

50376
1972
7

50376
1972
7

THESE

présentée à

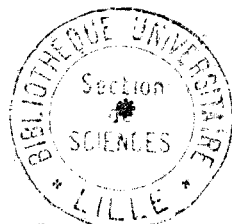
L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SPECIALITE EN PHYSIQUE
(Option Spectroscopie)

par

Jean - Michel ROBBE



Interprétation théorique SCF-LCAO-MO du spectre électronique de la molécule CS

*

Soutenue le 25 Février 1972 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury. M. R. WERTHEIMER Président
M. M. BECART Rapporteur
M. J. SCHILTZ Examineur
M^{me} H. LEFEBVRE-BRION invitée
M. M. HORANI invité

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

M. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
HEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE,
EMPE DE FERLET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE,
UZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
MUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

BACCHUS Pierre	Astronomie
BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
BECART Maurice	Physique
BLAYS Pierre	Géographie
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
CELET Paul	Géologie
CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
CORSIN Pierre	Paléobotanique
DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
DEFRETIN René	Biologie Marine
DELATTRE Charles	Géologie Générale
DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
FOURET René	Physique
GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
GLACET Charles	Chimie Organique
GONTIER Gérard	Mécanique
GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
JOLY Robert	Biologie Animale (Amiens)
LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
LOMBARD Jacques	Sociologie
MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
MONTREUIL Jean	Chimie Biologique

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

. POUZET Pierre	Informatique
. SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
. TRIDOT Gabriel	Chimie
. VAILLANT Jean	Mathématiques
. VIDAL Pierre	Automatique
. VIVIER Emile	Biologie Animale
. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
. DELHAYE Michel	Chimie
. FLATRES Pierre	Géographie
. LEBRUN André	Electronique
. LINDER Robert	Botanique
. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

. BELLET Jean	Physique
. BILLARD Jean	Physique
. BODARD Marcel	Botanique
. BOILLET Pierre	Physique
. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
. GRUSON Laurent	Mathématiques
. GUILBAULT Pierre	Biologie
. LACOSTE Louis	Biologie
. LANDAIS Jean	Chimie
. LEHMANN Daniel	Mathématiques
. LOUCHEUX Claude	Chimie
. MAES Serge	Physique
. le MARQUET Simone	Mathématiques
. MONTEL Marc	Physique
. PANET Marius	I.E.E.A.
. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

. ADAM Michel	Economie Politique
. ANDRE Charles	Sciences Economiques
. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
. ANTOINE Philippe	Mathématiques
. AUBIN Thierry	Mathématiques
. BART André	Biologie
. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
. BOILLY Fénoni	Biologie
. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
. CAPURON Alfred	Biologie Animale
. CARREZ Christian	I.E.E.A.
. CORDONNIER Vincent	Informatique
. CORTOIS Jean	Physique
. COULON Jean	I.E.E.A.
. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
. DRIEUX Eaudouin	I.E.E.A.

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)(suite)

DYMENT Arthur	Mathématiques
ESCAIG Bertrand	Physique
FONTAINE Jacques	Génie Electrique
FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
GAMELIN André	Géographie
GOBLOT Rémi	Mathématiques
GOSSELIN Gabriel	Sociologie
GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
HERMAN Maurice	Physique
HUARD de la MARRE Pierre	I.F.P.A.
<hr/>	
JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
KOSMANN Yvette	Mathématiques
KREMBEL Jean	Chimie
LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
LAURENT François	Automatique
LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
LEGRAND Denise	Mathématiques
LEGRAND Solange	Mathématiques (Calais)
LEHMANN Josiane	Mathématiques
LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
LEROY Jean-Marie	Chimie
LEROY Yves	Electronique
LHENAFF René	Géographie
LOCQUENEUX Robert	Physique
LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
MAILLET Monique	Sciences Economiques
MAIZIERES Christian	I.E.F.A.
MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
MANERINI Jean	Biologie
MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
MESSELYN Jean	Physique
MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
MUSSCHE Guy	Sciences Economiques
NICOLE Jacques	Chimie Analytique
OLIVEREAU Jean-Michel	Biologie
OUZIAUX Roger	Technologie des Machines
PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
PARSY Fernand	Mathématiques
PERROT Pierre	Chimie
PONSOLLE Louis	Chimie (Valencienne)
POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
RACZY Ladislas	Physique
RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
SEGUIER Guy	Electronique
SIMON Michel	Psychologie
SLIWA Henri	Chimie
SMET Pierre	Physique
SOMME Jean	Géographie
SPIK Geneviève	Chimie Biologique
TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
VANDORPE Bernard	Chimie Physique
VILETTE Michel	Génie Mécanique
WATERLOT Michel	Géologie

R E M E R C I E M E N T S

=====

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de Spectroscopie Ultra Violette, dirigé par Monsieur le Professeur BECART.

Monsieur le Professeur BECART m'a accueilli dans son Laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour le soutien constant qu'il m'a si généreusement accordé depuis mon entrée dans son service.

Madame LEFEBVRE-BRION, Maître de Recherche au C.N.R.S., a suivi les différentes phases de ce travail avec un intérêt constant. Je voudrais lui faire part ici de ma profonde et sincère gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury et Monsieur le Professeur SCHILTZ qui a accepté d'en être membre.

Je voudrais aussi remercier Monsieur HORANI qui a bien voulu s'intéresser à mon travail et faire partie du Jury de cette thèse.

Enfin je remercie mes collègues du Laboratoire et tout particulièrement Monsieur Joël SCHAMPS pour l'aide efficace qu'ils m'ont apporté dans les diverses phases de ce travail.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire.

=====

INTRODUCTION

Au cours des dix dernières années, le spectre électronique de la molécule CS a fait l'objet de nombreuses investigations expérimentales. Ceci peut s'expliquer en raison de l'importance de ce radical en astrophysique et aussi parce que la connaissance des énergies et des orbitales moléculaires de la molécule libre est très importante pour la compréhension des possibilités de liaison dans les complexes thiocarbonylés que l'on sait préparer depuis peu. Actuellement quatre systèmes ont été observés.

Du point de vue théorique, peu de travaux ont été réalisés. Les quelques résultats publiés (1) ont été consacrés aux propriétés de l'état $1\Sigma^+$ considéré comme état fondamental. La première partie de ce travail est destinée à reprendre cette étude et à l'étendre aux autres états moléculaires par la méthode SCF. LCAO. MO.

Une étude expérimentale des perturbations de l'état $A^{1\Pi}$ de la molécule CS a amené FIELD et BERGEMAN (2), (3) à donner de la structure électronique de cette molécule une interprétation qui ne nous semble pas tout à fait satisfaisante. Nous avons essayé, dans la seconde partie de notre travail de proposer une hypothèse qui permette de trouver un accord meilleur entre les résultats expérimentaux connus et les résultats théoriques.

Enfin ce travail doit permettre de prédire l'existence de transitions non encore observées et d'orienter la recherche spectroscopique vers les zones probables d'apparition des bandes correspondantes. La connaissance, même approximative, du spectre énergétique de la molécule CS dans l'ultraviolet, facilitera sans doute, l'interprétation des résultats expérimentaux dans cette région, que nos appareils permettent maintenant d'atteindre.

*

*

*

CHAPITRE I

PRÉSENTATION DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE
DE CS ET METHODES DE CALCUL

Ce premier chapitre va permettre de présenter les résultats expérimentaux obtenus sur la molécule CS de manière à les comparer avec nos résultats théoriques et éventuellement à pouvoir discuter certaines hypothèses récemment émises sur la structure électronique de CS.

Après quelques brefs rappels de la méthode de calcul des énergies des états moléculaires, nous établirons le diagramme de corrélation qui déterminera le choix des configurations dont nous calculerons l'énergie dans le deuxième chapitre.

A - RAPPELS SUR LES SYSTEMES CONNUS DE CS

1) SYSTEME ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$

Les premiers à s'intéresser à cette molécule sont CRAWFORD et SHURCLIFF (1934), (4), qui ont montré que le système situé dans la région spectrale ultraviolette ($\lambda = 2575 \text{ \AA}$) était dû à une transition ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$. Ils ont relevé la présence de nombreuses perturbations de l'état supérieur. HOWELL en 1947, (5), se fondant sur les propriétés des molécules du groupe de CS, a pensé que cette analyse était incomplète et que l'état supérieur de la transition était peut-être un état ${}^3\Pi$. En fait l'étude menée en 1958 par LAGERQVIST, WESTERLUND, WRIGHT et BARROW (6) a confirmé les travaux de CRAWFORD et SHURCLIFF (4). La première détermination très précise des constantes de rotation a été effectuée, pour l'état fondamental, par MOCKLER et BIRD (7) en 1955 à partir d'observations du spectre micro-onde. En 1961, BARROW, DIXON, LAGERQVIST et WRIGHT (8) ont repris en absorption l'étude du système $A{}^1\Pi - X{}^1\Sigma^+$ de façon à mieux préciser la nature des états perturbants l'état supérieur de la transition. L'étude des perturbations a révélé la présence de très nombreux états dans la région de l'état $A{}^1\Pi$, ce qui rend l'analyse extrêmement délicate.

Néanmoins il semble que l'on puisse affirmer la présence d'au moins deux états perturbants: il s'agit des états $a{}^3\Sigma^+$ et $e{}^3\Sigma^-$ car les perturbations de l'état $A{}^1\Pi$ causées par ces deux états sont caractéristiques.

Par contre il reste de nombreuses perturbations non étudiées car il est impossible de les attribuer à des états déterminés sans avoir d'autres informations (fournies par exemple par un calcul théorique) concernant les énergies des différents états de la molécule: en effet il est impossible de distinguer expérimentalement les perturbations ${}^1\Pi - {}^1\Pi$ des perturbations ${}^1\Pi - {}^1\Delta$ et même de celles ${}^1\Pi - {}^3\Delta_1$ ou ${}^1\Pi - {}^3\Pi_1$. Les études de LAGERQVIST et ses collaborateurs (6) et (8) ont été reprises tout récemment par FIELD et BERGEMAN (2). Ce travail, très complet, a permis d'une part de déterminer le numéro des niveaux de vibration des états perturbants $a{}^3\Sigma^+$ et $e{}^3\Sigma^-$ par l'étude des déplacements isotopiques.

Des constantes spectroscopiques ont été obtenues avec une grande précision pour les niveaux $v = 0$ de l'état $A^1\Pi$ et $v = 10$ de l'état $a'^3\Sigma^+$. D'autre part ces auteurs (2) ont pu déterminer les constantes d'interaction spin orbite entre états de symétrie différente. Enfin ils ont calculé, par la méthode RKR, des courbes de potentiel approchées pour les états se situant à proximité de l'état $A^1\Pi$.

II) SYSTEME $a^3\Pi_r - X^1\Sigma^+$

BARROW et ses collaborateurs (8) ont supposé la présence d'un état $a^*\Pi$ perturbant l'état $A^1\Pi$ mais n'ont pu déterminer l'identité de cet état avec plus de précision. Il est tentant de penser que cet état $a^*\Pi$ est la composante $^3\Pi_1$ de l'état $a^3\Pi_r$ qui provient de la même configuration que celle de l'état $A^1\Pi$.

La transition $a^3\Pi_r - X^1\Sigma^+$ a été obtenue peu après, par TEWARSON et PALMER (9) en utilisant une technique d'émission (chimiluminescence). Cette transition est l'analogue des bandes de Cameron de CO, et est située dans la région de 3700 Å ce qui donne comme constantes approximatives pour l'état supérieur:

$$T_e = 27681 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_e = 1138 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_e x_e = 10 \text{ cm}^{-1}$$

Il semble alors impossible que cet état $a^3\Pi_r$ puisse perturber l'état $A^1\Pi$ étudié par BARROW (8) si ce n'est dans ses niveaux de vibration élevés de l'ordre de 10. En conséquence l'état $a^*\Pi$ pourrait bien être un état $^3\Pi$, mais d'énergie plus grande que celle de l'état $a^3\Pi_r$. D'ailleurs TEWARSON et PALMER (9) expliquent la force d'émission anormale et le déplacement (de l'ordre de 200 cm^{-1}) du niveau $v = 7$ de l'état $a^3\Pi_r$ par un croisement entre cet état et l'état $a^*\Pi$ déterminé par BARROW (8)

Confirmant l'hypothèse de TEWARSON et PALMER (9), FIELD et BERGEMAN(2) ont reconnu la présence d'un état $^3\Pi$, situé environ 3200 cm^{-1} au-dessus de l'état $a^3\Pi_r$ de même configuration que l'état $A^1\Pi$, et ils l'ont appelé $k^3\Pi$. Cet état $k^3\Pi$ est l'état $a^*\Pi$ de BARROW (8). Le niveau $v = 4$ de l'état $k^3\Pi$ est situé environ 134 cm^{-1} au-dessous du niveau $v=0$ de l'état $A^1\Pi$. Ils ont de plus identifié un état $^3\Delta$ sans toutefois

avoir pu établir la valeur du niveau de vibration concerné. Il serait très intéressant d'obtenir la transition $k^3\Pi - a^3\Pi_r$ car la transition équivalente a déjà été obtenue dans la molécule SiO par CORNET et DUBOIS (10). Malheureusement cette transition serait située vers $1,2\mu$ qui est une région spectrale assez difficile à étudier dans notre laboratoire.

HORANI a obtenu aussi la transition $a^3\Pi_r - X^1\Sigma^+$ à l'aide d'une source qu'il a réalisé au laboratoire de Photophysique Moléculaire d'Orsay (11 et 12) sur le principe suivant: un ou plusieurs faisceaux d'électrons rencontrent plusieurs jets moléculaires et le rayonnement émis dans la zone d'interaction est observé dans la direction perpendiculaire aux deux directions des faisceaux d'électrons et des jets de molécules. COSSART et HORANI étudient actuellement ce système; il s'avère déjà que les constantes obtenues seront plus précises que celle de FIELD (2) par suite de la propreté des spectres et aussi parce que cette source permet d'atteindre des raies dont le nombre quantique de rotation J est peu élevé.

Les constantes obtenues à partir des trois premiers niveaux de vibration sont:

$$T_e = 27666 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e = 1119 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e x_e = 8 \text{ cm}^{-1}$$

mais il faut remarquer que l'état $a^3\Pi_r$ est perturbé très rapidement par l'état $a^3\Sigma^+$, ce qui rend l'analyse délicate. Nous avons présenté dans le tableau 1 tous les résultats expérimentaux connus à ce jour sur ces deux systèmes.

III) SYSTEMES SITUES DANS L'ULTRAVIOLET DU VIDE

Une étude expérimentale de la région spectrale comprise entre 1200 Å et 1800 Å a été entreprise par DONOVAN, HUSAIN et STEVENSON (13) à l'aide d'un réseau concave de 600 traits par mm et de distance focale 1 mètre.

TABLEAU RECAPITULATIF DES CONSTANTES DES ETATS ELECTRONIQUES DE CS

REF	ETAT	T_e cm ⁻¹	ω_e cm ⁻¹	$\omega_e x_e$ cm ⁻¹	B_e cm ⁻¹	$10^3 \alpha_e$ cm ⁻¹	r_e Å	ENERGIE DE DISSOCIATION
a	X ¹ Σ ⁺	0	1285,08	6,46	0,82005	5,92	1,535	
b	³ a ¹ Π _r	27656	1119	7,97				
a	A ¹ Π	38796,6	1073,4	10,1	0,7800	6,3	1,574	175±7 kcal/mole
c	a ¹ Σ ⁺	~31380	~820		0,65			
c	d ³ Δ	≤39380			≥0,71			
c	e ³ Σ ⁻	38683	754		0,625			
c	f ³ Π	35621	852		0,622			

a) D'après (6) et (8)

b) D'après HORANI et COSSART

c) D'après (2)

TABLEAU 1



DONOVAN et ses collaborateurs (13) ont essayé de classer les bandes obtenues en différents systèmes en se référant à la molécule CO. La très faible dispersion inverse de leur appareil (16,7 Å/mm) et sa très faible résolution (50.000) ne leur permet néanmoins pas d'affirmer la validité de leur classement, qui peut être une base de travail pour les études menées à plus grande dispersion.

IV) SYSTEMES DE L'ION CS⁺

HORANI a obtenu avec la source qu'il a mise au point (12) les transitions $2\Sigma^+ - 2\Sigma^+$ et $2\Sigma^+ - 2\Pi$ entre les états les plus bas de l'ion CS⁺. Il vient d'en commencer l'étude expérimentale et ne dispose pas encore de valeurs très précises des constantes spectroscopiques.

Néanmoins le spectre photoélectronique obtenu par JONATHAN (14) a donné les résultats suivants pour CS⁺:

X ² Σ ⁺	: potentiel d'ionisation	91388 cm ⁻¹
A ² Π		103164 cm ⁻¹
B ² Σ ⁺		128007 cm ⁻¹
pic de nature inconnue		145188 cm ⁻¹

V) DEVELOPPEMENTS POSSIBLES

Dans la région spectrale de l'ultraviolet du vide, notre laboratoire est particulièrement bien équipé, bien que la technique expérimentale ne soit pas encore complètement maîtrisée. En effet c'est la région spectrale dans laquelle se trouve le système A¹Π - X¹Σ⁺ très intense de CO.

Pour obtenir le spectre de CS, il faut donc réessayer à éliminer complètement toute trace d'oxygène, ce que nous n'avons pas encore réussi à faire.

Il nous reste pourtant deux méthodes possibles que nous mettrons en oeuvre dès que nous disposerons du matériel nécessaire:

- tout d'abord une méthode en émission, fondée sur une excitation haute fréquence d'une ampoule dans laquelle circule un flux de CS_2 gazeux. La méthode a été essayée dans la région spectrale 2400 Å - 4000 Å et a donné des résultats encourageants. Il est à noter que cette méthode a été utilisée avec succès par COUET et NGO pour l'étude du spectre de PO en excitant du POCl_3 gazeux.

- la seconde méthode possible serait une méthode d'absorption: le laboratoire vient de faire l'acquisition d'une lampe à émission de fond continu très intense, mise au point au laboratoire des Hautes Pressions de Bellevue par DAMANY et RONCIN et construite par Chelsea Instruments Limited (London).

CONCLUSION

On peut considérer que les résultats acquis sur l'état fondamental $X^1\Sigma^+$, sur le premier état excité $A^1\Pi$ ainsi que sur les états $a^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$, $a^3\Pi_r$ ne sont plus sujets à caution. Par contre, la situation est beaucoup moins nette en ce qui concerne les états $k^3\Pi$, $d^3\Delta$ et les états singulets perturbant l'état $A^1\Pi$ sans que l'on ait pu les identifier avec certitude.

Le but de notre travail sera donc de présenter, à partir d'un calcul théorique des énergies des états moléculaires de CS, un schéma de la structure électronique de cette molécule qui rende compte des faits expérimentaux.

B - METHODES ET MOYENS DE CALCUL

I) HYPOTHESES DE DEPART

Les hypothèses de départ, que nous avons choisies dans le cadre de notre étude, sont celles qui sont couramment utilisées dans la littérature; néanmoins il nous a semblé utile de les rappeler.

Tout d'abord nous supposons que la molécule étudiée est isolée dans l'espace, c'est-à-dire que nous considérons que les champs extérieurs n'ont aucune influence sur elle et que les forces intermoléculaires sont négligeables.

Ensuite nous adoptons l'approximation de Born Oppenheimer qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons.

Enfin nous supposons que pour des molécules telles que CS, les effets d'ordre relativiste restent négligeables devant ceux d'ordre purement électrostatique, en particulier l'interaction spin-orbite et de manière générale les interactions spin-axe. Ceci entraîne, en particulier, une dégénérescence sur les orientations de spin.

II) METHODE SCF - LCAO - MO

Une molécule diatomique peut être représentée par un système de deux noyaux fixes de charges nucléaires respectives Z_A et Z_B et autour desquels gravitent un certain nombre d'électrons ($n = Z_A + Z_B$ pour une molécule neutre).

Chaque électron i est repéré dans l'espace par les distances r_{iA} et r_{iB} qui le séparent des noyaux A et B. Le hamiltonien électronique H_{el} est défini par : H_{el} = Energie cinétique des électrons + Energie potentielle des électrons - Noyaux + Energie potentielle entre les noyaux.

$$H_{el} \text{ en unités atomiques} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\Delta_i}{2} + \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{Z_B}{r_{iB}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R}$$

r_{ij} indique la distance séparant les électrons i et j ; R appelée distance internucléaire est celle séparant les noyaux A et B . L'origine des énergies correspond à la dissociation totale de la molécule.

HUND et MULLIKEN (15) ont développé les premiers un modèle à particules indépendantes, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel à symétrie axiale créé par les noyaux et à un effet d'écran moyen dû aux autres électrons. Ils ont introduit la notion de spin orbitale, produit d'une orbitale (fonction solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique) par une fonction propre de spin.

L'approximation LCAO-MO consiste à écrire chaque orbitale moléculaire comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de symétrie correcte et on parle de méthode SCF-LCAO-MO lorsque ces orbitales moléculaires sont autocohérentes c'est-à-dire, qu'elles obéissent aux équations de HARTREE-FOCK et minimisent ainsi l'énergie compte tenu des contraintes imposées par l'emploi des configurations monoélectroniques (produit des orbitales occupées dans l'état moléculaire considéré). ROOTHAAN a adapté cette dernière méthode aux calculs d'énergie moléculaire, d'abord pour les configurations à couches complètes (16) puis pour diverses catégories d'états à couches ouvertes (17). Dans le cas du calcul de l'énergie d'états à couches complètes, il suffit d'un hamiltonien SCF par type de symétrie d'orbitales occupées; par contre dans le cas du calcul de l'énergie d'états à couches ouvertes, il est nécessaire d'utiliser autant d'hamiltoniens SCF d'une symétrie donnée qu'il y a de types d'occupation des couches de cette symétrie. ROOTHAAN (17) a montré que l'on pouvait néanmoins encore utiliser la méthode SCF, moyennant l'introduction de multiplicateurs non diagonaux dans le hamiltonien SCF, mais cette méthode entraîne, dans certains cas des difficultés de convergence quand on passe au calcul sur ordinateur.

III) NOTATIONS UTILISEES

Les notations utilisées au cours de ce travail sont celles que l'on trouve couramment dans la littérature (DAUDEL, LEFEBVRE - 18)

a) Fonctions d'onde

Une fonction d'onde est une combinaison de déterminants de Slater qui seront repérés par la donnée des spin-orbitales occupées des couches externes, surlignées ou non selon que $m_s = + 1/2$ ou $- 1/2$. Ces déterminants de Slater sont construits à l'aide d'orbitales moléculaires ϕ_i prises sous forme LCAO, $\phi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p$ où χ_p représente une orbitale atomique de même symétrie que ϕ_i , et c_{ip} le coefficient de l'orbitale atomique p dans l'orbitale moléculaire i. L'application du procédé SCF consiste à faire varier les c_{ip} de manière à minimiser les valeurs propres E

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

et $\psi = |\phi_a \phi_b \dots \phi_n| = (N!)^{-1/2} \text{dét} | \text{couches internes complètes } \phi_a \dots \phi_n |$

Les orbitales atomiques que nous avons choisies sont du type STO (orbitales du type de Slater) centrées sur l'un ou l'autre noyau.

$$\chi_p(n, \ell, m) = (2\zeta)^{n+1/2} \{ (2n)! \}^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

Les fonctions $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ sont des harmoniques sphériques. Le coefficient ζ de chaque orbitale peut se calculer à l'aide des règles empiriques de Slater (19), mais on dispose maintenant de données SCF atomiques fixant, pour chaque atome, les meilleurs coefficients ζ (travaux de CLEMENTI (20), BAGUS, ROOTHAAN, et GILBERT (21).

b) Hamiltoniens et énergies

Nous avons vu qu'il était impossible de trouver les fonctions propres du hamiltonien électronique réel, mais que l'on remplaçait ce problème par la résolution d'une équation du type:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad \text{avec } \psi = \text{dét } |\phi_i|$$

ROOTHAAN (16 et 17) a montré que le problème se réduit à la résolution simultanée d'un système d'équations monoélectroniques:

$$\hat{H}^{\text{SCF}} \phi_k = \epsilon_k \phi_k$$

où ϕ_k désigne une spin-orbitale et où ϵ_k représente l'énergie SCF de cette spin-orbitale, \hat{H}^{SCF} est l'opérateur hermitique monoélectronique

dont la forme est fonction de l'état dont on calcule l'énergie. En pratique on exprime \hat{H}^{SCF} en fonction d'un opérateur \hat{H}^{N} et d'opérateurs \hat{J} (dits coulombiens) et \hat{K} (dits d'échange) dont la définition se trouve dans DAUDEL et LEFEBVRE (18).

Il est évident qu'on ne peut atteindre l'énergie HARTREE-FOCK de la molécule que pour un nombre infini d'orbitales atomiques de base. On commet une erreur systématique sur la valeur calculée de l'énergie des états moléculaires en prenant une base finie. De plus pour atteindre l'énergie électronique expérimentale il faut tenir compte de l'énergie de corrélation (différence entre l'énergie HARTREE-FOCK et l'énergie totale non relativiste) et de l'énergie relativiste. Pour ce qui est de l'énergie relativiste, on peut raisonnablement penser qu'elle n'est importante que pour les couches internes. Le passage d'un état à un autre différant du premier uniquement par l'occupation des couches externes ne fait intervenir que des différences d'énergie relativiste dont la valeur peut être négligée.

Quant à l'énergie de corrélation entre les électrons, on peut en tenir compte par une interaction de configuration (C.I.), procédé qui consiste à considérer que la fonction d'onde d'un état n'est plus représentée par une seule configuration mais par un mélange d'un très grand nombre de configurations et qui met ainsi en jeu les couplages entre les états de même symétrie. Nous disposerons, dans un avenir proche, d'un programme de calcul permettant d'effectuer ces interactions de configurations; nous nous sommes limités, dans le cadre de ce travail, à des estimations semi-empiriques de l'énergie de corrélation à partir de travaux de corrélation atomique.

IV) MOYENS DE CALCUL

Pour effectuer nos calculs dont nous exposerons les résultats dans le chapitre II, nous nous sommes servis d'un programme écrit par WAHL et BERTONCINI (22) spécialement adapté pour la CDC 3600 mise à notre disposition au CIRCE par l'intermédiaire de Mme LEFEBVRE-BRION du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée à Paris.

Ce programme a été modifié par CHEETHAM en vue de permettre le calcul d'interactions de configurations. Tout récemment et dans un cas particulier, nous avons utilisé le programme ALCHEMY écrit pour l'IBM 360-75 par BAGUS, YOSHIMINE, McLEAN et LIU (23).

C - DETERMINATION QUALITATIVE DES PLUS BAS ETATS ELECTRONIQUES DE CS

La connaissance des configurations électroniques des différents états de la molécule étudiée est nécessaire pour calculer l'énergie de ces états. De plus il est très utile de pouvoir relier ces configurations à leurs produits de dissociation atomique afin de préciser l'allure des courbes de potentiel lorsque la distance internucléaire R augmente. La détermination de ces données qualitatives indispensables fait l'objet de ce paragraphe.

1) CORRELATION DES ORBITALES MOLECULAIRES

Pour l'étude de la corrélation des orbitales moléculaires d'une molécule diatomique, on trace un diagramme qui représente l'évolution des orbitales moléculaires en fonction de la distance internucléaire R en respectant les règles de non-croisement entre orbitales de même symétrie.

Les deux limites de ce diagramme sont $R=0$ (cas fictif obtenu en négligeant les répulsions coulombiennes que l'on appelle cas de "l'atome uni" (Titane dans le cas de CS), et $R = \infty$ (cas pour lequel la molécule diatomique est dissociée en ses deux atomes composants séparés par une distance infinie).

La figure n°1 montre le diagramme de corrélation de CS établi d'après les tables de Froese-Fisher (24) dont nous tirons les renseignements suivants:

1°) Tout d'abord sur les 22 électrons de CS, 16 électrons sont situés dans les couches profondes et ne joueront pratiquement aucun rôle dans les transitions de la spectroscopie optique. Il s'agit des électrons occupant les orbitales 1σ à 6σ et 1π . Seuls interviendront dans les transitions optiques, les électrons situés sur les orbitales 7σ et 2π et que l'on retrouve par excitation sur les orbitales 8σ et 3π .

2°) Un examen rapide du diagramme de corrélation tendrait à montrer que chaque orbitale moléculaire évolue de manière continue vers une orbitale atomique bien déterminée lorsque R augmente et tend vers l'infini. Cela suppose que la fonction d'onde de l'état moléculaire soit une fonction propre d'un état atomique lorsque R tend vers

Energie en u.a.

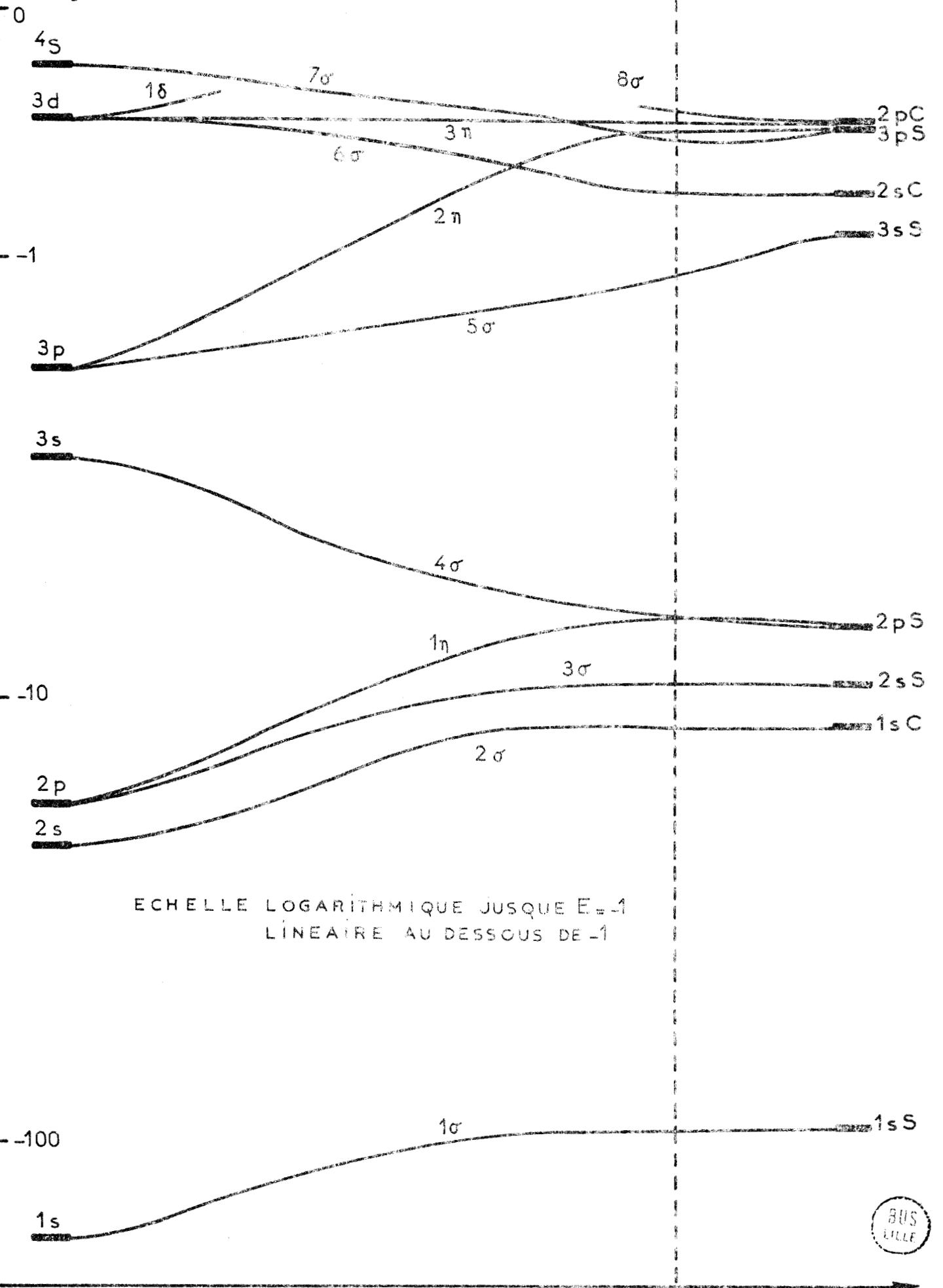


DIAGRAMME DE CORRELATION DE CS

cette limite. Cela n'est en général pas le cas et l'on se rendra compte dans les calculs qui suivent que la fonction d'onde d'un état moléculaire tend vers une combinaison linéaire plus ou moins compliquée d'états atomiques. En particulier l'orbitale 2p du carbone et l'orbitale 3p du soufre se mélangent à poids sensiblement égaux dans les orbitales 2π et 3π moléculaires car elles sont d'énergie très voisines.

Néanmoins on peut admettre que l'orbitale 2π est à prédominance 3p du soufre tandis que l'orbitale 3π est à prédominance 2p du carbone. En ce qui concerne les orbitales 7σ et 8σ , le mélange est plus complexe à la distance internucléaire d'équilibre; à l'infini, pourtant, l'orbitale 7σ est confondue avec l'orbitale 3p du soufre, et l'orbitale 8σ sur 2p du carbone. On pourra remarquer d'après les calculs que l'orbitale 7σ est liante. (en effet avec la convention d'axes choisie, ses coefficients sont positifs). Ceci confirme qu'elle soit d'énergie moindre que l'orbitale 8σ .

II - DETERMINATION DES CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES LES PLUS STABLES

La donnée du diagramme de corrélation nous permet de prévoir les configurations électroniques les plus stables qui donneront donc naissance aux états moléculaires les plus bas. Par convention nous désignerons les configurations électroniques moléculaires par la simple donnée des couches externes, les couches internes 1σ à 6σ et 1π complètes étant sous entendues. Ainsi pour la configuration électronique:

$$|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi^4| \text{ nous écrirons } |7\sigma^2 2\pi^4|$$

Il faut noter d'autre part que cette écriture conventionnelle n'implique aucune conséquence quant à l'ordre des énergies respectives des orbitales 2π et 7σ

D'après le diagramme de corrélation (fig. N°1) la configuration la plus stable est donc la configuration $2\pi^4 7\sigma^2$ qui donne naissance à un état $^1\Sigma^+$.

Puis on trouve les configurations monoexcitées:

$$\begin{array}{ll} 2\pi^4 7\sigma 3\pi & (\text{états } ^3\Pi \text{ et } ^1\Pi); \\ 2\pi^4 7\sigma 8\sigma & (\text{états } ^3\Sigma^+ \text{ et } ^1\Sigma^+), \end{array}$$

et les séries de Rydberg $2\pi^4 7\sigma n\lambda\lambda$ convergeant vers l'état $^2\Sigma^+$ de l'ion moléculaire CS^+

$$2\pi^3 7\sigma^2 3\pi \quad (\text{états } ^3\Delta, ^1\Delta, ^3\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Sigma^+, ^1\Sigma^-)$$

$$2\pi^3 7\sigma^3 8\sigma \quad (\text{états } ^3\Pi\text{et } ^1\Pi)$$

et les séries de Rydberg $2\pi^3 7\sigma^2 n\lambda\lambda$ convergeant vers l'état $^2\Pi$ de l'ion CS^+

Enfin les configurations diexcitées:

$$2\pi^4 8\sigma^2, 2\pi^3 7\sigma 3\pi^2, 2\pi^3 7\sigma 8\sigma^2, 2\pi 7\sigma 8\sigma 9\sigma, 2\pi^3 7\sigma 8\sigma 3\pi,$$

$$2\pi^2 7\sigma^2 8\sigma^2, 2\pi^2 7\sigma^2 3\pi^2 \dots$$

Il est aisé de déduire les états moléculaires auxquels donnent naissance chaque configuration électronique en appliquant les techniques de l'addition vectorielle (25)

III - DISSOCIATION DES PLUS BASSES CONFIGURATIONS DE CS

Le tableau 2 présente les résultats de l'application du diagramme de corrélation aux configurations les plus basses de CS. On remarque tout de suite, que toutes ces configurations se dissocient en états d'atomes ionisés une ou deux fois. Ceci tient au fait que la fonction d'onde n'est pas bien adaptée à la description du comportement de la molécule quand la distance internucléaire tend vers l'infini. En fait, nous verrons, lorsque le calcul quantitatif des énergies des états moléculaires sera effectué, qu'en tenant compte de la règle de "non-croisement" entre états de même symétrie, il se produit en général un changement de la configuration dominante de ces états qui les amène à se dissocier en états d'atomes neutres et nous pourrons ainsi retrouver les produits de dissociation établis expérimentalement. Il faut alors déterminer quelles sont les configurations qui se dissocient dans les plus bas états atomiques. C'est l'objet du paragraphe suivant:

Configurations Moléculaires	PRODUITS DE DISSOCIATION	
	$C^{++} (1s)$ $S^{--} (1s)$	$C^{\cdot} (2p)$ $S^{\cdot} (2p)$
$2\pi^4 7\sigma^2$	$^1\Sigma^+$	
$2\pi^4 7\sigma 3\pi$		$^3\Pi, ^1\Pi$
$2\pi^4 7\sigma 8\sigma$		$^3\Sigma^+, ^1\Sigma^+$
$2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$		$^3\Delta, ^1\Delta, ^3\Sigma^+, ^3\Sigma^-$ $^1\Sigma^+, ^1\Sigma^-$
$2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$		$^3\Pi, ^1\Pi$

- TABLEAU 2 -



IV - CONFIGURATIONS SE DISSOCIANT DANS LES PLUS BAS ETATS ATOMIQUES

Dans son état fondamental, le carbone présente deux électrons 2p et le soufre, quatre électrons 3p. Pour chacun de ces deux atomes, les états les plus bas sont 3P , 1D , 1S .

D'autre part, nous avons vu d'après le diagramme de corrélation qu'à l'infini, les orbitales 3π et 8σ se trouvent formellement sur l'orbitale 2p du carbone alors que les orbitales 2π et 7σ sont situées sur l'orbitale 3p du soufre. On détermine alors les neuf configurations qui vont se dissocier dans les états atomiques les plus bas. Il s'agit des configurations:

$$\begin{aligned} &2\pi^4 3\pi^2, \quad 2\pi^4 3\pi 8\sigma, \quad 2\pi^4 8\sigma^2 \\ &2\pi^3 7\sigma 3\pi^2, \quad 2\pi^3 7\sigma 3\pi 8\sigma, \quad 2\pi^3 7\sigma 8\sigma^2 \\ &2\pi^2 7\sigma^2 3\pi^2, \quad 2\pi^2 7\sigma^2 3\pi 8\sigma, \quad 2\pi^2 7\sigma^2 8\sigma^2 \end{aligned}$$

qui sont toutes diexcitées par rapport à la configuration la moins énergétique $2\pi^4 7\sigma^2$. Ces configurations fournissent des états en général instables, mais qui interagissent souvent fortement avec les états des configurations basses de la molécule pour les amener à se dissocier en donnant les plus bas états atomiques.

Nous donnons dans le tableau 3 les énergies des produits de dissociation de CS car elles seront nécessaires lors de l'établissement du schéma semi-théorique que nous établirons au chapitre suivant. On a pris, pour établir ce tableau, les valeurs des énergies de dissociation des états atomiques dans les tables de MOORE (26) en négligeant, dans le cas d'états triplets, l'interaction spin-orbite; la dissociation en l'état 3P du carbone et 3P du soufre est prise pour origine des énergies.

ENERGIE DES PRODUITS DE DISSOCIATION DE CS

CARBONE	SOUFRE	ENERGIE CM ⁻¹	ENERGIE HARTREE
Etat : 3P	Etat : 3P	0	0
3P	1D	8842,2	0,04029
1D	3P	10177,3	0,04637
1D	1D	19019,5	0,08665
1S	3P	21632,0	0,09856
3P	1S	21784,6	0,09926
1S	1D	30474,2	0,13885
1D	1S	31961,9	0,14563
1S	1S	43416,6	0,19782

- TABLEAU 3 -

Energie expérimentale de dissociation de CS = 60838 cm^{-1} = 0,27720 u.a
 Cette valeur est extraite de Gaydon (Dissociation Energies 3^e Ed. Chapman
 et Hall London)



D - CONCLUSION

Nous sommes maintenant en mesure de commencer le calcul quantitatif des énergies des états moléculaires et compte tenu des résultats qualitatifs que nous avons obtenus au cours de ce chapitre, nous serons à même de tracer un schéma théorique de la structure électronique de la molécule CS.

Mais il nous faudra encore tenir compte de la règle de non croisement entre états de même symétrie avant d'atteindre un schéma définitif de cette structure que nous comparerons alors au schéma que l'on peut établir à partir des données expérimentales que nous venons de résumer.

CHAPITRE II

**CALCULS SCF-LCAO-MO. ET INTERPRÉTATION DE LA
STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA MOLECULE CS.**

Le premier chapitre nous a permis de déterminer de manière qualitative les configurations les moins énergétiques de façon à pouvoir effectuer le calcul de leur énergie par la méthode de Nesbet.

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus pour les six configurations étudiées par la méthode variationnelle. Puis nous appliquerons la méthode des orbitales virtuelles dans chaque cas de manière à en montrer les avantages et les inconvénients. Enfin compte tenu des énergies de corrélation empiriques, et de la règle de non croisement, nous essayerons de donner un schéma semi-théorique de la structure électronique de la molécule CS.

A - RESULTATS DES CALCULS VARIATIONNELS

I) CONFIGURATIONS ETUDIEES

a) MOLECULE CS

Les configurations dont nous avons minimisé l'énergie sont les suivantes:

- $2\pi^4 7\sigma^2$ correspondant vraisemblablement à l'état $\lambda^1 \Sigma^+$ fondamental.
- Les configurations monoexcitées $2\pi^4 7\sigma 3\pi$ donnant lieu aux états $^3\Pi$ et $^1\Pi$ et $2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$ donnant lieu aux états $^3\Delta$, $^1\Delta$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^-$;
- puis nous avons étudié le problème particulier de la configuration $2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$ qui semblait à priori très énergétique, car elle résulte d'une diexcitation dans la couche 3π à partir d'un électron 2π et d'un électron 7σ . Il s'est avéré que cette configuration avait une énergie comparable à celle obtenue pour l'état $^1\Pi$ ($2\pi^4 7\sigma 3\pi$) et qu'il était nécessaire de l'inclure parmi l'ensemble des configurations considérées ci-dessus.

b) ION MOLECULAIRE CS⁺

Nous avons étudié les configurations des deux états les plus bas de l'ion CS⁺: $2\pi^4 7\sigma$ (état $^2\Sigma^+$) et $2\pi^3 7\sigma^2$ (état $^2\Pi$) afin de connaître la limite des séries de Rydberg convergeant vers ces états.

II) CALCULS VARIATIONNELS

1) PRESENTATION DE LA BASE CHOISIE

La base que nous avons utilisée pour tous nos calculs est très étendue. Elle a été construite essentiellement à partir des meilleurs coefficients atomiques "double zéta" déterminés par Clementi (20) et augmentée d'orbitales atomiques excitées dont les coefficients ζ ont été calculés par la règle empirique de Slater (19). Cette base comprend finalement 22 orbitales de symétrie σ et 10 orbitales de symétrie π . On trouvera sa composition détaillée dans l'appendice I. Le choix de cette base appelle un commentaire:

- elle a été construite dans l'espoir d'obtenir une énergie proche de la limite HARTREE-FOCK, tant pour les états de valence que pour les premiers états de Rydberg dont nous parlerons ultérieurement.

Les calculs ont été effectués par pas de 0,1 Bohr pour des distances variant de 2.7 à 3.6 bohrs de manière à bien représenter les courbes de potentiel des états calculés au voisinage de la position d'équilibre.

Les résultats des énergies ainsi que les coefficients LCAO pour la distance 3.0 bohrs se trouvent réunis dans l'appendice I. Le tableau n° 4 donne les résultats des calculs d'énergie pour toutes les autres distances internucléaires.

2) CALCUL VARIATIONNEL DE L'ÉTAT A COUCHES COMPLÈTES $(2\pi^4 7\sigma^2)^1 \Sigma^+$

Le calcul de l'énergie de l'état à couches complètes $^1 \Sigma^+$ de configuration $2\pi^4 7\sigma^2$ ne pose aucun problème de principe puisque le choix du hamiltonien est unique. La fonction d'onde de cet état sera représentée par le déterminant de Slater:

$$\psi(^1 \Sigma^+) = |2\pi^+ \bar{2}\pi^+ \ 2\pi^- \ \bar{2}\pi^- \ 7\sigma \bar{7}\sigma|$$

L'énergie de cet état sera donnée par la formule simple:

$E = \sum_i (\epsilon_i + \epsilon_i^N)$ où i se rapporte à toutes les orbitales occupées, les quantités ϵ_i^N sont les énergies SCF des orbitales.

RICHARDS (1) a déjà effectué un calcul d'énergie de l'état $X^1 \Sigma^+$ de CS à l'aide d'une base comprenant 19 orbitales de symétrie σ et 9 de symétrie π dont les coefficients " zêta " étaient également ceux calculés par CLEMENTI (20), mais il n'a effectué ce calcul que pour une seule distance internucléaire $R = 2,89964$ bohrs correspondant à la distance internucléaire d'équilibre expérimentale. Le tableau n° 5 permet la comparaison des résultats obtenus Nos calculs apporteront donc une légère amélioration de l'énergie de l'état à couches complètes, amélioration qu'il faut attribuer à l'augmentation du nombre de fonctions de base. De plus étant effectués pour plusieurs distances internucléaires, ils permettront de déterminer la forme de la courbe de potentiel théorique et les constantes spectroscopiques s'y rapportant.

RESULTATS DES CALCULS THEORIQUES VARIATIONNELS DE CS

CONFIGURATION	ETAT	Distances Internucléaires en u.a.						
		2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$2\pi^17\sigma^2$	$1\Sigma^+$	-435,32541	-435,33354	-435,33389	-435,32836	-	-435,30536	-
$2\pi^17\sigma^3\pi$	3Π	-435,20700	-435,21921	-435,22411	-435,22363	-435,21930	-	-
	1Π	-435,13686	-435,14702	-435,15085	-435,15043	-435,14738	-	-
	3Δ		-435,14835	-435,16582	-435,17766	-435,18259	-435,18472	-435,18384
$2\pi^37\sigma^23\pi$	1Δ		-435,10449	-435,12232	-435,13454	-435,13985	-435,14232	-435n14170
	$3\Sigma^-, 1\Sigma^-$		-435,12007	-435,13783	-435,15032	-435,15588	-435,15859	-435,15821
	$3\Sigma^+$		-435,17701	-435,19381	-435,20500	-435,20930	-435,21085	-435,20947
	$1\Sigma^+$		-434,78925	-434,80373	-434,81300	-434,81504	-434,81461	-434,81019
$2\pi^33\pi^27\sigma(CS)$	5Π		-435,09247		-435,12701		-435,14125	
$2\pi^37\sigma^2(CS^+)$	2Π		-434,88573	-434,89629	-434,90059	-434,90021	-434,89635	
$2\pi^17\sigma(CS^+)$	$2\Sigma^+$		-434,91620	-434,91475	-434,90222	-434,88678		

TABIEAU 4



		Calcul de Richards (1)	Nos calculs		
R	u.a	-	2,8	2,9	3,0
E	u.a	-	-435,33354	-435,33389	-435,32836
R	minimum u.a	2,89964	2,84482		
E	minimum u.a	-435,32969	-435,33477		

Tableau n° 5 - Comparaison des calculs sur l'état $1\Sigma^+$ 3) CALCULS VARIATIONNELS d'ETATS A COUCHES OUVERTES.

Le problème est ici plus complexe car il faut choisir pour effectuer le calcul un hamiltonien par type de symétrie des orbitales. Mais en fait il existe autant d'hamiltoniens par type de symétrie, qu'il y a de type d'occupation des orbitales de cette symétrie. Nous avons utilisé alors la méthode de NESBET (27) ("Symmetry and equivalence restrictions") qui suppose qu'il est suffisant de remplacer les deux systèmes d'équations simultanées par le calcul des orbitales à partir d'un hamiltonien de chaque couche ouverte d'une symétrie donnée et on obtient généralement de bons résultats. (Il est important de noter que cette méthode ne peut s'appliquer qu'au plus bas état de chaque type de symétrie sauf si on introduit des contraintes d'orthogonalité des états).

SCHAMPS et LEFEBVRE - BRION (26) ont montré l'évolution de l'énergie de l'état 3Δ de MgO en fonction du hamiltonien choisi et dans ce cas particulier, on peut se rendre compte que cet effet n'est pas négligeable. Nous précisons dans tous les cas le type de hamiltonien que nous avons choisi.

a) Configurations $(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$ et $(2\pi^3 7\sigma^2)$

La première configuration d'états à couches ouvertes que nous avons été amenés à étudier est la configuration $(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$. Elle donne naissance, comme nous l'avons vu à six états: 3Δ , 1Δ , $3\Sigma^+$, $1\Sigma^+$, $3\Sigma^-$, $1\Sigma^-$. Nous n'avons minimisé l'énergie que du seul état 3Δ dont la fonction d'onde est représentée par le déterminant de Slater:

$$\psi (3\Delta) = \begin{vmatrix} 2\pi^+ & \overline{2\pi^+} & 2\pi^- & 7\sigma & \overline{7\sigma} & 3\pi^+ \end{vmatrix}$$

Nous admettrons que les orbitales SCF calculées, ne varient pas de manière trop sensible, lorsque l'on passe d'un état à un autre découlant de la même configuration, et que dans ces conditions, la méthode des orbitales virtuelles appliquée à partir de l'état ${}^3\Delta$ donnera l'énergie des autres états avec autant de précision qu'un calcul variationnel direct. Il suffit alors pour atteindre l'énergie de ces différents états à partir de l'énergie de l'état ${}^3\Delta$ d'ajouter un certain nombre d'intégrales appropriées. Les formules utilisées sont les suivantes:

$$E({}^1\Delta) - E({}^3\Delta) = 2K_{2\pi 3\pi}^2$$

$$E({}^3\Sigma^+) - E({}^3\Delta) = -J_{2\pi 3\pi}^2$$

$$E({}^3\Sigma^-) - E({}^3\Delta) = E({}^1\Sigma^-) - E({}^3\Delta) = J_{2\pi 3\pi}^2$$

$$E({}^1\Sigma^+) - E({}^3\Delta) = -J_{2\pi 3\pi}^2 + 4K_{2\pi 3\pi}^0$$

Dans le cas de cette configuration, il n'existe qu'un seul hamiltonien de symétrie σ ; seul le choix du hamiltonien de symétrie π est ambigu. En nous référant aux choix effectués dans le cas de MgO (28) nous avons choisi pour hamiltonien de symétrie π , le hamiltonien correspondant à la couche ouverte 3π :

$$\hat{H}_\sigma = \hat{H}_\sigma^N + \sum_{j=1}^7 (2\hat{J}_{j\sigma} - \hat{K}_{j\sigma}) + 2(2\hat{J}_{1\pi} - \hat{K}_{1\pi}) + \frac{3}{2} (2\hat{J}_{2\pi} - \hat{K}_{2\pi}) + \frac{1}{2}(2\hat{J}_{3\pi} - \hat{K}_{3\pi})$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_\pi = \hat{H}_\pi^N + \sum_{j=1}^7 (2\hat{J}_{j\sigma} - \hat{K}_{j\sigma}) + (4\hat{J}_{1\pi}^0 - \hat{K}_{1\pi}^0 - \hat{K}_{1\pi}^2) + (3\hat{J}_{2\pi}^0 - \hat{K}_{2\pi}^0 - \hat{K}_{2\pi}^2) \\ + (\hat{J}_{3\pi}^0 - \hat{K}_{3\pi}^0) \end{aligned}$$

L'énergie sera alors donnée par:

$$\begin{aligned} E({}^3\Delta) = E_\sigma + \frac{1}{2} \left\{ K_{1\pi 2\pi}^0 + 3K_{1\pi 3\pi}^0 + 2K_{2\pi 3\pi}^0 + K_{1\pi 2\pi}^2 + K_{2\pi 2\pi}^2 \right. \\ \left. - K_{1\pi 3\pi}^2 - K_{2\pi 3\pi}^2 \right\} \end{aligned}$$

où $E_\sigma = \sum_i \frac{d_i}{2} (\epsilon_i + \epsilon_i^N)$ est la somme des énergies des spinorbitales occupées, donnée directement dans la version du programme que nous avons utilisée (d_i est le nombre d'occupation réel de l'orbitale i).

Nous avons calculé parallèlement l'énergie de l'état 2Π de CS^+ de configuration $2\pi^37\sigma^2$ en utilisant aussi le hamiltonien de la couche ouverte 2π . Les formules utilisées sont les suivantes:

$$\hat{H}_\sigma = \hat{H}_\sigma^N + \sum_{j=1}^7 (2\hat{J}_{j\sigma} - \hat{K}_{j\sigma}) + 2(2\hat{J}_{1\pi} - \hat{K}_{1\pi}) + \frac{3}{2} (2\hat{J}_{2\pi} - \hat{K}_{2\pi})$$

$$\hat{H}_\pi = \hat{H}_\pi^N + \sum_{j=1}^7 (2\hat{J}_{j\sigma} - \hat{K}_{j\sigma}) + (4\hat{J}_{1\pi}^0 - \hat{K}_{1\pi}^0 - \hat{K}_{1\pi}^2) + (3\hat{J}_{2\pi}^0 - \hat{K}_{2\pi}^0 - \frac{2}{3} \hat{K}_{2\pi}^2)$$

d'où l'on peut aisément déduire:

$$E(2\Pi) = E_\sigma + \frac{1}{2} K_{1\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{6} K_{1\pi 2\pi}$$

On peut alors remarquer la similitude de ces deux configurations, quant au choix des hamiltoniens, car elles possèdent un même coeur ($2\pi^37\sigma^2$). Ceci a des conséquences, en particulier en ce qui concerne la convergence du procédé de calcul, qui est très rapide dans le cas des configurations à couches π ouvertes. (de l'ordre de 10 itérations). Par contre pour les deux autres configurations, de coeur ($2\pi^47\sigma$) que nous allons maintenant considérer, la convergence est extrêmement lente et difficile.

b) Configurations ($2\pi^47\sigma 3\pi$) et ($2\pi^47\sigma$)

La configuration ($2\pi^47\sigma 3\pi$) donne naissance au premier état excité 1Π et à l'état 3Π le plus bas de CS alors que la configuration $2\pi^47\sigma$ correspond à l'état $2\Sigma^+$ de l'ion CS^+ .

L'importance du choix du hamiltonien peut être dans ce dernier cas, mise en évidence. En effet, dans le cas du calcul de l'énergie de l'état $2\Sigma^+$, nous avons utilisé successivement le hamiltonien de symétrie σ extrait de la couche ouverte, puis celui correspondant aux couches complètes. Bien qu'intuitivement, on puisse penser que l'état fondamental de CS^+ , isoélectronique à AlO , est un état $2\Sigma^+$ - et les résultats expérimentaux obtenus par HORANI le confirment - la première méthode de calcul utilisée plaçait cet état environ 2500 cm^{-1} au-dessus de l'état 2Π de configuration $2\pi^37\sigma^2$ calculé précédemment. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 6.

R (a.u.)	3.0	3.1
Energie avec Ham. couches ouvertes	-434,88355	-434,87145
Energie avec Ham. couches complètes	-434,90222	-434,88678

Tableau 6 : Influence du choix du hamiltonien sur le calcul de l'énergie de l'état $2\Sigma^+$ de l'ion CS^+

On voit d'après ce tableau que le gain énergétique qui place l'état $2\Sigma^+$ au-dessous de l'état 2Π est de l'ordre de 3200 cm^{-1} . De plus, il faut signaler qu'il n'a pas été possible de faire converger les calculs pour d'autres distances internucléaires que $R = 3,0$ bohrs et $R = 3,1$ bohrs en utilisant le hamiltonien de la couche ouverte, et par conséquent de pouvoir déterminer les constantes spectroscopiques de cet état par cette méthode.

En ce qui concerne les calculs de l'énergie des états 3Π et 1Π de configuration $2\pi^4 7\sigma 3\pi$, nous n'avons réussi qu'à faire converger un calcul pour la distance $R = 3.0$ bohrs avec la version du programme de Wahl en utilisant les hamiltoniens déduits des couches 7σ et 3π :

$$\hat{H}_\sigma = \hat{H}_\sigma^N + \sum_{j=1}^6 (2\hat{J}_{j\sigma} - \hat{K}_{j\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (2\hat{J}_{j\pi}^O - \hat{K}_{j\pi}^O) + \hat{J}_{7\sigma} - \hat{K}_{7\sigma} + \hat{J}_{3\pi}^O - \hat{K}_{3\pi}^O$$

$$\hat{H}_\pi = \hat{H}_\pi^N + \sum_{j=1}^6 (2\hat{J}_{j\sigma} - \hat{K}_{j\sigma}) + \sum_{j=1}^2 (4\hat{J}_{j\pi}^O - \hat{K}_{j\pi}^O - \hat{K}_{j\pi}^2) + \hat{J}_{7\sigma} - \hat{K}_{7\sigma} + \hat{J}_{3\pi}^O - \hat{K}_{3\pi}^O$$

$$E(3\Pi) = E_\sigma + \frac{1}{2} \left[\sum_{j=1}^6 (K_{j\sigma 7\sigma} + K_{j\sigma 3\pi}) + \sum_{j=1}^2 (3K_{j\pi 3\pi}^O - K_{j\pi 3\pi}^2) \right] + \sum_{j=1}^2 K_{j\pi 7\sigma}$$

$$E(1\Pi) = E(3\Pi) + 2 K_{3\pi 7\sigma}$$

Disposant depuis, de la partie du programme Alchemy de Bagus (23) permettant les calculs SCF, nous avons calculé cet état par pas de 0,1 bohr depuis $R = 2.7$ bohrs à $R = 3.1$ bohrs. Nous donnons dans l'appendice I les résultats obtenus à l'aide de ce programme pour $R = 3.0$ bohrs.

L'avantage essentiel du programme de Bagus, réside dans le fait qu'il utilise un processus de convergence très efficace, permettant non seulement un gain de temps très appréciable, mais aussi qu'il utilise la méthode de ROOTHAN qui supprime, dans le cas de calculs variationnels d'états à couches ouvertes, le problème du choix du hamiltonien. Il donne de ce fait directement l'énergie totale de la molécule. Enfin il est désormais possible de calculer directement l'énergie d'états excités que l'on ne pouvait atteindre avec le programme de WAHL. Toutefois le programme de Bagus ne permet qu'au prix d'une grande augmentation du temps de calcul l'utilisation de " zéta" inférieurs à 0.7; c'est pourquoi nous avons employé pour le calcul de l'énergie des états $^3\Pi$ et $^1\Pi$, la base utilisée pour les calculs effectués à l'aide du programme de WAHL, mais amputée des orbitales atomiques 3s et 4 f du Carbone ainsi que 4s et 4f du soufre. En fait l'influence de ces orbitales n'est pas très grande puisqu'elles n'ont été introduites que pour rendre compte des états de Rydberg (cas des orbitales 3 s du Carbone et 4 s du Soufre) ou comme orbitales de polarisation (cas des orbitales 4 f du Carbone et du Soufre).

Ainsi l'énergie de l'état $(2\pi^47\sigma^2) ^1\Sigma^+$ calculée à l'aide du programme de Bagus (base simplifiée) n'est supérieure à celle calculée avec le programme de WAHL (base complète) que de 0,00309 u.a. soit une différence de 678 cm^{-1} . Par contre, il est indispensable de garder les orbitales 3d de polarisation du Soufre et du Carbone. HILLIER et SAUNDERS (29) ont calculé à l'aide d'une base gaussienne, l'influence de l'orbitale 3d du Soufre dans quelques composés soufrés, en particulier dans CS, et ont montré que pour un coefficient " zéta" = 1,6 pour cette orbitale, l'énergie totale de la molécule passe d'une valeur de - 430, 617 u.a. dans une base ne comprenant pas d'orbitale d à une valeur de -430,679 u.a. dans une base qui la contient.

Nous n'avons pas pu calculer variationnellement l'énergie des deux configurations monoexcitées en 8 σ : $2\pi^37\sigma^28\sigma$ et $2\pi^47\sigma^28\sigma$ parce que les états auxquels elles donnent naissance ne sont pas les plus bas de leur symétrie. Nous calculerons donc, leurs énergies par la méthode des orbitales virtuelles.

g) CONFIGURATION $2p^7 3s^2$

A priori, on pouvait penser qu'une telle configuration ne donnerait naissance qu'à des états très excités. En fait, il n'en est rien par suite de la faible énergie de l'orbitale 3π . Nous avons calculé variationnellement l'énergie de l'état $^5\Pi$ dont la fonction d'onde peut être représentée par un seul déterminant de Slater :

$$\psi(^5\Pi) = |2p^+ \overline{2p^+} 2p^- 7\sigma 3\pi^+ 3\pi^-|;$$

les hamiltoniens ci-dessous ont été utilisés :

$$\begin{aligned} \hat{H}_\sigma &= \hat{H}_\sigma^N + \sum_{j=1}^6 (2\hat{J}_{j\sigma} - \hat{K}_{j\sigma}) + \frac{1}{2} (2\hat{J}_{7\sigma} - \hat{K}_{7\sigma}) + 2(2\hat{J}_{1\pi} - \hat{K}_{1\pi}) + \frac{3}{2}(2\hat{J}_{2\pi} - \hat{K}_{2\pi}) \\ &\quad + (2\hat{J}_{3\pi} - \hat{K}_{3\pi}) \\ \hat{H}_\pi &= \hat{H}_\pi^N + \sum_{j=1}^6 (2\hat{J}_{j\sigma} - \hat{K}_{j\sigma}) + (J_{7\sigma} - K_{7\sigma}) + (4\hat{J}_{1\pi}^0 - \hat{K}_{1\pi}^0 - \hat{K}_{2\pi}^2) \\ &\quad + (3\hat{J}_{2\pi}^0 - \hat{K}_{2\pi}^0 - \frac{2}{3} \hat{K}_{2\pi}^2) + (2\hat{J}_{2\pi}^0 - \hat{K}_{3\pi}^0 - \hat{K}_{3\pi}^2) \end{aligned}$$

Où

$$\begin{aligned} E(^5\Pi) &= E_\sigma + K_{1\pi 7\sigma} + K_{1\pi 3\pi}^0 + K_{1\pi 3\pi}^2 + \frac{1}{2} [K_{1\pi 2\pi}^0 - K_{3\pi 7\sigma} + K_{2\pi 3\pi}^0] \\ &\quad + \frac{1}{4} [K_{2\pi 7\sigma} - K_{7\sigma 7\sigma}] + \frac{1}{6} [K_{2\pi 3\pi}^2 - K_{1\pi 2\pi}^2]. \end{aligned}$$

Cette configuration donne naissance à quatre états $^3\Pi$. Afin de pouvoir localiser ces états, nous avons écrit les cinq déterminants de symétrie $\Omega=2$ de la configuration $2p^3 7\sigma 3\pi^2$ et nous avons résolu la matrice d'interaction ainsi formée. Nous avons pris pour origine des énergies, l'énergie de l'état $^5\Pi$ de cette configuration et tous les éléments de couplage ont été calculés dans la base de l'état $^5\Pi$. Nous avons ensuite inclus deux configurations supplémentaires qui sont $2p^4 7\sigma 3\pi$ et $2p^3 7\sigma^2 6\sigma$; nous avons pu remarquer qu'elles ont eu pour effet global de faire augmenter un peu l'énergie des états de configuration $(2p^3 7\sigma 3\pi^2) ^3\Pi(4)$, résultat attendu quand on sait que les configurations incluses sont d'énergie moindre que celles des états précédemment calculés.

L'introduction dans la matrice des configurations correspondantes à une monoexcitation de la couche 6σ a un effet plus important.

Il s'agit des deux configurations $6\sigma 7\sigma^2 2\pi^4 3\pi$ donnant naissance à un état $^3\Pi$ et $6\sigma 7\sigma^2 2\pi^3 3\pi^2$ lieu à un état $^5\Pi$ et quatre états $^3\Pi$. Nous rapportons les résultats acquis dans le tableau n° 7.

On remarque que c'est principalement l'état $^3\Pi$ de configuration $2\pi^4 7\sigma 3\pi$ qui a subi l'influence de ces interactions car sa fonction d'onde finale est représentée par :

$$\psi(^3\Pi) = 0,965 | 2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma 3\pi^+ | + 0,15 | 2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2 3\pi^+ | \\ - 0,11 | (2\pi^+)^2 2\pi^- 6\sigma 7\sigma^2 3\pi^+ 3\pi^- |$$

Nous donnons dans le tableau 8, les fonctions d'onde de tous les états représentés dans le tableau 7.

Cette interaction de configuration très limitée a eu pour l'effet d'abaisser l'énergie de l'état $^5\Pi$ de 1994 cm^{-1} , mais surtout d'abaisser celle de l'état $(2\pi^4 7\sigma 3\pi) ^3\Pi$ de 6380 cm^{-1} par rapport à sa position obtenue à l'aide des orbitales de l'état $^5\Pi$ calculé variationnellement. En effet dans la base de l'état $^5\Pi(2\pi^3 7\sigma 3\pi^2)$, l'état $^3\Pi(2\pi^4 7\sigma 3\pi)$ est situé à -0.06201 u.a alors qu'après l'interaction de configuration il se situe à -0.09001 u.a par rapport à l'état $^5\Pi$.

Il faut noter que l'état $^3\Pi$ le plus bas de la configuration $2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$ se situe à 55972 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental. Nous avons pu constater d'autre part que l'état $^3\Pi$ de configuration $2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$ n'interagit pratiquement pas avec les autres états, et que de plus, il se situe entre les états découlants de la configuration $2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi^2$ et ceux découlant de la configuration $2\pi^3 6\sigma 7\sigma^2 3\pi^2$. Ces remarques seront importantes au troisième chapitre pour l'étude des perturbations.

Bien que les enseignements de cette interaction de configuration soient intéressants, il sera utile, lorsque nous pourrons utiliser les programmes le permettant, d'inclure beaucoup plus de configurations pour mieux préciser l'effet de ces interactions.

4) ANALYSES DE POPULATION

Disposant désormais des fonctions d'onde d'un bon nombre d'états moléculaires, nous avons effectué les analyses de population à partir de la formule de MULLIKEN (30)

RESULTATS DE L'INTERACTION DE CONFIGURATION PARTIELLE
DES ETATS $^3\Pi$ de CS.

CONFIGURATION	ETAT	Int. 5x5	Int. 7x7	Int. 13x13
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^3\Pi(4)$	122 495	122 660	110 426
$2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$	$^3\Pi$	-	89 427	89 418
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^3\Pi(3)$	75 571	75 585	74 784
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^3\Pi(2)$	70 311	70 585	69 795
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^3\Pi(1)$	56 883	57 467	55 972
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^5\Pi$	44 191	44 191	42 194
$2\pi^4 7\sigma 3\pi$	$^3\Pi$	-	29 739	24 436

LEGENDE : La première colonne donne les configurations et la seconde les états auxquels elles donnent naissance.

La colonne Int 5x5 indique les résultats de l'interaction des états de la configuration $2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$ isolée.

La colonne Int 7x7 comprend en plus les configurations $2\pi^4 7\sigma 3\pi$ et $2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$. L'introduction de la configuration $2\pi^4 7\sigma 3\pi$ tend à repousser vers les plus grandes énergies les états de configuration $2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$.

La colonne Int 13x13 donne les résultats de l'interaction de configuration entre $6\sigma^2 2\pi^4 7\sigma 3\pi$, $6\sigma^2 2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$, $6\sigma^2 2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$, $6\sigma 2\pi^2 7\sigma^2 3\pi^2$, $6\sigma 2\pi^4 7\sigma 3\pi^2$.

Dans l'établissement de ce tableau, l'origine des énergies a été prise au minimum de l'état $(2\pi^4 7\sigma^2)^1\Sigma^+$. Les calculs ont été menés pour la distance $R \approx 3,0$ bohrs et les énergies ont été calculées, pour tous les états en interaction, dans la base de l'état $^5\Pi$ calculé variationnellement et situé à $44\,191\text{ cm}^{-1}$ au-dessus de l'état fondamental.

FONCTIONS D'ONDE DES ETATS $^3\Pi$ APRES INTERACTION DE CONFIGURATION

Configuration	Etat $^3\Pi$	Coefficients des déterminants												
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
$2\pi^4 7\sigma 3\pi$	$^3\Pi$	0.965	0.057	-0.044	0.057	-0.069	0.089	0.002	0.149	-0.115	0.004	0.078	0.033	0.070
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^5\Pi$	0	0.493	0.493	0.493	0	0	0	-0.080	-0.080	-0.080	-0.080	0	0
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^3\Pi(1)$	-0.109	0.615	-0.367	-0.076	-0.172	0.647	-0.004	-0.076	-0.057	0.049	-0.007	0.015	-0.073
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^3\Pi(2)$	0.035	-0.221	-0.305	-0.306	0.832	0.242	-0.002	0.107	-0.008	-0.015	0.015	0.008	0.005
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^3\Pi(3)$	0.025	-0.084	0.714	-0.547	-0.083	0.404	0.039	0.001	0.010	-0.070	0.064	-0.004	-0.039
$2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$	$^3\Pi$	0	0.012	-0.030	0.011	0.007	-0.022	0.999	-0.015	0	0.004	-0.005	0	0
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^3\Pi(4)$	-0.161	-0.397	0.036	0.482	-0.122	0.477	0.002	0.564	-0.032	-0.033	0.089	-0.024	0.100

Expressions des déterminants utilisés

I =	$\begin{vmatrix} 6\sigma^2 7\sigma 2\pi^4 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$	II =	$\begin{vmatrix} 6\sigma^2 7\sigma 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$	III =	$\begin{vmatrix} 6\sigma^2 7\sigma 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$	IV =	$\begin{vmatrix} 6\sigma^2 7\sigma 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$
V =	$\begin{vmatrix} 6\sigma^2 7\sigma 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$	VI =	$\begin{vmatrix} 6\sigma^2 7\sigma 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$	VII =	$\begin{vmatrix} 6\sigma^2 7\sigma^2 8\sigma 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$	VIII =	$\begin{vmatrix} 6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$
IX =	$\begin{vmatrix} 6\sigma 7\sigma^2 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$	X =	$\begin{vmatrix} 6\sigma 7\sigma^2 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$	XI =	$\begin{vmatrix} 6\sigma 7\sigma^2 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$	XII =	$\begin{vmatrix} 6\sigma 7\sigma^2 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$
XIII =	$\begin{vmatrix} 6\sigma 7\sigma^2 2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ \\ 2\pi^+ 2\pi^+ 3\pi^+ 3\pi^+ \end{vmatrix}$						

TABLEAU 8



$$N_n(i) = C_{in}^2 + \sum_{j \neq i} C_{in} C_{jn} S_{ij}$$

$N_n(i)$ = population de l'orbitale atomique i dans l'orbitale moléculaire n

C_{in} = coefficient LCAO de la i ème orbitale atomique dans l'orbitale moléculaire n .

S_{ij} = intégrale de recouvrement des orbitales atomiques i et j .

Les résultats sont consignés dans le tableau 9 qui nous permet de constater que la composition LCAO des orbitales moléculaires évolue peu en général d'un état à un autre. Nous aurons besoin de ces analyses pour estimer la valeur des différences d'énergie de corrélation et aussi pour le calcul des constantes d'interaction spin-orbite.

RESULTATS DE L'ANALYSE DE POPULATION SELON LA FORMULE DE MULLIKEN

TABEAU 9

ORBITALES MOLECULAIRES	ETAT X ¹ Σ ⁺		ETAT ³ Δ		ETAT a ³ Π		ETAT ² Π		ETAT ² Σ ⁺		CS ⁺
	6σ	7σ	6σ	7σ	6σ	7σ	6σ	7σ	6σ	7σ	
C 1sσ											8σ
2sσ	0.38	0.25	0.33	0.40	0.24	0.33	0.36	0.29			
3sσ								1.10			
2pσ		0.50		0.40		0.57		0.48			
3pσ								0.15			
S 1sσ											
2sσ											
3sσ	0.36		0.31		0.39		0.41				
4sσ											
2pσ											
3pσ	0.26	0.25	0.36	0.20	0.37	0.10	0.23	0.23			
ORBITALES MOLECULAIRES	2π	3π	2π	3π	2π	3π	2π	3π	2π	3π	
C 2pπ	0.25	0.34	0.30	0.67	0.27	0.70	0.23	0.71			
3pπ		0.48									
S 2pπ											
3pπ	0.75	0.18	0.70	0.33	0.73	0.29	0.77	0.29			
ORBITALES ATOMIQUES DE BASE											

Note: On peut voir que l'orbitale 3π de l'état X¹Σ⁺ est une orbitale de Rydberg 3pC donc inadaptée aux calculs, par la méthode des orbitales virtuelles, des états de valence mettant en jeu cette orbitale.



B -- METHODE DES ORBITALES VIRTUELLES

Nous allons dans ce paragraphe, appliquer la méthode des orbitales virtuelles afin de déterminer la position des états énergétiques de la molécule que le programme de WAHL ne permet pas de calculer directement.

Ceci est, à notre connaissance la première méthode permettant le calcul des énergies des états à couches ouvertes à partir d'un calcul d'énergie des états à couches complètes par la méthode SCF.

L'idée directrice de cette méthode est que les orbitales autocohérentes ne varient pas très sensiblement d'un état à l'autre. Il suffit alors de connaître les valeurs des énergies des orbitales, les intégrales coulombiennes et les intégrales d'échange pour pouvoir calculer la variation d'énergie lors du passage d'un ou de plusieurs électrons d'une orbitale sur une autre sans changement de distance internucléaire.

Pour tester cette méthode, nous avons successivement utilisé les orbitales virtuelles de chacun des états variationnels précédemment calculés $(2\pi^4 7\sigma^2)^1\Sigma^+$, $(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)^3\Lambda$, $(2\pi^3 7\sigma^2)^2\Pi$, $(2\pi^4 7\sigma)^2\Sigma^+$, pour obtenir l'énergie des trois autres états.

L'utilisation de cette méthode nécessite la connaissance des formules donnant l'énergie des états obtenus par excitation d'un ou de plusieurs électrons dans les orbitales inoccupées de l'état pris comme référence. Ces formules ont été spécialement établies pour chacun des états de référence et se trouvent dans l'appendice II.

Une partie d'entre elles avaient déjà été énoncées par SCHAMPS (3). Nous avons choisi d'effectuer tous les calculs pour une seule valeur de la distance internucléaire $R = 3.0$ bohrs. distance proche de la distance d'équilibre de tous les états pris comme références. Les résultats, étendus aux états de même configuration sont présentés dans le tableau 10. La figure n° 2 montre l'évolution de la position des états selon la base choisie. Cette figure est tracée en prenant pour origine des énergies, l'énergie totale minimum calculée de la molécule dans l'état fondamental $1\Sigma^+$.

CALCULS DES ENERGIES DES ETATS ELECTRONIQUES
 PAR LA METHODE DES ORBITALES VIRTUELLES à LA DISTANCE INTERNUCLEAIRE
 R = 3.0 u.a.

CONFIGURATION	ETAT	BASES			
		1_{Σ}^{+} $2\pi^4 7\sigma^2$	3_{Δ} $2\pi^3 3\pi 7\sigma^2$	2_{Π} 3_{Π} $2\pi^3 7\sigma^2$	2_{Σ}^{+} 4_{Σ}^{+} $2\pi^4 7\sigma$
$2\pi^4 7\sigma^2$	1_{Σ}^{+}	-435,32836	-435,05102	-435,29022	-435,27961
$2\pi^4 7\sigma 3\pi$	3_{Π}	-435,08429	-435,14638	-435,16668	-435,18517
	1_{Π}	-435,04743	-435,07072	-435,09276	-435,12123
$2\pi^4 7\sigma 8\sigma$	3_{Σ}^{+}	-434,93648	-434,91551	-434,95141	-435,01717
	1_{Σ}^{+}	-434,93478	-434,91357	-434,94443	-435,00327
$2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$	3_{Δ}	-435,04052	-435,17766	-435,16271	-435,12420
	1_{Δ}	-435,01808	-435,13454	-435,12609	-435,08038
	3_{Σ}^{-} 1_{Σ}^{-}	-435,02439	-435,15032	-435,13790	-435,09619
	3_{Σ}^{+}	-435,05665	-435,20500	-435,18752	-435,15221
$2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$	1_{Σ}^{+}	-434,86541	-434,81300	-434,93662	-434,75633
	3_{Π}	-434,61717	-434,95086	-435,01951	-434,98970
	1_{Π}	-434,61609	-434,95038	-435,01041	-434,98258
$2\pi^3 7\sigma^2 (CS^{+})$	2_{Π}	-434,86972	-434,86021	-434,90053	-434,86464
$2\pi^4 7\sigma (CS^{+})$	2_{Σ}^{+}	-434,85248	-434,83397	-434,84768	-434,90222

On prendra les différences dans chaque base par rapport à la valeur variationnelle non augmentée de la corrélation semi empirique.

TABLEAU 10



Nous pouvons alors faire les remarques suivantes:

- il apparaît clairement que la position des états calculés dans la base $1\Sigma^+$ (état à couches complètes) est la plus mal rendue. Ceci est normal car l'orbitale virtuelle 3π utilisée pour calculer les états de configuration $2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$ à partir de l'état $1\Sigma^+$ est une orbitale de Rydberg alors qu'il faudrait qu'elle soit antiliante π pour avoir une signification.

- par contre lorsque l'on utilise les orbitales des états $(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)^3\Delta$, $(2\pi^4 7\sigma)^2\Sigma^+$, $(2\pi^3 7\sigma^2)^2\Pi$, les résultats diffèrent suivant le coeur de l'état de référence. En règle générale, les états qui possèdent le même coeur que l'état de référence sont bien rendus par cette méthode. Ainsi dans la base $(2\pi^4 7\sigma)^2\Sigma^+$, les états de même coeur $\{2\pi^4 7\sigma\}3\Pi$ et 1Π ne sont calculés qu'à environ 3800 cm^{-1} au-dessus de leur énergie variationnelle; de même dans la base $(2\pi^3 7\sigma^2)^2\Pi$, l'état $\{2\pi^3 7\sigma^2\}3\Pi$ $^3\Delta$ est obtenu à 2780 cm^{-1} trop haut.

Nous allons nous servir de cette conclusion pour calculer l'énergie des états $\{2\pi^3 7\sigma^2\}8\sigma$ $^3\Pi$ et 1Π à partir des orbitales de l'état de référence $(2\pi^3 7\sigma^2)^2\Pi$ et celle des états $\{2\pi^4 7\sigma\}8\sigma$ $^3\Sigma^+$ et $1\Sigma^+$ à partir des orbitales de l'état de référence $(2\pi^4 7\sigma)^2\Sigma^+$. On peut vérifier sur la figure 2 que les énergies obtenues à partir d'autres états de référence sont plus élevées. Si on suppose que l'erreur introduite par l'emploi de la méthode des orbitales virtuelles est la même pour les états $\{2\pi^3 7\sigma^2\}8\sigma$ $^3\Pi$ et 1Π que pour l'état $\{2\pi^3 7\sigma^2\}3\pi$ $^3\Delta$ ($0,01264 \text{ u.a.}$ soit 2780 cm^{-1}) ceci place l'état $^3\Pi$ vers $-435,03930 \text{ u.a}$ soit 65000 cm^{-1} au-dessus du fondamental. On peut rappeler que cet état avait été obtenu à 89400 cm^{-1} lors de l'interaction de configuration à treize déterminants, dont nous avons parlé, mais l'énergie obtenue à cette occasion, n'avait pas une grande signification puisque cette interaction n'était adaptée qu'aux calculs des énergies des états les plus bas, en l'occurrence $(2\pi^4 7\sigma 3\pi)^3\Pi$ et $(2\pi^3 7\sigma 3\pi^2)^3\Pi$ (4). Un raisonnement analogue portant sur l'état $(2\pi^4 7\sigma 8\sigma)^3\Sigma^+$ le situe vers $-435,07640 \text{ u.a}$ soit 56850 cm^{-1} au-dessus du fondamental.

En résumé nous pouvons donc affirmer que la méthode des orbitales virtuelles est extrêmement précieuse pour calculer des états excités que l'on ne peut calculer variationnellement à la condition de ne l'utiliser qu'avec de grandes précautions en particulier en ce qui concerne le choix de la base de référence.

Application de cette méthode au calcul de l'énergie des états de Rydberg.

Nous avons essayé de calculer directement à l'aide de la base que nous avons définie pour le programme de WAHL les énergies des premiers états de Rydberg par la méthode des orbitales virtuelles à partir des états de référence $(2\pi^4 7\sigma)^2 \Sigma^+$ et $(2\pi^3 7\sigma^2)^2 \Pi$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 11. Les analyses de population que nous avons alors effectuées ont conduit aux résultats présentés dans le tableau 12. Il semble que les résultats acquis pourraient être améliorés en utilisant une base d'orbitales comprenant des orbitales atomiques plus excitées que 3s pour le Carbone et 4s pour le Soufre, et pour des molécules telles que CS, que le problème du calcul théorique des énergies des états de Rydberg ne peut être traité en parallèle avec un calcul des énergies des états de valence. En effet la méthode des orbitales virtuelles a déjà été appliquée avec succès au calcul des énergies des états de Rydberg dans CO (32), dans NO (33) et tout récemment dans PO (34) avec une base comprenant un nombre plus important d'orbitales de Rydberg.

CALCUL DES ENERGIES DES ETATS EXCITES PAR LA METHODE
 DES ORBITALES VIRTUELLES DANS LA BASE DE L'ETAT $2\Sigma^+$
 de CS^+ R = 3.0 Bohrs.

CONFIGURATION	ETAT	ENERGIE u.a.
$2\pi^4 7\sigma 8\sigma$	$3\Sigma^+$	- 435,01717
$2\pi^4 7\sigma 8\sigma$	$1\Sigma^+$	-435,00327
$2\pi^4 7\sigma 9\sigma$	$3\Sigma^+$	-434,99189
$2\pi^4 7\sigma 9\sigma$	$1\Sigma^+$	-434,97959
$2\pi^4 7\sigma 10\sigma$	$3\Sigma^+$	-434,95911
$2\pi^4 7\sigma 10\sigma$	$1\Sigma^+$	-434,92317
$2\pi^4 7\sigma 11\sigma$	$3\Sigma^+$	-434,92107
$2\pi^4 7\sigma 3\pi$	3Π	-435,18517
$2\pi^4 7\sigma 3\pi$	1Π	-435,12123
$2\pi^4 7\sigma 4\pi$	3Π	-434,97904
$2\pi^4 7\sigma 4\pi$	1Π	-434,97726
$2\pi^4 7\sigma^2$	$1\Sigma^+$	-435,27961

TABEAU 11



CALCUL DES ENERGIES DES ETATS EXCITES PAR LA METHODE
 DES ORBITALES VIRTUELLES DANS LA BASE DE L'ETAT 2Π
 DE CS^+ $R = 3.0$ bohrs

CONFIGURATION	ETAT	ENERGIE u.a.	
$2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$	3Π	-435,01951	
	1Π	-435,01141	
$2\pi^3 7\sigma^2 9\sigma$	3Π	-434,98613	
	1Π	-434,97299	
$2\pi^3 7\sigma^2 10\sigma$	3Π	-434,95377	
	1Π	-434,94527	
$2\pi^3 7\sigma^2 11\sigma$	3Π	-434,92034	
$2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$	3Δ	-435,16271	
	1Δ	-435,12609	
	$3\Sigma^-, 1\Sigma^-$	-435,13790	
	$3\Sigma^+$	-435,18752	
	$1\Sigma^+$	-434,86456	
	$2\pi^3 7\sigma^2 4\pi$	3Δ	-434,97866
		1Δ	-434,97676
$3\Sigma^-, 1\Sigma^-$		-434,97423	
$3\Sigma^+$		-434,98309	
$1\Sigma^+$		-434,96797	

TABLEAU 11bis



CALCUL DES ENERGIES DES ETATS DE
RYDBERG DE CS

I) Par la méthode des orbitales virtuelles

1) avec coeur $2\pi^47\sigma$

<u>Configuration</u>	<u>Etat</u>	<u>Energie cm⁻¹</u>	<u>Population principale</u>
$2\pi^47\sigma8\sigma$	$1\Sigma^+$	71349	3sC
$2\pi^47\sigma9\sigma$	$1\Sigma^+$	76546	3pσC
$2\pi^47\sigma4\pi$	1Π	77058	3pπC
$2\pi^47\sigma10\sigma$	$1\Sigma^+$	88929	4sS

2) Avec coeur $2\pi^37\sigma^2$

<u>Configuration</u>	<u>Etat</u>	<u>Energie cm⁻¹</u>	<u>Population principale</u>
$2\pi^37\sigma^28\sigma$	1Π	69563	3sC
$2\pi^37\sigma^29\sigma$	1Π	77995	3pσC
$2\pi^37\sigma^24\pi$	$1\Sigma^+$	79096	3pπC
$2\pi^37\sigma^210\sigma$	1Π	84079	4sC

II) Etats calculés en prenant les potentiels d'ionisation expérimentaux (Réf.14)

Série convergeant vers $^2\Sigma^+$ (91400cm⁻¹)

Série convergeant vers $^2\Pi$ (103160 cm⁻¹)

<u>Etat</u>	<u>Energie cm⁻¹</u>	<u>Etat</u>	<u>Energie cm⁻¹</u>
$2\pi^47\sigma$ 3sC	69320	$2\pi^37\sigma^2$ 3sC	78842
$2\pi^47\sigma$ 3pσC	74518	$2\pi^37\sigma^2$ 3pσC	87274
$2\pi^47\sigma$ 3pπC	75029	$2\pi^37\sigma^2$ 3pπC	88376
$2\pi^47\sigma$ 4sC	86900	$2\pi^37\sigma^2$ 4sS	93358

TABLEAU 12



C - ESTIMATIONS SEMI EMPIRIQUES DES DIFFERENCES D'ENERGIE DE CORRELATION

La méthode la plus utilisée pour rendre compte de l'énergie de corrélation est la méthode d'interaction de configurations. Malheureusement, et nous venons d'en juger, cette méthode ne peut mener à des valeurs acceptables des énergies de corrélation pour une molécule aussi lourde que CS qu'en incluant un très grand nombre de configurations excitées.

Nous allons en conséquence, utiliser la méthode semi-empirique, basée sur des données de corrélation atomique et sur l'analyse de la population atomique LCAO au sens de MULLIKEN (30). Cette méthode a été mise au point par RICHARDS, VERHAEGEN et MOSER (35) (36) et elle a l'avantage d'être très simple.

C'est en s'appuyant sur une étude approfondie des différences entre énergie HARTREE et énergie expérimentale qu'ALLEN, CLEMENTI, et GLADNEY (37) ont montré que la contribution majeure à l'énergie de corrélation provenait des effets entre électrons d'une même couche et que les effets entre couches différentes étaient négligeables. CLEMENTI (38) a développé la notion de pré-corrélation: en effet dans le cadre de la méthode HARTREE FOCK, l'énergie de corrélation entre électrons à spins parallèles doit être faible, puisque les effets d'échange dus au caractère antisymétrique des déterminants de SLATER empêchent ces électrons de se trouver au même point de l'espace .

L'énergie de corrélation d'un triplet doit par conséquent être plus faible que celle d'un singulet provenant de la même configuration. Ce phénomène de précorrélation existe aussi pour les molécules; mais, dans le cas des configurations à couches ouvertes qui nous intéressent, il joue un rôle négligeable. En effet on peut se rendre compte en examinant les résultats de l'analyse de population des différents états (tableau 9) que pour les orbitales mises en cause dans la formation de l'état $^3\Delta$ et de l'état $^1\Delta$ de configuration $2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$ par exemple, les deux électrons qui ont même spins dans le triplet et des spins opposés dans le singulet sont localisés pratiquement sur des atomes différents: l'orbitale 2π étant plutôt centrée sur le Soufre alors que l'orbitale 3π serait centrée sur le Carbone.

L'interprétation est moins aisée en ce qui concerne la configuration $2\pi^4 7\sigma 3\pi$, car les orbitales intéressées sont pratiquement centrées sur le Carbone, l'orbitale 7σ étant à 35 % de caractère $2s\sigma$ et 65 % de caractère $2p\sigma$ tandis que l'orbitale 3π est à 70 % de caractère $2p\pi$. Néanmoins il n'est pas possible d'évaluer cette différence d'énergie.

Par contre, nous pouvons calculer la différence d'énergie de corrélation entre l'état $(2\pi^4 7\sigma^2)^1\Sigma^+$ et chacune des configurations excitées, tout au moins les plus basses de CS.

La formation de la configuration $2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$ se fait par ouverture d'une couche 2π . Dans cette configuration, l'orbitale 2π d'après le tableau 9, est formée de 30 % de l'orbitale atomique $2p\pi$ du Carbone et de 70 % de l'orbitale atomique $3p\pi$ du Soufre. D'après les tables d'ALLEN, CLEMENTI et GLADNEY (37) on trouve que cette différence d'énergie de corrélation est de l'ordre de 2200 cm^{-1} en faveur de l'état $^1\Sigma^+$. On obtient un résultat semblable en ce qui concerne l'état $^2\Pi$ CS⁺ de configuration $2\pi^3 7\sigma^2$ et l'état $(2\pi^4 7\sigma 3\pi)^3\Pi$. Nous avons tracé un diagramme comparatif (fig.3) entre les énergies expérimentales, les énergies variationnelles et les énergies variationnelles augmentées de l'effet de corrélation. Nous pouvons juger du bon accord existant entre les énergies expérimentales connues et les énergies variationnelles augmentées de l'énergie de corrélation.

Néanmoins étant donné la faible importance de cette correction, vis à vis des approximations faites d'une part dans son évaluation et d'autre part dans les calculs variationnels, nous avons préféré ne pas en tenir compte pour tracer la figure 4 qui représente les courbes de potentiel de CS.

COMPARAISON DES ENERGIES
EXPERIMENTALES ET THEORIQUES AVEC ET SANS
ENERGIE DE CORRELATION

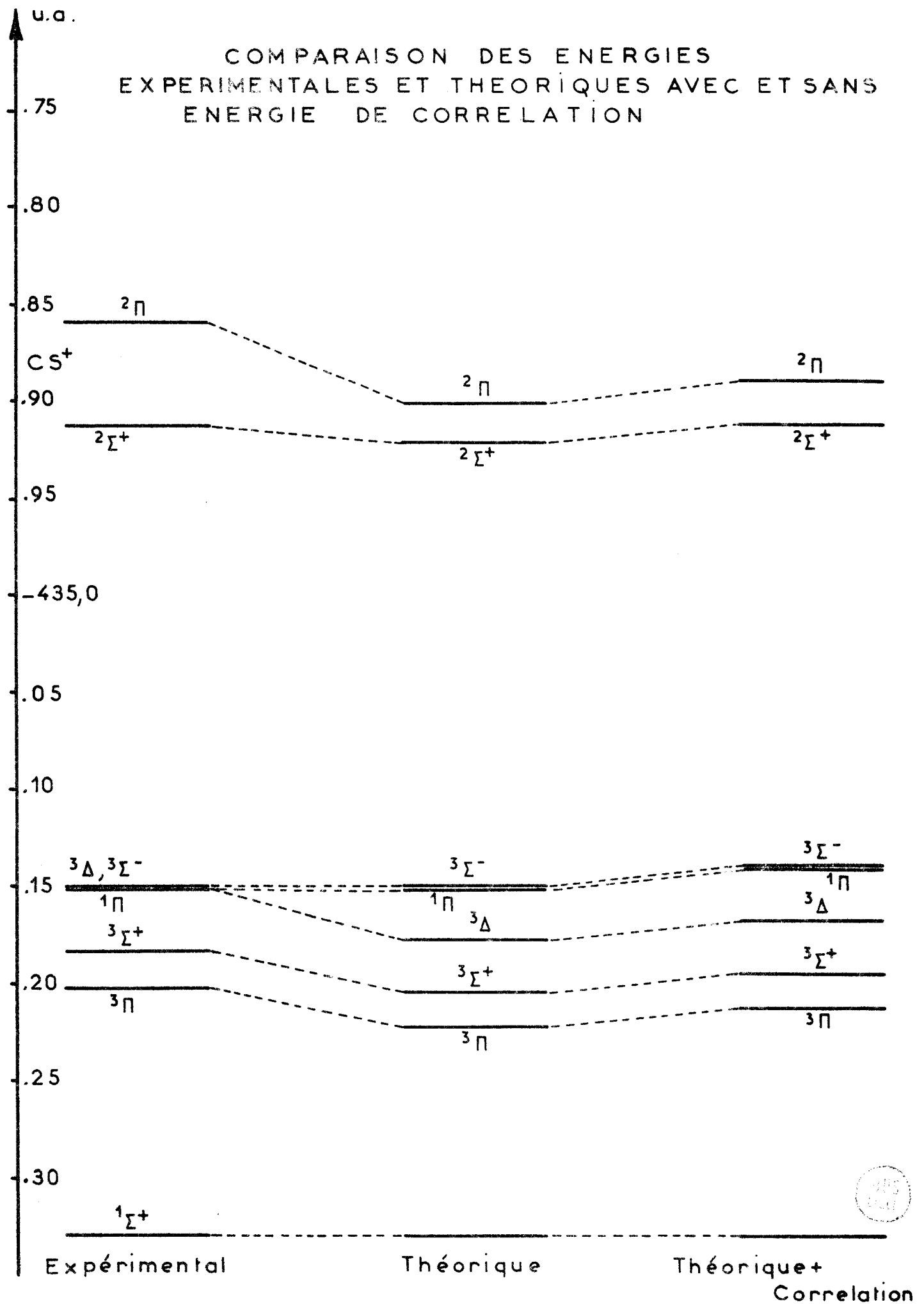


Fig: 3

**D - CALCUL THEORIQUE DES CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES ET
ETABLISSEMENT DES COURBES DE POTENTIEL THEORIQUES DE CS**

Afin d'établir un schéma théorique de la structure électronique de CS, nous allons calculer les constantes spectroscopiques essentielles des états électroniques connus.

1) METHODE DE CALCUL

Dans l'approximation de BORN OPPENHEIMER, les courbes d'énergie des niveaux électroniques stables peuvent être confondues, pour la vibration des noyaux, à une fonction potentielle de forme parabolique au voisinage du minimum:

$$E(R) = \frac{1}{2} k (R - r_e)^2 + E(r_e)$$

où r_e est la distance internucléaire d'équilibre.

La théorie quantique de l'oscillateur harmonique montre que les niveaux d'énergie dans un potentiel parabolique sont donnés par la relation:

$$E = hc \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + E(r_e)$$

avec
$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \frac{k}{\mu a} \quad (\text{constante d'anharmonicité})$$

$$\mu a = 8.728 \quad \text{masse atomique réduite de CS.}$$

Nous pouvons faire passer par trois points voisins du minimum de la courbe de potentiel, une parabole est une seule représentative de la courbe d'énergie de l'état considéré.

$$E(R) = aR^2 + bR + c$$

En identifiant avec l'équation littérale de la parabole, nous obtenons

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \frac{2a}{\mu a}$$

$$r_e = - \frac{b}{2a}$$

Nous avons calculé directement les constantes à l'aide des formules de FRAGA et RANSIL (39)

$$\omega_e = 7270,2 \sqrt{\frac{2a}{\mu_A}} \quad (a \text{ en u.a})$$

$$r_e \text{ (Å)} = 0,52917 r_e \text{ (u.a)}$$

La connaissance de r_e et par conséquent du moment d'inertie I du rotateur rigide associé, permet de calculer la constante de rotation

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

$$B_e \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{16.856}{\mu_A r_e^2} \quad (r_e \text{ en Å})$$

Enfin nous pouvons déterminer l'énergie du minimum de potentiel à partir de n'importe quel point calculé: par exemple $\{r_1, E(r_1)\}$:

$$E(r_e) = E(r_1) + a(r_1) + a(r_e - r_1) + b(r_e - r_1)^2$$

(toutes les grandeurs sont exprimées en u.a).

En particulier lorsque l'état considéré est instable, les valeurs trouvées pour r_e, ω_e, B_e et $E(r_e)$ sont aberrantes.

Il faut néanmoins remarquer que les valeurs trouvées sont assez sensibles au choix des points de référence, en particulier en ce qui concerne ω_e , mais il serait illusoire de chercher à approcher les valeurs exactes expérimentales à l'aide d'une telle méthode qui est destinée à fixer l'ordre de grandeur des constantes plus que leur valeur vraie.

Les valeurs des r_e calculées, sont en général plus petites que les valeurs expérimentales : FRAGA et RANSIL (39) ont montré que ce résultat n'était pas fortuit et que les améliorations dans la composition de la base d'orbitales atomiques devaient avoir pour effet de corriger cet effet. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 13. Nous sommes maintenant en mesure de tracer un schéma théorique de la structure électronique de CS.

2) SCHEMA THEORIQUE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE CS

La figure 4 a été établie de la manière suivante :

Nous commençons par attribuer l'énergie zéro à l'énergie minimum de l'état $X^1\Sigma^+$. Puis nous avons reporté les états de la configuration $(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$ sans tenir compte de l'énergie de corrélation car les énergies ainsi dé-

COMPARAISON DES CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES

EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DE CS.

ETAT	$T_e \text{ cm}^{-1}$		$\omega_e \text{ cm}^{-1}$		$B_e \text{ cm}^{-1}$		$r_e \text{ cm}^{-1}$	
	EXP.	THEOR.	EXP.	THEOR.	EXP.	THEOR.	EXP.	THEOR.
$X^1 \Sigma^+$	0	0	1285,08	1325	0,82005	0,8521	1,535	1,505
$a^3 \Pi_2$	27656	23480	1119	1276		0,7972		1,556
$A^1 \Pi$	38796,6	39582	1073,4	1134	0,7800	0,7977	1,574	1,556
$d^3 \Delta$	39380	32919		955	0,71	0,665		1,704
$C^3 \Sigma^-$	38683	38623	754	967	0,625	0,658		1,713
$a^3 \Sigma^+$	31380	27197	820	942	0,65	0,672		1,694
$K^3 \Pi$	35621	55972	852		0,622			
$X^2 \Sigma^+ (CS^+)$	91400	95199		1831		0,857		1,501
$A^2 \Pi (CS^+)$	103160	95199		1190		0,745		1,61

TABLEAU 13



terminées sont suffisamment proches des énergies expérimentales connues.

Les formes des courbes de potentiel sont celles calculées dans ce chapitre. Il en est de même en ce qui concerne les autres configurations $(2\pi^4 7\sigma 3\pi)$, $(2\pi^3 7\sigma^2)$ et $(2\pi^4 7\sigma)$. La position des états de configuration $(2\pi^4 7\sigma 8\sigma)$ est déterminée à l'aide des calculs en orbitales virtuelles à partir de l'état de référence $(2\pi^4 7\sigma)^2 \Sigma^+$. Pour les états de configuration $(2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma)$ l'état de référence choisi est $(2\pi^3 7\sigma^2)^2 \Pi$.

Nous avons relié les états les plus bas aux produits de dissociation connus $C(^3P) + S(^3P)$, mais nous ne pouvons pas préciser exactement la forme des courbes de potentiel pour les grandes distances internucléaires, car les calculs ont toujours été faits autour de la distance d'équilibre - $R = 3.0$ Bohrs.

Tous les résultats numériques des calculs variationnels sont rassemblés dans le tableau 4.

CHAPITRE III
PERTURBATIONS DE L'ÉTAT A¹n DE CS

Ce chapitre est consacré à l'étude des perturbations de l'état $A^1\Pi$ de CS. Il est nécessaire, pour traiter ce problème de connaître les valeurs théoriques des constantes d'interaction spin-orbite diagonales et non diagonales.

Puis nous essayerons à partir de données expérimentales et surtout des valeurs des énergies théoriques que nous venons de déterminer de présenter certaines hypothèses nouvelles concernant la structure électronique de CS.

Enfin nous comparerons rapidement les trois molécules CO, SiO, CS.

A- CALCUL DES CONSTANTES DE COUPLAGE SPIN-ORBITE

Nous commençons donc ce chapitre par le calcul des constantes d'interaction spin-orbite. La méthode que nous avons utilisée pour nos calculs est la méthode d'ISHIGURO (40). Nous allons en exposer brièvement le principe.

1) RAPPEL DE LA METHODE

Pour calculer les constantes de couplage spin-orbite, il faut inclure dans le hamiltonien électronique dont nous nous sommes servis pour nos calculs d'énergie, une partie supplémentaire d'origine relativiste. Si l'énergie d'interaction spin-axe moléculaire est grande vis-à-vis des différences d'énergie entre niveaux de rotation (cas a) de HUND) on peut calculer l'énergie d'interaction spin-orbite par perturbation dans la base des fonctions du cas a) de HUND.

L'expression du hamiltonien spin-orbite ne peut être déduite qu'en partant de l'équation relativiste de DIRAC:

$$H_{so} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} \vec{\ell}_{iA} \cdot \vec{s}_i + \frac{Z_B}{r_{iB}} \vec{\ell}_{iB} \cdot \vec{s}_i \right) - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j}^n (r_{ij} \Lambda p_i) (s_i + 2s_j)$$

Le premier terme de ce hamiltonien est un opérateur monoélectronique, (spin-orbite direct) alors que le second est un opérateur biélectronique. (spin- autre orbite) qui a pour effet de contrebalancer le champ dû aux noyaux et qui est la plupart du temps introduit dans le premier terme. La règle essentielle est que l'opérateur spin-orbite n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre états de même $\Lambda = \Lambda \pm \Sigma$ ($\Delta \Omega = 0$).

2) ELEMENTS DIAGONAUX

Ils sont définis par $\Delta \Lambda = 0$, $\Delta \Sigma = 0$, $\Delta \Omega = 0$.

L'énergie spin-orbite au premier ordre, sera donc donnée pour les éléments diagonaux par la relation:

$$E_{so}^{(1)} = \langle A \sum_i \sum_k \Omega_{ik} \left| \sum_k \sum_i Z_k (r_{ik})^{-1} \ell_{ik} s_{iz} \right| A \Sigma \rangle$$

$$= A_V \langle \Sigma \left| \sum_i \sum_k \Omega_{ik} \right| A \Sigma \rangle = A_V A \Sigma$$

Il faut remarquer de plus que la constante A_V varie avec la distance internucléaire mais peu d'études ont été menées dans cette voie à ce jour.

L'action des opérateurs sur une orbitale monoélectronique $\phi_{\lambda}(i)$ est définie par les relations:

$$s_{iz} \phi_{\lambda\alpha}(i) = \frac{1}{2} \phi_{\lambda\alpha}(i)$$

$$s_{iz} \phi_{\lambda\beta}(i) = -\frac{1}{2} \phi_{\lambda\beta}(i)$$

pour les fonctions de spin

Si on se place dans le cadre de l'approximation à une seule configuration, il est alors possible d'exprimer A en fonction de constantes spin-orbite monoélectroniques puis atomiques; il suffit pour cela d'exprimer chaque orbitale moléculaire monoélectronique sous forme LCAO. La méthode d'ISHICURO(40) consiste à négliger les intégrales à deux centres qui apparaissent alors. Il a montré dans de nombreux cas que cette façon de procéder n'était pas incorrecte car ces intégrales sont en général très faibles à cause de la dépendance de l'opérateur spin-orbite en $1/r^3$. WALKER et RICHARDS (41) ont confirmé cette hypothèse par un calcul non empirique des constantes spin-orbite des atomes de la première ligne.

Nous avons calculé les constantes diagonales de spin-orbite pour les états suivants de CS:

$$s^2 \Sigma \text{ de configuration } 2\pi^4 7\sigma 3\pi$$

$$d^3 \Delta \text{ " " " " } 2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$$

$$s^2 \Pi \text{ découlant de la configuration } 2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$$

On exprime la constante spin-orbite A de l'état en fonction de constantes monoélectroniques; il faut alors relier ces constantes aux constantes spin-orbite atomiques du Carbone Z_C et du Soufre Z_S .

Le coefficient affectant ces constantes atomiques est déterminé par l'analyse de population de l'orbitale moléculaire considérée dans laquelle nous avons annulé les intégrales de recouvrement entre fonctions atomiques de base situées sur des centres différents pour respecter l'hypothèse d'ISHIGURO.

$$\text{Ainsi } A(a^3\Pi) = \frac{1}{2} a_{3\pi} = 0,397 Z_c + 0,297 Z_s$$

$$A(d^3\Delta) = \frac{1}{4} (a_{3\pi} - a_{2\pi}) = 0,162 Z_c + 0,023 Z_s$$

$$A(k^3\Pi) = 0,046 Z_c + 0,093 Z_s$$

	Notre calcul	expérimental	d'après HALL (3)
$A(a^3\Pi_r)$	100,4	~100 (1)	556
$A(d^3\Delta)$	-2,5	41 (2)	- 37
$A(k^3\Pi)$	33,1	112,9 (2)	-

(1) d'après HORANI et COSSART

(2) d'après FIELD (3)

(3) résultats communiqués par HALL de l'Université de Sheffield.

Tableau 14 a - Résultats des calculs des constantes spin-orbite diagonales

FIELD et BERGEMAN (2) ont obtenu quelques valeurs des constantes spin-orbite de CS et en particulier FIELD (3) donne les valeurs reportées dans le tableau n° 14 a. HORANI et COSSART ont, quant à eux, estimé d'après leurs mesures du système $a^3\Pi_r - X^{1,+}$ que la valeur de $A(a^3\Pi)$ se situait à environ 100 cm^{-1} .

Sauf en ce qui concerne la constante $A(a^3\Pi)$ on peut voir d'après ce tableau 14 a, qu'il existe un désaccord certain entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux, en particulier en ce qui concerne la constante $A(d^3\Delta)$. Il faut remarquer que cette constante s'obtient par différence de deux quantités spin-orbite mono-électroniques à peu près égales et qu'ainsi sa valeur est très sensible à la composition LCAO de ces orbitales en particulier à un renforcement de la localisation de l'orbitale 3π sur $3p$ du Soufre et de l'orbitale 2π sur $2p$ du Carbone.

Le fait de négliger les intégrales à deux centres dans la méthode d'ISHIGURO (40) peut être dans le cas d'une molécule lourde telle que CS, une mauvaise approximation car les orbitales concernées sont plus diffusées et se recouvrent assez fortement (ainsi l'orbitale 3p du Soufre a un diamètre double de celui de l'orbitale 2p du Carbone).

Le problème de la différence entre les valeurs calculées et expérimentales de la constante $A(k^3\Pi)$ n'est pas du même ordre car nous pensons qu'il est peu probable que l'état $k^3\Pi$ (que nous avons calculé à $19\ 000\text{ cm}^{-1}$ au-dessus de l'état $A^1\Pi$) puisse perturber l'état $A^1\Pi$. En conséquence il n'y aurait aucune valeur expérimentale connue à ce jour.

Nous pouvons maintenant calculer les éléments non diagonaux de couplage spin-orbite.

3) ELEMENTS DE COUPLAGE NON DIAGONAUX

Ils obéissent aux règles de sélection suivantes:

$$1^\circ \text{ Règle : } \Delta\Lambda = 0, \quad \Delta\Sigma = 0, \quad \Delta S = \pm 1$$

$$2^\circ \text{ Règle : } \Delta\Lambda = +1 \quad \Delta\Sigma = -1 \quad \Delta S = 0$$

$$\Delta S = 0, \pm 1$$

$$\Delta\Lambda = -1 \quad \Delta\Sigma = +1 \quad \Delta S = 0$$

auxquelles il faut ajouter les règles $g \leftrightarrow g, + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -$

a) Éléments de couplage entre états de multiplicités différentes appartenant à la même configuration

C'est le cas des états $(2\pi^4 7\sigma 3\pi) \text{ et } ^1\Pi$. On peut alors négliger la variation de A avec la distance internucléaire puisque ces états ont en général des courbes de potentiel très semblables d'où $S_{vij} \approx \delta_{ij}$

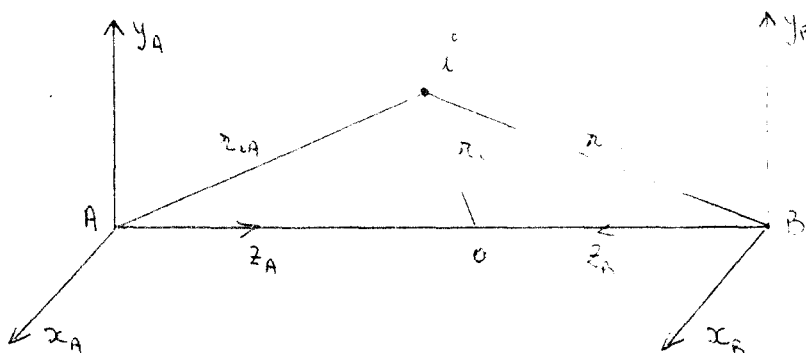
On trouve que :

$$\langle A^1\Pi(v) | H_{SO} | a^3\Pi(v) \rangle = A(a^3\Pi)$$

b) Éléments de couplage entre états différant par $\Delta\Lambda = \pm 1; \Delta\Sigma = \mp 1$

Pour le calcul de ces éléments, c'est la partie de $\vec{l} \vec{s}$ égale à $\frac{1}{2} (l^+ s^- + l^- s^+)$ qui intervient. Il faut retenir que $l^+ \sigma = \sqrt{2} \pi^+$, $l^- \pi = \sqrt{2} \sigma$
 $s^+ \beta = \alpha$, $s^- \alpha = \beta$

Il est important de préciser quel est le système de référence choisi pour le calcul des éléments spin-orbite. En effet le programme de WAHL a une définition des systèmes d'axes qui est représentée ci-dessous et qui inverse le sens de z_B par rapport à celui de z_A .



Il faut en tenir compte lors de l'action des opérateurs spin-orbite sur les orbitales appropriées: ainsi $l^+ p_{\sigma A} = \sqrt{2} p_{\pi A}$ et $l^+ p_{\sigma B} = -\sqrt{2} p_{\pi B}$

Pour respecter l'esprit de la méthode d'ISHIGURO (40), nous avons dû utiliser un procédé particulier de calcul du coefficient affectant les Z atomiques. En effet nous disposons d'une base à "double zéta", il nous a donc fallu calculer pour une orbitale moléculaire donnée, la population de chaque orbitale atomique de base en négligeant les recouvrements entre fonctions de base situées sur des centres différents et nous avons pris comme coefficient $\sqrt{P_1 + P_2}$ où P_1 et P_2 sont les deux populations complémentaires de chaque orbitale atomique. Nous pouvons alors calculer les interactions entre l'état $(2\pi^4 7\sigma 3\pi) A^1 \Pi$ et les états découlant des configurations $(2\pi^3 7\sigma 2 3\pi) {}^3\Delta, {}^3\Sigma^+, {}^3\Sigma^-$
 et $(2\pi^3 7\sigma 3\pi^2) k {}^3\Pi$

Les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau 14. Nous sommes en mesure désormais d'étudier les perturbations de l'état $A^1 \Pi$ de CS.

CONSTANTES D'INTERACTION SPIN-ORBITÉ

<u>Eléments diagonaux</u> (en cm^{-1})	<u>Notre calcul</u>	<u>expérimental</u>	<u>d'après HALL (2)</u>
A($a^1\Pi_r$)	100,4	100 (1)	55,6
A($d^3\Delta$)	-2,5	41 (3)	-37
A($k^3\Pi$)	33,1	112,9 (3)	-
<u>Eléments non diagonaux (en cm^{-1})</u>			
	<u>Notre calcul</u>	<u>d'après HALL (2)</u>	<u>d'après FIELD (3)</u>
$\langle A^1\Pi H_{SO} a^3\Sigma \rangle$	49	64,5	67
$\langle A^1\Pi H_{SO} e^3\Sigma \rangle$	70	91,2	94,7
$\langle A^1\Pi H_{SO} d^3\Delta \rangle$	53	72	100
$\langle A^1\Pi H_{SO} k^3\Pi \rangle$	100,4	55,6	
$\langle A^1\Pi H_{SO} a^3\Pi_r \rangle$			



(1) D'après HORANI et COSSART
 (2) Résultats communiqués par HALL de l'Université de Sheffield
 (3) D'après (Réf.2)

B- ETUDE DES PERTURBATIONS DE L'ETAT A¹Π

1) DEFINITION ET REGLES DE SELECTION

L'analyse de rotation du système A¹Π- X¹Σ⁺ a révélé la présence de nombreuses perturbations dans l'état supérieur alors que l'état inférieur, comme c'est généralement le cas, n'est pas perturbé.

L'interaction entre états électroniques de même symétrie (interaction d'origine électrostatique) ou entre états électroniques de symétrie différente (en particulier interaction d'origine spin-orbite) produit, lorsque leurs niveaux sont assez proches, des anomalies dans les structures rotationnelles appelées perturbations.

Ces perturbations obéissent aux règles de sélection suivantes:

a) les deux états doivent avoir strictement même nombre quantique de rotation. $J = \Delta J = 0$

b) de plus les deux états en interaction doivent avoir même symétrie c'est-à-dire soit tous deux positifs, soit tous deux négatifs. Suivant HOUGEN (42) nous distinguerons deux types de perturbations - celles obéissant à la règle $\Delta\Omega = 0$ et celles obéissant à la règle $\Delta\Omega = \pm 1$

a) PERTURBATIONS DE TYPE HOMOGENE

Il s'agit des perturbations dont la règle de sélection est $\Delta\Omega = 0$. On les reconnaît au fait qu'elles sont indépendantes de J car elles sont causées par un hamiltonien vibronique H_{ev}, les types d'interaction sont variés: interaction électrostatique, interaction spin-orbite, interaction électronique - rotation (opérateur BL⁺). Les interactions d'origine électrostatique obéissent aux règles

$\Delta S = \Delta\Sigma = \Delta\Lambda = 0$ et sont obtenues entre états différents d'une ou deux spinorbitales.

En ce qui concerne l'interaction spin-orbite, nous avons vu qu'il existe trois types d'éléments de perturbations:

- les éléments diagonaux dont les règles de sélection sont:
 $\Delta S = \Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0$

- les éléments non diagonaux d'interaction entre états découplant de la même configuration $\Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0, \Delta S = 0, \pm 1$
- et les éléments non diagonaux entre états différents par une spinorbitale $\Delta\Lambda = 1, \Delta\Sigma = \bar{1}, \Delta S = 0, \pm 1$

Enfin pour ce qui concerne les perturbations de type électronique -rotation, on a: $\Delta\Lambda = \pm 1, \Delta\Sigma = \bar{1}, \Delta S = 0, \pm 1$

Il est important de noter qu'il n'est pas impossible de trouver des perturbations obéissant aux règles $\Delta S = \pm 2, \Delta\Lambda = \pm 2, \Delta\Sigma = \pm 2$ avec toujours $\Delta\Omega = 0$. Il s'agit alors de perturbations "spin-spin".

b) PERTURBATIONS DE TYPE HETEROGENE

Elles obéissent à la règle $\Delta\Omega = \pm 1$ avec $\Delta\Lambda = \pm 1, \Delta\Sigma = 0$ ou $\Delta\Lambda = 0, \Delta\Sigma = \pm 1$. Elles sont dues à un hamiltonien de rotation pure H_r et sont causées par des phénomènes de découplage du moment angulaire de spin ou du moment angulaire orbital avec la rotation.

Les diverses règles de sélection que nous venons d'évoquer sont les conditions nécessaires pour que deux états quelconques puissent interagir. Il faut noter pourtant que ce ne sont pas des conditions suffisantes car il faut tenir compte des intégrales de recouvrement vibrationnel entre états et dans le cas où ces intégrales sont petites, il peut ne pas y avoir de perturbation.

II) ETUDE EXPERIMENTALE DES PERTURBATIONS

La méthode utilisée dans le cas de l'état $A^1\Pi$ de CS, pour l'étude expérimentale des perturbations est la méthode de GERÖ (43). Elle consiste à représenter graphiquement en fonction de J^2 les expressions suivantes:

$$\frac{\Delta RP}{4J} = \frac{R(J-2) - R(J-1) + P(J) - P(J+1)}{4J} = B'' - B'_d + 6D' - 2J^2(D'' - D')$$

$$\frac{\Delta Q}{2J} = \frac{Q(J-1) - Q(J)}{2J} = B'' - B'_c - 2J^2(D'' - D')$$

Afin d'illustrer cette méthode, nous avons représenté figure 5 l'allure de quelques unes de ces courbes données par LAGERQVIST (6).

On peut interpréter les graphiques ainsi obtenus de la manière suivante:

- lorsqu'un état ${}^1\Pi$ est perturbé dans ses deux sous-niveaux au même J, l'état perturbant peut être soit un autre ${}^1\Pi$, soit un état ${}^1\Delta$ soit une composante ${}^1\Pi_1$ ou ${}^3\Delta_1$.

- si un seul des sous niveaux de l'état ${}^1\Pi$ est perturbé, il ne peut s'agir que d'un état ${}^1\Sigma$ dont on peut aisément déterminer la symétrie connaissant la valeur du nombre quantique de rotation J.

- Il existe enfin un troisième type de perturbation très particulier : la perturbation de l'état ${}^1\Pi$ par un état ${}^3\Sigma^\pm$. Ce type d'interaction se traduit expérimentalement par l'observation de deux perturbations dans la branche Q et une dans chacune des branches P et R (${}^1\Pi - {}^3\Sigma^+$) ou bien par l'observation de deux perturbations dans chacune des branches P et R et une dans la branche Q (${}^1\Pi - {}^3\Sigma^-$). La figure 5 illustre de ces deux cas de perturbation.

Par définition nous appellerons niveau e un niveau dont la parité est $(-1)^J$ et niveau f un niveau de parité $-(-1)^J$. Cette définition a été proposée par KOPP et HOUGEN (42) afin d'éviter les confusions qui existaient avec les notations c et d de MULLIKEN. Ainsi tous les niveaux rotationnels d'un état ${}^1\Sigma^+$ sont e. Pour un état ${}^1\Pi$ les niveaux e et f sont alternativement positifs ou négatifs selon la valeur du nombre quantique de rotation J. Pour un état ${}^3\Sigma^+$, chaque niveau caractérisé par le nombre quantique N se subdivise en trois sous niveaux dont l'un est e et les deux autres quasi-dégénérés et séparés du premier par une énergie égale à 2λ sont f: on trouve évidemment une situation analogue dans le cas des états ${}^3\Sigma^-$. Nous avons illustré figure 6 les perturbations ${}^1\Pi - {}^3\Sigma^\pm$ en utilisant ces notations. Les traits en pointillé indiquent les maximums d'interaction entre les deux états concernés.

Ainsi en considérant la perturbation ${}^1\Pi - {}^3\Sigma^+$ figure 6 on voit que les raies : (R(3) et P(5), Q(2) seront perturbés alors que dans le cas d'une perturbation ${}^1\Pi - {}^3\Sigma^-$, ce sont les raies : R(5) et P(7), Q(4), R(1) et P(3) qui seront perturbées dans le cas l'exemple proposé.

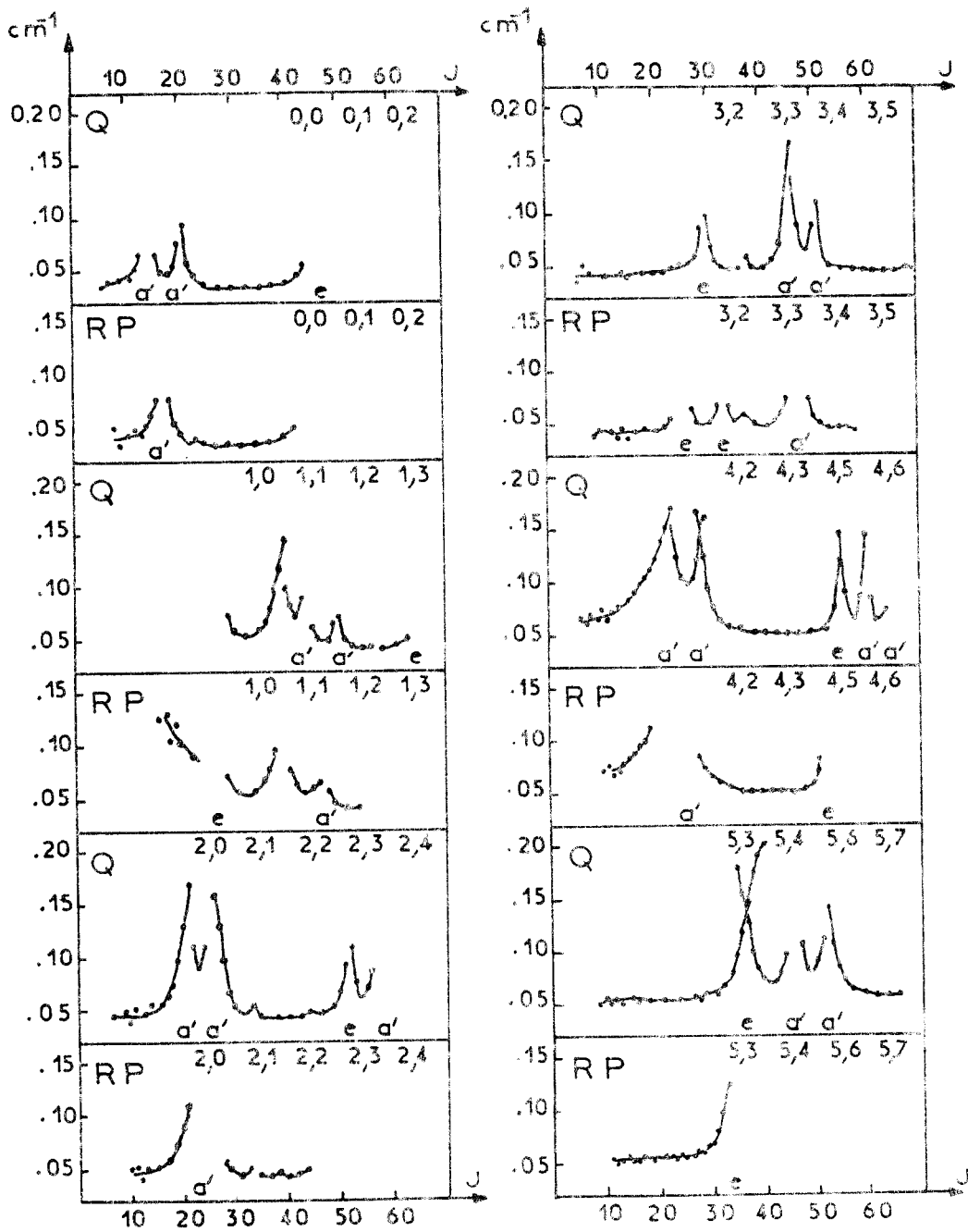
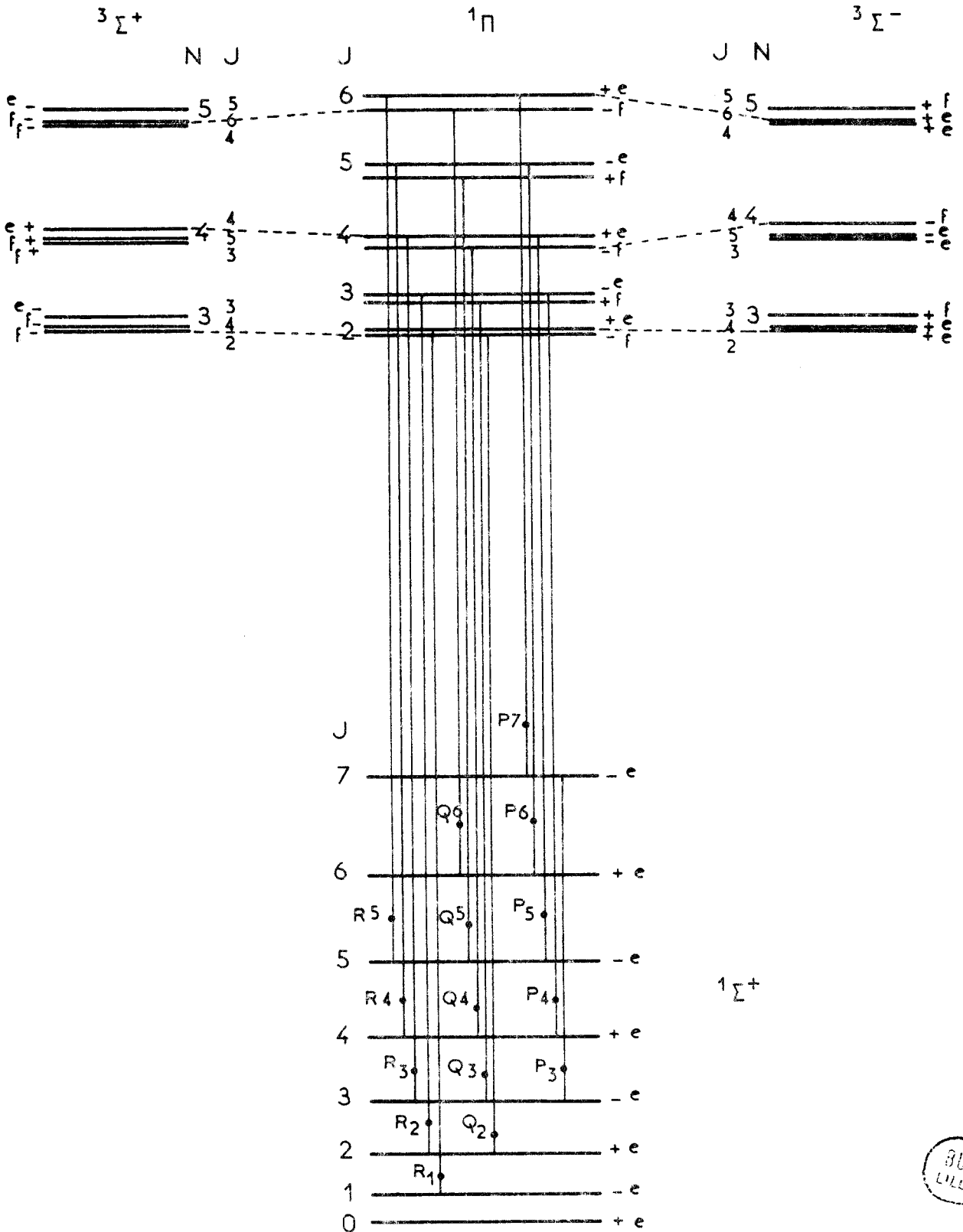


Fig:5

Courbes $\frac{\Delta Q}{2J}$ et $\frac{\Delta RP}{4J}$ en fonction de J

Fig: 6

SCHÉMA DE PRINCIPE DES PERTURBATIONS $1\pi-3\Sigma^\pm$



III) ETUDE THEORIQUE DES PERTURBATIONS

a) PERTURBATION $^1\Pi - ^3\Sigma^+$

D'un point de vue théorique, il est possible d'étudier les perturbations dans la base des fonctions du cas a) de HUND: $|\Lambda\Sigma; \Omega JM\rangle$. Ainsi un état $^1\Pi$ sera représenté par deux fonctions qui sont :

$$|100; 1JM\rangle \quad \text{et} \quad |-100; -1JM\rangle$$

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au problème de la perturbation du niveau $v = 0$ de l'état $A \cdot \Pi$ par le niveau $v=10$ de l'état $a \cdot ^3\Sigma^+$, représenté dans la base des fonctions choisies par les vecteurs: $|011; 1JM\rangle$, $|010; 0JM\rangle$, $|01-1; -1JM\rangle$.

On forme une matrice 5 x5 dont les vecteurs sont les "kets" déterminés ci-dessus et les valeurs propres, les énergies expérimentales perturbées. On établit ainsi la matrice symétrique d'interaction représentée tableau 15. Il est délicat d'évaluer l'action de l'opérateur $B(L^2 - L_z^2)$ car L n'est pas un bon nombre quantique dans le cadre des fonctions du cas a) de HUND. En fait le terme $E_\pi + B_\pi (L_x^2)$ peut être remplacé pratiquement dans le calcul par la valeur de $T_0(v)$ de l'état $^1\Pi$. Il en est évidemment de même en ce qui concerne l'état $a \cdot ^3\Sigma^+$. Le coefficient $\eta_{2\pi 7\sigma}$ qui apparaît dans la matrice traduit l'interaction non diagonale spin-orbite entre états de même Ω . Enfin nous avons introduit un coefficient λ qui permet de rendre compte de l'interaction spin-spin dans l'état $a \cdot ^3\Sigma^+$, en attribuant l'énergie E_Σ aux composantes $\Omega=\pm 1$ du triplet et l'énergie $E_\Sigma - 2\lambda$ ($\lambda < 0$) à la composante $\Omega=0$. En fait on utilise très rarement la matrice ainsi obtenue sous cette forme. On préfère en réduire la dimension en appliquant la transformation de KRÖNIG qui agit sur la fonction d'onde totale: on définit les fonctions paires suivantes:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |100; 1JM\rangle + |-100; -1JM\rangle \right\}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |011; 1JM\rangle + |01-1; -1JM\rangle \right\}$$

$$|010; 0JM\rangle$$

et les deux fonctions impaires obtenues en remplaçant le signe + dans les combinaisons linéaires par un signe.

MATRICE d'INTERACTION ${}^1\Pi-{}^3\Sigma$

${}^1\Pi$	$ 100; 1JM\rangle$	$B_{\Pi}(J(J+1)-1) + B_{\Pi}(L_{\perp}^2)_{\Pi} + E_{\Pi}$	0	$\eta_{2\pi 7\sigma}$	0	0
	$ -100; -1JM\rangle$	0	$B_{\Pi}(J(J+1)-1) + (L_{\perp}^2)_{\Pi} + E_{\Pi}$	0	0	$\eta_{2\pi 7\sigma}$
${}^3\Sigma$	$ 011; 1JM\rangle$	$\eta_{2\pi 7\sigma}$	0	$E_{\Sigma} + B_{\Sigma}(J(J+1) + (L_{\perp}^2)_{\Sigma})$	$-B_{\Sigma}\sqrt{J(J+1)}$	0
	$ 010; 0JM\rangle$	0	0	$-B_{\Sigma}\sqrt{J(J+1)}$	$E_{\Sigma} + B_{\Sigma}(J(J+1) + (L_{\perp}^2)_{\Sigma}) + 2B_{\Sigma} - 2\lambda$	$-B_{\Sigma}\sqrt{J(J+1)}$
	$ 01-1; -1JM\rangle$	0	$\eta_{2\pi 7\sigma}$	0	$-B_{\Sigma}\sqrt{J(J+1)}$	$E_{\Sigma} + B_{\Sigma}(L_{\perp}^2)_{\Sigma} + B_{\Sigma}J(J+1)$

$$\eta_{2\pi 7\sigma} = \langle A^1 \Pi_1 | H_{SO} | {}^3 \Sigma_1 \rangle = \langle A^1 \Pi_{-1} | H_{SO} | {}^3 \Sigma_{-1} \rangle$$

λ = constante d'interaction spin spin

$$B_{\Pi}(L_{\perp}^2)_{\Pi} = \langle A^1 \Pi_1 | B(L^2 - L_z^2) | A^1 \Pi_1 \rangle$$



On obtient donc une matrice des états pairs d'ordre 3 (niveaux e) et une matrice des états impairs d'ordre 2 (niveaux f) (tableau 6).

Pour étudier la perturbation $A^1\Pi$ ($v=0$) par $a'^3\Sigma^+$ ($v=10$) illustrée (figure 7) nous avons modifié un programme de calcul, aimablement mis à notre disposition par Mme LEFEBVRE BRION, qui était prévu pour traiter le cas des états $^2\Pi$. Ce programme calcule tout d'abord les deux matrices (paire et impaire) à partir de paramètres de départ, détermine les énergies perturbées par diagonalisation de ces matrices et en utilisant une procédure de comparaison entre les énergies calculées et les énergies expérimentales ajuste les paramètres par itérations successives.

Nous avons utilisé pour traiter ce programme, l'ordinateur Gamma Bull M40 de la Faculté des Sciences de Lille, qui est peu adapté au calcul en FORTRAN et possède une mémoire peu étendue (32K.) en comparaison de celle de l'Univac 1108 (256K) pour lequel ce programme était écrit.

De plus il s'est avéré que la machine commettait des erreurs d'arrondi assez importantes dues à un nombre de chiffres significatifs gardés en mémoire insuffisant (Rappelons que le mot en Univac est représenté par 37 bits alors que le mot M40 n'a que 24 bits). Nous avons malgré tout obtenu quelques résultats pour la perturbation $A^1\Pi$ ($v=0$) $a'^3\Sigma^+$ ($v=10$), que nous avons comparés à ceux obtenus par FIELD et BERGEMAN (2) dans le tableau 17,

Constantes	Notre calcul	D'après (2)	D'après (8)
T_{Π}	38798,3	38797,656	38787,6
B_{Π}	0,77361	0,77365	0,7768
T_{Σ}	38851,9	38853,20	38851,8
B_{Σ}	0,58656	0,5868	0,5836
$n_{2\Pi 7\sigma}$	5.50	5.509	5.50
λ	-1.28	-1.28	-

Tableau 17: Comparaison des constantes des états $A^1\Pi$ et $a'^3\Sigma^+$ obtenues théoriquement et expérimentalement.

MATRICE DES ETATS PAIRS (ETATS π)

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |100; 1JM\rangle + |100; -1JM\rangle \right\}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |011; 1JM\rangle + |01-1; -1JM\rangle \right\}$$

$$|010; 0JM\rangle$$

$E_{\Pi} [J(J+1) - 1 + (L^2)_{\Pi}] + E_{\Pi}$	$\eta_{2\pi} \gamma_0$	0
$\eta_{2\pi} \gamma_0$	$E_{\Sigma} + B_{\Sigma} [J(J+1) + (L^2)_{\Sigma}]$	$-B_{\Sigma} \sqrt{2J(J+1)}$
0	$-B_{\Sigma} \sqrt{2J(J+1)}$	$E_{\Sigma} + B_{\Sigma} [J(J+1) + (L^2)_{\Sigma} + 2] - 2\lambda$

MATRICE DES ETATS IMPAIRS (ETATS f)

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |100; 1JM\rangle - |100; -1JM\rangle \right\}$$

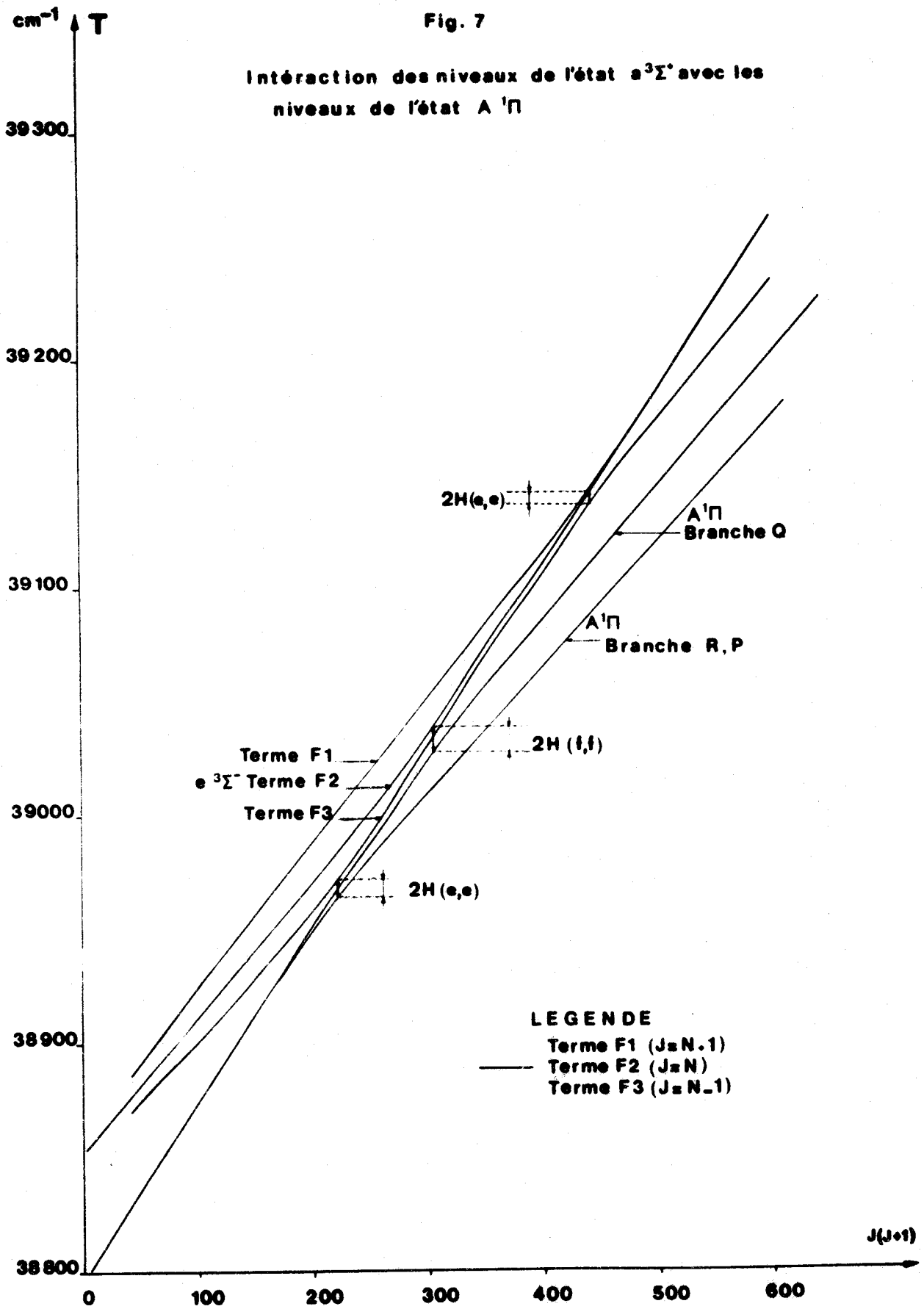
$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |011; 1JM\rangle - |01-1; -1JM\rangle \right\}$$

$E_{\Pi} + B_{\Pi} [J(J+1) - 1 + (L^2)_{\Pi}]$	$\eta_{2\pi} \gamma_0$	
$\eta_{2\pi} \gamma_0$	$E_{\Sigma} + B_{\Sigma} [J(J+1) + (L^2)_{\Sigma}]$	



Fig. 7

Intéraction des niveaux de l'état $a^3\Sigma'$ avec les
niveaux de l'état $A^1\Pi$



Les calculs effectués par FIELD (2) sont plus précis que les nôtres pour plusieurs raisons :

- tout d'abord ces auteurs disposent de mesures plus récentes (que BERGEMAN doit publier) et plus précises que celles de BARROW (8).

- ensuite le nombre de paramètres qu'ils ont introduit est plus grand que dans notre calcul (en particulier termes en D) car l'ordinateur dont ils disposent est plus puissant. Ainsi leur fitting est plus efficace.

Néanmoins nos résultats sont encourageants et nous espérons pouvoir adapter ce programme assez rapidement sur l'Univac 1108 ou sur la CDC 3600 du CIRCE.

En conclusion, on peut dire que ce programme est très commode d'utilisation mais nécessite une très bonne connaissance des valeurs des énergies expérimentales. Il ne nous a donc pas été possible de déterminer les constantes spectroscopiques des autres états perturbants.

b) PERTURBATIONS ENTRE L'ETAT A¹Π ET LES AUTRES ETATS PERTURBANTS

Nous avons cherché une autre méthode pour les obtenir. Il est possible quand on connaît la numérotation des niveaux de vibration des états perturbants et le nombre quantique de rotation J de la perturbation, de calculer par une méthode de moindres carrés, des constantes approchées pour les états perturbants. Ces conditions étant réunies dans CS grâce aux travaux de FIELD et BERGEMAN (2) et à ceux de LAGERQVIST (6) nous avons calculé les constantes spectroscopiques approchées pour les états a¹3Σ⁺, e³Σ⁻, k³Π et nous les avons réunies dans le tableau 18

Etat	T _e	ω _e	ω _e x _e	B _e	α _e
a ¹ 3Σ ⁺	31196	848	5.54	0,681	0,009
e ³ Σ ⁻	39461	683	5.08	0,666	0,020
k ³ Π	36020	640	5.00	0,672	0,011

Tableau 18 : Constantes spectroscopiques des états perturbants

IV) INTERPRETATION DES PERTURBATIONS OBSERVEES

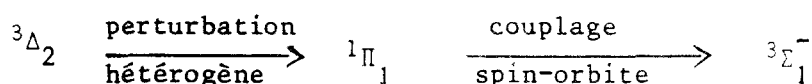
Nous avons tracé figure 8 les courbes dites de déperturbation, qui représentent les termes spectraux en fonction de $J(J+1)$ à partir des constantes précédemment déterminées. Cette figure repose sur les conclusions des analyses de BARROW (8) reprises par FIELD et BERGEMAN (2) et met en évidence deux problèmes:

- celui de la perturbation du niveau $v = 1$ de l'état $e^3\Sigma^-$ vers $J = 15$ par un état $^3\Delta$
- et celui des perturbations dues à l'état $k^3\Pi$

a) PERTURBATION DU NIVEAU $v=1$ DE L'ETAT $e^3\Sigma^+$

FIELD(3) a reconnu une perturbation de l'état $e^3\Sigma^-$ qu'il a attribuée à la composante $\Omega = 2$ de l'état $^3\Delta$ ($2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$). Cette perturbation obéirait aux règles de sélection $\Delta\Lambda = \pm 2$, $\Delta\Sigma = 0, \pm 1$. Mais aucune combinaison de $\Delta\Lambda$ avec $\Delta\Sigma$ ne correspond à une possibilité de perturbation au premier ordre (l'interaction spin-spin obéit aux règles $\Delta\Lambda = \pm 2, \Delta\Sigma = \mp 2$)

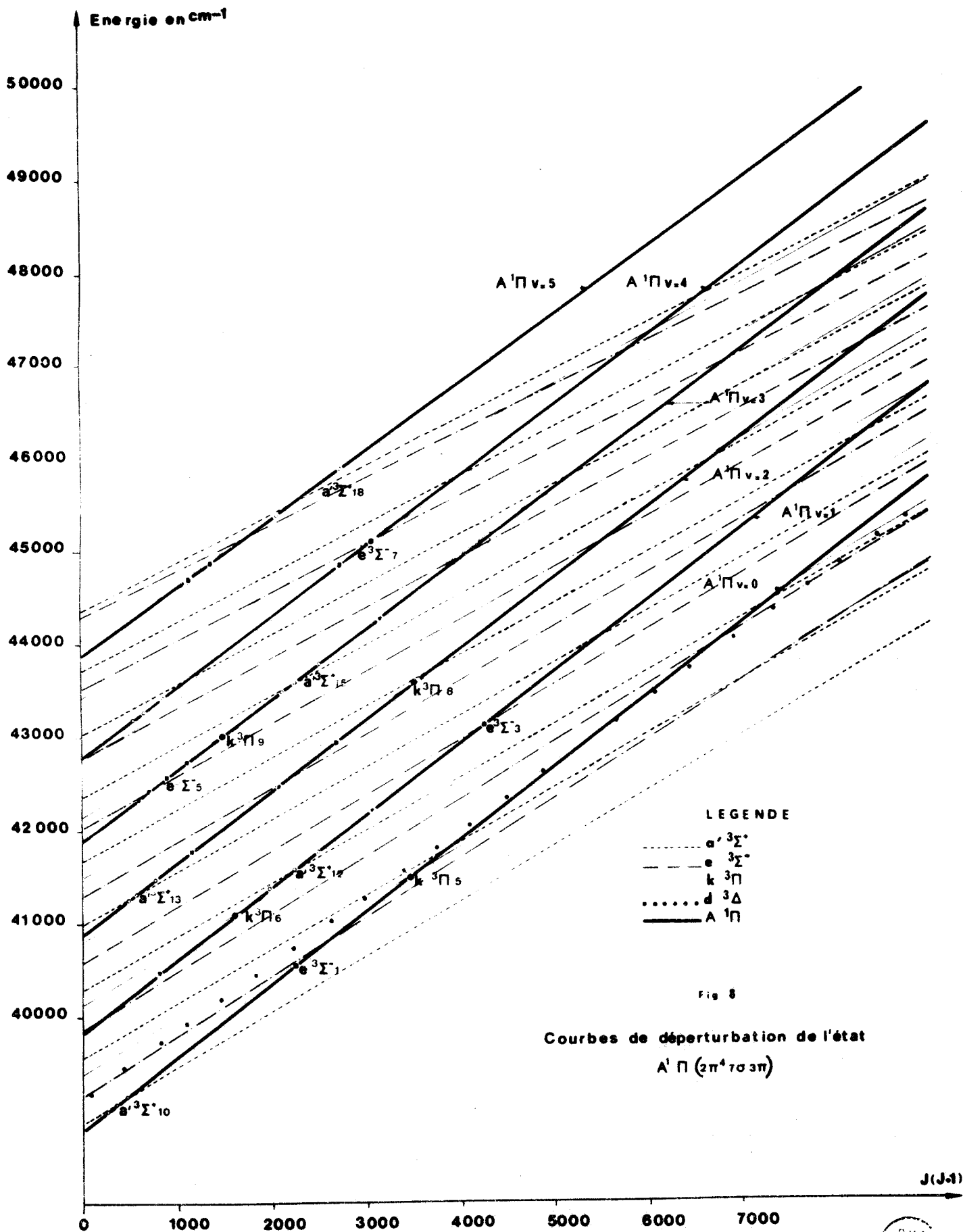
On pourrait, à la rigueur, envisager au second ordre un transfert d'interaction par l'intermédiaire de l'état $^1\Pi$ selon le schéma:



Toutefois une telle perturbation ne serait décelable que si plusieurs conditions très favorables étaient réunies = recouvrement fort des fonctions vibrationnelles et surtout ce qui n'est pas le cas (figure 8) proximité des niveaux $J = 15$ des trois états.

D'autre part nous avons vu, (tableau 14) que la valeur calculée de $A(d^3\Delta)$ est très faible ($-2,5 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à la valeur obtenue par FIELD (3) (41 cm^{-1}). Si l'écart entre les composantes de l'état $^3\Delta$ est de l'ordre de l'écart que nous avons calculé, il sera alors difficile de les séparer expérimentalement.

Ces deux remarques nous ont fait penser que le niveau $v=1$ de l'état $e^3\Sigma^-$ serait plutôt perturbé par un niveau de vibration élevé



de l'état $a^3\Pi_r$ que par un niveau de l'état $^3\Delta$. Pour vérifier cette hypothèse il faut à partir des premiers niveaux de vibration connus de cet état $a^3\Pi_r$, extrapoler les résultats jusqu'à atteindre la zone de perturbation considérée (39350 cm^{-1}).

Ceci nécessite une connaissance la plus précise possible de la valeur de $\omega_e x_e$ et peut être aussi, pour des niveaux de vibration aussi élevés, la valeur des constantes d'anharmonicité d'ordre supérieur. TEWARSON et PALMER (9) ont estimé la valeur de $\omega_e x_e$ à environ 10 cm^{-1} à partir d'une étude vibrationnelle du système $a^3\Pi_r - X^1\Sigma^+$. Cette valeur est raisonnable puisqu'elle est du même ordre de grandeur que celle de l'état de même configuration $A^1\Pi$. En utilisant les valeurs expérimentales les plus récentes de HORANI et COSSART:

$$T_e = 27657 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e = 1119 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e x_e = 8 \text{ cm}^{-1}$$

on trouve le niveau $v = 11$ de l'état $a^3\Pi_r$ à 39470 cm^{-1} alors qu'avec la valeur de $\omega_e x_e$ estimée par TEWARSON et PALMER (9) on trouve le niveau $v = 11$ à 39200 cm^{-1} .

Un argument supplémentaire pour l'existence d'une telle perturbation est que les courbes de potentiel de l'état $a^3\Pi$ et de l'état $e^3\Sigma^-$, que FIELD et BERGEMAN (2) ont données, se coupent effectivement aux niveaux respectifs $v=11$ de $a^3\Pi$ et $v = 1$ de $e^3\Sigma^-$, produisant un recouvrement vibrationnel non négligeable et par conséquent, une perturbation observable.

b) PERTURBATIONS DUES A L'ETAT $k^3\Pi$

Nos calculs variationnels ont situé l'état $k^3\Pi$ de configuration $2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$ à 19000 cm^{-1} au-dessus de l'état $A^1\Pi$.

De plus si on se réfère aux travaux de FIELD et BERGEMAN (2) on remarque que l'allure de la courbe de potentiel de l'état $k^3\Pi$ est très proche de celle des états $a^1^3\Sigma^+$ et $e^3\Sigma^-$.

Par conséquent, il est tentant de penser que ces trois états appartiennent à la même configuration $2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$. Si on admet que l'état k est bien un état triplet, il ne pourrait s'agir que de l'état ${}^3\Delta(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$.

Une telle erreur d'identification n'est pas impossible: un précédent, tout à fait analogue a eu lieu dans le cas de la molécule CO. GERÖ (44) avait ainsi attribué la symétrie ${}^3\Pi$ à l'état supérieur d'une transition située dans le rouge, mais les calculs SCF-LCAO-MO ultérieurs de MULLIKEN (45) ayant prédit un état ${}^3\Delta$ à cette énergie, CAROLL (46) a repris l'analyse de GERÖ (44) et a confirmé que l'état supérieur était bien un état ${}^3\Delta$ et non un état ${}^3\Pi$.

De même, dans CS, nos calculs SCF-LCAO-MO, placent l'état ${}^3\Delta(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$ à l'énergie 35120 cm^{-1} , énergie de corrélation incluse alors que l'état $k^3\Pi$ a été observé par FIELD et BERGEMAN(2) à 35621 cm^{-1} . Rappelons à ce sujet que les états $a^3\Sigma^+$ et $e^3\Sigma^-$ sont à peu près correctement positionnés (fig.4) bien que calculés à l'aide des orbitales virtuelles de l'état ${}^3\Delta$.

En conclusion, les arguments que nous venons de développer semblent indiquer qu'il faille retenir comme hypothèse la plus probable l'hypothèse suivante:

- l'état appelé $k^3\Pi$ par FIELD et BERGEMAN(2) serait en fait l'état ${}^3\Delta$ de même configuration ($2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$) que celle des états $a^3\Sigma^+$ et $e^3\Sigma^-$.

- d'autre part l'état ${}^3\Delta$ identifié par ces auteurs dans une perturbation faible de l'état $e^3\Sigma^-$ ($v=1$) serait simplement un niveau de vibration élevé ($v=11$) de l'état $a^3\Pi$.

Il serait prématuré d'accepter cette hypothèse sans l'étayer par des arguments issus d'une nouvelle analyse des perturbations dans CS avec notre hypothèse comme base de travail. Une possibilité intéressante réside dans la recherche du système $k^3\Pi - a^3\Pi_r$ (obtenu par CORNET et DUBOIS (10) avec la molécule SiO) et qui serait situé d'après nos calculs vers 3350 Å ou encore du système $k^3\Pi - a^3\Sigma^+$ situé à environ 3570 Å ou enfin le système $k^3\Pi - e^3\Sigma^-$ situé vers 5000 Å .

c) COMPARAISON CO, CS, SiO

Les données concernant les états électroniques de ces trois molécules CO, CS, SiO ont été rassemblées dans la figure 9.

Nous avons tracé cette figure dans le cadre de l'hypothèse que nous avons présentée concernant la structure électronique de CS. Les états de Rydberg observés par DONOVAN, HUSAIN et STEVENSON(13) n'ont pas été reportés car leur identification nous a semblé trop incertaine.

Les renseignements sur CO ont été pris d'après la publication de KRUPENIE (47).

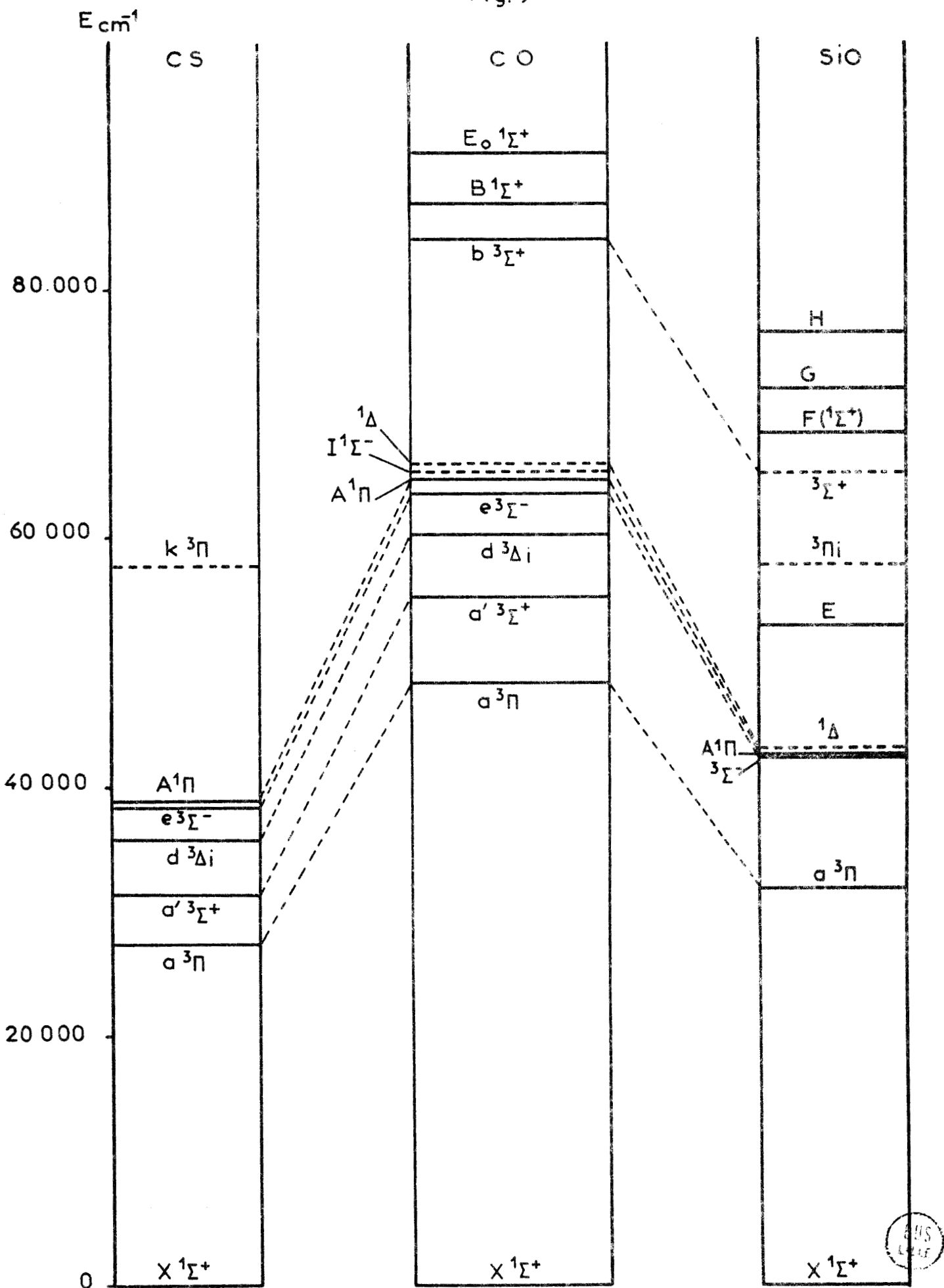
En ce qui concerne la molécule SiO nous nous sommes référés aux travaux de LAGERQVIST et UHLER (48), BARROW et ROWLINSON(49), NAGARAJ et VERMA (50) ainsi qu'à ceux de CORNET et DUBOIS (10).

Il n'a pas été possible, pour cette molécule, de positionner correctement les états $a^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$ comme dans CS et CO car ces états ont été observés par perturbation de l'état $A^1\Pi$ et aucune analyse d'effet isotopique n'a été effectuée pour déterminer la numérotation des niveaux de vibration perturbants l'état $A^1\Pi$.

La régularité de la correspondance entre les spectres d'énergie électronique de ces molécules est mise en évidence par des traits de rappel en pointillé entre états de même nature. Il serait alors tentant de considérer cette correspondance comme un moyen simple d'identification des états encore inconnus d'une molécule à partir de leur correspondant déjà étudié dans les autres molécules.

Cette régularité se retrouve évidemment dans les calculs théoriques des énergies en effet nous avons calculé en collaboration avec SCHAMPS, l'énergie de certains états de la molécule SiO et en particulier celle de l'état $k^3\Pi$ (état supérieur de la transition observée par CORNET et DUBOIS(10) qui est à peu près correctement positionné.

Fig: 9



UNIVERSITY OF TORONTO

POSITIONS RELATIVES DES MINIMA DES COURBES DE POTENTIEL DE CS CO SiO

Ce résultat représente un argument supplémentaire en faveur de notre hypothèse concernant la position de l'état $^3\Pi$ correspondant de CS (l'état $a^3\Pi_r$ a été pris comme référence et calculé à 31500 cm^{-1} au-dessus du fondamental). Néanmoins seule une recherche expérimentale approfondie de nouveaux systèmes permet de reconnaître avec certitude la nature des états mis en cause et surtout d'en déterminer avec précision les constantes spectroscopiques essentielles ($T_e, \omega_e, \omega_e x_e \dots$). Le tableau 19 nous montre une comparaison des constantes spectroscopiques des états les plus bas des trois molécules.

COMPARAISON DES CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES DES ETATS LES PLUS BAS

DE CS, CO, SiO

ETAT	T _e			ω _e			B _e			r _e		
	CS (1)	CO (2)	SiO (3)	CS	CO	SiO	CS	CO	SiO	CS	CO	SiO
X ¹ Σ ⁺	0	0	0	1285,08	2169,82	1241,4	0,82005	1,9313	0,7273	1,535	1,1283	1,509
a ³ Π	27656	48687,4		1119	1743,55			1,6911			1,2058	
A ¹ Π	38796,6	65074,6	42640	1073,4	1515,61	852,7	0,7800	1,6116	0,6313	1,574	1,2352	1,620
d ³ Δ	< 39380	61154,06			1152,58		> 0,71	1,3099			1,3700	
e ³ Σ ⁻	38613	64236,32	<43070	754	1113,67	>684	0,625	1,2848	>0,519		1,3834	
a ¹ 3Σ ⁺	~ 31380	55822,92		~820	1230,65		~0,65	1,3453			1,3519	

(1) d'après Réf.2

(2) d'après Réf.47

(3) d'après Réf.48

TABLEAU 19



- CONCLUSION -

Les calculs variationnels que nous avons effectués, ainsi que l'étude des perturbations du niveau $v = 0$ de l'état $A^1\Pi$ nous ont amené à formuler une hypothèse concernant la structure électronique de la molécule CS.

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, il peut être très intéressant de réétudier la région spectrale 3300 Å à 3700 Å dans laquelle nous espérons trouver les transitions $k^3\Pi - a^3\Pi_r$ et $k^3\Pi - a'^3\Sigma^+$ et la région spectrale située vers 5000 Å afin de mettre en évidence le système $k^3\Pi - e^3\Sigma^-$.

Par ailleurs, par suite de l'acquisition par le laboratoire d'un matériel permettant l'exploration de l'ultra-violet du vide, nous espérons reprendre les études des états de Rydberg du point de vue expérimental.

Des développements théoriques peuvent aussi être envisagés:

- calcul des états de Rydberg
- calcul de la position de certains niveaux (en particulier les $^3\Pi$) par la méthode d'interaction de configuration, afin de mieux rendre compte de la réalité physique.
- calcul des effets spin-orbite à partir des fonctions d'onde que nous avons obtenues.

Tels sont les buts que nous tenterons d'atteindre.

APPENDICES

- APPENDICE I -

RESULTATS NUMERIQUES DES CALCULS D'ENERGIE S.C.F.

Les calculs numériques ont été effectués au Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée à l'aide du programme écrit par WAHL et BERTONCINI (15) pour l'ordinateur C.D.C. 3 600 et adapté aux calculs d'interaction de configurations par CHEETHAM.

Ce programme calcule les intégrales moléculaires et minimise l'énergie par un processus S.C.F. formé par un ensemble d'itérations et d'extrapolations (tests de convergence utilisés ici : précision de 10^{-4} sur les coefficients LCAO et de 10^{-7} sur les énergies.

Nous avons utilisé une base d'orbitales atomiques S.T.O. à double ζ comprenant :

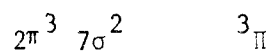
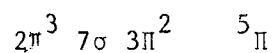
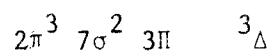
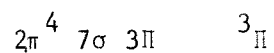
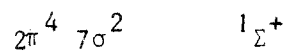
a) 22 Orbitales de symétrie σ

	ZETA		ZETA
C 1s σ	5.23090	S 1s σ	13.71740
1s σ	7.96897	1s σ	17.69130
2s σ	1.16782	2s σ	4.50000
2s σ	1.82031	2s σ	7.00000
3s σ	0.48330	3s σ	1.81513
2p σ	1.25572	3s σ	3.15955
2p σ	2.72625	4s σ	0.47297
3p σ	0.48330	2p σ	4.90727
3d σ	2.65000	2p σ	8.90262
4f σ	2.05714	3p σ	2.33358
		3p σ	1.32171
		3d σ	2.15000

b) 10 Orbitales de symétrie π

	ZETA		ZETA
C 2p π	1.25572	S 2p π	4.90727
2p π	2.72625	2p π	8.90262
2p π	0.48330	3p π	2.33358
3d π	2.20697	3p π	1.32171
4f π	3.25000	3d π	2.15000

Nous avons minimisé l'énergie des états



pour diverses distances internucléaires R centrées autour de la position d'équilibre de chaque état.

Dans les tableaux qui suivent, nous donnons, pour chacun de ces états, l'évolution des énergies des orbitales occupées et des premières orbitales virtuelles en fonction de R et la composition

LCAO de ces orbitales pour la distance internucléaire $R = 3.0$ u.a
Toutes les grandeurs sont en unités atomiques (système de HARTREE)

COEFFICIENTS LCAO ET ENERGIES DES ORBITALES DE CS

ETAT $1\Sigma^+$ ($2\pi^4 7\sigma^2$) R = 3.0. u.a

	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ	8σ
C 1sσ	0.00004	-0.84299	-0.00267	-0.00091	0.16528	-0.18851	-0.09466	0.00656
1sσ	-0.00002	-0.16576	0.00105	-0.00014	-0.01184	0.01255	0.00058	-0.00056
2sσ	0.00028	0.00018	-0.02074	-0.00010	-0.02633	0.13159	0.30522	-0.00395
2sσ	-0.00005	0.00015	0.00405	-0.00112	-0.42339	0.55321	0.31421	-0.05200
3sσ	0.00009	0.00008	-0.00648	-0.00020	0.02057	-0.03771	0.08329	-0.52166
2pσ	0.00014	0.00209	-0.00997	-0.00205	-0.13079	-0.01082	-0.48679	0.06181
2pσ	-0.00004	-0.00293	0.00352	-0.00021	-0.08995	-0.00298	-0.21463	0.00534
3pσ	0.00004	-0.00025	-0.00335	-0.00009	0.01900	-0.01755	0.03496	0.12679
3dσ	-0.00001	-0.00036	0.00085	-0.00131	-0.02774	0.00795	-0.02781	-0.00003
4fσ	-0.00004	-0.00002	0.00336	-0.00082	-0.00743	0.00302	-0.00136	-0.00190
S 1sσ	-0.53989	-0.00002	-0.45298	-0.00017	-0.09078	-0.07958	0.00908	-0.00449
1sσ	-0.46668	0.00002	0.08111	0.00006	0.01150	0.01369	-0.00366	-0.00100
2sσ	-0.00398	-0.00025	0.69716	0.00046	0.33865	0.23473	0.01055	0.04406
2sσ	0.00334	0.00006	0.48498	0.00028	0.04561	0.04740	-0.01216	-0.00507
3sσ	-0.00073	-0.00156	0.05396	0.00079	-0.43484	-0.53507	0.12071	0.00436
3sσ	0.00160	0.00024	-0.11407	-0.00075	-0.37389	-0.28956	-0.00313	-0.05816
4sσ	-0.00008	0.00000	0.00597	0.00007	-0.02036	0.02806	-0.06104	1.40054
2pσ	0.00005	0.00017	0.00064	-0.75845	0.06279	-0.11378	0.13317	-0.01051
2pσ	-0.00009	-0.00003	-0.00052	-0.28144	0.01788	-0.03478	0.04056	-0.00246
3pσ	0.00003	-0.00059	-0.00380	-0.00211	-0.14367	0.29690	-0.35755	0.03434
3pσ	-0.00018	-0.00081	0.01421	-0.00158	-0.01536	0.14481	-0.20947	-0.01903
3dσ	-0.00003	-0.00040	0.00278	0.00031	-0.05270	0.04248	-0.05459	-0.00231
ENERGIES DES ORBITALES	-92.01400	-11.38022	-9.01572	-6.70117	-1.09024	-0.70368	-0.47589	0.01609

	1π	2π	3π
--	----	----	----

C 2pπ	0.00009	-0.31840	-0.52211
2pπ	-0.00008	-0.10550	-0.09899
3pπ	0.00037	0.00528	-0.71512
3dπ	-0.00028	-0.04571	-0.00880
4fπ	-0.00029	-0.00641	-0.00071
S 2pπ	-0.75862	0.17372	-0.08110
2pπ	-0.28145	0.05656	-0.03523
3pπ	-0.00227	-0.45303	0.18456
3pπ	-0.00178	-0.42191	0.53007
3dπ	0.00025	-0.06032	-0.08281

ENERGIES DES ORBITALES -6.69902 -0.45864 0.04747

Note : On remarque que l'orbitale 3π n'est pas antiliante. Il s'agit d'une orbitale de RYDBERG



COEFFICIENTS LCAO ET ENERGIES DES ORBITALES DE CS

ETAT $^3\Delta (2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$ R = 3.0 u.a

	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ	8σ
C 1sσ	0.00004	-0.84289	-0.00262	0.00091	0.14615	0.17542	-0.11623	0.00556
1sσ	-0.00002	-0.16551	0.00104	-0.00014	-0.01064	-0.01127	-0.00094	-0.00041
2sσ	0.00027	0.00128	-0.02023	0.00058	-0.01754	-0.14270	0.45697	-0.00676
2sσ	-0.00005	-0.00154	0.00399	-0.00100	-0.35265	-0.47811	0.36198	-0.04846
3sσ	0.00009	-0.00024	-0.00661	-0.00053	0.02790	0.04726	0.09007	-0.56049
2pσ	0.00013	0.00241	-0.00965	-0.00144	-0.11831	-0.06359	-0.39425	0.05869
2pσ	-0.00004	-0.00359	0.00344	-0.00028	-0.08382	-0.02529	-0.18484	0.00638
3pσ	0.00004	-0.00032	-0.00342	-0.00025	0.02180	0.02322	0.02527	0.19168
3dσ	-0.00001	-0.00021	0.00091	-0.00117	-0.02805	-0.01251	-0.02955	0.00068
4fσ	-0.00004	-0.00007	0.00336	-0.00079	-0.00920	-0.00289	-0.00155	-0.00212
S 1sσ	-0.53990	-0.00005	-0.45296	-0.00201	-0.09719	0.07434	-0.00579	-0.00508
1sσ	-0.46667	0.00005	0.08111	0.00049	0.01203	-0.01343	-0.00033	-0.00071
2sσ	-0.00396	-0.00040	0.69699	0.00232	0.36687	-0.20767	0.03800	0.04248
2sσ	0.00331	0.00014	0.48495	0.00251	0.04618	-0.04594	-0.00222	-0.00411
3sσ	-0.00072	-0.00164	0.05329	0.00052	-0.47612	0.52337	-0.03223	-0.00482
3sσ	0.00159	0.00033	-0.11362	-0.00099	-0.41388	0.26137	-0.04742	-0.05708
4sσ	-0.00008	0.00022	0.00604	0.00031	-0.02575	-0.03627	-0.06015	1.40653
2pσ	0.00004	0.00009	0.00354	-0.75836	0.06416	0.13673	0.12745	-0.01242
2pσ	-0.00008	-0.00000	0.00017	-0.28163	0.01775	0.04170	0.03897	-0.00292
3pσ	0.00004	-0.00042	-0.00357	-0.00184	-0.15520	-0.36020	-0.35359	0.04086
3pσ	-0.00018	-0.00097	0.01361	-0.00225	-0.01497	-0.16910	-0.25782	-0.01632
3dσ	-0.00002	-0.00032	0.00249	-0.00051	-0.05409	-0.06263	-0.04886	0.00039
ENERGIES DES ORBITALES	-92.04922	-11.24490	-9.05796	-6.74134	-1.09012	-0.70406	-0.41741	0.01289

1π 2π 3π

C 2pπ	0.00027	-0.34153	-0.77570
2pπ	-0.00034	-0.13680	-0.18732
3pπ	0.00041	0.02293	-0.02717
3dπ	-0.00018	-0.03887	-0.03322
4fπ	-0.00024	-0.00552	-0.00174
S 2pπ	-0.75789	0.18245	-0.11686
2pπ	-0.28234	0.05681	-0.04135
3pπ	-0.00197	-0.49667	0.31983
3pπ	-0.00212	-0.36340	0.46061
3dπ	-0.00032	-0.03226	-0.12334
ENERGIES DES ORBITALES	-6.75674	-0.57461	-0.31745



COEFFICIENTS LCAO ET ENERGIES DES ORBITALES DE CS

ETAT $5\pi (2\pi^3 7\sigma 3\pi^2)$ R = 3.0 u.a

	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ	8σ
1sσ	0.00004	-0.84300	-0.00260	0.00088	0.15208	0.17642	-0.09928	0.00724
1sσ	-0.00002	-0.16537	0.00105	-0.00012	-0.01111	-0.01102	-0.00396	-0.00018
2sσ	0.00028	-0.00096	-0.02117	0.00118	-0.02520	-0.17024	0.52462	-0.02264
2sσ	-0.00004	-0.00145	0.00406	-0.00094	-0.37446	-0.48197	0.29255	-0.05373
3sσ	0.00009	0.00033	-0.00636	-0.00079	0.02643	0.05491	0.14097	-0.59988
2pσ	0.00014	-0.00083	-0.01046	-0.00069	-0.11363	-0.08141	-0.39888	0.06914
2pσ	-0.00004	-0.00003	0.00354	-0.00033	-0.08006	-0.02925	-0.16103	0.00751
3pσ	0.00004	0.00011	-0.00331	-0.00037	0.02041	0.02626	0.01367	0.15466
3dσ	-0.00001	-0.00018	0.00071	-0.00091	-0.02438	-0.01130	-0.02041	0.00049
4fσ	-0.00004	-0.00017	0.00334	-0.00073	-0.01096	-0.00406	-0.00680	-0.00141
1sσ	-0.53990	0.00007	-0.45306	-0.00378	-0.09636	0.07726	-0.00970	-0.00336
1sσ	-0.46667	-0.00004	0.08114	0.00093	0.01195	-0.01416	0.00081	-0.00122
2sσ	-0.00399	0.00029	0.69716	0.00380	0.36424	-0.21237	0.04196	0.04147
2sσ	0.00335	-0.00015	0.48512	0.00477	0.04586	-0.04820	0.00196	-0.00576
3sσ	-0.00073	0.00059	0.05428	0.00005	-0.46532	0.54989	-0.06426	0.01537
3sσ	0.00160	-0.00028	-0.11426	-0.00118	-0.41179	0.26985	-0.05279	-0.05452
4sσ	-0.00008	-0.00023	0.00587	0.00051	-0.02425	-0.04159	-0.07647	1.44836
2pσ	0.00005	0.00006	0.00626	-0.75870	0.06174	0.12961	0.12478	-0.01415
2pσ	-0.00012	-0.00000	0.00069	-0.28096	0.01704	0.03956	0.03983	-0.00355
3pσ	0.00003	-0.00020	-0.00345	-0.00267	-0.14626	-0.33490	-0.33362	0.04450
3pσ	-0.00018	0.00040	0.01423	-0.00241	-0.01120	-0.15098	-0.30340	-0.01108
3dσ	-0.00003	-0.00005	0.00302	-0.00119	-0.05175	-0.06843	-0.04188	0.00023
ENERGIES DES ORBITALES	-92.05066	-11.26739	-9.05429	-6.73858	-1.07429	-0.68551	-0.25539	0.01591

	1π	2π	3π
2pπ	0.00050	-0.38622	-0.76033
2pπ	-0.00040	-0.14731	-0.17973
3pπ	0.00044	0.01982	-0.03132
3dπ	-0.00007	-0.02650	-0.00330
4fπ	-0.00022	-0.00840	-0.00595
2pπ	-0.25770	0.17593	-0.12622
2pπ	-0.08273	0.05467	-0.04468
3pπ	-0.00149	-0.48178	0.34469
3pπ	-0.00249	-0.33433	0.48114
3dπ	-0.00086	-0.04172	-0.10223

ENERGIES DES ORBITALES	-6.75089	-0.56712	-0.34107
---------------------------	----------	----------	----------



COEFFICIENTS LCAO ET ENERGIES DES ORBITALES DE CS

ETAT 3π ($2\pi^4$ 7σ 3π) R = 3.0 u_a

	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ
C 1sσ	0.00004	-0.84324%	-0.00300	0.00082	0.16567	0.16403	-0.15032
1sσ	-0.00003	-0.16545	0.00124	-0.00008	-0.01232	-0.01282	0.00890
2sσ	0.00034	-0.00094	-0.02576	0.00015	-0.01771	-0.05873	0.17914
2sσ	-0.00007	-0.00022	0.00598	-0.00086	-0.42594	-0.47635	0.49825
2pσ	0.00020	-0.00149	-0.01451	-0.00110	-0.13415	-0.10891	-0.54665
2pσ	-0.00007	0.00040	0.00504	-0.00027	-0.09606	-0.05411	-0.22183
3dσ	0.00000	-0.00031	-0.00017	-0.00091	-0.02263	-0.01071	-0.00446
S 1sσ	-0.53987	0.00015	-0.45383	-0.00253	-0.08899	0.08342	0.00017
1sσ	-0.46670	-0.00009	0.08171	0.00060	0.01061	-0.01570	-0.00377
2sσ	-0.00392	0.00062	0.69392	0.00301	0.34223	-0.22383	0.06694
2sσ	0.00330	-0.00034	0.48737	0.00311	0.04185	-0.05469	-0.01232
3sσ	-0.00071	0.00078	0.05326	0.00049	-0.41919	0.58438	0.11335
3sσ	0.00152	-0.00060	-0.10984	-0.00183	-0.38059	0.27926	-0.06660
2pσ	-0.00008	-0.00020	-0.00425	0.75867	-0.06415	-0.13463	-0.09302
2pσ	0.00014	-0.00000	-0.00026	0.28092	-0.01815	-0.04164	-0.02853
3pσ	-0.00000	0.00060	0.00231	0.00325	0.14677	0.34663	0.24501
3pσ	0.00020	-0.00020	-0.01630	0.00132	0.02435	0.19354	0.12262
3dσ	-0.00005	-0.00023	0.00433	-0.00062	-0.05558	-0.06545	-0.04820
ENERGIES DES ORBITALES	-91.99588	-11.36817	-8.99437	-6.68105	-1.06237	-0.66224	-0.63215

	1π	2π	3π
C 2pπ	0.00056	-0.32992	-0.77509
2pπ	-0.00027	-0.11551	-0.22356
3dπ	-0.00013	-0.03667	0.02042
S 2pπ	-0.75834%	0.17194	-0.10587
2pπ	-0.28189	0.05608	-0.03971
3pπ	-0.00191	-0.45077	0.27672
3pπ	-0.00204	-0.41258	0.47170
3dπ	0.00044	0.05661	0.07393
ENERGIES DES ORBITALES	-6.67727	-0.45007	-0.35285



COEFFICIENTS LCAO ET ENERGIES DES ORBITALES DE CS⁺

ETAT $2\Sigma^+$ ($2\pi^4 7\sigma$) R = 3.0 u.a

	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ	8σ
C 1sσ	0.00004	-0.84327	-0.00266	0.00089	0.17883	-0.19198	0.10552	0.04707
1sσ	-0.00002	-0.16576	0.00106	-0.00013	-0.01374	0.01376	-0.00318	-0.00436
2sσ	0.00028	-0.00275	-0.02120	0.00001	0.00642	0.10053	-0.24957	-0.05786
2sσ	-0.00005	0.00172	0.00414	-0.00114	-0.48529	0.59787	-0.36296	-0.17746
3sσ	0.00009	0.00088	-0.00624	-0.00022	0.02781	-0.01051	-0.05130	1.20738
2pσ	0.00014	-0.00103	-0.01040	-0.00179	-0.11961	0.02054	0.49804	-0.01497
2pσ	-0.00004	0.00044	0.00354	-0.00017	-0.08853	0.00286	0.21136	0.01170
3pσ	0.00004	0.00019	-0.00323	-0.00009	0.02211	-0.00091	-0.03164	0.37014
3dσ	-0.00001	-0.00034	0.00072	-0.00119	-0.02465	0.00777	0.01999	-0.00926
4fσ	-0.00004	-0.00005	0.00333	-0.00079	-0.00897	0.00139	0.00708	0.00212
S 1sσ	-0.53991	0.00013	-0.45339	-0.00035	-0.08897	-0.08508	-0.00694	-0.01990
1sσ	-0.46668	-0.00008	0.08129	0.00011	0.01040	0.01352	0.00343	0.00344
2sσ	0.00404	0.00051	0.69674	0.00049	0.34705	0.27026	-0.02101	0.05028
2sσ	0.00341	-0.00028	0.48583	0.00054	0.03996	0.04443	0.01081	0.00541
3sσ	-0.00074	0.00052	0.05418	0.00056	-0.41052	-0.55544	-0.12395	-0.21729
3sσ	0.00162	-0.00045	-0.11454	-0.00070	-0.39379	-0.34502	0.01271	-0.09939
4sσ	-0.00008	-0.00058	0.00577	0.00009	-0.02531	0.00703	0.04276	-0.21024
2pσ	0.00005	0.00017	0.00088	-0.75862	0.06161	-0.11413	-0.13751	-0.01995
2pσ	-0.00010	-0.00005	-0.00049	-0.28113	0.01772	-0.03347	-0.04141	-0.01110
3pσ	0.00003	-0.00051	-0.00379	-0.00253	-0.13796	0.30568	0.37395	0.03691
3pσ	-0.00018	0.00056	0.01460	-0.00142	-0.02088	0.09743	0.19451	0.24532
3dσ	-0.00003	-0.00018	0.00311	0.00018	-0.05323	0.04370	0.04410	-0.05938
ENERGIES des ORBITALES	-92.38593	-11.78804	-9.38012	-7.06446	-1.41437	-1.00828	-0.62475	-0.11148

	1π	2π	3π
C 2pπ	0.00007	-0.38242	-0.76244
2pπ	-0.00009	-0.14278	-0.17045
3pπ	0.00040	0.02872	-0.04308
3dπ	-0.00030	-0.04905	-0.00558
4fπ	-0.00030	-0.00885	-0.00392
S 2pπ	-0.75841	0.17746	-0.12025
2pπ	-0.28189	0.05451	-0.04411
3pπ	-0.00169	-0.48819	0.31534
3pπ	-0.00193	-0.32379	0.51440
3dπ	0.00025	-0.07558	-0.11730
ENERGIES des ORBITALES	-7.06155	-0.77211	-0.26697



COEFFICIENTS LCAO ET ENERGIES DES ORBITALES CS⁺

ETAT $2\pi^3 7\sigma^2$ R = 3.0. u.a

	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ	8σ
C 1sσ	0.00004	-0.64307	-0.00264	0.00092	0.16884	0.18746	-0.12492	-0.04242
1sσ	-0.00002	-0.16573	0.00104	-0.00014	-0.01306	-0.01324	0.00543	0.00367
2sσ	0.00028	0.00067	-0.02039	0.00035	0.00867	-0.10825	0.22232	0.07656
2sσ	-0.00005	0.00031	0.00404	-0.00110	-0.44421	-0.57432	0.43202	0.15840
3sσ	0.00009	-0.00004	-0.00645	-0.00041	0.03412	0.01575	0.04398	-1.25955
2pσ	0.00014	0.00287	-0.00977	-0.00167	-0.13873	-0.03657	-0.46359	0.03620
2pσ	-0.00004	-0.00395	0.00351	-0.00032	-0.10028	-0.00210	-0.23023	-0.00908
3pσ	0.00004	-0.00036	-0.00335	-0.00019	0.02653	0.00405	0.03502	-0.51111
3dσ	-0.00001	-0.00039	0.00091	-0.00126	-0.03264	-0.00936	-0.03497	0.00980
4fσ	-0.00004	-0.00002	0.00336	-0.00081	-0.00858	-0.00115	0.00031	-0.00044
S 1sσ	-0.53990	-0.00005	-0.45318	-0.00143	-0.08898	0.08415	0.01052	0.02230
1sσ	-0.46668	0.00005	0.08122	0.00035	0.00998	-0.01366	-0.00421	-0.00368
2sσ	-0.00400	-0.00043	0.69665	0.00194	0.35300	-0.26175	0.01070	-0.05911
2sσ	0.00336	0.00014	0.48545	0.00178	0.03840	-0.04524	-0.01410	-0.00521
3sσ	-0.00073	-0.00202	0.05328	0.00054	-0.41131	0.55940	-0.12942	0.24262
3sσ	0.00160	0.00039	-0.11374	-0.00138	-0.39927	0.33285	-0.00221	0.11543
4sσ	-0.00008	0.00011	0.00591	0.00022	-0.03077	-0.01120	-0.04057	0.30290
2pσ	0.00007	0.00016	0.00252	-0.75830	0.07140	0.12110	0.13631	0.01790
2pσ	-0.00012	-0.00002	-0.00014	-0.28167	0.01986	0.03560	0.03930	0.01145
3pσ	0.00003	-0.00061	-0.00349	-0.00193	-0.16841	-0.32992	-0.38521	-0.00044
3pσ	-0.00017	-0.00110	0.01381	-0.00195	-0.02052	-0.09636	-0.15585	-0.27911
3dσ	-0.00003	-0.00046	0.00265	-0.00021	-0.06221	-0.05191	-0.06096	0.05954
ENERGIES DES ORBITALES	-92.37637	-11.72383	-9.37968	-7.06321	-1.43156	-1.02572	-0.78294	-0.11689

	1π	2π	3π
C 2pπ	0.00024	-0.29231	-0.81255
2pπ	-0.00014	-0.10723	-0.16406
3pπ	0.00036	0.03061	-0.05667
3dπ	-0.00019	-0.05549	-0.03444
4fπ	-0.00025	-0.00791	-0.00172
S 2pπ	-0.75829	0.19517	-0.10286
2pπ	-0.28184	0.05949	-0.03772
3pπ	-0.00220	-0.54009	0.27367
3pπ	-0.00183	-0.36389	0.46357
3dπ	-0.00018	-0.07973	-0.13560
ENERGIES DES ORBITALES	-7.06802	-0.80242	-0.25602



A P P E N D I C E I I

Nous avons réuni dans cet appendice les formules nécessaires au calcul de l'énergie des états excités de CS par la méthode des orbitales virtuelles.

Les notations utilisées sont extraites de DAUDEL et LEVEEVRE(18):

Types d'interactions Intégrales coulombiennes Intégrales d'échange

$\sigma \sigma'$	$J_{\sigma\sigma'} = (\sigma\sigma \sigma'\sigma')$	$K_{\sigma\sigma'} = (\sigma\sigma' \sigma\sigma')$
$\sigma \pi$	$J_{\sigma\pi} = (\sigma\sigma \pi\pi)$	$K_{\sigma\pi} = (\sigma\pi \sigma\pi)$
$\pi \pi'$	$J_{\pi\pi'}^0 = (\pi^+ \pi^- \pi'^+ \pi'^-)$	$K_{\pi\pi'}^0 = (\pi^+ \pi'^- \pi'^+ \pi^-)$
	$J_{\pi\pi'}^2 = (\pi^+ \pi^+ \pi'^- \pi'^-)$	$K_{\pi\pi'}^2 = (\pi^+ \pi'^+ \pi'^- \pi^-)$

FORMULES DES ENERGIES DES ETATS EXCITES DE CS CALCULEES PAR LA
METHODE DES ORBITALES VIRTUELLES A PARTIR DE L'ETAT FONDAMENTAL $X^1\Sigma^+$

CONFIGURATION	ETAT X	$\Delta E = E(X) - E(1\Sigma^+)$
$2\pi^4 7\sigma 8\sigma$	$3\Sigma^+$	$\Delta E = \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - J_{7\sigma 8\sigma}$
$2\pi^4 7\sigma 3\pi$	3Π	$\Delta E = \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} - J_{3\pi 7\sigma}$
$2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$	3Δ	$\Delta E = \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{2\pi} - J_{2\pi 3\pi}^{\circ}$
$2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$	3Π	$\Delta E = \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{2\pi} - J_{2\pi 8\sigma}$
$2\pi^3 7\sigma 8\sigma 9\sigma$	5Π	$\Delta E = \epsilon_{9\sigma} + \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi}$ $+ J_{2\pi 7\sigma} - K_{2\pi 7\sigma} - J_{2\pi 8\sigma} - J_{2\pi 9\sigma}$ $- J_{7\sigma 8\sigma} - J_{7\sigma 9\sigma} + J_{8\sigma 9\sigma} - K_{8\sigma 9\sigma}$
$2\pi^3 7\sigma 8\sigma 3\pi$	5Δ	$\Delta E = \epsilon_{8\sigma} + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi}$ $+ J_{2\pi 7\sigma} - K_{2\pi 7\sigma} - J_{2\pi 8\sigma} - J_{3\pi 7\sigma}$ $+ J_{3\pi 8\sigma} - K_{3\pi 8\sigma} - J_{7\sigma 8\sigma} - J_{2\pi 3\pi}^{\circ}$
$2\pi^3 7\sigma^2 CS^+$	2Π	$\Delta E = -\epsilon_{2\pi}$
$2\pi^4 7\sigma CS^+$	$2\Sigma^+$	$\Delta E = -\epsilon_{7\sigma}$

$$\epsilon_{j\sigma} = \epsilon_{j\sigma} + \sum_{i=1}^N (2J_{i\sigma j\sigma} - K_{i\sigma j\sigma}) + 2 \sum_{i=1}^2 (2J_{i\pi j\sigma} - K_{i\pi j\sigma}) \quad j = 1a7$$

$$\epsilon_{j\pi} = \epsilon_j + \sum_{i=1}^N (2J_{i\sigma j\pi} - K_{i\sigma j\pi}) + \sum_{i=1}^2 (4J_{i\pi j\pi}^{\circ} - K_{i\pi j\pi}^{\circ} - K_{i\pi j\pi}^2) \quad j = 1a2$$

FORMULES DES ENERGIES DES ETATS EXCITES PAR LA METHODE DES ORBITALES

VIRTUELLES - ETAT DE REFERENCE $^3\Delta$ - CONFIGURATION $2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$

CONFIGURATION	ETAT X	$\Delta E = E(X) - E(^3\Delta)$
$2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$	$^3\Pi$	$\Delta E = \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{3\pi} - J_{3\pi 8\sigma} - \frac{1}{2}(K_{2\pi 8\sigma} - K_{3\pi 8\sigma})$
$2\pi^3 7\sigma^2$	$^2\Pi$	$\Delta E = -\epsilon_{3\pi}$
$2\pi^4 7\sigma$	$^2\Sigma^+$	$\Delta E = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{3\pi} - J_{2\pi 7\sigma}$ $+ J_{3\pi 7\sigma} - J_{2\pi 3\pi}^{\circ} + K_{2\pi 3\pi}^{\circ} + J_{2\pi 2\pi}^{\circ}$ $+ \frac{1}{2}(K_{2\pi 7\sigma} - K_{3\pi 7\sigma})$
$2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma 8\sigma$	$^3\Sigma^+$	$\Delta E = \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{7\sigma} + \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{3\pi} + J_{2\pi 2\pi}^{\circ}$ $- J_{2\pi 3\pi}^{\circ} + K_{2\pi 3\pi}^{\circ} - J_{7\sigma 8\sigma} + J_{3\pi 7\sigma} - J_{2\pi 7\sigma}$ $+ J_{2\pi 8\sigma} - J_{3\pi 8\sigma} + \frac{1}{2}(K_{2\pi 7\sigma} - K_{3\pi 7\sigma} + K_{3\pi 8\sigma}$ $- K_{2\pi 8\sigma})$
$2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma 3\pi$	$^3\Pi$	$\Delta E = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^{\circ} + K_{2\pi 3\pi}^{\circ}$ $+ \frac{1}{2}(K_{3\pi 7\sigma} - 2J_{7\sigma 2\pi} + K_{2\pi 7\sigma})$
$2\pi^4 7\sigma^2$	$^1\Sigma^+$	$\Delta E = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{3\pi} + J_{2\pi 2\pi}^{\circ} - J_{2\pi 3\pi}^{\circ} + K_{2\pi 3\pi}^{\circ}$
$2\pi^3 7\sigma 3\pi^2$	$^5\Pi$	$\Delta E = \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} + J_{3\pi 3\pi}^{\circ} - K_{3\pi 3\pi}^2$ $- \frac{1}{2} [2J_{3\pi 7\sigma} + K_{3\pi 7\sigma} + K_{2\pi 7\sigma}]$

$$\epsilon_{j\sigma} = \epsilon_{j\sigma}^N + \sum_{i=1}^7 (2J_{i\sigma j\sigma} - K_{i\sigma j\sigma}) + 2(2J_{1\pi j\sigma} - K_{1\pi j\sigma}) + \frac{3}{2}(2J_{2\pi j\sigma} - K_{2\pi j\sigma}) + \frac{1}{2}(2J_{3\pi j\sigma} - K_{3\pi j\sigma})$$

$$\epsilon_{j\pi} = \epsilon_{j\pi}^N + \sum_{i=1}^7 (2J_{i\sigma j\pi} - K_{i\sigma j\pi}) + (4J_{1\pi j\pi}^{\circ} - K_{1\pi j\pi}^{\circ} - K_{1\pi j\pi}^2) + (3J_{2\pi j\pi}^{\circ} - K_{2\pi j\pi}^{\circ} - K_{j\pi 2\pi}^2) +$$

$$(J_{3\pi j\pi}^{\circ} - K_{3\pi j\pi}^{\circ})$$



FORMULES DES ENERGIES DES ETATS EXCITES PAR LA METHODE DES ORBITALES

VIRTUELLES. - ETAT DE REFERENCE $2\Sigma^+$ - CONFIGURATION $2H^47\sigma$

CONFIGURATION	ETAT X	$\Delta E = E(X) - E(2\Sigma^+)$
$2\pi^4 7\sigma^2$	$1\Sigma^+$	$+ \epsilon_{7\sigma} + \frac{1}{2} J_{7\sigma 7\sigma}$
$2\pi^4 7\sigma 8\sigma$	$3\Sigma^+$	$\epsilon_{8\sigma} - \frac{1}{2} K_{7\sigma 8\sigma}$
$2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$	3Π	$\epsilon_{7\sigma} + \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{2\pi} + \frac{1}{2} J_{7\sigma 7\sigma} + J_{7\sigma 8\sigma}$ $- \frac{1}{2} K_{7\sigma 8\sigma} - J_{2\pi 8\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2} K_{2\pi 7\sigma}$
$2\pi^3 7\sigma^2$	2Π	$\epsilon_{7\sigma} + \frac{1}{2} J_{7\sigma 7\sigma} - \epsilon_{2\pi} - J_{7\sigma 2\pi} + \frac{1}{2} K_{2\pi 7\sigma}$
$2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$	3Δ	$\epsilon_{3\pi} + \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} + \frac{1}{2} J_{7\sigma 7\sigma} - J_{2\pi 3\pi}$ $+ J_{7\sigma 3\pi} - J_{7\sigma 2\pi} + \frac{1}{2} (K_{7\sigma 2\pi} - K_{7\sigma 3\pi})$
$2\pi^4 7\sigma 3\pi$	3Π	$\epsilon_{3\pi} - \frac{1}{2} K_{7\sigma 3\pi}$

$$\epsilon_{j\sigma} = \epsilon_{j\sigma}^N + \sum_{i=1}^6 (2J_{j\sigma i\sigma} - K_{j\sigma i\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (2J_{i\sigma j\pi} - K_{i\sigma j\pi}) + \frac{1}{2} (2J_{7\sigma j\sigma} - K_{7\sigma j\sigma})$$

$$\epsilon_{j\pi} = \epsilon_{j\pi}^N + \sum_{i=1}^6 (2J_{i\sigma j\pi} - K_{i\sigma j\pi}) + \sum_{i=1}^2 (4J_{i\pi j\pi}^c - K_{i\pi j\pi}^c - K_{i\pi j\pi}^2) + \frac{1}{2} (2J_{7\sigma j\pi} - K_{7\sigma j\pi})$$



FORMULES DES ENERGIES DES ETATS EXCITES PAR LA METHODE DES
ORBITALES VIRTUELLES - ETAT DE REFERENCE 2π CONFIGURATION $2\pi^3 7\sigma^2$

CONFIGURATION	ETAT X	$\Delta E = E(X) - E(2\pi)$
$2\pi^3 7\sigma^2 3\pi$	3Δ	$\Delta E = \epsilon_{3\pi} - \frac{1}{3} K_{2\pi 3\pi}^2$
$2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma$	3Π	$\Delta E = \epsilon_{8\sigma} - \frac{1}{2} K_{2\pi 8\sigma}^2$
$2\pi^4 7\sigma$	$2\Sigma^+$	$\Delta E = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{7\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2} K_{2\pi 7\sigma}^2$ $+ J_{2\pi 2\pi}^{\circ} - \frac{1}{3} K_{2\pi 2\pi}^2$
$2\pi^4 7\sigma 8\sigma$	$3\Sigma^+$	$\Delta E = \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{7\sigma} + \epsilon_{2\pi} - J_{7\sigma 8\sigma} + J_{2\pi 8\sigma}$ $- J_{2\pi 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^{\circ} - \frac{1}{3} K_{2\pi 2\pi}^2$ $+ \frac{1}{2} (K_{2\pi 7\sigma} - K_{2\pi 8\sigma})$
$2\pi^4 7\sigma 3\pi$	3Π	$\Delta E = \epsilon_{2\pi} + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^{\circ} + J_{2\pi 3\pi}^{\circ}$ $- \frac{1}{3} (K_{2\pi 2\pi}^2 + K_{2\pi 3\pi}^2) - J_{2\pi 7\sigma} - J_{3\pi 7\sigma}$ $+ \frac{1}{2} K_{2\pi 7\sigma}$
$2\pi^4 7\sigma^2$	$1\Sigma^+$	$\Delta E = \epsilon_{2\pi} + J_{2\pi 2\pi}^{\circ} - \frac{1}{3} K_{2\pi 2\pi}^2$

$$\epsilon_{j\sigma} = \epsilon_{j\sigma}^N + \sum_{j=1}^7 (2J_{i\sigma j\sigma} - K_{i\sigma j\sigma}) + 2(2J_{1\pi j\sigma} - K_{1\pi j\sigma}) + \frac{3}{2}(2J_{2\pi j\sigma} - K_{2\pi j\sigma})$$

$$\epsilon_{j\pi} = \epsilon_{j\pi}^N + \sum_{j=1}^7 (2J_{i\sigma j\pi} - K_{i\sigma j\pi}) + (4J_{1\pi j\pi}^{\circ} - K_{1\pi j\pi}^{\circ} - K_{1\pi j\pi}^2) + (3J_{2\pi j\pi}^{\circ} - K_{2\pi j\pi}^{\circ} - \frac{2}{3} K_{2\pi j\pi}^2)$$

BIBLIOGRAPHIE

-
- (1) W.G. RICHARDS Trans Far. Soc. 63 257 (1967)
 - (2) R.W. FIELD et T.H. BERGEMAN J. Chem. Phys. 54 2936 (1971)
 - (3) R.W. FIELD - communication personnelle
 - (4) F.H. CRAWFORD et W.A. SHURCLIFF Phys. Rev. 45 860 (1934)
 - (5) G. HOWELL - Proc Roy. Soc 59 107 (1947)
 - (6) A. LAGERQVIST, H. WESTERLUND, C.V. WRIGHT et R.F. BARROW
Ark. f. Fys. 14 387 (1958)
 - (7) R.C. MOCKLER et R. BIRD - Phys. Rev. 98 1837 (1955)
 - (8) R.F. BARROW , R.N. DIXON, A. LAGERQVIST et C.V. WRIGHT
Ark. f. Fysik. 18 543 (1960)
 - (9) A. TEWARSON et H.B. PALMER J.Mol. Spectry 27 246 (1948)
 - (10) R. CORNET et I. DUBOIS à publier
 - (11) M. HORANI et S. LEACH J. Chim. Phys. 58 825 (1961)
 - (12) M. HORANI J. Chim Phys. 64 331 (1967)
 - (13) R.J. DONOVAN, D. HUSAIN, CD STEVENSON, - Trans. Farad. Soc. 66 257 (1967)
 - (14) N. JONATHAN - communication personnelle
 - (15) F. HUND et R.S. MULLIKEN Phys. Rev. 32 186 (1928)
 - (16) C.C.J. ROOTHAAN - Rev. Mod. Phys. 23 69 (1951)
 - (17) C.C.J. ROOTHAAN - Phys. Rev. 32 179 (1960)
 - (18) R. DAUDEL, R. LEFEBVRE, C.M. MOSER: " Quantum Chemistry"
(Interscience Publishers Inc. New York 1959)
 - (19) J.C. SLATER Phys. Rev. 36 57 (1930)
 - (20) E. CLEMENTI " Tables of Atomic Wave Functions " et IBM
J. Res. Develop 9 2 (1965)
 - (21) C.C.J. ROOTHAAN et P.S. BAGUS Methods in Computational Physics 2 47 (1963)
 - (22) A.C. WAHL et P.I. BERTONCINI " The calculation of Analytic SCF Wave Functions
for Diatomic Molecules : a general Computer Program for the CDC 3600"
Argone Nat. Lab. Techn. Rept. n°7271 (1964)
 - (23) P.S. BAGUS, Mc LEAN, YOSHIMINE et LIU (CIRCE) - Programme Alchemy
 - (24) C. FROESE-FISHER "Some Hartree Fock Results for the Atoms Helium to Radon
Dept of Mathematics , University of British Columbia Vancouver (1968)
 - (25) G. HERZBERG " Spectra of Diatomic Molecules" Van Nostrand Princeton
New Jersey U.S.A. (1950)
 - (26) C.E . MOORE " Atomic energy Levels
I. Natl. Bur. Stand 467 (1949)

suite

- (27) R.K. NESBET - Proc. Roy Soc. London A230 312 (1955)
A230 322 (1955)
- (28) J. SCHAMPS et Mme LEFEBVRE-BRION J. Chem. Phys. 56 573 (1972)
- (29) I.H. HILLIER et V.R. SAUNDERS Chem. Phys. Letters 4 163 (1969)
- (30) R.S. MULLIKEN J. Chem. Phys. 23 1833 (1955)
- (31) J. SCHAMPS Thèse 3° cycle Lille (oct. 1967)
- (32) Mme H. LEFEBVRE-BRION C.M. MOSER et R.K. NESBET J.Mol. Spectry 13 418 (1964)
- (33) Mme H. LEFEBVRE-BRION et C.M. MOSER J. Mol. Spectry 16 211 (1965)
- (34) Mme H. LEFEBVRE-BRION et A.L. ROCHE Canad. J. Phys. (sous presse)
- (35) W.G. RICHARDS, G. VERHAEGEN et C.M. MOSER -J.Chem. Phys. 45 3226 (1966)
- (36) G. VERHAEGEN et W.G. RICHARDS J. Chem. Phys. 45 1828 (1966)
- (37) L.C. ALLEN , E. CLEMENTI, H.M.GLADNEY Rev. Mod. Phys. 35 465 (1963)
- (38) E. CLEMENTI J. Chem. Phys. 38 2248 (1963)
- (39) S. FRAGA et B.J. RANSIL - J. Chem. Phys. 35 669 (1961)
- (40) E. ISHIGURO et M. KOBORI J. Phys. Soc. Japan 22 263 (1967)
- (41) T.E.H. WALKER et W.G. RICHARDS Phys. Rev. 177 100 (1969)
- (42) I. KOPP et J.T. HOUGEN Canad J. Phys. 45 2581 (1967)
- (43) J.T. HOUGEN " Calculations of Rotational Energy Levels and Rotational Lines Intensities in Diatomic Molecules" U.S. Dept of Commerce. Nat. Bur. Stand. 115
- (44) L. GERÖ Ann Physik. 35 597 (1939)
- (45) R.S. MULLIKEN Canad J. Chem. 36 10 (1958)
- (46) P.K. CAROLL J. Chem Phys. 36 2861 (1962)
- (47) P.H. KRUPENIE " The band spectrum of Carbon Monoxide" NSRDS NBS 5
- (48) A. LAGERQVIST et U. UHLER Ark f. Fys. 6 95 (1952)
- (49) R.F. BARROW et H.C. ROWLINSON Proc. Roy. Soc. London 224 A 374(1954)
- (50) S. NAGARAJ et R.D. VERMA Canad. J. Physics. 48 1436 (1970)

- TABLE DES MATIERES -

CHAPITRE I : PRESENTATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE CS
ET METHODES DE CALCUL

A) RAPPELS SUR LES SYSTEMES CONNUS DE CS	1
B) METHODES ET MOYENS DE CALCUL	7
C) DETERMINATION QUALITATIVE DES PLUS BAS ETATS ELECTRONIQUES DE CS	12
D) CONCLUSION	19

CHAPITRE II : CALCULS SCF -LCAO-MO ET INTERPRETATION DE LA
STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA MOLECULE CS

A) RESULTATS DES CALCULS VARIATIONNELS	22
B) METHODE DES ORBITALES VIRTUELLES	36
C) ESTIMATIONS SEMI-EMPIRIQUES DES DIFFERENCES D'ENERGIE DE CORRELATION	44
D) CALCUL THEORIQUE DES CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES ET ETABLISSEMENT DES COURBES DE POTENTIEL THEORIQUES DE CS	47

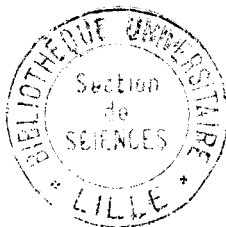
CHAPITRE III : PERTURBATIONS DE L'ETAT $A^{1}\Pi$ DE CS

A) CALCUL DES CONSTANTES DE COUPLAGE SPIN-ORBITE	54
B) ETUDE DES PERTURBATIONS DE L'ETAT $A^{1}\Pi$	60
C) COMPARAISON CO, CS, SiO	75

CONCLUSION 79

APPENDICES 80

BIBLIOGRAPHIE 94



★

★

★