniques correspondants AB^* et A^*B . Ces probabilités ont donc pour valeurs

$$(60) \quad \begin{cases} p_1 = 1 - \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 \pi n t \\ p_2 = \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 \pi n t. \end{cases}$$

Elles subissent en fonction du temps des variations sinusoïdales avec la fréquence n , qui tend vers la valeur finie

$$n_0 = \frac{\sigma_0}{h},$$

et non vers zéro, quand les atomes s'éloignent à l'infini. Ce qui tend alors vers zéro, c'est l'amplitude, ici toujours inférieure à 1, des oscillations de ces probabilités. On voit que, pour des atomes différents dont l'un se trouve électroniquement activé, il n'y a à aucun moment de certitude de transfert d'activation, mais que cependant un tel transfert a périodiquement une probabilité de se produire d'autant plus grande que le couplage entre les deux atomes est plus important.

La possibilité, du point de vue énergétique, de transferts d'activation entre deux atomes ayant des énergies d'activation différentes, maintenus à une distance invariable l'un de l'autre, tient à ce que ces transferts se produisent pour un état du système dont l'énergie n'est pas déterminée avec certitude et peut avoir les deux valeurs K_1 ou K_2 . Et si la valeur probable de cette énergie

$$c_1 \tilde{c}_1 K_1 + c_2 \tilde{c}_2 K_2 = \cos^2 \alpha K_1 + \sin^2 \alpha K_2,$$

garde une valeur tout à fait invariable malgré les variations de probabilité des états possibles AB^* et A^*B , c'est que des énergies de couplage variables s'ajoutent aux énergies propres de ces états.

L'état évolutif que nous venons de considérer peut être atteint par un rapprochement brusque jusqu'à la distance R des atomes A et B , pris à grande distance, respectivement dans l'état normal et dans l'état activé. L'incertitude sur l'énergie résulte alors du déplacement rapide des atomes, l'un par rapport à l'autre, déplacement qui fait intervenir une énergie autre que celle des systèmes électroniques, par exemple, s'il s'agit de déplacements libres, l'énergie cinétique de translation des atomes. A partir de l'instant d'un tel rapprochement l'évolution du système des deux atomes sera déterminée par la fonction d'onde (58) et les probabilités des configurations électroniques AB^* et A^*B seront données par les formules (60). Par suite si après un certain temps, on resépare brusquement les deux atomes, la probabilité de trouver, à grande distance, l'atome A activé et l'atome B normal, c'est-à-dire la probabilité qu'un transfert d'activation se soit produit, sera donnée par l'expression

$$(61) \quad \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 \pi n t.$$

Pour que les configurations électroniques ne se modifient pas pendant le rapprochement et l'éloignement brusques que nous avons considérés, il faut que ces déplacements aient une durée totale petite par rapport à la période $\frac{1}{n}$ des oscillations de probabilité résultant du couplage, du moins à partir des distances pour lesquelles l'amplitude de ces oscillations n'est pas négligeable. Si la différence σ_0 des énergies d'activation des deux atomes séparés n'est pas très petite cette période varie peu avec la distance et reste voisine de sa valeur limite

$$\frac{1}{n_0} = \frac{h}{\sigma_0}.$$

Par suite, lorsque σ_0 n'est pas très petit, il faut des déplacements extrêmement rapides des atomes pour satisfaire à la condition précédente.

Si l'on admet pourtant, comme nous l'avons fait dans le cas des deux atomes identiques, que dans un gaz raréfié, le passage à proximité l'un de l'autre des deux atomes A et B , animés d'une grande vitesse

relative v , ne diffère pas essentiellement du processus schématique que nous venons d'étudier, on pourra calculer la probabilité d'un transfert d'activation lors d'un tel passage, à une distance minimum R_1 , au moyen de l'expression (61). Et comme la durée pendant laquelle les atomes doivent être considérés comme maintenus à la distance R_1 , durée qui est de l'ordre de $\frac{2R_1}{v}$, sera en général assez grande par rapport à la période $\frac{1}{n}$, on voit que, pour des distances R_1 peu différentes, la probabilité de transfert variera entre $\sin^2 2\alpha$, et 0, et qu'elle aura en moyenne pour valeur

$$(62) \quad p = \frac{1}{2} \sin^2 2\alpha_1,$$

(α_1 étant la valeur de α qui correspond à la distance de passage R_1)
D'après la définition de α [formule (53)] la formule précédente peut aussi s'écrire

$$(63) \quad p = \frac{1}{2} \frac{\beta_1^2}{1 + \beta_1^2}.$$

On voit que la probabilité d'un transfert ne dépend pas, dans la limite où les hypothèses faites sont valables, de la vitesse de passage des atomes l'un près de l'autre, mais seulement de la distance minimum d'approche. On peut définir par suite, pour les transferts d'activation lors de passages se produisant au hasard dans un gaz, un rayon d'action moyen R_0 , correspondant à une section efficace πR_0^2 , par la relation

$$\pi R_0^2 = \int_0^\infty p 2\pi R dR,$$

ce qui donne

$$(64) \quad R_0^2 = \int_0^\infty \frac{1}{2} \frac{\beta^2}{1 + \beta^2} 2R dR.$$

On a

$$\beta = \frac{2W_{12}}{\sigma_0 + W_{22} - W_{11}},$$

donc

$$R_0^2 = \int_0^\infty \frac{4W_{12}^2}{4W_{12}^2 + (\sigma_0 + W_{22} - W_{11})^2} R dR.$$

INTERACTION ENTRE ATOMES NORMAL ET ACTIVÉ

Pour des transitions non optiquement interdites, nous avons vu qu'on a en première approximation

$$W_{12} = \frac{a}{R^3}, \quad \text{avec} \quad a = \varepsilon^2(2XX' + YY' + ZZ'),$$

et dans ce cas les énergies W_{11} et W_{22} seront en général assez petites par rapport à W_{12} , de sorte que, même quand W_{12} devient comparable à σ_0 , on peut encore négliger la différence $W_{22} - W_{11}$ devant σ_0 . On a donc sensiblement

$$R^0 = \int_0^\infty \frac{1}{1 + \frac{\sigma_0^2}{4a^2} R^6} R dR = \frac{1}{2} \left(\frac{2a}{\sigma_0} \right)^{\frac{2}{3}} \int_0^\infty \frac{dx}{1 + x^3} = 0,605 \left(\frac{2a}{\sigma_0} \right)^{\frac{2}{3}},$$

d'où, presque exactement

$$(65) \quad R_0 = \left(\frac{a}{\sigma_0} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Cette formule montre que, pour les molécules ayant des oscillateurs d'émission d'amplitudes comparables, la distance moyenne de transfert varie proportionnellement à l'inverse de la racine cubique de la différence σ_0 des énergies d'activation des deux atomes considérés, du moins tant que cette différence n'est ni trop grande ni trop petite, de façon que les approximations faites soient légitimes. Nous avons en particulier supposé que le mouvement relatif des deux atomes n'était pas modifié par leur interaction, ce qui ne peut être vrai que si l'énergie cinétique relative est grande par rapport à σ_0 ; c'est seulement dans ces conditions que les transferts d'activation peuvent se produire aussi bien dans un sens que dans l'autre. Dans le cas où l'énergie cinétique disponible serait inférieure à σ_0 le transfert d'activation serait impossible de l'atome B, dont l'énergie d'activation est la plus faible, à l'atome A.

On peut évaluer numériquement la distance de transfert R_0 , en déduisant l'ordre de grandeur du coefficient a des durées moyennes d'émission τ et τ' relatives aux états activés des atomes étudiés. En désignant par μ et μ' les amplitudes des moments électriques oscillants correspondants, on a

$$\tau = \frac{3}{16\pi^4} \frac{h}{\mu^2} \lambda^3, \quad \tau' = \frac{3}{16\pi^4} \frac{h}{\mu'^2} \lambda'^3,$$

et comme

$$a = \varepsilon^2(2\mathbf{X}\mathbf{X}' + \mathbf{Y}\mathbf{Y}' + \mathbf{Z}\mathbf{Z}') \\ \mu^2 = \varepsilon^2(\mathbf{X}^2 + \mathbf{Y}^2 + \mathbf{Z}^2), \quad \mu'^2 = \varepsilon^2(\mathbf{X}'^2 + \mathbf{Y}'^2 + \mathbf{Z}'^2),$$

on voit que a est en général du même ordre de grandeur que $\mu\mu'$, et au plus égal à $2\mu\mu'$ (dans le cas de moments oscillants dirigés suivant la droite joignant les atomes). En posant

$$\bar{\lambda} = \sqrt{\lambda\lambda'}, \quad \bar{\tau} = \sqrt{\tau\tau'},$$

on obtient

$$\mu\mu' = \frac{3}{16\pi^4} h \frac{\bar{\lambda}^3}{\bar{\tau}},$$

et l'on a par suite, pour l'orientation la plus favorable des deux oscillateurs,

$$(66) \quad R_0 = \frac{\bar{\lambda}}{2\pi} \left(\frac{2}{\pi} \frac{h}{\sigma_0} \frac{1}{\bar{\tau}} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

En particulier pour $\lambda = 0,5$ et $\bar{\tau} = 10^{-8}$ sec. (durée normale d'émission correspondante) on trouve ($\partial\lambda = \lambda' - \lambda$)

$$(67) \quad R_0 = 3,8 \left(\frac{\bar{\lambda}}{\partial\lambda} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ Ångströms.}$$

ce qui donne $R_0 = 8\text{Å}$ pour $\frac{\partial\lambda}{\lambda} = \frac{1}{10}$, $R_0 = 17\text{Å}$ pour $\frac{\partial\lambda}{\lambda} = \frac{1}{100}$ et $R_0 = 38\text{Å}$ pour $\frac{\partial\lambda}{\lambda} = \frac{1}{1000}$. Les distances de transfert sont grandes par rapport aux diamètres de choc même lorsqu'on s'écarte notablement de la résonnance exacte.

Si l'un des états activés considérés était métastable, ou s'ils l'étaient tous les deux, on aurait en première approximation

$$W_{12} = \frac{b}{R^4} \quad \text{ou} \quad W_{12} = \frac{c}{R^5},$$

ce qui donne

$$(68) \quad R_0 = 0,9 \left(\frac{b}{\sigma_0} \right)^{\frac{1}{4}} \quad \text{ou} \quad R_0 = 0,85 \left(\frac{c}{\sigma_0} \right)^{\frac{1}{5}}.$$

La croissance de R_0 quand σ_0 décroît est un peu plus lente que dans le cas de deux transitions optiquement possibles.

INTERACTION ENTRE ATOMES NORMAL ET ACTIVÉ

On peut comparer les distances de transfert données par les formules (65) et (68), en évaluant les coefficients a , b et c en fonction du diamètre de choc c , défini par l'étalement moyen des atmosphères électroniques. En se bornant aux ordres de grandeur, on peut admettre que

$$a \sim \varepsilon^2 d^2, \quad b \sim \varepsilon^2 d^3, \quad c \sim \varepsilon^2 d^4,$$

et que l'énergie d'activation est comparable à $\frac{\varepsilon^2}{d}$. On trouve ainsi que pour une différence de 1 % des énergies d'activation, la distance de transfert est environ de 4,6 d pour deux transitions optiquement possibles, de 2,8 d pour une transition optiquement possible et pour une interdite, et de 2,1 d pour deux transitions interdites.

On voit que les transferts d'activation peuvent se produire par induction quantique à des distances nettement supérieures au diamètre de choc, même pour des états activés métastables.

III. — Interaction entre atomes d'hydrogène normal et activé en tenant compte des échanges d'électrons et de la dégénérescence des états activés.

Pour étudier les phénomènes de transfert d'activation, qui se produisent à grande distance, nous avons pu négliger les échanges d'électrons entre les atomes en présence et les énergies de couplage entre les deux atmosphères électroniques qui viennent se superposer partiellement quand la distance des deux atomes n'est plus très grande par rapport à leur diamètre de choc. Mais, si l'on veut déterminer, même en première approximation, l'énergie du système formé par l'atome normal et l'atome activé lorsqu'ils s'approchent beaucoup l'un de l'autre, en particulier pour rechercher la possibilité de la formation d'une molécule stable activée, il est nécessaire de considérer la dégénérescence qui résulte de l'identité des électrons portés par les deux atomes, et de faire intervenir les énergies de couplage qui en résultent.

Nous envisagerons ici le cas le plus simple, celui de deux atomes d'hydrogène, et nous nous bornerons à montrer comment des considérations de symétrie permettent encore de simplifier beaucoup la dé-

termination approchée des fonctions d'onde relatives aux deux atomes couplés.

L'ensemble de deux atomes d'hydrogène très distants, l'un (proton a , électron α) dans l'état fondamental de fonction d'onde $\psi_{a1}(\alpha)$, l'autre (proton b , électron β) dans un état activé de fonction d'onde $\psi_{b2}(\beta)$ constitue un état du système formé par les deux protons très écartés et les deux électrons, qui appartient à un groupe d'états quadruplement dégénéré de ce système. En effet, sans changer l'énergie totale, on peut permuter les électrons α et β , ou transférer l'activation du deuxième atome sur le premier, on détermine ainsi quatre états correspondant à la même énergie et qui ont comme fonctions d'onde les produits

$$(69) \quad \begin{cases} \Phi_1 = \psi_{a1}(\alpha)\psi_{b2}(\beta), & \Phi_2 = \psi_{a1}(\beta)\psi_{b2}(\alpha) \\ \Phi_3 = \psi_{a2}(\alpha)\psi_{b1}(\beta), & \Phi_4 = \psi_{a2}(\beta)\psi_{b1}(\alpha). \end{cases}$$

Si l'on rapproche suffisamment les protons a et b , la perturbation mutuelle des deux atomes en présence doit détruire cette dégénérescence, et l'approximation d'ordre zéro des fonctions d'onde perturbée doit s'obtenir par des combinaisons linéaires des fonctions Φ que nous venons d'écrire.

Or, l'équation d'onde du système formé par les deux atomes couplés est invariante vis-à-vis d'une permutation soit des deux électrons α et β , soit des deux protons a et b . Les fonctions d'onde de ce système doivent donc être symétriques ou antisymétriques séparément vis-à-vis de ces deux permutations, et si l'on écarte à l'infini les deux protons, quatre de ces fonctions doivent tendre vers des combinaisons linéaires des fonctions Φ jouissant de ces mêmes caractères de symétrie, et constituant l'approximation d'ordre zéro cherchée. Comme une permutation $\alpha \simeq \beta$ des deux électrons permute les fonctions Φ_1 et Φ_2 d'une part, et les fonctions Φ_3 et Φ_4 d'autre part, tandis qu'une permutation $a \simeq b$ des deux protons permute les fonctions Φ_1 et Φ_4 d'une part, et les fonctions Φ_2 et Φ_3 d'autre part, on voit que les combinaisons linéaires

$$(70) \quad \begin{cases} \chi_{++} = N_{++}(\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4) \\ \chi_{-+} = N_{-+}(\Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3 + \Phi_4) \\ \chi_{+-} = N_{+-}(\Phi_1 + \Phi_2 - \Phi_3 - \Phi_4) \\ \chi_{--} = N_{--}(\Phi_1 - \Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_4) \end{cases}$$

sont, — la première symétrique électrons, symétrique protons,

— la deuxième antisymétrique électrons, symétrique protons, — la troisième symétrique électrons, antisymétrique protons, — la quatrième antisymétrique électrons, antisymétrique protons. Et ces combinaisons sont les seules qui aient des caractères de symétrie déterminés vis-à-vis des permutations $\alpha \sim \beta$ et $a \sim b$. Si les facteurs N sont choisis de façon à les normaliser, elles déterminent donc l'approximation d'ordre zéro des fonctions d'onde du système considéré ⁽¹⁾.

Mais il faut encore tenir compte de la dégénérescence primitive des états activés des atomes d'hydrogène. Pour le premier niveau énergétique d'activation (niveau L), la dégénérescence est quadruple ; chaque état d'activation donnant naissance comme nous venons de le voir à quatre états du système formé par la réunion de deux atomes d'hydrogène, l'on a au total dans ce cas une dégénérescence d'ordre seize. L'approximation d'ordre zéro doit donc s'obtenir par seize combinaisons linéaires convenables des seize fonctions Φ correspondant aux quatre fonctions ψ_2 de l'état activé dégénéré, ou des seize fonctions χ formées avec ces fonctions. Pour obtenir, comme il est nécessaire, des fonctions d'onde symétriques ou antisymétriques vis-à-vis des permutations d'électrons ou de protons, il faut évidemment combiner ensemble seulement des fonctions χ homologues (ayant les mêmes signes en indice), ce qui revient à combiner de la même façon les fonctions ψ_2 initiales. Autrement dit les fonctions formant l'approximation d'ordre zéro sont les seize fonctions χ formées à partir de quatre combinaisons linéaires convenables des fonctions ψ_2 .

Le système des deux atomes en présence étant d'autre part symétrique par rapport à la droite Δ qui joint leurs noyaux, ses fonctions d'onde doivent être symétriques ou antisymétriques par rapport à

(1) On a

$$\int \Phi_1 \Phi_3 d\tau_{\alpha\beta} = \int \Phi_2 \Phi_4 d\tau_{\alpha\beta} = 0, \quad \int \Phi_i^2 d\tau_{\alpha\beta} = 1$$

et en posant

$$A = \int \Phi_1 \Phi_2 d\tau_{\alpha\beta} = \int \Phi_3 \Phi_4 d\tau_{\alpha\beta}$$

$$B = \int \Phi_1 \Phi_4 d\tau_{\alpha\beta} = \int \Phi_2 \Phi_3 d\tau_{\alpha\beta}$$

on trouve facilement que

$$N_{++} = \frac{1}{2\sqrt{1+A+B}}, \quad N_{-+} = \frac{1}{2\sqrt{1-A+B}}$$

$$N_{+-} = \frac{1}{2\sqrt{1+A-B}}, \quad N_{--} = \frac{1}{2\sqrt{1-A-B}}$$

cette droite. Les quatre fonctions χ formées à partir d'une fonction ψ_2 auront à ce point de vue le même caractère de symétrie que cette fonction ψ_2 , car la fonction ψ_1 , relative à l'état fondamental, a une symétrie sphérique. Nous devons donc partir pour la formation des fonctions χ de fonctions ψ_2 ayant une symétrie déterminée par rapport à Δ . Or la séparation des variables en coordonnées sphériques donne pour le niveau L, quatre fonctions ψ_2 dont deux, ψ_{21} et ψ_{22} , sont symétriques par rapport à l'axe polaire, et deux, ψ_{23} et ψ_{24} , antisymétriques. Parmi les deux fonctions ψ_2 symétriques, l'une ψ_{21} , a une symétrie sphérique (état spectroscopique $2s\sigma$), l'autre ψ_{22} étant seulement de révolution autour de l'axe (état $2p\sigma$) ; elles sont toutes deux symétriques par rapport à un plan quelconque passant par l'axe. Les deux fonctions antisymétriques ψ_{23} et ψ_{24} sont au contraire sans différence intrinsèque (état $2p\pi$) ; elles se déduisent l'une de l'autre par une rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe, et sont l'une symétrique, l'autre antisymétrique par rapport au plan origine des azimuths φ (facteurs $\cos \varphi$ et $\sin \varphi$). En prenant pour axe polaire précisément la droite Δ on obtiendra donc à partir des fonctions ψ_{21} , ψ_{22} , ψ_{23} , ψ_{24} , seize fonctions χ jouissant de tous les caractères de symétrie voulus. Et seules pourront être combinées ensemble, sans détruire ces caractères de symétrie, celles de ces fonctions qui ont tous leurs éléments de symétrie semblables, c'est-à-dire les fonctions χ homologues dérivées des fonctions ψ_{21} et ψ_{22} , correspondant aux états $2s\sigma$ et $2p\sigma$ entre lesquels il pourra y avoir interaction. Ne pouvant *a priori* déterminer, parmi les combinaisons linéaires formées avec deux de ces fonctions χ homologues, celles qui représentent l'approximation d'ordre zéro lors du couplage des deux atomes, il reste à résoudre, pour chacune de ces quatre paires de fonctions d'onde, un problème de perturbation d'une dégénérescence double, que l'on doit traiter par la méthode générale de SCHRÖDINGER.

Quant aux fonctions χ homologues dérivées des fonctions ψ_{23} et ψ_{24} elles ne différeront que par une rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe Δ , et conduiront par suite évidemment à seulement quatre niveaux énergétiques doubles. La dégénérescence correspondante n'est pas détruite par l'interaction.

Au total on voit que les niveaux énergétiques résultant de la pertur-

INTERACTION ENTRE ATOMES NORMAL ET ACTIVÉ

bation des seize niveaux initialement confondus, seront déterminés par quatre équations du second degré (huit niveaux simples) et par quatre équations du premier degré (quatre niveaux doubles), et non, comme on aurait pu le craindre par une équation du seizième degré.

Malheureusement les calculs des intégrales de perturbation et d'interaction qui interviennent dans ces problèmes sont extrêmement laborieux, malgré la forme analytique simple des fonctions caractéristiques ψ de l'atome d'hydrogène. Les calculs n'ont été effectués complètement que pour les quatre niveaux énergétiques doubles correspondant aux fonctions χ dérivant de la fonction ψ_{23} (ou ψ_{24}). Ils ont permis de montrer que l'énergie du système des deux atomes passe par un minimum en fonction de la distance dans le cas des fonctions χ_{3++} et χ_{3-+} ; il y a donc pour chacune de ces fonctions d'onde une position d'équilibre stable des deux atomes, ce qui détermine deux états activés de la molécule d'hydrogène (états spectroscopiques moléculaires $2^1\Pi_-$ et $2^3\Pi_-$, désignés dans l'analyse du spectre secondaire de l'hydrogène par les lettres C et D). Au contraire les fonctions χ_{3+-} et χ_{3--} correspondent à une répulsion constante des deux atomes, et ne peuvent donner naissance à aucune forme moléculaire stable (il ne peut par suite y avoir d'état activé défini de la molécule H_2 correspondant aux symboles spectroscopiques $2^1\Pi_+$ ou $2^3\Pi_+$).

Enfin on pourrait améliorer l'approximation en tenant compte de l'interaction entre certains de ces niveaux et ceux qui dérivent de l'approche des deux atomes d'hydrogène pris dans leur état normal. Les deux fonctions d'onde correspondantes ont pour approximation d'ordre zéro (HEITLER et LONDON).

$$(7I) \quad \begin{cases} \chi_{0+} = N_{0+}[\psi_{a1}(x)\psi_{b1}(\beta) + \psi_{a1}(\beta)\psi_{b1}(x)] \\ \chi_{0-} = N_{0-}[\psi_{a1}(x)\psi_{b1}(\beta) - \psi_{a1}(\beta)\psi_{b1}(x)] \end{cases}$$

La première de ces fonctions est symétrique, et la deuxième antisymétrique, vis-à-vis des deux permutations $a \approx b$ et $\alpha \approx \beta$; elles sont toutes deux symétriques par rapport à l'axe Δ . Il n'y aura donc interaction possible qu'entre les trois fonctions

$$\chi_{0+}, \quad \chi_{1++}, \quad \chi_{2++}$$

d'une part, et les trois fonctions

$$\chi_{0-}, \quad \chi_{1--}, \quad \chi_{2--}$$

d'autre part.

F. PERRIN

La considération de ces interactions permettrait d'améliorer le calcul des niveaux énergétiques correspondant, et, ce qui serait plus intéressant, de calculer les probabilités d'activation ou de désactivation par « choc » de première ou de deuxième espèce, ou plus exactement par induction quantique, lors d'un passage l'un près de l'autre de deux atomes d'hydrogène normaux ou activés.

Conférences faites à l'Institut Henri Poincaré.

Manuscrit reçu le 30 Janvier 1932.
