

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le grade de*

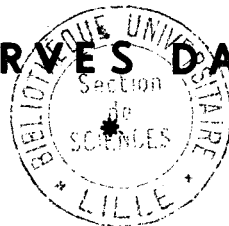
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

*par*

Joël S C H A M P S

\*

INTERPRETATION THEORIQUE  
DES STRUCTURES ELECTRONIQUES  
DE  $MgO$  ET  $AIO$   
ET DES PHENOMENES DE PERTURBATION  
OBSERVES DANS  $CO$



*Soutenue le 10 Novembre 73 devant la Commission d'examen*

*Membres du Jury*

M.	WERTHEIMER	Président
Mme	LEFEBVRE-BRION	Rapporteur
M.	BÉCART	Rapporteur
M.	SCHILTZ	Examineur
M.	HALL	Examineur



PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHÈUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEE Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. FERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

*A mes Parents,*

*A ma Femme,*

*A mes Enfants.*

## INTRODUCTION

---

L'application des méthodes théoriques de la chimie quantique moderne et notamment de la méthode du champ self - consistant représente indéniablement l'un des apports les plus importants en spectroscopie électronique moléculaire, et peut être les plus décisifs pour son évolution vers une unification des connaissances acquises dans ce domaine. Encore assez récemment, l'obstacle technique majeur était constitué par des problèmes d'ordre numérique. L'amélioration constante des ordinateurs, et, parallèlement, des programmes de calcul permet aujourd'hui d'accéder, pour la grande majorité des molécules diatomiques, à la détermination de fonctions d'onde électroniques de précision suffisante pour constituer un point de départ excellent dans l'étude de problèmes spectroscopiques extrêmement variés.

L'approximation la plus élémentaire est l'approximation Hartree - Fock (HF) encore appelée approximation à une seule configuration parce qu'à chaque état électronique elle fait correspondre une configuration déterminée d'orbitales moléculaires monoélectroniques (MO) généralement décrites sous la forme analytique de combinaisons d'orbitales atomiques de Slater (LCAO). Un processus variationnel portant sur l'énergie permet de déterminer les coefficients adéquats de ces combinaisons : c'est la méthode du champ self - consistant (SCF). Si on désire ensuite améliorer la qualité de la fonction d'onde, on peut avoir recours à un calcul d'interaction de configurations (CI) où chaque état est décrit sous forme d'un mélange de configurations souvent dominé par une (ou parfois plusieurs) configuration.

Nous présentons ici les résultats d'un ensemble de travaux reposant sur l'utilisation de ces méthodes et relatif à l'interprétation et à la prévision d'un certain nombre de caractéristiques des spectres électroniques des oxydes diatomiques de magnésium, d'aluminium et de carbone. Du point de vue de l'objet des recherches et de leur mode de traitement, il convient de diviser ce travail en deux grandes parties.

Dans la première partie, nous avons réalisé une étude systématique globale de la structure électronique des molécules  $\text{AlO}$  d'une part, qui n'avait à notre connaissance encore jamais bénéficié d'aucune étude théorique, et  $\text{MgO}$  d'autre part, sur laquelle n'existaient que quelques résultats fragmentaires essentiellement relatifs au problème posé par la nature de son état fondamental. Nos travaux théoriques avaient été initialement entrepris afin d'épauler les recherches expérimentales correspondantes, en cours dans le laboratoire : il s'agissait donc de localiser a priori les états électroniques spectroscopiquement observables et de préciser leurs principales propriétés. Cette façon encore trop peu répandue de concevoir le rôle des calculs en tant que moyen de collaboration directe avec l'expérience a déterminé le choix d'un mode de traitement théorique fondé essentiellement sur l'emploi simultané des possibilités de calculs SCF élaborés et d'une méthode semi - empirique d'estimation de l'énergie de corrélation qui a l'avantage de ne pas détruire, du moins explicitement, l'image simple mais bien adaptée aux interprétations expérimentales fournie par l'approximation à une seule configuration. Le résultat s'est avéré très fructueux à la fois sur le plan théorique et dans le domaine des applications expérimentales ; nos conclusions les plus importantes concernent la détermination de la symétrie de l'état fondamental de  $\text{MgO}$ , la détermination des configurations électroniques, notamment celles des états les plus excités de  $\text{AlO}$ , la prévision de la stabilité spectroscopique des ions  $\text{MgO}^+$  et  $\text{AlO}^+$  encore inconnus, la localisation des états de haute multiplicité permettant de suggérer une interprétation des perturbations observées dans  $\text{AlO}$ ,

la prédiction de nouvelles transitions, dont certaines viennent d'ailleurs d'être observées, l'interprétation de la nature de certaines bandes comme par exemple l'identification de la transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$  de  $MgO$ , la première transition triplet - triplet à être identifiée dans les spectres d'oxyde d'alcalino - terreux.

La connaissance de l'ensemble des structures électroniques des deux molécules nous a enfin permis de mettre en évidence le lien étroit qui existe entre les spectres des deux molécules, pourtant a priori sans aucune ressemblance expérimentale.

Ces études s'intègrent naturellement parmi les nombreux travaux théoriques consacrés aux niveaux électroniques des molécules diatomiques. Cependant, l'intérêt spécifique de notre travail est de montrer combien une étude théorique globale d'une molécule peut se révéler un moyen puissant d'accroître et de clarifier les connaissances spectroscopiques acquises sur cette molécule lorsqu'on a la possibilité, comme nous l'avons eue, de la combiner intimement à l'étude expérimentale.

La seconde partie est consacrée à un sujet tout différent : celui de l'étude ab initio des phénomènes de perturbation observés entre niveaux de vibration quasi - dégénérés d'états électroniques différents. C'est, à notre connaissance, la première fois que se trouve abordé ce sujet et nous avons choisi, pour le traiter, le cas des interactions observées dans les premiers états excités de  $CO$  pour lequel la qualité remarquable des récentes données expérimentales doit nous permettre, par comparaison, de tester efficacement la validité de nos résultats théoriques. Nous verrons que pour parvenir à reproduire convenablement ces données expérimentales, il sera absolument nécessaire de déterminer des fonctions d'onde extrêmement précises construites par des interactions de configurations spécialement adaptées au problème monoélectronique posé par les perturbations étudiées et de tenir compte de la variation, pourtant relativement faible, de la forme des orbitales d'un état à l'autre. Nous serons ainsi amenés à remettre en cause le caractère d'unicité du paramètre de perturbation électronique lié à chaque opérateur d'interaction, hypothèse qui avait été admise lors de l'analyse expérimentale, et nous pourrons alors expliquer les raisons de l'apparente invariance des paramètres observés vis-à-vis de la distance internucléaire, phénomène qui, a priori, ne cadre pas avec le rapide changement de localisation des orbitales  $\sigma$  de valence. Il y a lieu de remarquer que toutes les informations expérimentales au sujet des perturbations de deux états électroniques donnés ne peuvent être recueillies que dans des conditions de recouvrement vibrationnel favorables des fonctions d'onde totales, ce qui limite pratiquement les résultats à la région très restreinte qui avoisine le point de croisement des courbes de potentiel. Par contre, les calculs théoriques, s'ils sont suffisamment raffinés pour être fiables, offrent la possibilité d'atteindre l'évolution continue des paramètres d'interaction électroniques avec la distance internucléaire. Ils apparaissent donc indispensables à toute tentative d'interprétation réellement approfondie des phénomènes de perturbation. Nous espérons que, sur ce point, le travail que nous présentons ici ouvrira la voie à d'autres études analogues dans un proche avenir.



**P R E M I E R E   P A R T I E**

---

**DÉTERMINATION THÉORIQUE DE LA STRUCTURE  
ÉLECTRONIQUE DES OXYDES  $MgO$  ET  $AlO$  ET  
CONSÉQUENCES EXPÉRIMENTALES**

---

**CHAPITRE - I -**

---

**ASPECTS TECHNIQUES DES CALCULS D'ÉNERGIE SUR MgO ET Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Pour l'essentiel, les calculs SCF des énergies électroniques effectués ici sur MgO et AlO reposent tous sur la même méthode. Il nous a donc paru indiqué de présenter simultanément la partie technique des deux études en illustrant chacun des points importants par des exemples spécifiques à chaque molécule.

Nous commencerons par rappeler brièvement les principales notions de base et la nature des approximations contenues dans le modèle utilisé. Ce sera en même temps l'occasion de définir les notations. Le reste du chapitre sera consacré aux calculs Hartree - Fock proprement dits appliqués à MgO et AlO.

Nous discuterons d'abord des principaux problèmes techniques rencontrés dans l'emploi de la méthode de calcul SCF et notamment du choix des bases atomiques, de la détermination des états à traiter par cette méthode et de la précision qu'on peut en attendre.

Nous présenterons ensuite les résultats bruts concernant les énergies SCF et des extraits des fonctions d'onde des divers états variationnels. Puis, afin de déterminer l'énergie de tous les autres états excités intéressants pour la suite de notre étude, nous développerons et testerons une méthode fondée sur une utilisation rationnelle des orbitales occupées et virtuelles des états variationnels.

Enfin, nous verrons comment tenir compte par une méthode semi - empirique de l'énergie de corrélation.

## A - RAPPELS THÉORIQUES

### 1) LE MODELE ELECTRONIQUE DE LA MOLECULE DIATOMIQUE

Les termes qui composent le hamiltonien complet d'une molécule diatomique correspondent souvent à des ordres de grandeur très différents. En particulier, l'approximation de Born - Oppenheimer permet d'effectuer la séparation du mouvement des électrons légers de celui des noyaux lourds. Elle est à l'origine de la notion de structure électronique de la molécule dont on peut généralement rendre compte de façon satisfaisante en considérant simplement le hamiltonien électronique. Ce hamiltonien électronique se déduit d'un modèle classique constitué par un squelette de deux noyaux fixes A et B (de charges respectives  $Z_A$  et  $Z_B$  exprimées en unités atomiques) séparés par la distance R (dans les calculs SCF, R est exprimé en Bohrs, unité atomique de longueur : 1 Bohr = 0,5293 Å ; pour les applications expérimentales, nous parlerons plutôt en Å ). Dans le champ axial créé par les noyaux gravitent N électrons (  $N = Z_A + Z_B$  si la molécule est neutre). Deux électrons i et j sont séparés par la distance  $r_{ij}$  et sont repérés respectivement par leurs distances  $r_{iA}$  et  $r_{iB}$ ,  $r_{jA}$  et  $r_{jB}$  aux noyaux A et B ainsi que par leurs angles azimutaux  $\varphi_i$  et  $\varphi_j$ . Si on suppose la molécule isolée et si on néglige les effets relativistes, le hamiltonien électronique s'écrit, en unités atomiques ou Hartrees ( 1 u.a = 219 475 cm<sup>-1</sup> )

$$H_{e\ell} = \frac{Z_A Z_B}{R} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{|\vec{p}_i|^2}{2} - Z_A r_{iA}^{-1} - Z_B r_{iB}^{-1} \right) + \sum_i \sum_{j < i} r_{ij}^{-1}$$

L'ensemble complet d'observables compatibles relatif au problème de la structure électronique se déduit partiellement des propriétés de conservation du problème classique. Il comprendra :

- le hamiltonien électronique  $\hat{H}_{e\ell}$  (souvent noté H sans ambiguïté dans cette partie) de valeurs propres  $E_{e\ell}$  (ou E)
- la projection  $\hat{L}_z$  du moment orbital électronique  $\vec{L}$  sur l'axe internucléaire, qui possède de deux valeurs propres  $+|\Lambda|$  et  $-|\Lambda|$  entières.
- les observables de spin électronique  $\hat{S}^2$  (carré du module du spin) et  $\hat{S}_z$  (projection du spin sur l'axe internucléaire) auxquelles correspondent respectivement les valeurs propres  $S(S+1)$  et  $\Sigma$ , S et  $\Sigma$  étant égaux à la moitié de nombres entiers. Le nombre quantique  $\Sigma$  peut prendre, par pas d'une unité, toutes les valeurs comprises entre  $-S$  et  $+S$ .

Les vecteurs d'état correspondant à cette base canonique seront définis par la donnée de  $|\Lambda|$  (représenté en spectroscopie par  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$  etc ..... selon que  $|\Lambda|$  vaut respectivement 0, 1, 2, 3, etc ....) de S (auquel correspond la multiplicité définie par  $2S+1$ ), de  $\Sigma$  (ou de  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ ), et, pour distinguer parmi tous les états de même valeur de  $|\Lambda|$ , S et  $\Sigma$ , par la donnée de la configuration (que nous définirons au paragraphe suivant) et, éventuellement d'un nombre quantique  $n_{\Lambda S}$  de

classement par ordre d'énergie croissante lorsque plusieurs états issus d'une configuration donnée ont même symétrie, c'est à dire mêmes valeurs de  $\Lambda$  et de  $S$ . Notons encore qu'un exposant  $+$  ou  $-$  est nécessaire, lorsque  $\Lambda$  est nul, pour préciser le comportement des vecteurs d'état dans une réflexion par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire, opération symbolisée par  $\hat{\sigma}_V$  dans l'espace des états. Enfin, le vecteur d'état dépend de la distance nucléaire  $R$  comme d'un paramètre.

## 2 ) L'APPROXIMATION DES ORBITALES MOLECULAIRES

Comme dans les atomes, la notion intuitive "états stationnaires monoélectroniques" dans le potentiel (de symétrie axiale pour les molécules diatomiques) créé par les noyaux et un effet d'écran moyen dû aux autres électrons, est d'un grand intérêt pratique. C'est l'approximation du champ axial. Dans ce modèle à particules indépendantes, initialement développé par Hund et Mulliken, on peut définir un hamiltonien monoélectronique (supposé le même pour chaque électron), des énergies stationnaires monoélectroniques, et des vecteurs d'états monoélectroniques symbolisés par les "kets"  $|n, \lambda, m_s, R\rangle$  (notation en minuscules pour les grandeurs monoélectroniques). En pratique,  $\lambda$  est désigné par une lettre minuscule affectée d'un exposant  $+$  ou  $-$  selon son signe ( $\sigma, \pi^+, \pi^-, \delta^+, \delta^-$ , etc selon que  $\lambda = 0, +1, -1, +2, -2$ , etc) ; la donnée de  $m_s$ , qui vaut  $\pm \frac{1}{2}$ , est traduite par un surlignement de  $\lambda$  quand  $m_s = -\frac{1}{2}$  en sous-entendant qu'un nonsurlignement de  $\lambda$  signifie que  $m_s = +\frac{1}{2}$  ;  $n$  numérote les couches monoélectroniques d'une symétrie donnée par ordre d'énergie croissante.

On donne aux vecteurs propres monoélectroniques le nom de spinorbitales (le nom d'orbitale étant réservé aux vecteurs incomplets  $|n, |\lambda|, R\rangle$ ). Les hamiltoniens monoélectroniques étant indépendants du spin, une spinorbitale se sépare en un produit d'une orbitale par un vecteur propre de spin  $|\alpha\rangle$  ou  $|\beta\rangle$ . En vertu du principe de Pauli, chaque spinorbitale ne peut contenir plus d'un électron. Les spinorbitales sont dégénérées sur le signe de  $\lambda$  et sur  $m$  et les couches moléculaires  $n\lambda$  contiennent 4 spinorbitales (2 pour une couche  $n\sigma$  car  $\lambda$  vaut alors zéro).

La donnée des couches moléculaires occupées, avec en exposant les nombres d'occupation, définit une configuration électronique. En précisant les spinorbitales occupées dans chaque couche, et en assimilant l'espace des états de la molécule au produit des espaces des états monoélectroniques, on obtient, en mécanique ondulatoire et après antisymétrisation vis-à-vis des échanges d'électrons, une représentation en déterminants de Slater :

$$|(\Phi\sigma)_1(\Phi\sigma)_2\dots(\Phi\sigma)_N| = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\sigma_1(1) & \Phi_2(1)\sigma_2(1) & \dots & \Phi_N(1)\sigma_N(1) \\ \Phi_1(2)\sigma_1(2) & \Phi_2(2)\sigma_2(2) & \dots & \Phi_N(2)\sigma_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(N)\sigma_1(N) & \Phi_2(N)\sigma_2(N) & \dots & \Phi_N(N)\sigma_N(N) \end{vmatrix}$$

où nous avons séparé, dans les orbitales moléculaires la partie orbitale pure  $\Phi$  de la partie spinorielle  $\sigma$ , étant donnée l'indépendance des hamiltoniens monoélectroniques par rapport au spin.

Dans l'hypothèse élémentaire du champ axial avec effet d'écran moyen des électrons, les états électroniques, c'est à dire les vecteurs propres communs à l'ensemble d'observables défini plus haut, sont dégénérés s'ils appartiennent à une même configuration : leur énergie est simplement égale à la somme de l'énergie potentielle des noyaux  $\frac{Z_A Z_B}{R}$  et des énergies monoélectroniques des spinorbitales occupées.

La prise en considération explicite du terme biélectronique  $\sum_i \sum_{j < i} r_{ij}^{-1}$  permet de lever la dégénérescence sur  $|\Lambda|$  et sur S et il ne subsiste qu'une dégénérescence d'ordre  $2(2S + 1)$  si  $\Lambda \neq 0$  ou simplement  $(2S + 1)$  si  $\Lambda = 0$  portant sur  $\Sigma$  et sur le signe de  $\Lambda$ .

Pour les calculs d'énergie, il suffira donc de déterminer l'une quelconque des fonctions d'onde de chaque état (généralement celle de plus haut  $\Sigma$  avec  $\Lambda$  positif) sous forme d'une combinaison linéaire appropriée de déterminants de Slater qui soit fonction propre de  $\hat{H}$ ,  $\hat{\Lambda}$ ,  $\hat{S}^2$  et  $\hat{S}_z$  et que l'on peut déterminer soit par couplage vectoriel, soit à l'aide de la théorie des groupes  $C_{\infty v}$  ou  $D_{\infty h}$ .

## B — DÉTAILS DES CALCULS SCF SUR MgO ET AlO

---

### 1 ) DÉTERMINATION DES ÉTATS A CALCULER VARIATIONNELLEMENT

---

#### 1 - 1 *Diagramme de corrélation*

---

Quoique les calculs SCF que nous pratiquerons méritent leur qualificatif d' a priori ou ab initio, en ce sens qu'ils ne dépendent que du modèle choisi et non des observations expérimentales antérieures, on est obligé devant la grande variété d'états possibles de choisir ceux qui présentent un réel intérêt et pour lesquels nous pratiquerons le calcul variationnel. On se réfère pour cela au diagramme de corrélation des orbitales moléculaires qui établit une correspondance entre le cas fictif de l'atome uni ( $R \rightarrow 0$ ) et celui des atomes séparés ( $R \rightarrow \infty$ ). La prise en considération des règles de non-croisement entre orbitales de même symétrie permet de classer ces orbitales par ordre d'énergie croissante. La figure 1 représente le diagramme de corrélation des orbitales moléculaires dans MgO. L'ordre des orbitales étant exactement le même dans le cas de AlO, nous ne présenterons pas un diagramme spécial pour cette molécule et nous raisonnerons simplement sur celui de MgO.

#### 1 - 2 *Conséquences*

---

Du diagramme de corrélation, nous tirons les enseignements suivants :

1<sup>o</sup> — Parmi les vingt électrons de MgO ou les vingt et un électrons de AlO, quatorze occupent ce que nous appellerons les couches internes ou le cœur de la molécule, c'est à dire des orbitales trop profondes pour jouer un rôle dans les transitions de spectroscopie optique. Ces électrons de cœur emplissent les cinq premières couches  $\sigma$  et la couche  $1\pi$ . Pour abréger, nous les sous-entendons toujours dans la donnée des configurations.

2<sup>o</sup> — Parmi les orbitales externes, les plus proches du cœur,  $2\pi$  et  $6\sigma$ , sont toutes deux rattachées à l'orbitale atomique  $2p$  de l'oxygène. Etant donné que, dans le domaine des distances d'équilibre de la molécule, la situation est certainement plus proche du modèle des atomes séparés que de celui de l'atome uni, on peut déjà prévoir que ces orbitales  $2\pi$  et  $6\sigma$  seront certainement quasi-dégénérées. En conséquence, si on rattache ces orbitales au cœur de la molécule, nous pouvons raisonnablement supposer que les "cœurs" moléculaires donnant les configurations les plus basses seront d'abord du type ( $2\pi^4 6\sigma^2$ ) et ensuite, à égalité, ( $2\pi^3 6\sigma^2$ ) et ( $2\pi^4 6\sigma$ ). Les cœurs comprenant moins de cinq électrons en  $2\pi$  et  $6\sigma$  n'auront pas besoin d'être considérés car ils correspondent à des états trop excités dans la molécule - bien que, nous le verrons, ils assurent, à grande distance, une dissociation correcte des états électroniques.

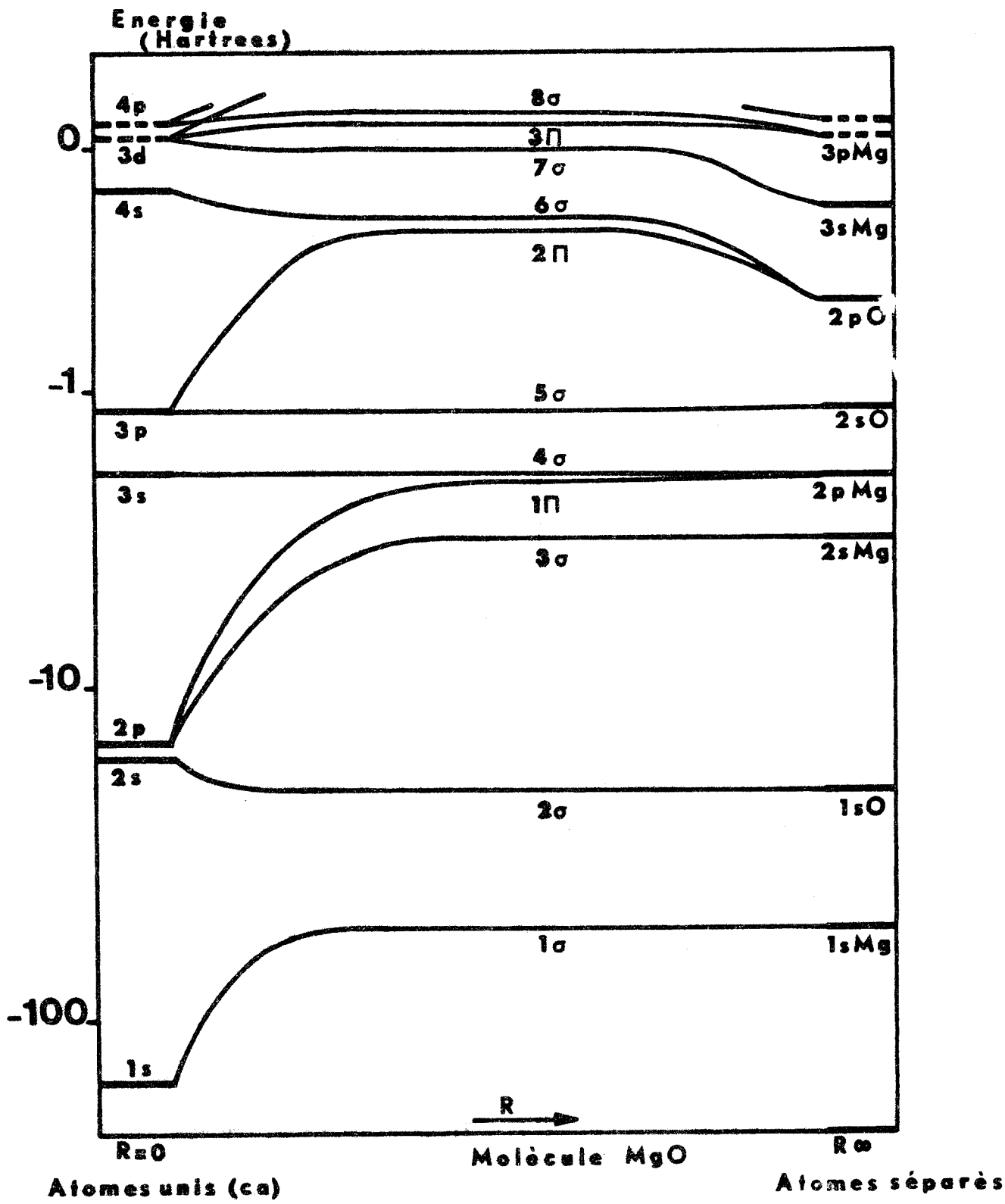


Figure 1 Diagramme de corrélation des orbitales électroniques de MgO.

Les énergies des orbitales atomiques proviennent de calculs HF des états fondamentaux de Ca, Mg et O (C. Froese - Fischer "Some Hartree - Fock Results for the Atoms Helium to Radon", Vancouver (1968)).  
 Les énergies des orbitales moléculaires sont empiriques et seront précisées dans des calculs ultérieurs.  
 N.B. - L'échelle des énergies est logarithmique en dessous de -1 et devient linéaire au dessus de -1 u.a.





3<sup>o</sup> — L'orbitale moléculaire  $7\sigma$ , rattachée à l'orbitale atomique  $3s$  de l'aluminium ou du magnésium, joue un rôle particulier. En effet, l'orbitale  $3s$  de ces atomes est totalement remplie dans leur état fondamental. On remarquera d'ailleurs, par exemple dans le cas de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2)^1 \Sigma^+$  de  $MgO$  où elle est pourtant inoccupée, que l'orbitale  $7\sigma$  présente une énergie négative. Ainsi, seul un calcul quantitatif soigneux sera en mesure de nous apprendre si, par rapport à une configuration à cœur  $(2\pi^4 6\sigma^2)$ , les configurations qui s'en déduisent par monoexcitation en  $7\sigma$  ne sont pas énergétiquement plus basses.

4<sup>o</sup> — Les principales configurations excitées seront certainement celles mettant en jeu les orbitales  $3\pi$  et  $8\sigma$  reliées à l'orbitale  $3p$  de  $Mg$  ou  $Al$ . Les autres orbitales sont certainement d'énergie beaucoup plus élevée car elles correspondent à un nombre quantique principal  $n$  plus grand dans les atomes séparés correspondants.

### 1 - 3 Etats variationnels

---

A la suite des considérations précédentes, nous avons décidé de calculer par la méthode SCF les états suivants, que nous appellerons désormais états variationnels :

1<sup>o</sup>) Pour  $MgO$  :

a) les bas états de valence (dont certainement le fondamental) :

$$\begin{aligned} &(2\pi^4 6\sigma^2)^1 \Sigma^+ \\ &(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)^3 \Pi \\ &(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)^3 \Sigma^+ \end{aligned}$$

b) l'état, déjà presque de type Rydberg :

$$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)^3 \Delta$$

en vue de rendre compte de l'état expérimentalement observé  $D^1 \Delta$  qui appartient, selon toute probabilité, à cette configuration.

Hormis ces deux états  $\Delta$ , quatre autres états,  $^3 \Sigma^+$ ,  $^1 \Sigma^+$ ,  $^3 \Sigma^-$ ,  $^1 \Sigma^-$  résultent également de cette configuration, le dernier nommé étant sans doute à identifier à l'état observé  $C^1 \Sigma^-$  (voir Table XIII pour un résumé de la situation expérimentale dans  $MgO$ ).

c) les états les plus bas de  $MgO^+$  :

$$\begin{aligned} &(2\pi^3 6\sigma^2)^2 \Pi \\ &(2\pi^4 6\sigma)^2 \Sigma^+ \end{aligned}$$

dans le but d'obtenir une limite supérieure pour l'énergie des états de Rydberg encore inconnus.

2<sup>o</sup>) Pour  $AlO$  :

a) les bas états de valence (dont certainement le fondamental) :

$$\begin{aligned} &(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2 \Sigma^+ \\ &(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)^2 \Sigma^+ \\ &(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2)^2 \Pi \end{aligned}$$

b) les états mettant en jeu la couche  $3\pi$  :

$$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi) \ ^4\Delta$$

$$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma 3\pi) \ ^4\Pi$$

c) les états les plus bas de  $A\lambda O^+$

$$(2\pi^4 6\sigma^2) \ ^1\Sigma^+$$

$$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma) \ ^3\Pi$$

$$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma) \ ^3\Sigma^+$$

(voir table XXIII pour un résumé des connaissances expérimentales dans  $A\lambda O$ ).

Notons cependant que d'autres états, notamment ceux mettant en jeu la couche  $8\sigma$ , ont également subi un calcul variationnel pour au moins une valeur de R en vue de s'assurer qu'ils n'étaient pas plus bas que les précédents. Pour ces derniers, nous avons effectué le calcul variationnel pour quatre (cas de  $MgO$ ) ou sept (cas de  $A\lambda O$ ) valeurs de la séparation internucléaire se situant autour des distances d'équilibre des divers états variationnels.

## 2 ) CALCULS SCF SUR $MgO$ ET $A\lambda O$ (METHODE DE NESBET)

---

### 2 - 1 Généralités - Définition des notations

---

La méthode du champ self - consistent (1) a été d'abord développée pour les atomes. En 1951, Roothaan en présentait une adaptation au calcul des niveaux d'énergie moléculaires pour le cas des configurations à couches complètes (2). En 1960, il étendait les possibilités de la méthode à divers états à couches ouvertes (3). Les récents développements permettent aujourd'hui de considérer qu'à peu près tous les états présentant un intérêt spectroscopique peuvent être traités par des méthodes SCF directement dérivées de la version de Roothaan (4).

Dans la méthode SCF - LCAO - MO développée par Roothaan, les orbitales moléculaires qui constituent le déterminant de Slater sont prises sous forme de combinaisons d'orbitales atomiques  $\chi_p$  :

$$\Phi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p$$

Nous utiliserons des orbitales  $\chi_p$  du type "orbitales de Slater" :

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

On notera qu'à cause de modalités pratiques évidentes, les orbitales  $\chi_p$  qui constituent la base atomique sont en nombre limité. Plus la base est étendue, c'est-à-dire plus on utilise de fonctions  $\chi_p$  adéquates, plus on peut espérer se rapprocher de la limite Hartree - Fock qui ne serait atteinte que pour une base fictive complète formée d'une infinité de fonctions  $\chi_p$ .

La méthode du champ self - consistent dans l'approximation LCAO consiste à minimiser par une méthode itérative les valeurs propres du hamiltonien en faisant varier les coefficients  $c_{ip}$ . En pratique, les hamiltoniens monoélectroniques sont remplacés par des hamiltoniens effectifs équivalents

$\hat{H}^{\text{SCF}}$  (un pour chaque type d'occupation de chaque symétrie) et le problème se ramène à résoudre simultanément un ensemble d'équations :

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

où  $\epsilon_k$  est l'énergie de l'orbitale  $\Phi_k$ . Les hamiltoniens  $H^{\text{SCF}}$  sont exprimés en fonction de trois types d'opérateurs :

- l'opérateur  $H_k^{\text{N}}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - Z_A r_{iA}^{-1} - Z_B r_{iB}^{-1}$  de valeur propre  $\epsilon_k$   
(  $\Delta_i$  est l'opérateur laplacien ),

- les opérateurs coulombiens désignés par  $J_i$  tels que :

$$J_i(1) \Phi_k(1) = \int \Phi_k^*(1) \Phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_k(1) \Phi_i(2) dv_{12} = J_{ik}$$

(l'expression  $J_{ik}$  ainsi définie est dite intégrale coulombienne),

- les opérateurs d'échange désignés par  $K_i$  tels que :

$$K_i(1) \Phi_k(1) = \int \Phi_k^*(1) \Phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_k(2) \Phi_i(1) dv_{12} = K_{ik}$$

(  $K_{ik}$  est dite intégrale d'échange ).

Remarquons que dans le cas des orbitales dégénérées (donc autres que  $\sigma$ ), il y a lieu de distinguer deux types d'opérateurs (et d'intégrales) coulombiens. Ainsi, pour des orbitales  $\pi$ , nous noterons ces deux types d'intégrales :

$$J_{ik}^0 = \int \pi_i^+(1)^* \pi_k^+(2)^* \frac{1}{r_{12}} \pi_i^+(1) \pi_k^+(2) dv_{12}$$

$$J_{ik}^2 = \int \pi_i^+(1)^* \pi_k^-(2)^* \frac{1}{r_{12}} \pi_i^-(1) \pi_k^+(2) dv_{12}$$

De même, pour les opérateurs et intégrales d'échange :

$$K_{ik}^0 = \int \pi_i^+(1)^* \pi_k^+(2)^* \frac{1}{r_{12}} \pi_k^+(1) \pi_i^+(2) dv_{12}$$

$$K_{ik}^2 = \int \pi_i^+(1)^* \pi_k^-(2)^* \frac{1}{r_{12}} \pi_k^-(1) \pi_i^+(2) dv_{12}$$

## 2 - 2 Application de la méthode SCF de Nesbet . Sa précision

---

Les calculs sur MgO et AlO ont été effectués à l'aide du programme numérique BISON écrit par Wahl, Bertocini, Kaiser et Land (5) et modifié par Cheetham de manière à introduire la

méthode SCF de Nesbet et à calculer les intégrales moléculaires. Pour ces calculs, nous avons utilisé la calculatrice numérique CDC 3600 du CIRCE (Orsay). Les facilités de conservation des intégrales nous ont permis de ne calculer celles-ci qu'une fois par distance internucléaire, ce qui a résulté en d'importantes économies de temps pour les calculs variationnels des autres états.

En essayant d'utiliser la méthode SCF de Roothaan, nous nous sommes heurtés à des problèmes de convergence qui n'ont pu être résolus. En conséquence, nous avons utilisé une autre méthode un peu moins élaborée et par suite un peu moins précise, la méthode SCF de Nesbet ( "symmetry and equivalence restrictions" ) (6). Remarquons que le léger inconvénient de précision n'est pratiquement pas sensible lorsqu'on désire établir la comparaison des résultats théoriques avec l'expérience puisqu'elle est masquée par la mauvaise connaissance que l'on a de l'énergie de corrélation. L'idée fondamentale de la méthode de Nesbet est la suivante.

On suppose que, pour chaque type de symétrie, il est suffisant de remplacer les divers hamiltoniens  $\hat{H}^{\text{SCF}}$  de Roothaan par un seul hamiltonien réalisant un compromis entre ceux-ci. En utilisant les valeurs des intégrales moléculaires, on en déduit une valeur approchée de l'énergie SCF de l'état électronique considéré.

Les hamiltoniens de compromis utilisés dans le cas de MgO et AlO sont donnés dans la table I en même temps que les formules qui permettent de calculer les énergies. Dans notre étude, ces hamiltoniens sont généralement ceux correspondant aux couches occupées externes. La seule exception à cette règle concerne le hamiltonien  $\sigma$  de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2 \Sigma^+$  de AlO où nous avons préféré nous servir du hamiltonien déduit des couches complètes parce qu'il donne une énergie 0,003 Hartrees plus basse que celui déduit des couches ouvertes.

Nous présentons dans la table II quelques exemples illustrant l'importance du choix du hamiltonien SCF. Outre le cas qui vient d'être cité, ils se rapportent aux états  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)^3 \Delta$  de MgO (étude de l'influence du choix du hamiltonien  $\pi$ ) et  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)^4 \Delta$  de AlO (étude du choix du coefficient de  $K_{7\sigma}$  dans le hamiltonien  $\pi$ ) et donnent une idée de l'ordre de grandeur de la précision de la méthode de Nesbet. On notera que dans un cas aussi défavorable que celui de l'état  $^3 \Delta$  de MgO où il n'y a pas moins de trois types d'occupation des couches  $\pi$  et où les valeurs trouvées s'étalent sur près de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , c'est bien le hamiltonien SCF déduit de la couche  $3\pi$  qui donne l'énergie la plus basse ; ceci provient sans doute du fait qu'avec ce hamiltonien, la partie non variationnelle de l'énergie est beaucoup plus faible qu'avec les autres car toutes les grandes intégrales  $K_{i\pi}^0$  ( $i = 1 \text{ à } 3$ ) sont incluses dans le calcul variationnel. Aucune autre étude d'optimisation des hamiltoniens SCF n'a été poursuivie ; nous avons supposé qu'elle ne pourrait apporter qu'une amélioration négligeable.

### 2 - 3 Les bases atomiques pour les calculs variationnels

---

Il existe une profonde ressemblance entre la base d'orbitales de Slater que nous avons utilisée pour les calculs SCF de MgO et celle utilisée pour les calculs de AlO. Elles contiennent en fait les mêmes fonctions, la seule différence apparaissant pour les valeurs des exposants  $\zeta$  des orbitales du magnésium et de l'aluminium (Table III). Il s'agit de bases atomiques relativement étendues puisqu'elles comprennent chacune 20 orbitales de symétrie  $\sigma$  et 10 orbitales de symétrie  $\pi$ .

MgO : Hamiltoniens SCF et expression de l'énergie électronique pour les états à couches ouvertes

---

 Etat  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)^3 \Sigma^+$ 


---

$$H_0^{\text{SCF}}(\sigma) = H_\sigma^{\text{N}} + \sum_{i=1}^5 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (2J_{j\pi} - K_{j\pi}) + (J_{6\sigma} - K_{6\sigma}) + (J_{7\sigma} - K_{7\sigma})$$

$$H_0^{\text{SCF}}(\pi) = H_\pi^{\text{N}} + \sum_{i=1}^5 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + \sum_{i=1}^2 (4J_{i\pi}^0 - K_{i\pi}^0 - K_{i\pi}^2) + \frac{1}{2} (2J_{6\sigma} - K_{6\sigma}) + \frac{1}{2} (2J_{7\sigma} - K_{7\sigma})$$

$$E(^3\Sigma^+) = \sum_{i=1}^5 (\epsilon_{i\sigma}^{\text{N}} + \epsilon_{i\sigma}) + \frac{1}{2} (\epsilon_{6\sigma}^{\text{N}} + \epsilon_{6\sigma}) + \frac{1}{2} (\epsilon_{7\sigma}^{\text{N}} + \epsilon_{7\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (\epsilon_{j\pi}^{\text{N}} + \epsilon_{j\pi}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^5 (K_{6\sigma i\sigma} + K_{7\sigma i\sigma})$$

---

 Etat  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)^3 \Pi$ 


---

$$H_0^{\text{SCF}}(\sigma) = H_\sigma^{\text{N}} + \sum_{i=1}^6 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + 2(2J_{1\pi} - K_{1\pi}) + (3J_{2\pi} - 2K_{2\pi}) + (J_{7\sigma} - K_{7\sigma})$$

$$H_0^{\text{SCF}}(\pi) = H_\pi^{\text{N}} + \sum_{i=1}^6 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + (4J_{1\pi}^0 - K_{1\pi}^0 - K_{1\pi}^2) + (3J_{2\pi}^0 - K_{2\pi}^0 - \frac{2}{3} K_{2\pi}^2) + (J_{7\sigma} - \frac{2}{3} K_{7\sigma})$$

$$E(^3\Pi) = \sum_{i=1}^6 (\epsilon_{i\sigma}^{\text{N}} + \epsilon_{i\sigma}) + \frac{1}{2} (\epsilon_{7\sigma}^{\text{N}} + \epsilon_{7\sigma}) + 2(\epsilon_{1\pi}^{\text{N}} + \epsilon_{1\pi}) + \frac{3}{2} (\epsilon_{2\pi}^{\text{N}} + \epsilon_{2\pi}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 (K_{7\sigma i\sigma} + K_{2\pi i\sigma}) + \frac{1}{2} K_{1\pi 2\pi}^0 + \frac{1}{3} K_{1\pi 7\sigma} - \frac{1}{6} K_{1\pi 2\pi}^2$$

---

 Etat  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)^1 \Pi$ 


---

$$H_0^{\text{SCF}}(\sigma) = H_\sigma^{\text{N}} + \sum_{j=1}^6 (2J_{j\sigma} - K_{j\sigma}) + 2(2J_{1\pi} - K_{1\pi}) + (3J_{2\pi} - K_{2\pi}) + (J_{7\sigma} - K_{7\sigma})$$

$$H_0^{\text{SCF}}(\pi) = H_\pi^{\text{N}} + \sum_{i=1}^6 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + (4J_{1\pi}^0 - K_{1\pi}^0 - K_{1\pi}^2) + (3J_{2\pi}^0 - K_{2\pi}^0 - \frac{2}{3} K_{2\pi}^2) + (J_{7\sigma} - \frac{1}{3} K_{7\sigma})$$

Table I (suite)

$$E(^1\Pi) = \sum_{i=1}^6 (\epsilon_{i\sigma}^N + \epsilon_{i\sigma}) + \frac{1}{2} (\epsilon_{7\sigma}^N + \epsilon_{7\sigma}) + 2 (\epsilon_{1\pi}^N + \epsilon_{1\pi}) + \frac{3}{2} (\epsilon_{2\pi}^N + \epsilon_{2\pi})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 (K_{7\sigma i\sigma} - K_{2\pi i\sigma}) + \frac{1}{2} K^0_{1\pi 2\pi} - \frac{1}{6} K^2_{1\pi 2\pi} - \frac{1}{3} K_{1\pi 7\sigma} + \frac{1}{2} K_{2\pi 7\sigma}$$

Etat (2π<sup>3</sup> 6σ<sup>2</sup> 3π) <sup>3</sup>Δ

$$H_c^{SCF}(\sigma) = H_\sigma^N + \sum_{j=1}^6 (2J_{j\sigma} - K_{j\sigma}) + 2(2J_{1\pi} - K_{1\pi}) + \frac{3}{2} (2J_{2\pi} - K_{2\pi}) + \frac{1}{2} (2J_{3\pi} - K_{3\pi})$$

$$H_o^{SCF}(\pi) = H_\pi^N + \sum_{j=1}^6 (2J_{j\sigma} - K_{j\sigma}) + (4J^0_{1\pi} - K^0_{1\pi} - K^2_{1\pi}) + (3J^0_{2\pi} - K^0_{2\pi} - K^2_{2\pi}) + (J^0_{3\pi} - K^0_{3\pi})$$

$$E(^3\Delta) = \sum_{i=1}^6 (\epsilon_{i\sigma}^N + \epsilon_{i\sigma}) + 2(\epsilon_{1\pi}^N + \epsilon_{1\pi}) + \frac{3}{2} (\epsilon_{2\pi}^N + \epsilon_{2\pi}) + \frac{1}{2} (\epsilon_{3\pi}^N + \epsilon_{3\pi})$$

$$+ \frac{1}{2} (K^0_{1\pi 2\pi} + K^2_{1\pi 2\pi}) + \frac{1}{2} (3K^0_{1\pi 3\pi} - K^2_{1\pi 3\pi}) + \frac{1}{2} K^2_{2\pi 2\pi} + \frac{1}{2} (2K^0_{2\pi 3\pi} - K^2_{2\pi 3\pi})$$

Etat (2π<sup>4</sup> 6σ) <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> (MgO<sup>+</sup>)

$$H_c^{SCF}(\sigma) = H_\sigma^N + \sum_{i=1}^5 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + \sum_{j=1}^2 2(2J_{j\pi} - K_{j\pi}) + (J_{6\sigma} - K_{6\sigma})$$

$$H_o^{SCF}(\pi) = H_\pi^N + \sum_{i=1}^5 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + \sum_{j=1}^2 (4J^0_{j\pi} - K^0_{j\pi} - K^2_{j\pi}) + \frac{1}{2} (2J_{6\sigma} - K_{6\sigma})$$

$$E(^2\Sigma^+) = \sum_{i=1}^5 (\epsilon_{i\sigma}^N + \epsilon_{i\sigma}) + \frac{1}{2} (\epsilon_{6\sigma}^N + \epsilon_{6\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (\epsilon_{j\pi}^N + \epsilon_{j\pi}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^5 K_{i\sigma 6\sigma}$$

Etat (2π<sup>3</sup> 6σ<sup>2</sup>) <sup>2</sup>Π (MgO<sup>+</sup>)

$$H_c^{SCF}(\sigma) = H_\sigma^N + \sum_{i=1}^6 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + 2(2J_{1\pi} - K_{1\pi}) + \frac{3}{2} (2J_{2\pi} - K_{2\pi})$$

$$H_o^{SCF}(\pi) = H_\pi^N + \sum_{j=1}^6 (2J_{j\sigma} - K_{j\sigma}) + (4J^0_{1\pi} - K^0_{1\pi} - K^2_{1\pi}) + (3J^0_{2\pi} - K^0_{2\pi} - \frac{2}{3} K^2_{2\pi})$$

$$E(^2\Pi) = \sum_{i=1}^6 (\epsilon_{i\sigma}^N + \epsilon_{i\sigma}) + 2(\epsilon_{1\pi}^N + \epsilon_{1\pi}) + \frac{3}{2} (\epsilon_{2\pi}^N + \epsilon_{2\pi}) + \frac{1}{2} K^0_{1\pi 2\pi} - \frac{1}{6} K^2_{1\pi 2\pi}$$

Table I (suite)

A $\lambda$  0 : Hamiltoniens SCF et expression de l'énergie électronique pour les états à couches ouvertes.

Etat  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2 \Sigma^+$

$$H_c^{SCF}(\sigma) = H^N_{\sigma} + \sum_{i=1}^6 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (2J_{j\pi} - K_{j\pi}) + \frac{1}{2} (2J_{7\sigma} - K_{7\sigma})$$

$$H_c^{SCF}(\pi) = H^N_{\pi} + \sum_{i=1}^6 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + \sum_{j=1}^2 (4J^0_{j\pi} - K^0_{j\pi} - K^2_{j\pi}) + \frac{1}{2} (2J_{7\sigma} - K_{7\sigma})$$

$$E(^2\Sigma^+) = \sum_{i=1}^6 (\epsilon^N_{i\sigma} + \epsilon_{i\sigma}) + \frac{1}{2} (\epsilon^N_{7\sigma} + \epsilon_{7\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (\epsilon^N_{j\pi} + \epsilon_{j\pi}) - \frac{1}{4} J_{7\sigma 7\sigma}$$

Etat  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2)^2 \Pi$

$$H_c^{SCF}(\sigma) = H^N_{\sigma} + \sum_{i=1}^7 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + 2(2J_{1\pi} - K_{1\pi}) + \frac{3}{2} (2J_{2\pi} - K_{2\pi})$$

$$H_c^{SCF}(\pi) = H^N_{\pi} + \sum_{i=1}^7 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + (4J^0_{1\pi} - K^0_{1\pi} - K^2_{1\pi}) + (3J^0_{2\pi} - K^0_{2\pi} - \frac{2}{3} K^2_{2\pi})$$

$$E(^2\Pi) = \sum_{i=1}^7 (\epsilon^N_{i\sigma} + \epsilon_{i\sigma}) + 2(\epsilon^N_{1\pi} + \epsilon_{1\pi}) + \frac{3}{2} (\epsilon^N_{2\pi} + \epsilon_{2\pi}) + \frac{1}{2} K^0_{1\pi 2\pi} - \frac{1}{6} K^2_{1\pi 2\pi}$$

Etat  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)^2 \Sigma^+$

$$H_c^{SCF}(\sigma) = H^N_{\sigma} + \sum_{i=1}^5 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + (2J_{7\sigma} - K_{7\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (2J_{j\pi} - K_{j\pi}) + (J_{6\sigma} - K_{6\sigma})$$

$$H_c^{SCF}(\pi) = H^N_{\pi} + \sum_{i=1}^5 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + (2J_{7\sigma} - K_{7\sigma}) + \sum_{j=1}^2 (4J^0_{j\pi} - K^0_{j\pi} - K^2_{j\pi}) + \frac{1}{2} (2J_{6\sigma} - K_{6\sigma})$$

$$E(^2\Sigma^+) = \sum_{i=1}^5 (\epsilon^N_{i\sigma} + \epsilon_{i\sigma}) + \frac{1}{2} (\epsilon^N_{6\sigma} + \epsilon_{6\sigma}) + (\epsilon^N_{7\sigma} + \epsilon_{7\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (\epsilon^N_{j\pi} + \epsilon_{j\pi}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^5 K_{i\sigma 6\sigma} + \frac{1}{2} K_{6\sigma 7\sigma}$$

Etat  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)^4 \Delta$

$$H_c^{SCF}(\sigma) = H^N_{\sigma} + \sum_{i=1}^6 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + 2(2J_{1\pi} - K_{1\pi}) + (3J_{2\pi} - 2K_{2\pi}) + (J_{3\pi} - K_{3\pi}) + (J_{7\sigma} - K_{7\sigma})$$

$$H_c^{SCF}(\pi) = H^N_{\pi} + \sum_{i=1}^6 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + (4J^0_{1\pi} - K^0_{1\pi} - K^2_{1\pi}) + (3J^0_{2\pi} - K^0_{2\pi} - K^2_{2\pi}) + (J^0_{3\pi} - K^0_{2\pi}) + (J_{7\sigma} - K_{7\sigma})$$

Table I (suite)

$$E(^4\Delta) = \sum_{i=1}^6 (\epsilon^N_{i\sigma} + \epsilon_{i\sigma}) + \frac{1}{2}(\epsilon^N_{7\sigma} + \epsilon_{7\sigma}) + 2(\epsilon^N_{1\pi} + \epsilon_{1\pi}) + \frac{3}{2}(\epsilon^N_{2\pi} + \epsilon_{2\pi}) + \frac{1}{2}(\epsilon^N_{3\pi} + \epsilon_{3\pi})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 (K_{i\sigma 7\sigma} + K_{i\sigma 2\pi} + K_{i\sigma 3\pi}) + (\frac{1}{2} K^0_{1\pi 2\pi} + \frac{3}{2} K^0_{1\pi 3\pi} + K^0_{2\pi 3\pi}) + \frac{1}{2}(K^2_{1\pi 2\pi} +$$

$$K^2_{2\pi 2\pi} - K^2_{1\pi 3\pi} - K^2_{2\pi 3\pi}) + (K_{1\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma})$$

Etat (2π<sup>4</sup> 6σ 7σ 3π) <sup>4</sup>Π

$$H_o^{SCF}(\sigma) = H^N_{\sigma} + \sum_{i=1}^5 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (2J_{j\pi} - K_{j\pi}) + (J_{6\sigma} - K_{6\sigma}) + (J_{7\sigma} - K_{7\sigma}) + (J_{3\pi} - K_{3\pi})$$

$$H_o^{SCF}(\pi) = H^N_{\pi} + \sum_{i=1}^5 (2J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + \sum_{j=1}^2 (4J^0_{j\pi} - K^0_{j\pi} - K^2_{j\pi}) + (J_{6\sigma} - K_{6\sigma}) + (J_{7\sigma} - K_{7\sigma}) + (J^0_{3\pi} - K^0_{3\pi})$$

$$E(^4\Pi) = \sum_{i=1}^5 (\epsilon^N_{i\sigma} + \epsilon_{i\sigma}) + \frac{1}{2} \sum_{i=6}^7 (\epsilon^N_{i\sigma} + \epsilon_{i\sigma}) + 2 \sum_{j=1}^2 (\epsilon^N_{j\pi} + \epsilon_{j\pi}) + \frac{1}{2} (\epsilon^N_{3\pi} + \epsilon_{3\pi}) +$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^5 (K_{i\sigma 6\sigma} + K_{i\sigma 7\sigma} + K_{i\sigma 3\pi}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 (3K^0_{j\pi 3\pi} - K^2_{j\pi 3\pi}) + \sum_{j=1}^2 \sum_{i=6}^7 K_{i\sigma j\pi}$$

Etats (2π<sup>3</sup> 6σ<sup>2</sup> 7σ) <sup>3</sup>Π et (2π<sup>4</sup> 6σ 7σ) <sup>3</sup>Σ<sup>+</sup> de A<sub>00</sub><sup>+</sup>

Les formules sont les mêmes que pour les états correspondants de MgO.



TABLE II Exemples de l'influence du choix du hamiltonien SCF dans les calculs d'énergie de MgO et AlO (méthode de Nesbet) <sup>a</sup>.

1) Etat  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)^3 \Delta$  de MgO (R = 3,4 Bohrs) <sup>b</sup> Energies (Hartrees)

$$H(1\pi) = H_{\pi}^0 - \frac{3}{4} K_{2\pi}^0 - \frac{3}{4} K_{3\pi}^0 - \frac{1}{4} K_{3\pi}^2 \quad - \quad 274, 32 \ 556$$

$$H(2\pi) = H_{\pi}^0 - K_{2\pi}^0 - \frac{2}{3} K_{2\pi}^2 - \frac{1}{3} K_{3\pi}^0 - \frac{1}{3} K_{3\pi}^2 \quad - \quad 274, 33 \ 267$$

$$H(3\pi) = H_{\pi}^0 - K_{2\pi}^0 - K_{2\pi}^2 - K_{3\pi}^0 \quad - \quad 274, 33 \ 397$$

2) Etat  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2 \Sigma^+$  de AlO (R = 3,2 Bohrs) <sup>c</sup>

$$H(\text{couches complètes } \sigma) = H_{\sigma}^0 - \frac{1}{2} K_{7\sigma} \quad - \quad 316, 74 \ 997$$

$$H(7\sigma) = H_{\sigma}^0 - K_{7\sigma} \quad - \quad 316, 74 \ 685$$

3) Etat  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)^4 \Delta$  de AlO (R = 3,2 Bohrs) <sup>d</sup>

$$H = H_{\pi'}^0 - \frac{1}{2} K_{7\sigma} \quad - \quad 316, 69 \ 717$$

$$H = H_{\pi'}^0 - \frac{2}{3} K_{7\sigma} \quad - \quad 316, 69 \ 738$$

$$H = H_{\pi'}^0 - K_{7\sigma} \quad - \quad 316, 69 \ 793$$

<sup>a</sup> Tous les hamiltoniens SCF proposés ici sont des hamiltoniens de compromis normaux pour le calcul variationnel, a priori aussi acceptables les uns que les autres.

Pour des hamiltoniens très différents, voir les résultats en orbitales virtuelles présentés Table XI

$$\text{b} \quad H_{\pi}^0 = H^N + \sum_{i=1}^6 (2 J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + (4 J_{1\pi}^0 - K_{1\pi}^0 - K_{1\pi}^2) + 3 J_{2\pi}^0 + J_{3\pi}^0$$

$$\text{c} \quad H_{\sigma}^0 = H^N + \sum_{i=1}^6 (2 J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + \sum_{j=1}^2 2(2 J_{j\pi} - K_{j\pi}) + J_{7\sigma}$$

$$\text{d} \quad H_{\pi'}^0 = H^N + \sum_{i=1}^6 (2 J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + (4 J_{1\pi}^0 - K_{1\pi}^0 - K_{1\pi}^2) + (3 J_{2\pi}^0 - K_{2\pi}^0 - K_{2\pi}^2) + (J_{3\pi}^0 - K_{3\pi}^0) + J_{7\sigma}$$

**TABLE III**      **Base STO pour les calculs SCF dans AlO et MgO**

Symétrie Atomique	Zeta (Al)		Zeta (Mg)	
	$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$
1s	10,33190		10,28770	
1s	13,96030		13,58680	
2s	3,53424		2,89470	
2s	5,02512		4,30723	
3s	1,15946		1,21053	
3s	1,86836		1,60587	
2p	3,62136	3,62136	3,04208	3,04208
2p	7,12612	7,12612	6,20776	6,20776
3p	0,89522	0,89522	0,60000	0,96463
3p	1,60850	1,60850	1,70000	1,44545
3d	1,68811	1,03653	2,00833	0,94695
4f	2,00000	1,20000	2,40000	0,98625

Zeta (O)		
	$\sigma$	$\pi$
1s	7,06227	
1s	10,10850	
2s	1,62705	
2s	2,62158	
2p	1,54131	1,61858
2p	3,69656	3,75428
3d	2,42500	2,35556
4f	3,56000	2,65000



Elles ont été obtenues en ajoutant des fonctions de polarisation  $3d\sigma$ ,  $4f\sigma$ ,  $3d\pi$  et  $4f\pi$  à exposants optimisés aux bases de type double - zeta résultant des calculs atomiques SCF de Clementi (7). Dans le cas de MgO, la même base a déjà été utilisée par McLean et Yoshimine (8) pour leurs calculs relatifs à l'état  $^1\Sigma^+$  à couches complètes, considéré a priori comme l'état fondamental. Il nous a paru raisonnable de supposer que l'optimisation des exposants en fonction de la symétrie de chaque état à couches ouvertes ne peut produire qu'une amélioration négligeable puisqu'il a déjà été montré que l'énergie est une grandeur assez stationnaire vis-à-vis de l'optimisation des exposants (9).

Avec les bases étendues que nous avons utilisées, nous pouvons espérer obtenir des résultats LCAO - MO - SCF très proches de la limite Hartree - Fock, que ce soit pour MgO ou pour AlO. Une comparaison avec des résultats antérieurs est possible dans le cas de l'état  $^1\Sigma^+$  à couches complètes de MgO et nous renforce dans cet espoir : à partir de l'observation de la convergence de l'énergie par rapport à l'augmentation du nombre de fonctions de base, Yoshimine (10) a estimé que la limite de l'énergie Hartree - Fock de l'état  $^1\Sigma^+$  devait être  $-274,388$  u.a. . Si ceci est exact, notre travail avec une base composée de 20 fonctions  $\sigma$  et de 10 fonctions  $\pi$  fournit une énergie qui se situe seulement 0,013 u.a. au-dessus de cette limite alors que les calculs de Richard, Verhaegen et Moser (11), dont nous aurons l'occasion de reparler ultérieurement, la trouvent 0,107 u.a. au-dessus, en n'utilisant, il est vrai, que 13 fonctions  $\sigma$  et 6 fonctions  $\pi$ . Puisque la base utilisée pour les calculs à couches ouvertes, l'erreur de "tronquage" introduite par l'utilisation d'une base finie doit donner une erreur du même ordre de grandeur pour tous les états, c'est à dire de l'ordre de 0,01 u.a. dans nos calculs et de l'ordre de 0,10 u.a. dans ceux de Richards et coll. (11). Il y a cependant lieu de remarquer que, vue la nature très ionique de MgO, il aurait pu être utile d'utiliser une base d'orbitales de Slater contenant des fonctions optimisées pour  $O^-$  plutôt que pour O. C'est ce qu'ont fait Carlson, Kaiser, Moser et Wahl (12) pour CaO, ce qui abaisse l'énergie de 0,008 u.a. . Avec une amélioration du même ordre de grandeur dans MgO, l'estimation de Yoshimine (10) relative à la valeur de l'énergie Hartree - Fock pourrait bien être un peu trop optimiste et notre énergie SCF serait alors plus loin de l'énergie HF que nous le pensions.

#### 2 - 4 Résultats des calculs SCF dans MgO et AlO

---

Les résultats des calculs SCF sont présentés dans un ensemble de tableaux qui concernent respectivement les énergies (Table IV pour MgO et Table VI pour AlO) et les fonctions d'onde (Table V pour MgO à  $R = 3,4$  Bohrs et Table VII pour AlO à  $R = 3,2$  Bohrs) des divers états variationnels. Ces dernières tables contiennent également les énergies des orbitales SCF.

Bien que nous n'ayons pas réalisé de calculs dans la version SCF de Roothaan pour les états à couches ouvertes (3), (4), nous pouvons considérer que la méthode de Nesbet a fourni des résultats satisfaisants. En effet, sauf pour l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2\Sigma^+$  de AlO, les éléments matriciels non-diagonaux du hamiltonien entre les états à couches ouvertes calculés et ceux qui s'en déduisent par monoexcitation ont été trouvés négligeables. Ceci signifie que le théorème de Brillouin (13) est à peu près satisfait dans nos calculs et que la méthode exacte de Roothaan n'amènerait certainement que des améliorations négligeables.

Sauf pour l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2)^1\Sigma^+$ , les valeurs trouvées pour les énergies des orbitales confirment notre raisonnement qualitatif du § 1 - 2 selon lequel  $2\pi$  et  $6\sigma$  sont des orbitales quasi-dégénérées. En consultant la forme des fonctions d'onde de MgO et AlO, nous pouvons étudier la localisation des orbitales en fonction des états électroniques. En gros, les résultats sont cohérents avec le

TABLE IV

Energies variationnelles (hartrees) dans MgO et MgO<sup>+</sup>

STATE	3,0 BOHRS	3,2 BOHRS	3,4 BOHRS	3,6 BOHRS
MgO				
(2 $\pi^3$ 6 $\sigma^2$ 7 $\sigma$ ) $^3\Pi$	-274,41829	-274,44355	-274,45326	-274,45332
(2 $\pi^4$ 6 $\sigma$ 7 $\sigma$ ) $^3\Sigma^+$	-274,40649	-274,42272	-274,42686	-274,42373
(2 $\pi^4$ 6 $\sigma^2$ ) $^1\Sigma^+$	-274,36505	-274,37519	-274,37305	-274,36514
(2 $\pi^3$ 6 $\sigma^2$ 3 $\pi$ ) $^3\Delta$	-274,29908	-274,32432	-274,33397	-274,33388
MgO <sup>+</sup>				
(2 $\pi^3$ 6 $\sigma^2$ ) $^2\Pi$	-274,16009	-274,18097	-274,18634	-274,18221
(2 $\pi^4$ 6 $\sigma$ ) $^2\Sigma^+$	-274,14146	-274,15089	-274,14824	-274,13839



TABLE V Fonctions d'onde SCF des états variationnels de MgO et énergie des orbitales ( $\epsilon$  en hartrees).

MgO Etat ( $2\pi^4 6\sigma^2$ ) $^1\Sigma^+$ (R = 3,4 u.a.)													
Orbitales de base	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$	7 $\sigma$	8 $\sigma$	Orbitales de base	1 $\pi$	2 $\pi$	3 $\pi$	
Mg 1s $\sigma$	0,6062	0,0000	-0,3470	0,0100	-0,0150	-0,0690	0,0426	0,0357	Mg 2p $\pi$	-0,7405	0,0419	-0,0505	
1s $\sigma$	0,4008	0,0000	0,0276	-0,0014	0,0011	0,0065	-0,0136	-0,0075	2p $\pi$	-0,3173	0,0171	-0,0483	
2s $\sigma$	0,0034	0,0001	0,3395	-0,0023	0,0309	0,0903	0,1043	0,0230	3p $\pi$	-0,0002	-0,1550	1,2102	
2s $\sigma$	-0,0023	-0,0001	0,7502	-0,0238	0,0343	0,1323	-0,1272	-0,0854	3p $\pi$	-0,0091	-0,0255	-0,3136	
3s $\sigma$	0,0010	0,0002	0,0016	-0,0036	-0,0131	-0,4755	1,1127	0,8271	3d $\pi$	0,0042	-0,1035	-0,3019	
3s $\sigma$	-0,0018	-0,0004	-0,0069	0,0178	-0,0475	-0,1070	-0,4871	-0,1953	4f $\pi$	0,0008	-0,0396	-0,0170	
2p $\sigma$	0,0002	0,0000	-0,0179	-0,7402	0,0573	0,0469	0,1390	0,0592	0 2p $\pi$	-0,0030	-0,6890	-0,1699	
2p $\sigma$	-0,0003	-0,0000	-0,0037	-0,3170	0,0206	0,0175	0,0351	0,0010	2p $\pi$	-0,0001	-0,2809	-0,0583	
3p $\sigma$	0,0000	0,0001	0,0002	-0,0006	-0,0057	0,0834	-0,4757	1,0223	3d $\pi$	-0,0009	-0,0180	0,0071	
3p $\sigma$	-0,0002	-0,0001	-0,0032	0,0001	-0,0333	-0,0335	-0,1935	-0,1332	4f $\pi$	-0,0000	-0,0075	0,0052	
3d $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0013	0,0136	-0,0180	-0,0236	-0,0069	-0,0331	$\epsilon$	-2,3150	-0,0356	0,0739	
4f $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0001	0,0021	-0,0031	-0,0041	0,0027	0,0103					
0 1s $\sigma$	0,0000	-0,8090	-0,0005	0,0044	0,2841	-0,0367	0,0012	0,0013					
1s $\sigma$	0,0000	-0,1978	-0,0000	0,0002	-0,0212	0,0000	-0,0012	0,0196					
2s $\sigma$	0,0001	-0,0005	0,0026	-0,0188	-0,3549	0,1363	0,0123	-0,5435					
2s $\sigma$	-0,0000	-0,0014	0,0007	-0,0068	-0,6848	0,1092	-0,0050	0,0115					
2p $\sigma$	-0,0001	-0,0003	0,0022	-0,0176	-0,0379	-0,5559	-0,4411	-0,1991					
2p $\sigma$	0,0000	0,0008	0,0002	-0,0016	-0,0089	-0,2273	-0,1421	-0,0598					
3d $\sigma$	0,0000	0,0002	0,0005	-0,0048	-0,0057	-0,0190	-0,0040	-0,0009					
4f $\sigma$	-0,0000	0,0000	0,0001	-0,0010	-0,0010	-0,0042	-0,0005	0,0000					
$\epsilon$	-49,0634	-20,4482	-3,7987	-2,3126	-1,0819	-0,3127	-0,0237	0,1126					

MgO Etat ( $2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma$ ) $^3\Pi$ (R = 3,4 u.a.)													
Orbitales de base	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$	7 $\sigma$	8 $\sigma$	Orbitales de base	1 $\pi$	2 $\pi$	3 $\pi$	
Mg 1s $\sigma$	0,6061	0,0000	-0,3474	0,0029	-0,0127	0,0316	0,0685	-0,0278	Mg 2p $\pi$	-0,7404	0,0344	-0,0534	
1s $\sigma$	0,4009	-0,0000	0,0277	-0,0001	0,0008	-0,0019	-0,0128	0,0060	2p $\pi$	-0,3167	0,0134	-0,0500	
2s $\sigma$	0,0034	0,0000	0,3380	-0,0050	0,0286	-0,0786	0,0014	-0,0200	3p $\pi$	0,0000	-0,0829	1,2544	
2s $\sigma$	-0,0022	-0,0000	0,7517	-0,0050	0,0295	-0,0724	-0,1647	0,0684	3p $\pi$	-0,0109	-0,0256	-0,3234	
3s $\sigma$	0,0010	0,0000	0,0018	0,0003	0,0064	0,0693	1,1607	-0,6337	3d $\pi$	0,0020	-0,0750	-0,1914	
3s $\sigma$	-0,0018	-0,0002	-0,0066	0,0090	-0,0352	0,1083	-0,2079	0,1597	4f $\pi$	0,0006	-0,0283	-0,0491	
2p $\sigma$	0,0000	0,0000	-0,0071	-0,7393	0,0588	-0,0737	0,1216	-0,0002	0 2p $\pi$	-0,0023	-0,7208	-0,1598	
2p $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0027	-0,3183	0,0224	-0,0280	0,0280	0,0096	2p $\pi$	-0,0005	-0,2908	-0,0514	
3p $\sigma$	0,0000	0,0000	-0,0001	-0,0014	-0,0006	-0,0211	-0,2431	-1,0865	3d $\pi$	-0,0009	-0,0204	0,0058	
3p $\sigma$	-0,0001	-0,0002	-0,0015	0,0004	0,0253	0,0379	-0,2032	0,0329	4f $\pi$	-0,0003	-0,0021	0,0046	
3d $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0016	0,0073	-0,0168	0,0265	-0,0073	0,0323	$\epsilon$	-2,3035	-0,4735	0,0726	
4f $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0001	0,0023	-0,0041	0,0048	0,0042	-0,0053					
0 1s $\sigma$	0,0000	-0,8092	-0,0008	0,0059	0,2890	0,0352	0,0078	-0,0072					
1s $\sigma$	0,0000	-0,1972	-0,0000	0,0000	-0,0222	-0,0031	0,0036	-0,0169					
2s $\sigma$	0,0000	0,0004	0,0023	-0,0169	-0,3545	-0,0428	-0,1416	0,5081					
2s $\sigma$	0,0000	-0,0033	0,0013	-0,0107	-0,6988	-0,1051	-0,0219	0,0163					
2p $\sigma$	0,0001	0,0003	0,0023	-0,0170	-0,0568	0,7131	-0,2281	0,0632					
2p $\sigma$	-0,0000	-0,0006	0,0007	-0,0033	-0,0170	0,3068	-0,0669	0,0161					
3d $\sigma$	0,0000	0,0001	0,0006	-0,0043	-0,0001	0,0255	-0,0016	0,0003					
4f $\sigma$	-0,0000	0,0000	0,0001	-0,0007	-0,0006	-0,0005	0,0018	-0,0005					
$\epsilon$	-49,0491	-20,5084	-3,7905	-2,3083	-1,2297	-0,5003	-0,2730	0,0847					



TABLE V (suite)

MgO Etat ( $2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma$ ) $^1\Pi$ (R = 3,4 u.a.)												
Orbitales de base	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$	7 $\sigma$	8 $\sigma$	Orbitales de base	1 $\pi$	2 $\pi$	3 $\pi$
Mg 1s $\sigma$	0,6061	0,0000	-0,3473	0,0031	-0,0142	0,0331	-0,0673	0,0285	Mg 2p $\pi$	-0,7409	0,0330	-0,0446
1s $\sigma$	0,4009	0,0000	0,0277	-0,0001	0,0009	-0,0021	0,0128	-0,0061	2p $\pi$	-0,3165	0,0128	-0,0496
2s $\sigma$	0,0034	0,0000	0,3384	-0,0052	0,0321	-0,0810	-0,0054	0,0193	3p $\pi$	0,0001	-0,0745	1,2924
2s $\sigma$	-0,0022	0,0000	0,7514	-0,0054	0,0328	-0,0749	0,1625	-0,0697	3p $\pi$	-0,0101	-0,0243	-0,3647
3s $\sigma$	0,0010	0,0001	0,0018	0,0003	0,0073	0,0837	-1,1594	0,6463	3d $\pi$	0,0016	-0,0724	-0,1617
3s $\sigma$	0,0018	0,0001	-0,0067	0,0092	-0,0460	0,1178	0,2186	-0,1587	4f $\pi$	0,0006	-0,0271	-0,0562
2p $\sigma$	0,0000	0,0000	-0,0073	-0,7395	-0,0607	-0,0721	-0,1256	0,0054	O 2p $\pi$	-0,0023	-0,7227	-0,1614
2p $\sigma$	-0,0000	0,0000	-0,0028	-0,3184	0,0228	-0,0272	-0,0269	-0,0088	2p $\pi$	-0,0005	-0,2938	-0,0514
3p $\sigma$	0,0000	0,0001	-0,0001	-0,0014	-0,0018	-0,0289	0,2533	1,0888	3d $\pi$	-0,0010	-0,0208	0,0062
3p $\sigma$	0,0001	0,0002	0,0016	0,0006	-0,0317	0,0401	0,2093	-0,0432	4f $\pi$	-0,0003	-0,0017	0,0048
3d $\sigma$	-0,0000	0,0001	-0,0017	0,0075	-0,0200	0,0277	0,0077	-0,0324	E	-2,2986	-0,4822	0,0893
4f $\sigma$	-0,0000	0,0000	-0,0002	0,0024	-0,0047	0,0053	-0,0044	0,0061				
O 1s $\sigma$	0,0000	-0,8091	-0,0007	0,0049	0,2821	0,0368	-0,0066	0,0043				
1s $\sigma$	0,0000	-0,1980	-0,0000	0,0001	-0,0209	-0,0025	-0,0037	0,0182				
2s $\sigma$	0,0000	-0,0013	0,0022	-0,0158	-0,3681	-0,0609	0,1402	-0,5305				
2s $\sigma$	0,0000	-0,0002	0,0011	-0,0084	-0,6776	-0,1057	0,0167	-0,0019				
2p $\sigma$	0,0001	-0,0001	0,0023	-0,0166	-0,0599	0,7051	0,2406	-0,0634				
2p $\sigma$	-0,0000	-0,0004	0,0007	-0,0032	-0,0206	0,3032	0,0716	-0,0154				
3d $\sigma$	0,0000	-0,0005	0,0007	-0,0047	-0,0221	0,0222	0,0024	-0,0014				
4f $\sigma$	0,0000	-0,0000	0,0002	-0,0015	-0,0015	0,0033	-0,0009	0,0004				
E	-49,0442	-20,4966	-3,7866	-2,3044	-1,0941	-0,4717	-0,2693	0,0896				

MgO Etat ( $2\pi^4 6\sigma 7\sigma$ ) $^3\Sigma^+$ (R = 3,4 u.a.)												
Orbitales de base	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$	7 $\sigma$	8 $\sigma$	Orbitales de base	1 $\pi$	2 $\pi$	3 $\pi$
Mg 1s $\sigma$	0,6061	-0,0000	-0,3477	0,0007	-0,0130	0,0281	0,0707	0,0279	Mg 2p $\pi$	-0,7408	0,0362	-0,0505
1s $\sigma$	0,4009	0,0000	0,0278	0,0001	0,0008	-0,0019	-0,0124	-0,0054	2p $\pi$	-0,3171	0,0143	-0,0497
2s $\sigma$	0,0034	-0,0001	0,3372	-0,0038	0,0294	-0,0690	-0,0141	0,0085	3p $\pi$	-0,0008	-0,0982	1,2546
2s $\sigma$	-0,0022	0,0001	0,7528	0,0000	0,0302	-0,0671	-0,1663	-0,0649	3p $\pi$	-0,0083	-0,0264	-0,3285
3s $\sigma$	0,0010	-0,0002	0,0022	0,0006	0,0068	0,0198	1,1222	0,5933	3d $\pi$	0,0014	-0,0868	-0,2001
3s $\sigma$	-0,0018	0,0004	-0,0070	0,0074	-0,0383	0,0913	-0,1516	-0,1137	4f $\pi$	0,0005	-0,0344	-0,0539
2p $\sigma$	0,0000	-0,0000	-0,0029	-0,7390	0,0605	-0,0741	0,1174	-0,0009	O 2p $\pi$	-0,0021	-0,7119	-0,1636
2p $\sigma$	0,0000	0,0000	-0,0015	-0,3184	0,0229	-0,0300	0,0246	-0,0096	2p $\pi$	-0,0005	-0,2871	-0,0535
3p $\sigma$	0,0000	-0,0000	-0,0000	-0,0015	-0,0001	-0,0094	-0,2407	1,0857	3d $\pi$	-0,0009	-0,0160	0,0061
3p $\sigma$	-0,0000	0,0003	-0,0011	-0,0002	-0,0276	0,0293	-0,2007	-0,0293	4f $\pi$	-0,0004	-0,0092	0,0035
3d $\sigma$	-0,0000	0,0001	-0,0008	0,0046	-0,0178	0,0269	-0,0055	-0,0335	E	-2,3279	-0,4417	0,0814
4f $\sigma$	-0,0000	0,0001	0,0001	0,0013	-0,0043	0,0068	0,0041	0,0053				
O 1s $\sigma$	-0,0000	-0,8093	-0,0009	0,0061	0,2904	0,0324	0,0099	0,0069				
1s $\sigma$	0,0000	-0,1972	0,0000	-0,0000	-0,0227	-0,0041	0,0036	0,0169				
2s $\sigma$	0,0000	-0,0002	0,0017	-0,0153	-0,3481	-0,0077	-0,1482	-0,5077				
2s $\sigma$	0,0000	-0,0029	0,0016	-0,0114	-0,7047	-0,1028	-0,0268	-0,0151				
2p $\sigma$	0,0001	-0,0003	0,0021	-0,0165	-0,0426	0,7247	-0,1897	-0,0630				
2p $\sigma$	-0,0000	0,0000	0,0008	-0,0038	-0,0086	0,3232	-0,0529	-0,0142				
3d $\sigma$	0,0000	-0,0004	0,0007	-0,0047	-0,0281	0,0173	-0,0011	-0,0043				
4f $\sigma$	-0,0000	-0,0000	0,0002	-0,0017	-0,0017	0,0116	-0,0005	-0,0003				
E	-49,0783	-20,5233	-3,8176	-2,3378	-1,2373	-0,5824	-0,2827	0,0850				



TABLE V (suite)

MgO Etat ( $2\pi^3 6\sigma^2 3\pi$ ) $^3\Delta$ ( R = 3,4 u.a. )														
Orbitales de base									Orbitales de base					
	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$	7 $\sigma$	8 $\sigma$	1 $\pi$	2 $\pi$	3 $\pi$			
Mg	1s $\sigma$	0,6061	0,0000	-0,3464	0,0067	-0,0137	-0,0322	0,0655	-0,0339	Mg	2p $\pi$	-0,7407	0,0348	-0,0915
	1s $\sigma$	0,4008	-0,0000	0,0273	-0,0009	0,0009	0,0019	-0,0160	0,0079		2p $\pi$	-0,3184	0,0133	-0,0523
	2s $\sigma$	0,0033	0,0001	0,3422	-0,0013	0,0313	0,0813	0,0678	-0,0340		3p $\pi$	-0,0020	-0,0732	1,0782
	2s $\sigma$	-0,0021	-0,0000	0,7476	-0,0160	0,0315	0,0729	-0,1775	0,0867		3p $\pi$	-0,0048	-0,0323	-0,1231
	3s $\sigma$	0,0010	0,0001	0,0021	-0,0014	0,0091	-0,0576	1,3255	-0,7923		3d $\pi$	0,0030	-0,0587	-0,2670
	3s $\sigma$	-0,0018	-0,0002	-0,0073	0,0138	-0,0476	-0,1272	-0,4520	0,2336		4f $\pi$	0,0007	-0,0211	-0,0229
	2p $\sigma$	0,0002	0,0000	-0,0124	-0,7411	0,0592	0,0836	0,0953	-0,0176	O	2p $\pi$	-0,0030	-0,7254	-0,1401
	2p $\sigma$	-0,0003	-0,0000	-0,0024	-0,3169	0,0219	0,0287	0,0250	0,0066		2p $\pi$	-0,0004	-0,2978	-0,0494
	3p $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0001	-0,0006	-0,0007	0,0117	-0,3690	-1,0602		3d $\pi$	-0,0011	-0,0221	0,0056
	3p $\sigma$	-0,0001	-0,0000	-0,0025	0,0020	-0,0317	-0,0662	-0,1320	0,0602		4f $\pi$	-0,0002	-0,0028	0,0039
	3d $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0012	0,0106	-0,0190	-0,0285	-0,0099	0,0314	E		-2,3593	-0,4993	-0,1579
	4f $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0003	0,0020	-0,0044	-0,0045	0,0040	-0,0068					
O	1s $\sigma$	0,0	-0,8091	-0,0006	0,0049	0,2857	-0,0372	0,0096	-0,0064					
	1s $\sigma$	0,0	-0,1977	-0,0000	0,0002	-0,0217	0,0030	0,0020	-0,0178					
	2s $\sigma$	0,0001	-0,0003	0,0023	-0,0184	-0,3588	0,0521	-0,1101	0,5309					
	2s $\sigma$	-0,0000	-0,0017	0,0010	-0,0080	-0,6891	0,1123	-0,0296	0,0111					
	2p $\sigma$	0,0001	0,0002	0,0023	-0,0180	-0,0542	-0,7086	-0,2194	0,0928					
	2p $\sigma$	-0,0000	-0,0007	0,0005	-0,0027	-0,0153	-0,2992	-0,0592	0,0240					
	3d $\sigma$	0,0000	-0,0001	0,0006	-0,0049	-0,0097	-0,0255	-0,0003	0,0000					
	4f $\sigma$	-0,0000	-0,0000	0,0003	-0,0009	-0,0010	-0,0013	0,0014	-0,0007					
E		-49,0949	-20,5143	-3,8310	-2,3510	-1,1668	-0,4761	-0,0346	0,0925					

MgO <sup>+</sup> ( $2\pi^3 6\sigma^2$ ) $^2\Pi$ at R = 3.4.a.u.)														
Orbitales de base									Orbitales de base					
	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$	7 $\sigma$	8 $\sigma$	1 $\pi$	2 $\pi$	3 $\pi$			
Mg	1s $\sigma$	0,6061	0,0000	-0,3467	0,0095	-0,0144	-0,0356	-0,0670	0,0283	Mg	2p $\pi$	-0,7412	0,0380	0,0885
	1s $\sigma$	0,4008	-0,0000	0,0274	-0,0013	0,0008	0,0020	0,0130	-0,0044		2p $\pi$	-0,3175	0,0133	0,0523
	2s $\sigma$	0,0034	0,0001	0,3410	-0,0018	0,0346	0,0926	-0,0099	-0,0108		3p $\pi$	-0,0007	-0,0524	-1,0961
	2s $\sigma$	-0,0022	-0,0000	0,7489	-0,0228	0,0323	0,0775	0,1631	-0,0590		3p $\pi$	-0,0063	-0,0522	0,1403
	3s $\sigma$	0,0010	0,0001	0,0019	-0,0027	0,0157	-0,0531	-1,1790	0,5499		3d $\pi$	0,0036	-0,0672	0,2564
	3s $\sigma$	-0,0018	-0,0003	-0,0079	0,0166	-0,0607	-0,1772	0,2417	-0,0396		4f $\pi$	0,0008	-0,0180	0,0185
	2p $\sigma$	0,0002	0,0000	-0,0172	-0,7414	0,0596	0,0818	-0,1239	-0,0097	O	2p $\pi$	-0,0029	-0,7226	0,1407
	2p $\sigma$	-0,0003	-0,0000	-0,0035	-0,3177	0,0217	0,0282	-0,0266	-0,0083		2p $\pi$	-0,0002	-0,2995	0,0486
	3p $\sigma$	-0,0000	0,0000	0,0002	-0,0005	0,0006	0,0041	0,2593	1,0647		3d $\pi$	-0,0009	-0,0290	-0,0060
	3p $\sigma$	-0,0002	-0,0001	-0,0032	0,0047	-0,0364	-0,0710	0,2028	0,0034		4f $\pi$	-0,0000	-0,0038	-0,0039
	3d $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0017	0,0135	-0,0206	-0,0300	0,0073	-0,0517	E		-2,6419	-0,7011	-0,1447
	4f $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0003	0,0026	-0,0044	-0,0044	-0,0044	0,0056					
O	1s $\sigma$	0,0	-0,8091	-0,0005	0,0042	0,2872	-0,0469	-0,0073	0,0090					
	1s $\sigma$	0,0	-0,1977	-0,0000	0,0003	-0,0223	0,0044	-0,0036	0,0163					
	2s $\sigma$	0,0001	-0,0003	0,0030	-0,0198	-0,3473	0,0530	-0,1395	0,5045					
	2s $\sigma$	-0,0000	-0,0016	0,0006	-0,0062	-0,6967	0,1441	0,0190	-0,0220					
	2p $\sigma$	0,0001	0,0003	0,0026	-0,0187	-0,0649	-0,6878	0,2397	-0,1089					
	2p $\sigma$	-0,0000	-0,0009	0,0004	-0,0021	-0,0167	-0,2990	0,0706	-0,0306					
	3d $\sigma$	0,0000	-0,0000	0,0007	-0,0051	-0,0103	-0,0300	0,0016	-0,0038					
	4f $\sigma$	-0,0000	0,0	0,0001	-0,0009	-0,0010	-0,0016	-0,0014	-0,0002					
E		-49,3935	-20,7399	-4,1220	-2,6402	-1,3814	-0,6849	-0,2619	-0,0753					



TABLE V (suite)

MgO <sup>+</sup> (2π <sup>4</sup> 6σ) <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> at R = 3.4. a.u.												
Orbitales de base	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ	8σ	Orbitales de base	1π	2π	3π
Mg 1sσ	0,6061	-0,0000	-0,3470	0,0073	-0,0140	-0,0308	0,0699	0,0284	Mg 2pπ	-0,7414	0,0427	-0,0910
1sσ	0,4008	0,0000	0,0275	-0,0011	0,0008	0,0020	-0,0125	-0,0035	2pπ	-0,3181	0,0151	-0,0521
2sσ	0,0034	-0,0000	0,3403	-0,0003	0,0338	0,0786	-0,0084	-0,0266	3pπ	-0,0019	-0,0754	1,0651
2sσ	-0,0022	0,0000	0,7498	-0,0177	0,0314	0,0706	-0,1658	-0,0548	3pπ	-0,0037	-0,0604	-0,1154
3sσ	0,0010	-0,0001	0,0023	-0,0024	0,0156	0,0010	1,1416	0,4900	3dπ	0,0032	-0,0852	-0,2852
3sσ	-0,0018	0,0002	-0,0084	0,0148	-0,0585	-0,1437	-0,1780	0,0239	4fπ	0,0007	-0,0264	-0,0180
2pσ	0,0001	-0,0000	-0,0129	-0,7413	0,0608	0,0812	0,1175	-0,0165	O 2pπ	-0,0027	-0,7101	-0,1467
2pσ	-0,0002	0,0000	-0,0022	-0,3180	0,0220	0,0304	0,0248	-0,0092	2pπ	-0,0002	-0,2910	-0,0516
3pσ	0,0000	-0,0000	0,0002	-0,0007	0,0014	-0,0025	-0,2489	1,0605	3dπ	-0,0008	-0,0241	0,0055
3pσ	-0,0001	0,0001	-0,0028	0,0048	-0,0375	-0,0579	-0,1973	0,0196	4fπ	-0,0001	-0,0107	0,0025
3dσ	-0,0000	0,0001	-0,0009	0,0108	-0,0209	-0,0318	-0,0057	-0,0547	ε	-2,6789	-0,6556	-0,1483
4fσ	-0,0000	0,0000	-0,0000	0,0016	-0,0046	-0,0067	0,0041	0,0051				
O 1sσ	0,0	-0,8093	-0,0068	0,0047	0,2911	-0,0433	0,0101	0,0107				
1sσ	0,0	-0,1972	-0,0000	0,0002	-0,0232	0,0058	0,0035	0,0158				
2sσ	0,0001	-0,0001	0,0026	-0,0188	-0,3373	0,0035	-0,1487	-0,4973				
2sσ	-0,0000	-0,0028	0,0009	-0,0076	-0,7088	0,1417	-0,0268	-0,0286				
2pσ	0,0001	-0,0001	0,0025	-0,0183	-0,0498	-0,7067	-0,1948	-0,1022				
2pσ	-0,0000	-0,0001	0,0005	-0,0026	-0,0067	-0,3191	-0,0542	-0,0268				
3dσ	0,0000	-0,0003	0,0007	-0,0052	-0,0276	-0,0223	-0,0006	-0,0070				
4fσ	-0,0000	-0,0000	0,0001	-0,0011	-0,0018	-0,0114	-0,0005	-0,0014				
ε	-49,4358	-20,7478	-4,1599	-2,8823	-1,4496	-0,7844	-0,2746	-0,0785				





TABLE VI Energies SCF (hartrees) pour  $A\Omega^0$  et  $A\Omega^0+$

ETATS	2,8 Bohrs	3,0 Bohrs	3,1 Bohrs	3,2 Bohrs	3,3 Bohrs	3,4 Bohrs	3,6 Bohrs
$A\Omega^0$							
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2) {}^2\Pi$	-316,73326	-316,77073	-316,78052	-316,78605	-316,78830	-316,78784	-316,78212
$(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma) {}^2\Sigma^+$	-316,74559	-316,75696	-316,75492	-316,74997	-316,74338	-316,73614	-316,72296
$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2) {}^2\Sigma^+$	-316,68875	-316,71109	-316,71457	-316,71436	-316,71113	-316,70538	-316,68719
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi) {}^4\Delta$	-316,64692	-316,68385	-316,69295	-316,69793	-316,69959	-316,69856	-316,69777
$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma 3\pi) {}^4\Pi$	-316,61191	-316,63708	-316,64238	-316,64432	-316,64367	-316,64103	-316,63171
$A\Omega^0+$							
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma) {}^3\Pi$	-316,43398	-316,46506	-316,47127	-316,47354	-316,47250	-316,46941	-316,45729
$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma) {}^3\Sigma^+$	-316,40131	-316,41764	-316,41852	-316,41603	-316,41105	-316,40416	-316,38661
$(2\pi^4 6\sigma^2) {}^1\Sigma^+$	-316,37151	-316,38451	-316,38495	-316,38317	-316,38012	-316,37643	-316,36876



TABLE VII Fonctions d'onde SCF des états variationnels de  $A\lambda 0$  et énergie des orbitales ( $\epsilon$  en hartrees)

$A\lambda 0$  Etat  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2 \Sigma^+$  (R=3,2 u.a.)

Orbitales de base									Orbitales de base					
	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$	7 $\sigma$	8 $\sigma$	1 $\pi$	2 $\pi$	3 $\pi$			
$A\lambda$	1s $\sigma$	0,3961	0,0000	-0,3284	0,0057	0,0167	0,0567	0,0445	-0,2921	$A\lambda$	2p $\pi$	-0,7741	0,0592	0,0904
	1s $\sigma$	0,6145	-0,0000	-0,0158	-0,0002	0,0016	0,0042	-0,0033	0,0036		2p $\pi$	-0,2692	0,0173	0,0379
	2s $\sigma$	0,0096	0,0002	0,4906	-0,0038	-0,0574	-0,1822	-0,0427	0,0013		3p $\pi$	0,0072	-0,1311	-0,8856
	2s $\sigma$	-0,0124	-0,0001	0,6140	-0,0120	-0,0268	-0,0841	-0,0803	0,0538		3p $\pi$	-0,0227	-0,1223	-0,0982
	3s $\sigma$	0,0009	0,0001	0,0002	0,0008	0,0194	0,2706	0,6160	-0,5905		3d $\pi$	0,0018	-0,1102	0,2577
	3s $\sigma$	-0,0026	-0,0003	-0,0045	0,0064	0,0851	0,3706	0,1517	-0,0748		4f $\pi$	0,0002	-0,0322	0,0373
	2p $\sigma$	0,0002	0,0000	-0,0114	-0,7735	-0,0547	-0,0387	0,1314	-0,0131	0	2p $\pi$	-0,0009	-0,6655	0,2252
	2p $\sigma$	-0,0002	-0,0000	-0,0021	-0,2702	-0,0173	-0,0130	0,0387	0,0156		2p $\pi$	-0,0002	-0,2722	0,0804
	3p $\sigma$	0,0000	0,0001	0,0002	0,0067	0,0012	-0,0773	-0,2639	-1,3032		3d $\pi$	-0,0002	-0,0263	-0,0077
	3p $\sigma$	-0,0005	-0,0003	-0,0036	-0,0160	0,0692	0,0529	-0,2790	0,2192		4f $\pi$	-0,0001	-0,0089	-0,0038
	3d $\sigma$	-0,0002	-0,0000	-0,0020	0,0065	0,0358	0,0283	-0,0270	0,1263		$\epsilon$	-3,2578	-0,4112	0,0412
	4f $\sigma$	-0,0001	-0,0000	-0,0005	0,0017	0,0091	0,0093	-0,0005	-0,0300					
0	1s $\sigma$	0,0000	-0,8090	-0,0001	0,0020	-0,2825	0,0587	0,0021	-0,0026					
	1s $\sigma$	-0,0000	-0,1978	-0,0001	0,0002	0,0223	-0,0025	-0,0015	-0,0244					
	2s $\sigma$	0,0006	-0,0004	0,0043	-0,0108	0,3177	-0,1506	0,0305	0,7362					
	2s $\sigma$	-0,0001	-0,0015	-0,0001	-0,0020	0,6773	-0,1706	-0,0005	0,0108					
	2p $\sigma$	0,0005	0,0004	0,0032	-0,0088	0,0553	0,5178	-0,4235	0,2435					
	2p $\sigma$	-0,0001	-0,0009	-0,0001	-0,0014	0,0225	0,2269	-0,1627	0,0541					
	3d $\sigma$	0,0000	0,0001	0,0008	-0,0037	0,0105	0,0245	-0,0138	0,0033					
	4f $\sigma$	-0,0000	0,0000	0,0001	-0,0011	0,0018	0,0041	-0,0025	-0,0003					
	$\epsilon$	-58,5358	-20,4984	-4,9464	-3,2548	-1,1611	-0,4594	-0,2184	0,1469					

$A\lambda 0$  Etat  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2)^2 \Pi$  (R=3,2 u.a.)

Orbitales de base									Orbitales de base					
	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$	7 $\sigma$	8 $\sigma$	1 $\pi$	2 $\pi$	3 $\pi$			
$A\lambda$	1s $\sigma$	0,3961	0,0000	-0,3286	-0,0022	0,0143	0,0344	0,0661	-0,0244	$A\lambda$	2p $\pi$	-0,7738	0,0406	-0,0912
	1s $\sigma$	0,6145	-0,0000	-0,0157	0,0001	0,0015	0,0035	-0,0010	0,0062		2p $\pi$	-0,2689	0,0118	-0,0393
	2s $\sigma$	0,0096	0,0000	0,4899	0,0010	-0,0517	-0,1279	-0,1201	-0,0407		3p $\pi$	0,0072	-0,0507	0,9452
	2s $\sigma$	-0,0124	-0,0000	0,6147	0,0061	-0,0236	-0,0536	-0,1083	0,0579		3p $\pi$	-0,0243	0,0731	-0,0827
	3s $\sigma$	0,0009	0,0000	0,0005	-0,0002	0,0011	0,0666	0,7009	-0,5984		3d $\pi$	-0,0002	-0,0697	-0,1145
	3s $\sigma$	-0,0026	-0,0000	-0,0039	-0,0001	0,0642	0,2033	0,3324	0,0458		4f $\pi$	-0,0001	-0,0206	-0,0469
	2p $\sigma$	0,0000	0,0000	0,0039	-0,7726	-0,0556	-0,0698	0,0931	0,0136	0	2p $\pi$	0,0000	-0,7156	-0,2046
	2p $\sigma$	0,0000	-0,0000	0,0004	-0,2705	-0,0178	-0,0224	0,0279	0,0226		2p $\pi$	-0,0006	-0,2947	-0,0656
	3p $\sigma$	0,0000	0,0001	-0,0005	0,0050	-0,0072	-0,0355	-0,1565	-1,3139		3d $\pi$	-0,0001	-0,0296	0,0075
	3p $\sigma$	-0,0004	-0,0000	-0,0008	-0,0201	0,0615	0,0928	-0,2031	0,1485		4f $\pi$	-0,0004	-0,0054	0,0036
	3d $\sigma$	-0,0002	0,0000	-0,0014	-0,0010	0,0356	0,0417	-0,0482	-0,0832		$\epsilon$	-3,2125	-0,5519	0,0504
	4f $\sigma$	-0,0001	-0,0000	-0,0002	0,0000	0,0114	0,0135	-0,0003	-0,0123					
0	1s $\sigma$	0,0000	-0,8092	-0,0004	0,0032	-0,2861	0,0541	0,0167	-0,0091					
	1s $\sigma$	-0,0000	-0,1976	-0,0000	-0,0002	0,0230	-0,0039	0,0009	-0,0217					
	2s $\sigma$	0,0005	-0,0004	0,0029	-0,0013	0,3240	-0,0953	-0,0991	0,7104					
	2s $\sigma$	-0,0001	-0,0017	0,0004	-0,0058	0,6894	0,1596	-0,0453	0,0442					
	2p $\sigma$	0,0005	0,0001	0,0024	-0,0046	0,0711	0,6588	-0,2552	0,1678					
	2p $\sigma$	-0,0001	-0,0007	0,0003	-0,0031	0,0295	0,2970	-0,0938	0,0274					
	3d $\sigma$	0,0001	-0,0001	0,0008	-0,0028	0,0137	0,0311	-0,0073	0,0021					
	4f $\sigma$	-0,0000	-0,0000	0,0001	-0,0009	0,0019	0,0025	-0,0004	-0,0013					
	$\epsilon$	-58,4891	-20,5810	-4,9035	-3,2132	-1,2546	-0,5854	-0,3266	0,1359					



$A\lambda 0 \text{ Etat } (2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2) \quad {}^2\Sigma^+ (R = 3,2 \text{ u.a})$ 

Orbitales									Orbitales			
de base	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$	7 $\sigma$	8 $\sigma$	de base	1 $\pi$	2 $\pi$	3 $\pi$
$A\lambda$ 1s $\sigma$	0,3961	-0,0000	-0,3290	-0,0044	0,0138	0,0306	0,0690	-0,0241	$A\lambda$ 2p $\pi$	-0,7738	0,0443	-0,0926
1s $\sigma$	0,6145	0,0000	-0,0156	0,0001	0,0015	0,0028	-0,0001	0,0051	2p $\pi$	-0,2694	0,0130	-0,0395
2s $\sigma$	0,0096	-0,0002	0,4888	0,0037	-0,0503	-0,1120	-0,1388	-0,0271	3p $\pi$	0,0067	-0,0655	0,9303
2s $\sigma$	-0,0124	0,0002	0,6160	0,0095	-0,0226	-0,0505	-0,1100	0,0530	3p $\pi$	-0,0230	-0,0830	0,0942
3s $\sigma$	0,0009	0,0000	0,0010	-0,0010	0,0016	0,0264	0,6801	-0,5620	3d $\pi$	-0,0005	-0,0819	-0,1364
3s $\sigma$	-0,0025	0,0004	-0,0038	-0,0017	0,0629	0,1618	0,3799	0,0106	4f $\pi$	-0,0002	-0,0258	-0,0496
2p $\sigma$	0,0000	-0,0000	0,0087	-0,7722	-0,0557	-0,0720	0,0860	0,0181	0 2p $\pi$	0,0002	-0,7054	-0,2097
2p $\sigma$	0,0001	0,0000	0,0015	-0,2706	-0,0176	-0,0242	0,0260	0,0233	2p $\pi$	-0,0007	-0,2889	-0,0684
3p $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0004	-0,0044	-0,0078	-0,0250	-0,1544	-1,3002	3d $\pi$	-0,0000	-0,0233	0,0080
3p $\sigma$	-0,0004	0,0004	-0,0001	-0,0218	0,0620	0,0840	-0,1876	0,1294	4f $\pi$	-0,0005	-0,0124	0,0021
3d $\sigma$	-0,0002	0,0002	-0,0004	-0,0037	0,0356	0,0466	-0,0458	0,0871	$\epsilon$	-3,2400	-0,5205	0,0522
4f $\sigma$	-0,0001	0,0001	0,0001	-0,0011	0,0116	0,0181	-0,0011	-0,0113				
0 1s $\sigma$	0,0000	-0,8093	-0,0006	0,0038	-0,2913	0,0483	0,0213	-0,0110				
1s $\sigma$	-0,0000	-0,1972	-0,0000	-0,0004	0,0241	-0,0051	-0,0007	-0,0209				
2s $\sigma$	0,0005	-0,0005	0,0015	0,0020	0,3112	-0,0463	-0,1113	0,6954				
2s $\sigma$	-0,0001	-0,0028	0,0009	-0,0073	0,7062	-0,1536	-0,0579	0,0523				
2p $\sigma$	0,0005	-0,0005	0,0018	-0,0032	0,0482	0,6778	-0,2164	0,1667				
2p $\sigma$	-0,0001	0,0001	0,0005	-0,0036	0,0152	0,3165	-0,0790	0,0261				
3s $\sigma$	0,0001	-0,0004	0,0006	-0,0026	0,0296	0,0212	-0,0050	0,0056				
4f $\sigma$	-0,0000	-0,0000	0,0002	-0,0010	0,0028	0,0121	-0,0029	0,0001				
$\epsilon$	-58,5224	-20,5992	-4,9336	-3,2456	-1,3271	-0,6815	-0,3397	0,1333				

 $A\lambda 0 \text{ Etat } (2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)^4 \Delta (R = 3,2 \text{ u.a})$ 

Orbitales									Orbitales			
de base	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$	7 $\sigma$	8 $\sigma$	de base	1 $\pi$	2 $\pi$	3 $\pi$
$A\lambda$ 1s $\sigma$	0,3960	0,0000	-0,3290	0,0004	0,0137	0,0387	0,0617	-0,0252	$A\lambda$ 2p $\pi$	-0,7729	0,0450	0,1549
1s $\sigma$	0,6145	-0,0000	-0,0155	0,0003	0,0015	0,0038	0,0012	0,0053	2p $\pi$	-0,2708	0,0128	0,0464
2s $\sigma$	0,0095	0,0001	0,4883	-0,0044	-0,0501	-0,1399	-0,1379	-0,0269	3p $\pi$	0,0060	-0,0462	-0,6918
2s $\sigma$	-0,0122	-0,0001	0,6161	0,0006	-0,0224	-0,0595	-0,0920	0,0552	3p $\pi$	-0,0218	-0,0905	-0,3696
3s $\sigma$	0,0009	-0,0001	0,0011	0,0003	-0,0018	0,1070	0,6388	-0,5765	3d $\pi$	0,0009	-0,0444	0,2059
3s $\sigma$	-0,0025	-0,0003	-0,0029	0,0021	0,0602	0,2311	0,3728	0,0089	4f $\pi$	0,0000	-0,0110	0,0369
2p $\sigma$	0,0001	0,0001	-0,0029	-0,7727	-0,0532	-0,0594	0,1088	0,0281	0 2p $\pi$	-0,0005	-0,7212	0,1833
2p $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0015	-0,2701	-0,0171	-0,0200	0,0307	0,0238	2p $\pi$	-0,0005	-0,3007	0,0704
3p $\sigma$	-0,0000	-0,0000	-0,0002	-0,0058	-0,0092	-0,0361	-0,1356	-1,2584	3d $\pi$	-0,0002	-0,0305	-0,0074
3p $\sigma$	-0,0004	-0,0004	-0,0008	-0,0204	0,0541	0,0614	-0,2504	0,0860	4f $\pi$	-0,0004	-0,0074	-0,0016
3d $\sigma$	-0,0002	-0,0002	-0,0007	0,0013	0,0319	0,0355	-0,0471	0,1139	$\epsilon$	-3,2663	-0,6104	-0,2329
4f $\sigma$	-0,0001	-0,0000	0,0000	0,0001	0,0113	0,0156	0,0038	-0,0176				
0 1s $\sigma$	0,0000	-0,8092	-0,0005	0,0031	-0,2914	0,0548	0,0105	-0,0098				
1s $\sigma$	-0,0000	-0,1971	-0,0000	-0,0001	0,0240	-0,0042	0,0014	-0,0209				
2s $\sigma$	0,0005	0,0011	0,0016	-0,0041	0,3151	-0,0922	-0,0870	0,6894				
2s $\sigma$	-0,0001	-0,0038	0,0008	-0,0052	0,7068	-0,1633	-0,0257	0,0480				
2p $\sigma$	0,0005	0,0006	0,0018	-0,0059	0,0732	0,6421	-0,2935	0,1817				
2p $\sigma$	-0,0001	-0,0010	0,0005	-0,0028	0,0294	0,2935	-0,1140	0,0334				
3s $\sigma$	0,0001	0,0002	0,0006	-0,0031	0,0057	0,0349	-0,0100	0,0020				
4f $\sigma$	-0,0000	0,0000	0,0001	-0,0010	0,0016	0,0018	-0,0005	-0,0009				
$\epsilon$	-58,5255	-20,6067	-4,9484	-3,2595	-1,3538	-0,6361	-0,4394	0,1039				



TABLE VII (suite)

$A\lambda^0$  Etat  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)^4 \Pi$  (R = 3,2 u.a)

Orbitales									Orbitales			
de base	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ	8σ	de base	1π	2π	3π
$A\lambda$ 1sσ	0,3960	-0,0000	-0,3293	-0,0012	0,0144	0,0358	0,0639	-0,0256	$A\lambda$ 2pπ	-0,7728	0,0514	0,1596
1sσ	0,6145	0,0000	-0,0154	0,0003	0,0017	0,0034	0,0021	0,0040	2pπ	-0,2713	0,0146	0,0470
2sσ	0,0095	-0,0001	0,4873	-0,0022	-0,0532	-0,1298	-0,1554	-0,0010	3pπ	0,0056	-0,0595	-0,6575
2sσ	-0,0122	0,0001	0,6172	0,0039	-0,0230	-0,0564	-0,0924	0,0508	3pπ	-0,0208	-0,1093	-0,3990
3sσ	0,0009	-0,0000	0,0015	-0,0003	0,0005	0,0675	0,6139	-0,5443	3dπ	0,0006	-0,0526	0,2246
3sσ	-0,0025	0,0003	-0,0029	0,0011	0,0695	0,2085	0,4162	-0,0389	4fπ	-0,0000	-0,0156	0,0369
2pσ	0,0000	-0,0000	0,0009	-0,7724	-0,0556	-0,0637	0,1068	0,0296	0 2pπ	-0,0004	-0,7114	0,1952
2pσ	0,0000	0,0000	-0,0006	-0,2702	-0,0176	-0,0219	0,0301	0,0237	2pπ	-0,0006	-0,2941	0,0756
3pσ	0,0000	-0,0000	-0,0001	0,0053	-0,0097	-0,0299	-0,1399	-1,2471	3dπ	-0,0003	-0,0218	-0,0095
3pσ	-0,0004	0,0003	-0,0002	-0,0214	0,0624	0,0669	-0,2510	0,0745	4fπ	-0,0005	-0,0183	0,0010
3dσ	-0,0002	0,0001	-0,0000	-0,0007	0,0355	0,0421	-0,0462	0,1247	ε	-3,2957	-0,5632	-0,2387
4fσ	-0,0001	0,0001	0,0003	-0,0007	0,0122	0,0195	0,0038	-0,0181				
0 1sσ	0,0000	-0,8093	-0,0006	0,0034	-0,2910	0,0517	0,0150	-0,0090				
1sσ	-0,0000	-0,1971	0,0000	-0,0002	0,0242	-0,0049	0,0012	-0,0214				
2sσ	0,0005	-0,0001	0,0007	-0,0014	0,3115	-0,0638	-0,0955	0,6959				
2sσ	-0,0001	-0,0032	0,0011	-0,0059	0,7042	-0,1613	-0,0354	0,0415				
2pσ	0,0005	-0,0003	0,0014	-0,0047	0,0529	0,6573	-0,2567	0,1848				
2pσ	-0,0001	-0,0000	0,0006	-0,0031	0,0177	0,3067	-0,0993	0,0331				
3sσ	0,0001	-0,0004	0,0005	-0,0030	0,0303	0,0232	-0,0072	0,0055				
4fσ	-0,0000	-0,0000	0,0001	-0,0011	0,0032	0,0121	-0,0038	0,0007				
ε	-58,5575	-20,5896	-4,9783	-3,2915	-1,3362	-0,6913	-0,4471	0,1063				

$A\lambda^0$  Etat  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)^3 \Pi$  (R = 3,2 u.a)

Orbitales									Orbitales			
de base	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ	8σ	de base	1π	2π	3π
$A\lambda$ 1sσ	0,3960	0,0000	-0,3295	0,0013	0,0144	0,0408	0,0619	-0,0280	$A\lambda$ 2pπ	-0,7741	0,0458	-0,1397
1sσ	0,6145	-0,0000	-0,0154	0,0004	0,0017	0,0045	0,0046	0,0042	2pπ	-0,2693	0,0126	-0,0449
2sσ	0,0096	0,0002	0,4873	-0,0064	-0,0543	-0,1551	-0,1856	-0,1856	3pπ	0,0069	-0,0280	0,7623
2sσ	-0,0123	-0,0001	0,6177	-0,0005	-0,0229	-0,0591	-0,0781	0,0552	3pπ	-0,0224	-0,0978	0,2993
3sσ	0,0009	-0,0001	0,0006	0,0007	-0,0054	0,0727	0,4740	-0,5587	3dπ	0,0006	-0,0622	-0,1687
3sσ	-0,0026	-0,0004	-0,0043	0,0028	0,0711	0,2859	0,5150	-0,0501	4fπ	0,0000	-0,0135	-0,0385
2pσ	0,0001	0,0001	-0,0050	-0,7725	-0,0549	-0,0560	0,1295	0,0549	0 2pπ	-0,0003	-0,7156	-0,1869
2pσ	-0,0000	-0,0000	-0,0024	-0,2714	-0,0176	-0,0197	0,0347	0,0259	2pπ	-0,0005	-0,3014	-0,0680
3pσ	0,0000	-0,0000	-0,0004	0,0054	-0,0111	-0,0287	-0,1106	-1,1246	3dπ	-0,0001	-0,0392	0,0090
3pσ	-0,0004	-0,0005	-0,0016	-0,0171	0,0621	0,0548	-0,3441	-0,0462	4fπ	-0,0003	-0,0084	0,0024
3dσ	-0,0002	-0,0002	-0,0015	0,0030	0,0354	0,0442	-0,0272	0,1704	ε	-3,5745	-0,8052	-0,1965
4fσ	-0,0001	-0,0000	-0,0003	0,0007	0,0115	0,0141	-0,0042	0,0126				
0 1sσ	0,0000	-0,8092	-0,0003	0,0027	-0,2918	0,0668	0,0087	-0,0152				
1sσ	-0,0000	-0,1971	-0,0001	0,0000	0,0245	-0,0064	0,0003	-0,0187				
2sσ	0,0005	0,0010	0,0033	-0,0064	0,3028	-0,0785	-0,0439	0,6459				
2sσ	-0,0001	-0,0036	0,0002	-0,0042	0,7111	-0,2030	-0,0186	0,0647				
2pσ	0,0005	0,0007	0,0027	-0,0070	0,0859	0,6238	-0,2805	0,2153				
2pσ	-0,0001	-0,0061	0,0002	-0,0023	0,0318	0,2967	-0,1203	0,0518				
3sσ	0,0001	0,0001	0,0008	-0,0033	0,0075	0,0394	-0,0119	0,0048				
4fσ	-0,0000	0,0000	0,0001	-0,0010	0,0014	0,0021	-0,0006	-0,0002				
ε	-58,8572	-20,8604	-5,2700	-3,5802	-1,5922	-0,8724	-0,6727	-0,1069				



TABLE VII (suite)

$A\lambda \sigma^+ \text{ Etat } (2\pi^4 6\sigma^2) \ ^1\Sigma^+ \ (R = 3,2 \text{ u.a})$

Orbitales de base									Orbitales de base					
	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ	8σ	1π	2π	3π			
$A\lambda$	1sσ	0,3961	0,0000	-0,3289	-0,0070	0,0167	0,0656	0,0365	-0,0267	$A\lambda$	2pπ	-0,7741	0,0529	-0,1363
	1sσ	0,6145	-0,0000	-0,0156	0,0003	0,0017	0,0061	-0,0018	0,0024		2pπ	-0,2699	0,0146	-0,0442
	2sσ	0,0097	0,0002	0,4891	0,0038	-0,0596	-0,2259	-0,0435	0,0123		3pπ	0,0066	-0,0465	0,7461
	2sσ	-0,0125	-0,0001	0,6159	0,0153	-0,0259	-0,0889	-0,0608	0,0443		3pπ	-0,0210	-0,1199	0,2940
	3sσ	0,0009	0,0001	0,0008	-0,0003	0,0051	0,2708	0,5177	-0,5168		3dπ	0,0018	-0,0724	-0,2398
	3sσ	-0,0026	-0,0004	-0,0048	-0,0071	0,0961	0,5150	0,1628	-0,1160		4fπ	0,0001	-0,0157	-0,0190
	2pσ	0,0002	0,0000	-0,0139	0,0036	-0,0528	-0,0259	0,0147	0,0115	0	2pπ	-0,0010	-0,7000	-0,1885
	2pσ	-0,0003	-0,0000	-0,0022	0,2697	-0,0167	-0,0100	0,0417	0,0175		2pπ	-0,0002	-0,2988	-0,0711
	3pσ	0,0000	0,0002	0,0006	-0,0073	-0,0074	-0,0514	-0,2288	-1,1926		3dπ	-0,0003	-0,0033	0,0099
	3pσ	-0,0005	-0,0003	-0,0029	0,0175	0,0655	0,0297	-0,3351	0,1018		4fπ	-0,0002	-0,0146	0,0015
	3dσ	-0,0002	-0,0000	-0,0009	-0,0065	0,0341	0,0231	-0,0229	0,1791					
	4fσ	-0,0001	-0,0000	-0,0002	-0,0009	0,0098	0,0088	-0,0042	-0,0283	ε		-3,5878	-0,7377	-0,1950
0	1sσ	0,0000	-0,8091	-0,0003	-0,0019	-0,2897	0,0649	-0,0062	-0,0058					
	1sσ	-0,0000	-0,1977	-0,0000	-0,0002	0,0243	-0,0033	-0,0012	-0,0207					
	2sσ	0,0006	-0,0004	0,0027	0,0103	0,2958	-0,1585	0,0576	0,6548					
	2sσ	-0,0001	-0,0014	0,0002	0,0019	0,7084	-0,1943	0,0259	0,0288					
	2pσ	0,0006	0,0004	0,0023	0,0083	0,0598	0,4305	-0,4756	0,2984					
	2pσ	-0,0001	-0,0008	-0,0001	0,0012	0,0208	0,1907	-0,1825	0,0755					
	3sσ	0,0001	0,0003	0,0006	0,0037	0,0094	0,0258	-0,0159	0,0067					
	4fσ	-0,0000	0,0000	0,0001	0,0012	0,0020	0,0055	-0,0047	0,0016					
ε		-58,8741	-20,8414	-5,2793	-3,5862	-1,4765	-0,7029	-0,3472	-0,0749					

$A\lambda \sigma^+ \text{ Etat } (2\pi^4 6\sigma 7\sigma) \ ^3\Sigma^+ \ (R = 3,2 \text{ u.a})$

Orbitales de base									Orbitales de base					
	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ	7σ	8σ	1π	2π	3π			
$A\lambda$	1sσ	0,3959	-0,0000	-0,3298	-0,0001	0,0151	0,0375	0,0647	-0,0287	$A\lambda$	2pπ	-0,7744	0,0512	-0,1366
	1sσ	0,6146	0,0000	-0,0153	0,0004	0,0018	0,0038	0,0054	0,0029		2pπ	-0,2696	0,0141	-0,0447
	2sσ	0,0096	-0,0001	0,4862	-0,0045	-0,0573	-0,1404	-0,2038	0,0123		3pπ	0,0063	-0,0435	0,7584
	2sσ	-0,0123	0,0001	0,6190	0,0022	-0,0234	-0,0566	-0,0796	0,0506		3pπ	-0,0204	-0,1144	0,2950
	3sσ	0,0009	-0,0000	0,0009	0,0000	-0,0024	0,0385	0,4459	-0,5158		3dπ	0,0003	-0,0794	-0,1881
	3sσ	-0,0025	0,0003	-0,0045	0,0020	0,0817	0,2509	0,5629	-0,1061		4fπ	-0,0000	-0,0203	-0,0430
	2pσ	0,0000	-0,0000	-0,0016	-0,7722	-0,0570	-0,0613	0,1279	0,0594	0	2pπ	-0,0002	-0,7021	-0,1953
	2pσ	0,0000	0,0000	-0,0015	-0,2716	-0,0180	-0,0218	0,0341	0,0263		2pπ	-0,0005	-0,2938	-0,0718
	3pσ	0,0000	-0,0000	-0,0002	0,0049	-0,0114	-0,0228	-0,1095	-1,0990		3dπ	-0,0001	-0,0325	0,0089
	3pσ	-0,0004	0,0003	-0,0011	-0,0178	0,7172	0,0638	-0,3485	-0,0714		4fπ	-0,0003	-0,0144	0,0008
	3dσ	-0,0002	0,0002	-0,0008	0,0013	0,0395	0,0506	-0,0234	0,1871					
	4fσ	-0,0001	0,0001	-0,0000	-0,0000	0,0124	0,0187	-0,0048	-0,0136	ε		-3,6090	-0,7634	-0,1895
0	1sσ	0,0000	-0,8093	-0,0004	0,0029	-0,2926	0,0627	0,0146	-0,0153					
	1sσ	-0,0000	-0,1972	-0,0000	-0,0001	0,0249	-0,0071	-0,0000	-0,0190					
	2sσ	0,0005	-0,0004	0,0025	-0,0040	0,2941	-0,0468	-0,0538	0,6484					
	2sσ	-0,0001	-0,0028	0,0005	-0,0047	0,7134	-0,1996	-0,0327	0,0599					
	2pσ	0,0005	-0,0004	0,0023	-0,0059	0,0614	0,6402	-0,2402	0,2182					
	2pσ	-0,0001	-0,0000	0,0003	-0,0026	0,0174	0,3130	-0,1044	0,0519					
	3sσ	0,0001	-0,0004	0,0007	-0,0032	0,0312	0,0256	-0,0077	0,0076					
	4fσ	-0,0000	-0,0000	0,0002	-0,0011	0,0031	0,0123	-0,0040	0,0018					
ε		-58,8898	-20,8576	-5,3080	-3,6203	-1,5784	-0,9354	-0,6953	-0,1085					



diagramme de corrélation ( Figure - 1 - ),  $2\pi$  étant fortement centrée sur l'orbitale  $2p$  de l'oxygène (à 90 %) autant que  $3\pi$  et  $8\sigma$  le sont sur l'orbitale  $3p$  du métal, ceci quels que soient les états et la molécule considérée (Table VIII). La localisation des orbitales  $6\sigma$  et  $7\sigma$  dépend beaucoup plus des configurations dans la constitution desquelles elles entrent, et plus précisément de l'occupation des couches  $2\pi$  et  $6\sigma$ . Lorsque cette occupation est complète, les deux orbitales  $6\sigma$  et  $7\sigma$  sont assez partagées entre les deux atomes de la molécule,  $6\sigma$  étant tout de même plus localisée sur l'oxygène (à 60 %) et  $7\sigma$  sur le métal (45 % sur  $3s$  et 30 % sur  $3p$ ). Par contre pour des cœurs ( $2\pi^3 6\sigma^2$ ) ou ( $2\pi^4 6\sigma$ ), les localisations précédentes deviennent à peu près totales (Table VIII). Les pourcentages donnés correspondent à une analyse de population atomique selon les formules de Mulliken (14).

TABLE VIII Analyse de population atomique dans MgO et AlO

Cœur	Orbitales	Coefficients de population atomique (%)		
		2p (0)	3s ( Al ou Mg)	3p ( Al ou Mg)
(2π <sup>4</sup> 6σ <sup>2</sup> )	6σ	60	40	0
	7σ	25	45	30
	2π	90	—	10
	3π	10	—	90
(2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> ) ou	6σ	90	0	10
	7σ	0	85	15
(2π <sup>4</sup> 6σ)	2π	90	—	10
	3π	10	—	90



## C - DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE DES ÉTATS NON VARIATIONNELS

---

### 1) LA MÉTHODE DES ORBITALES VIRTUELLES

---

#### 1 - 1 Nécessité et description de la méthode

---

Nous avons vu, dans les paragraphes précédents, que les calculs SCF ont été effectués pour un nombre restreint d'états électroniques de MgO et AlO que nous avons baptisés du nom d'états variationnels. Cependant, la connaissance de la structure électronique des deux molécules nécessite la détermination de la position de nombreux autres états, en l'occurrence tous ceux qui peuvent se situer assez bas en énergie. Il aurait été trop long de pratiquer des calculs variationnels pour chacun d'eux. Souvent même, cela aurait été théoriquement impossible. En effet, l'une des limitations majeures de la méthode SCF provient du principe variationnel lui-même qui, normalement, ne peut s'appliquer avec fiabilité qu'au plus bas des états de chaque type de symétrie ( $\Lambda$ , S). Notons que nous l'avons tout de même utilisé pour les deux états  $^2\Sigma^+$  de AlO mais nous reviendrons ultérieurement sur cette exception. Comme la plupart des états excités ne sont pas les plus bas de leur symétrie, il vaut mieux, pour des questions de principe d'une part et aussi pour des questions de commodité, essayer d'en rendre compte par une autre méthode.

Cette méthode, (moins précise que la méthode SCF lorsque celle-ci s'applique) est la méthode des orbitales virtuelles, encore appelée parfois méthode des orbitales fixées. Elle consiste à calculer l'énergie d'un état électronique quelconque en supposant que ses orbitales sont exactement celles d'un autre état appelé état de référence, qu'elles soient occupées ou virtuelles (c'est à dire non occupées) dans cet état de référence.

#### 1 - 2 Critique d'utilisations antérieures de la méthode

---

La méthode des orbitales virtuelles a déjà été abondamment utilisée dans la littérature (15) mais à peu près toujours sans précautions. Ainsi, dans de nombreuses études, seul l'état fondamental était calculé variationnellement et ses orbitales étaient ensuite utilisées indistinctement pour obtenir la position de tous les états excités. Mais Richards, Verhaegen et Moser (11) (16) ont fait remarquer que la méthode pouvait donner de très mauvais résultats dans le cas de molécules hétéronucléaires comme BeO et MgO. Dans le cas de MgO (11), par exemple, ces auteurs ont mis ce fait en évidence en utilisant la méthode des orbitales virtuelles à partir des orbitales de chacun des états variationnels  $^1\Sigma^+$  (couches complètes),  $^3\Sigma^+$  et  $^3\Pi$  pour calculer l'énergie des deux autres. Ils ont trouvé que les résultats obtenus par la méthode des orbitales virtuelles étaient presque tous en désaccord avec ceux des calculs variationnels, allant même jusqu'à produire des inversions de l'ordre des états. Il serait hâtif d'en conclure que la méthode des orbitales virtuelles ne doit pas être utilisée dans le cas de molécules polaires.



En réalité, nous montrerons dans la suite qu'elle donne des résultats tout à fait satisfaisants, à condition de l'utiliser avec beaucoup de soins. La précision sera certainement moins bonne que celle de la méthode variationnelle et il y aura lieu d'effectuer quelques corrections de caractère quelque peu empirique pour essayer de se rapprocher de la structure électronique réelle, la seule qui nous intéresse.

### *1 - 3 Les différents types d'états non - variationnels*

---

Les états que nous calculerons par la méthode des orbitales virtuelles seront désignés par la suite sous le nom générique d'états non variationnels. Du point de vue du degré de précision auquel on peut s'attendre, il y a lieu de les diviser en deux catégories : celle des états iso - configurationnels qui ont même configuration qu'un des états variationnels et celle des états extra - configurationnels dont la configuration ne correspond à aucun des états variationnels.

## *2 ) ÉNERGIE DES ÉTATS ISO - CONFIGURATIONNELS A UN ÉTAT VARIATIONNEL*

---

Les énergies des états ayant même configuration qu'un des états calculés par la méthode SCF ont été calculées en utilisant les orbitales de cet état pour appliquer la méthode des orbitales virtuelles (qui, dans ce cas particulier, devrait plutôt prendre son nom de méthode des orbitales fixes puisque les orbitales virtuelles n'interviennent pas, les orbitales occupées étant les mêmes dans les états calculés et dans l'état de référence). Afin de tester la précision de la méthode, nous avons calculé l'énergie de l'état  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma) \ ^1\Pi$  à  $R = 3,4$  Bohrs par la méthode variationnelle et nous l'avons comparée au résultat obtenu en utilisant les orbitales de l'état variationnel  $\ ^3\Pi$ , c'est à dire en ajoutant deux fois l'intégrale d'échange  $K_{2\pi 7\sigma}$  entre les couches ouvertes. La séparation en énergie des deux états variationnels  $\ ^3\Pi$  et  $\ ^1\Pi$  est égale à 0,00493 u.a. ( $1080 \text{ cm}^{-1}$ ) tandis que la méthode des orbitales fixes du  $\ ^3\Pi$  donne 0,00538 u.a. ( $1180 \text{ cm}^{-1}$ ). Il s'agit là d'un accord tout à fait satisfaisant, surtout pour une quantité aussi sensible que la différence d'énergie entre états. Nous en avons conclu que, au moins lorsque les intégrales d'échange sont assez petites, il est inutile de calculer variationnellement l'énergie des états iso - configurationnels puisque l'utilisation de la méthode des orbitales fixes, beaucoup plus économique, donne un bon résultat. Les formules qui nous ont servi à l'appliquer sont réunies dans la Table IX.

## *3 ) ÉNERGIE DES AUTRES ÉTATS*

---

### *3 - 1 Le choix de l'état de référence en fonction du cœur*

---

En critiquant les utilisations antérieures de la méthode des orbitales virtuelles ( § C 1 - 2), nous avons évoqué le test effectué par Richards, Verhaegen et Moser (11) dans MgO qui les avait conduit à des résultats apparemment décevants. En fait, leur conclusion au sujet de la mauvaise qualité de la méthode des orbitales virtuelles dans le cas des molécules polaires est due, d'une part à une erreur de principe pour le calcul de l'état  $\ ^3\Sigma^+$  sur laquelle nous reviendrons plus tard ( II A 1 - 1), et d'autre

a) Configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$  de MgO et AlO<sup>+</sup>

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

b) Configuration  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)$  de MgO et AlO<sup>+</sup>

$$E(^1\Sigma^+) = E(^3\Sigma^+) + 2 K_{6\sigma 7\sigma}$$

c) Configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$  de MgO

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

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

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

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

d) Configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  de AlO

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

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

$$E(^2\Delta_I \text{ et } ^2\Delta_{II}) = E(^4\Delta) + K_{3\pi 7\sigma} + K_{2\pi 7\sigma} + K_{2\pi 3\pi}^2 \pm$$

$$[(K_{3\pi 7\sigma})^2 + (K_{2\pi 7\sigma})^2 + (K_{2\pi 3\pi}^2)^2 - K_{3\pi 7\sigma} K_{2\pi 7\sigma} - K_{2\pi 7\sigma} K_{2\pi 3\pi}^2 - K_{3\pi 7\sigma} K_{2\pi 3\pi}^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$E(^2\Sigma_I^+ \text{ et } ^2\Sigma_{II}^+) = E(^4\Delta) + K_{3\pi 7\sigma} + K_{2\pi 7\sigma} + 2 K_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 3\pi}^2 \pm$$

$$[(K_{3\pi 7\sigma})^2 + (K_{2\pi 7\sigma})^2 + 4(K_{2\pi 3\pi}^0)^2 - K_{3\pi 7\sigma} K_{2\pi 7\sigma} - 2 K_{2\pi 7\sigma} K_{2\pi 3\pi}^0 - 2 K_{3\pi 7\sigma} K_{2\pi 3\pi}^0]^{\frac{1}{2}}$$

$$E(^2\Sigma_I^- \text{ et } ^2\Sigma_{II}^-) = E(^4\Delta) + K_{3\pi 7\sigma} + K_{2\pi 7\sigma} + J_{2\pi 3\pi}^2 \pm [(K_{3\pi 7\sigma})^2 + (K_{2\pi 7\sigma})^2 - K_{3\pi 7\sigma} K_{2\pi 7\sigma}]^{\frac{1}{2}}$$

e) Configuration  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma 3\pi)$  de AlO

$$E(^2\Pi_I \text{ et } ^2\Pi_{II}) = E(^4\Pi) + K_{6\sigma 7\sigma} + K_{3\pi 6\sigma} + K_{3\pi 7\sigma} \pm$$

$$[(K_{6\sigma 7\sigma})^2 + (K_{3\pi 6\sigma})^2 + (K_{3\pi 7\sigma})^2 - K_{6\sigma 7\sigma} K_{3\pi 6\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma} K_{3\pi 7\sigma} - K_{3\pi 6\sigma} K_{3\pi 7\sigma}]^{\frac{1}{2}}$$

part à un approfondissement insuffisant de la question par suite du trop petit nombre d'états pris en considération.

Nous avons effectué une nouvelle étude analogue à la leur mais portant sur six états dans MgO et huit états dans AlO. Nous avons étudié dans quelle mesure chaque état variationnel, pris tout à tour comme état de référence, rendait compte de l'énergie des autres. Les formules et les résultats des calculs sont présentés dans les tables X et XI et dans les figures 2 et 3.

De la synthèse des résultats se dégage une conclusion opposée à celle de Richards et coll. : lorsqu'on effectue un choix correct de l'état de référence, la méthode des orbitales virtuelles donne, même dans le cas de MgO, des résultats très satisfaisants.

Pour définir le choix de l'état de référence convenant au calcul d'un état non - variationnel donné, nous nous pencherons sur les figures 2 et 3. Ces deux figures, consacrées l'une à MgO, l'autre à AlO, montrent clairement que tout état calculé à partir des orbitales virtuelles de n'importe quel autre état ayant même cœur, ou plus précisément même nombre d'électrons en  $2\pi$  et en  $6\sigma$ , est obtenu au voisinage immédiat de son énergie variationnelle mais toujours un peu au-dessus, comme on doit s'y attendre.

Ce résultat très encourageant peut se comprendre aisément si on considère la dépendance des compositions LCAO des orbitales externes vis-à-vis de la nature du cœur  $2\pi^n 6\sigma^m$  comme nous l'avons fait au § C 1 - 1 (Table VIII). Rappelons que nous avons trouvé que l'orbitale  $6\sigma$  (ou  $7\sigma$ ) est à peu près la même dans tous les états variationnels dont le cœur est  $(2\pi^3 6\sigma^2)$  ou  $(2\pi^4 6\sigma)$ , c'est à dire les états qui ont une configuration à dix-neuf électrons de cœur, mais très différente de l'orbitale  $6\sigma$  (ou  $7\sigma$ ) des états variationnels dont le cœur est  $(2\pi^4 6\sigma^2)$ , c'est à dire à vingt électrons de cœur.

Ainsi les orbitales  $6\sigma$  et  $7\sigma$  à utiliser dans les calculs d'orbitales virtuelles doivent être choisies soigneusement si on veut éviter de graves défauts liés aux conditions de self - consistance. Pour les calculs effectués par la méthode des orbitales virtuelles, nous avons en conséquence adopté la règle suivante : l'état variationnel de référence doit avoir la même configuration de cœur que l'état que l'on calcule. Nous verrons par la suite que cette règle peut être appliquée pour tous les niveaux intéressants dans MgO et AlO, à l'exception de quelques états dissociatifs pour lesquels des calculs très grossiers seront amplement suffisants pour notre propos.

### 3 - 2 Principales applications

---

Les considérations précédentes et la règle que nous en avons déduite nous ont permis de calculer l'énergie de nombreux états de AlO et MgO pour lesquels, après les corrections de corrélation dont nous parlerons à la fin de ce premier chapitre ( § D ), nous pouvons estimer garantir le terme spectral à moins de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , et souvent beaucoup mieux.

Dans le cas de MgO d'abord, nous pouvons remarquer que tous les états variationnels à couches ouvertes, qui sont autant d'états de référence, appartiennent à l'une des séries de Rydberg obtenues par une monoexcitation d'un électron à partir de la configuration à couches complètes  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  et dont ils sont les premiers membres : d'une part la série  $(2\pi^3 6\sigma^2 n \lambda)$  dont font partie

TABLE X Formules pour le calcul des énergies des états variationnels par la méthode des orbitales virtuelles dans  $AlO$ ,  $AlO^+$ ,  $MgO$  et  $MgO^+$  a

a) Référence  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2)^2\Pi$  ( $AlO$ )

$$E(^2\Sigma^+)_A = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{7\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2$$

$$E(^2\Sigma^+)_A = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2$$

$$E(^4\Delta) = \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma} - \frac{1}{3}K_{2\pi 3\pi}^2$$

$$E(^4\Pi) = \epsilon_{2\pi} + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{7\sigma} + J_{6\sigma 7\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 + J_{2\pi 3\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 3\pi}^2 - J_{2\pi 6\sigma} \\ + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma} - J_{3\pi 6\sigma} - J_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^3\Pi) = -\epsilon_{7\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^3\Sigma^+) = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{7\sigma} + J_{6\sigma 7\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^1\Sigma^+) = \epsilon_{2\pi} - 2\epsilon_{7\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 - 2J_{2\pi 7\sigma} + K_{2\pi 7\sigma}$$

b) Référence  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)^4\Delta$  ( $AlO$ )

$$E(^2\Pi)_A = \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{3\pi} + J_{7\sigma 7\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} - K_{3\pi 7\sigma} - K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+)_A = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{3\pi} + J_{2\pi 2\pi}^0 - J_{2\pi 3\pi}^0 + K_{2\pi 3\pi}^0 + K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+)_A = \epsilon_{7\sigma} + \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{3\pi} - J_{6\sigma 7\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - J_{2\pi 3\pi}^0 + K_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} + J_{2\pi 7\sigma} \\ - K_{2\pi 7\sigma} + J_{3\pi 6\sigma} - K_{3\pi 6\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} + K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^4\Pi) = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} - J_{6\sigma 6\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma} + K_{2\pi 3\pi}^0 + J_{2\pi 6\sigma} + K_{2\pi 7\sigma} - K_{3\pi 6\sigma}$$

$$E(^3\Pi) = -\epsilon_{3\pi}$$

$$E(^3\Sigma^+) = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{6\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - J_{2\pi 3\pi}^0 + K_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} + J_{3\pi 6\sigma} - K_{3\pi 6\sigma} + K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^1\Sigma^+) = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - J_{2\pi 3\pi}^0 + K_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 7\sigma} + K_{2\pi 7\sigma} + J_{3\pi 7\sigma} - K_{3\pi 7\sigma}$$

c) Référence  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)^3\Pi$  ( $AlO^+$  et  $MgO$ )

$$E(^2\Pi)_A = \epsilon_{7\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma} + K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+)_A = \epsilon_{2\pi} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 + \frac{2}{3}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+)_A = \epsilon_{7\sigma} + \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 - J_{2\pi 6\sigma} + J_{2\pi 7\sigma} + \frac{2}{3}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^4\Delta) = \epsilon_{3\pi} - \frac{1}{3}K_{2\pi 3\pi}^2 - \frac{1}{3}K_{3\pi 7\sigma}$$

TABLE X (suite)

$$E(^4\Pi) = \epsilon_{2\pi} + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{6\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 + J_{2\pi 3\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 3\pi}^2 - J_{2\pi 3\pi} - J_{2\pi 6\sigma} - J_{3\pi 6\sigma} + \frac{2}{3}K_{2\pi 7\sigma} - \frac{1}{3}K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^3\Sigma^+) = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{2}{3}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^1\Sigma^+) = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 - J_{2\pi 7\sigma} + \frac{2}{3}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^3\Delta) = \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} + \frac{2}{3}K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Pi)_M = -\epsilon_{7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+)_M = \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{7\sigma} + J_{6\sigma 7\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 - J_{2\pi 6\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} - \frac{4}{3}K_{2\pi 7\sigma}$$

d) Référence  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)^2 \Sigma^+_{II}$  (A $\infty$ O)

$$E(^2\Pi)_A = \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+)_I A = \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{7\sigma} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma}$$

$$E(^4\Delta) = \epsilon_{6\sigma} + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} - J_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} + J_{2\pi 7\sigma} - K_{2\pi 7\sigma} + J_{3\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 6\sigma} - J_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^4\Pi) = \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} - J_{7\sigma 7\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma} + J_{3\pi 7\sigma} - K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^3\Pi) = \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} + J_{2\pi 7\sigma} - K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^3\Sigma^+) = -\epsilon_{7\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma}$$

$$E(^1\Sigma^+) = \epsilon_{6\sigma} - 2\epsilon_{7\sigma} + J_{6\sigma 6\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma} - 2J_{6\sigma 7\sigma}$$

e) Référence  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma 3\pi)^4 \Pi$  (A $\infty$ O)

$$E(^2\Pi)_A = \epsilon_{6\sigma} + \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{3\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma} + J_{6\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 3\pi}^0 - K_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} - J_{3\pi 6\sigma} + K_{3\pi 6\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} + K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+)_I A = \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{3\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} - J_{3\pi 6\sigma} + K_{3\pi 6\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+)_II A = \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{3\pi} + J_{7\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} + K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^4\Delta) = \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} - K_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} - K_{2\pi 7\sigma} + K_{3\pi 6\sigma}$$

$$E(^3\Pi) = \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{3\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 3\pi}^0 - K_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} - J_{3\pi 6\sigma} - K_{2\pi 7\sigma} + K_{3\pi 6\sigma}$$

$$E(^3\Sigma^+) = -\epsilon_{3\pi}$$

.....

$$E(^1\Sigma^+) = \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{3\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} - J_{3\pi 6\sigma} + K_{3\pi 6\sigma} + J_{3\pi 7\sigma} - K_{3\pi 7\sigma}$$

f) Référence  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)^3\Sigma^+$  (AlO<sup>+</sup> et MgO)

$$E(^2\Pi)_A = \epsilon_{6\sigma} + \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} + J_{6\sigma 7\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+_I)_A = \epsilon_{6\sigma} + J_{6\sigma 6\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+_{II})_A = \epsilon_{7\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma}$$

$$E(^4\Delta) = \epsilon_{6\sigma} + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} - J_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} + J_{3\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{3\pi 6\sigma} - K_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^4\Pi) = \epsilon_{3\pi} - \frac{1}{2}K_{3\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^3\Pi) = \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^1\Sigma^+) = \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{7\sigma} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma}$$

$$E(^3\Delta) = \epsilon_{6\sigma} + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} - J_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} + J_{2\pi 7\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma} \\ + J_{3\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 6\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Pi)_M = \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+)_M = -\epsilon_{7\sigma} - 2K_{6\sigma 7\sigma}$$

g) Référence  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2\Sigma^+_I$  (AlO)

$$E(^2\Pi)_A = \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} + \frac{1}{2}J_{7\sigma 7\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+_{II})_A = \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{6\sigma} + \frac{1}{2}J_{7\sigma 7\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{6\sigma 7\sigma}$$

$$E(^4\Delta) = \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{2\pi} - J_{2\pi 3\pi}^0 - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^4\Pi) = \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{6\sigma} - \frac{1}{2}K_{6\sigma 7\sigma} - J_{3\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 7\sigma}$$

$$E(^3\Pi) = -\epsilon_{2\pi} - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^3\Sigma^+) = -\epsilon_{6\sigma} - \frac{1}{2}K_{6\sigma 7\sigma}$$

$$E(^1\Sigma^+) = -\epsilon_{7\sigma} + \frac{1}{2}J_{7\sigma 7\sigma}$$

h) Référence  $(2\pi^4 6\sigma^2)^1\Sigma^+$  (AlO et MgO)

$$E(^2\Pi)_A = 2\epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} - J_{7\sigma 7\sigma} - J_{2\pi 2\pi}^0 + \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 + 2J_{2\pi 7\sigma} - K_{2\pi 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma^+_I)_A = \epsilon_{7\sigma}$$

TABLE X (suite)

$$\begin{aligned}
E({}^2\Sigma^+_{II})_A &= 2\epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{6\sigma} - 2J_{6\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma} \\
E({}^4\Delta) &= \epsilon_{7\sigma} + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{2\pi} - J_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 7\sigma} + J_{3\pi 7\sigma} - K_{3\pi 7\sigma} \\
E({}^4\Pi) &= \epsilon_{7\sigma} + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} - J_{3\pi 6\sigma} + J_{3\pi 7\sigma} - K_{3\pi 7\sigma} \\
E({}^3\Pi) &= \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} - J_{2\pi 7\sigma} \\
E({}^3\Sigma^+) &= \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} \\
E({}^3\Delta) &= \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{2\pi} - J_{2\pi 3\pi}^0 \\
E({}^2\Pi)_M &= -\epsilon_{2\pi} \\
E({}^2\Sigma^+)_M &= -\epsilon_{6\sigma}
\end{aligned}$$

i) Référence  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)^3 \Delta$  (MgO)

$$\begin{aligned}
E({}^3\Pi) &= \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{3\pi} - J_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{3\pi 7\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma} \\
E({}^1\Sigma^+) &= \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{3\pi} + J_{2\pi 2\pi}^0 - J_{2\pi 3\pi}^0 + K_{2\pi 3\pi}^0 \\
E({}^3\Sigma^+) &= \epsilon_{7\sigma} + \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{3\pi} - J_{6\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - J_{2\pi 3\pi}^0 + K_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} \\
&\quad + J_{2\pi 7\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma} + J_{3\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 6\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{3\pi 7\sigma} \\
E({}^2\Pi)_M &= -\epsilon_{3\pi} \\
E({}^2\Sigma^+)_M &= \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{3\pi} + J_{2\pi 2\pi}^0 - J_{2\pi 3\pi}^0 + K_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} + J_{3\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 6\sigma}
\end{aligned}$$

j) Référence  $(2\pi^3 6\sigma^2)^2 \Pi$  (MgO<sup>+</sup>)

$$\begin{aligned}
E({}^3\Pi) &= \epsilon_{7\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma}^2 \\
E({}^1\Sigma^+) &= \epsilon_{2\pi} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 \\
E({}^3\Sigma^+) &= \epsilon_{7\sigma} + \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} + J_{2\pi 7\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma} \\
E({}^3\Delta) &= \epsilon_{3\pi} - \frac{1}{3}K_{2\pi 3\pi}^2 \\
E({}^2\Sigma^+)_M &= \epsilon_{2\pi} - \epsilon_{6\sigma} + J_{2\pi 2\pi}^0 - \frac{1}{3}K_{2\pi 2\pi}^2 - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma}
\end{aligned}$$

k) Référence  $(2\pi^4 6\sigma)^2 \Sigma^+$  (MgO<sup>+</sup>)

$$\begin{aligned}
E({}^3\Pi) &= \epsilon_{6\sigma} + \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} + J_{6\sigma 7\sigma} - J_{2\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} - J_{2\pi 7\sigma} \\
E({}^1\Sigma^+) &= \epsilon_{6\sigma} + J_{6\sigma 6\sigma} \\
E({}^3\Sigma^+) &= \epsilon_{7\sigma} \\
E({}^3\Delta) &= \epsilon_{6\sigma} + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{2\pi 3\pi}^0 - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} + J_{3\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 6\sigma} \\
E({}^2\Pi)_M &= \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma}
\end{aligned}$$

<sup>a</sup> Notations particulières :  $({}^2\Pi)_A$  :  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2)$  ;  $({}^2\Pi)_M$  :  $(2\pi^3 6\sigma^2)$  ;  $({}^2\Sigma^+)_A$  :  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)$  ;

$({}^2\Sigma^+)_A$  :  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)$  ;  $({}^2\Sigma^+)_M$  :  $(2\pi^4 6\sigma)$ .

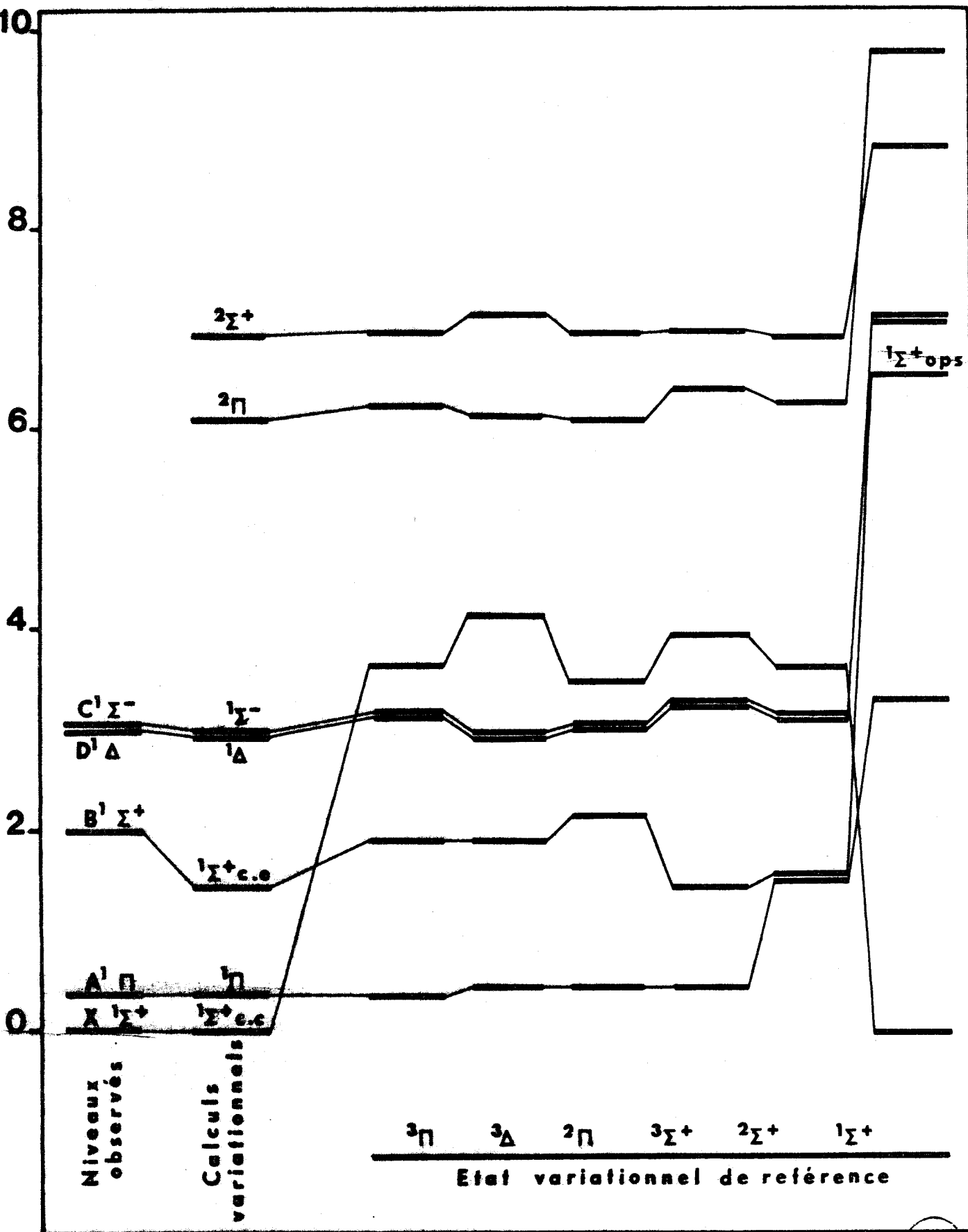


Figure 2

Résultats des calculs en orbitales virtuelles de l'énergie des états observés de MgO





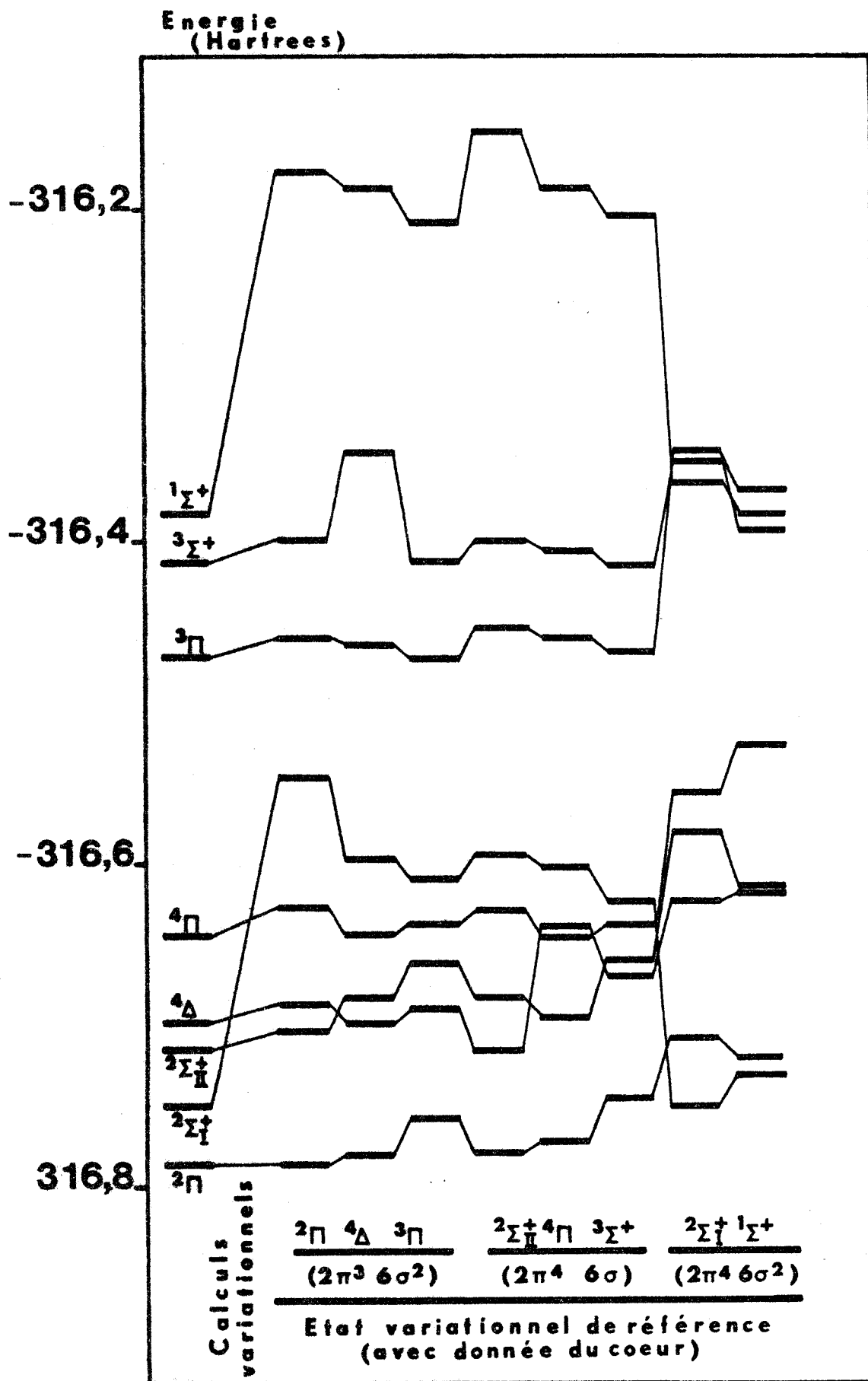


Figure 3 Résultats des calculs en orbitales virtuelles de l'énergie des états variationnels de A $\infty$ .



I -  $AlO^+$  ( $R = 3,2$  Bohrs) Origine des énergies à  $-316,8$  u.a.

Etat calculé en orbitales virtuelles	Energie variationnelle	Etat variationnel de référence :							
		$2\Sigma^+ I$	$2\Pi$	$2\Sigma^+ II$	$4\Delta$	$4\Pi$	$1\Sigma^+$	$3\Pi$	$3\Sigma^+$
$(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)$ $2\Sigma^+ I$	0,0500	0,0500	0,2530	0,2063	0,2034	0,1986	0,0696	0,1917	0,1777
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2)$ $2\Pi$	0,0140	0,0929	0,0140	0,0204	0,0196	0,0276	0,0816	0,0429	0,0550
$(2\pi^4 6\sigma^2)$ $2\Sigma^+ II$	0,0856	0,1782	0,0968	0,0856	0,1175	0,1616	0,1841	0,1389	0,1306
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$ $4\Delta$	0,1021	0,2450	0,1134	0,1180	0,1021	0,1061	0,2738	0,1409	0,1107
$(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$ $4\Pi$	0,1557	0,2213	0,1734	0,1717	0,1565	0,1557	0,1816	0,1626	0,1627
$(2\pi^4 6\sigma^2)$ $1\Sigma^+$	0,4168	0,4376	0,6238	0,6484	0,6141	0,6140	0,4168	0,5932	0,5974
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$ $3\Pi$	0,3265	0,4561	0,3385	0,3460	0,3350	0,3393	0,4322	0,3265	0,3313
$(2\pi^4 6\sigma^2)$ $3\Sigma^+$	0,3840	0,4492	0,4013	0,4006	0,4541	0,3944	0,4066	0,3861	0,3840

II -  $MgO$  et  $MgO^+$  ( $R = 3,4$  Bohrs) Origine des énergies à  $-274,5$  u.a

Etat calculé en orbitales virtuelles	Energie variationnelle	Etat variationnel de référence :					
		$1\Sigma^+$	$3\Pi$	$3\Sigma^+$	$3\Delta$	$2\Pi$	$2\Sigma^+$
$(2\pi^4 6\sigma^2)$ $1\Sigma^+$	0,1270	0,1270	0,2939	0,3070	0,3170	0,2866	0,2928
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$ $1\Pi$	0,0522	0,1874	0,0522	0,0558	0,0562	0,0560	0,1052
$(2\pi^4 6\sigma^2)$ $1\Sigma^+$	0,1017	0,3349	0,1231	0,1017	0,1224	0,1339	0,1074
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$ $1\Delta$	0,1700	0,3625	0,1785	0,1837	0,1700	0,1723	0,1785
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$ $1\Sigma^-$	0,1705	0,3621	0,1791	0,1841	0,1705	0,1729	0,1788
$(2\pi^3 6\sigma^2)$ $2\Pi$	0,3137	0,4833	0,3200	0,3268	0,3163	0,3137	0,3216
$(2\pi^4 6\sigma)$ $2\Sigma^+$	0,3518	0,4398	0,3532	0,3549	0,3619	0,3533	0,3518

$^3\Pi$  et  $^3\Delta$  et qui converge vers l'état  $(2\pi^3 6\sigma^2) ^2\Pi$  de  $MgO^+$  ; d'autre part la série  $(2\pi^4 6\sigma n\lambda)$  dont fait partie  $^3\Sigma^+$  et qui converge vers l'état  $(2\pi^4 6\sigma) ^2\Sigma^+$  de  $MgO^+$ . Nous avons donc déduit la position des états non - variationnels de la première série en utilisant les orbitales du  $^3\Pi$  et ceux de la seconde série en utilisant les orbitales du  $^3\Sigma^+$ . Notons que, par exemple pour la première série, il aurait été aussi justifié d'utiliser l'état  $^3\Delta$  ou l'état  $^2\Pi$  comme état de référence et nous avons vérifié que cela n'amènerait pas de grandes différences ; par exemple les calculs de l'énergie de l'état  $(2\pi^3 6\sigma^2 8\sigma) ^3\Pi$  de  $MgO$  à partir des états de référence  $^2\Pi$  et  $^3\Pi$  diffèrent de moins de  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas de  $AlO$  s'appliquent les mêmes remarques que précédemment. La différence est qu'il y a trois séries d'états au lieu de deux. La première série, qui comprend les configurations  $(2\pi^4 6\sigma^2 n\lambda)$ , converge vers l'état  $^1\Sigma^+$  à couches complètes de  $AlO^+$  et correspondra à l'état de référence  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma) ^2\Sigma^+$ . La seconde série, qui comprend les configurations  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma n\lambda)$ , converge vers l'état  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma) ^3\Pi$  de  $AlO^+$  et correspondra à l'état de référence  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2) ^2\Pi$ . Enfin, la troisième série, qui comprend les configurations  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma n\lambda)$ , converge vers l'état  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma) ^3\Sigma^+$  de  $AlO^+$  et correspondra à l'état de référence  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2) ^2\Sigma^+$ .

Les formules nécessaires aux principaux calculs par la méthode des orbitales virtuelles dans  $MgO$  et  $AlO$  sont répertoriées dans la Table XII. Elles seront utilisées lors de la construction des diagrammes de structures électroniques ( voir II B 3 et III B 2 ).

TABLE XII Formules pour le calcul des énergies des états non-variationnels dans MgO et AlO

a) Configuration  $(2\pi^4 6\sigma 3\pi)$  de MgO

$$E(^3\Pi) = E(^3\Sigma_{\text{réf}}^+) + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{3\pi 7\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 6\sigma}$$

$$E(^1\Pi) = E(^3\Pi) + 2K_{3\pi 6\sigma}$$

b) Configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 8\sigma)$  de MgO

$$E(^3\Pi) = E(^3\Pi_{\text{réf}}) + \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - J_{7\sigma 8\sigma} + K_{7\sigma 8\sigma}$$

$$E(^1\Pi) = E(^3\Pi) + 2K_{2\pi 8\sigma}$$

c) Configuration  $(2\pi^4 6\sigma 8\sigma)$  de MgO

$$E(^3\Sigma^+) = E(^3\Sigma_{\text{réf}}^+) + \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - J_{7\sigma 8\sigma} + K_{7\sigma 8\sigma}$$

$$E(^1\Sigma^+) = E(^3\Sigma^+) + 2K_{6\sigma 8\sigma}$$

d) Configuration  $(2\pi^3 6\sigma 7\sigma 3\pi)$  de MgO

$$E(^5\Delta) = E(^3\Sigma_{\text{réf}}^+) + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{2\pi} - J_{2\pi 3\pi}^0 - \frac{1}{2}K_{2\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 6\sigma} - \frac{1}{2}K_{3\pi 7\sigma}$$

e) Configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2 3\pi)$  de AlO

$$E(^2\Pi) = E(^2\Sigma_{I, \text{réf}}^+) + \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} + \frac{1}{2}J_{7\sigma 7\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{3\pi 7\sigma}$$

f) Configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2 8\sigma)$  de AlO

$$E(^2\Sigma^+) = E(^2\Sigma_{I, \text{réf}}^+) + \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{7\sigma} + \frac{1}{2}J_{7\sigma 7\sigma} - J_{7\sigma 8\sigma} + \frac{1}{2}K_{7\sigma 8\sigma}$$

g) Configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 8\sigma)$  de AlO

$$E(^4\Pi) = E(^2\Pi_{\text{réf}}) + \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - J_{7\sigma 8\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 7\sigma} + \frac{1}{2}K_{2\pi 8\sigma}$$

$$E(^2\Pi_I \text{ et } ^2\Pi_{II}) = E(^4\Pi) + K_{2\pi 7\sigma} + K_{2\pi 8\sigma} - K_{7\sigma 8\sigma}$$

$$\pm [(K_{2\pi 7\sigma})^2 + (K_{2\pi 8\sigma})^2 + (K_{7\sigma 8\sigma})^2 - K_{2\pi 7\sigma} K_{2\pi 8\sigma} - K_{2\pi 7\sigma} K_{7\sigma 8\sigma} - K_{2\pi 8\sigma} K_{7\sigma 8\sigma}]^{\frac{1}{2}}$$

h) Configuration  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma 8\sigma)$  de AlO

$$E(^4\Sigma^+) = E(^2\Sigma_{II, \text{réf}}^+) + \epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - J_{7\sigma 8\sigma} + K_{6\sigma 7\sigma}$$

$$E(^2\Sigma_I^+ \text{ et } ^2\Sigma_{II}^+) = E(^4\Sigma^+) + K_{6\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 8\sigma} + K_{7\sigma 8\sigma}$$

$$\pm [(K_{6\sigma 7\sigma})^2 + (K_{6\sigma 8\sigma})^2 + (K_{7\sigma 8\sigma})^2 - K_{6\sigma 7\sigma} K_{6\sigma 8\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma} K_{7\sigma 8\sigma} - K_{6\sigma 8\sigma} K_{7\sigma 8\sigma}]^{\frac{1}{2}}$$

## D – ENERGIE DE CORRÉLATION

---

### 1) LA NATURE DE L'ÉNERGIE DE CORRÉLATION

---

Jusqu'ici, nous avons pris en considération l'énergie d'interaction entre les électrons en l'introduisant explicitement dans le hamiltonien électronique. Par contre, la forme imposée, dans l'approximation Hartree - Fock, à la fonction d'onde — produit antisymétrisé d'orbitales monoélectroniques — ne permet pas d'en tenir compte, et par conséquent l'approximation Hartree - Fock ne peut jamais conduire à l'énergie non relativiste exacte. La différence entre l'énergie Hartree - Fock et l'énergie non relativiste exacte est appelée énergie de corrélation.

Si on désire introduire les effets de la corrélation inter-électronique dans la fonction d'onde, celle-ci devient un mélange de configurations obtenu soit par le procédé d'interaction de configurations (que nous utiliserons dans le cas de CO), soit par une représentation multi - configurationnelle. Ces procédés s'appliquent aussi, et même simultanément, au calcul de l'énergie de corrélation.

Cependant, si on ne s'intéresse qu'à l'énergie sans chercher à connaître la fonction d'onde mieux qu'à l'approximation Hartree - Fock, Richards, Verhaegen et Moser (11) ont montré qu'on pouvait utiliser une méthode semi - empirique pour calculer les différences d'énergie de corrélation entre configurations. Nous appliquerons cette méthode au cas des molécules MgO et AlO.

### 2) ESTIMATION SEMI - EMPIRIQUE DE L'ÉNERGIE DE CORRÉLATION DANS MgO ET AlO

---

La méthode semi - empirique inaugurée par Richards et coll. (11) repose sur l'hypothèse que l'énergie moléculaire de corrélation est la somme des énergies de corrélation des électrons appariés et néglige les effets de corrélation entre couches externes, comme le suggèrent les travaux antérieurs effectués sur les atomes (17) (18). En conséquence, on peut déduire, de la connaissance des énergies de corrélation des paires d'électrons externes, la variation d'énergie de corrélation lors du passage d'un électron d'une couche de valence à une autre, c'est à dire encore la différence d'énergie de corrélation entre les configurations initiale et finale.

La quantité d'énergie de corrélation correspondant à deux électrons appariés dans la molécule peut être reliée aux données de Clementi et coll. (17) (19) relatives à la corrélation des paires d'électrons dans les atomes composants au moyen de l'analyse de population atomique des orbitales moléculaires concernées. Dans ces conditions, la table VIII montre que l'énergie de corrélation sera surtout fonction du cœur  $2\pi^m 6\sigma^n$ . Les valeurs atomiques des énergies de corrélation des paires d'électrons nécessaires aux calculs de différence d'énergie de corrélation dans la molécule sont calculables à partir des données de Clementi et coll (17) (19) et on trouve respectivement 0,063 u.a. pour 2p(0) ; 0,035 u.a pour Mg(3s) ; 0,033 u.a. pour Al(3s) ; 0,015 u.a. pour Al(3p). On obtient ainsi les résultats suivants :

- dans MgO, les énergies de corrélation des états à cœur ( $2\pi^3 6\sigma^2$ ) et ( $2\pi^4 6\sigma$ ) sont respectivement  $13800 \text{ cm}^{-1}$  et  $11400 \text{ cm}^{-1}$  plus petites que celle de l'état à couches complètes ( $2\pi^4 6\sigma^2$ )  $^1\Sigma^+$ .
- dans AlO, les énergies de corrélation des états à cœur ( $2\pi^3 6\sigma^2$ ) et ( $2\pi^4 6\sigma$ ) sont toutes deux  $10100 \text{ cm}^{-1}$  plus petites que celles des états à cœur ( $2\pi^4 6\sigma^2$ ) tels que  $^2\Sigma_1^+$ . Une exception toutefois, les états ( $2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma$ )  $^2\Pi$  et ( $2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2$ )  $^2\Sigma_{II}^+$ , ayant une couche  $7\sigma$  complète, ont une énergie de corrélation qui n'est que  $3300 \text{ cm}^{-1}$  plus faible que celle de  $^2\Sigma_1^+$ .

Remarquons que, dans ces calculs semi-empiriques, on admet que tous les états provenant d'une même configuration ont même énergie de corrélation. Clementi, en développant la notion de pré-corrélation (20) a montré que ce n'était pas le cas généralement. De plus, des effets de quasi-dégénérescence, pour un type particulier de symétrie d'une configuration, peuvent provoquer, pour cette symétrie, un effet d'interaction qui n'existe pas pour les autres états. Cependant, à la précision qu'on peut attendre de cette méthode, nous supposons que la distinction entre les énergies de corrélation des divers états d'une configuration donnée n'a pas lieu d'être faite.

A partir de l'ensemble des résultats contenus dans ce premier chapitre, nous sommes maintenant en mesure de déterminer la structure électronique des molécules AlO et MgO ainsi que toutes les conséquences expérimentales qui s'en déduisent. Ce sera l'objet des prochains chapitres.

**CHAPITRE - II -**

---

**STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE MgO**  
**IDENTIFICATION DE NOUVELLES TRANSITIONS**

La molécule diatomique d'oxyde de magnésium a fait l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales, surtout à cause de son importance dans les domaines de l'astrophysique et de la thermochimie (21) (22). Pendant longtemps cependant, la structure électronique connue s'est limitée à trois états observés dans deux transitions connues sous les noms de système vert  $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  et de système rouge  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  (23), (24). Il y a environ une dizaine d'années, les bandes intenses situées entre 3750 et 3850 Å ont pu être attribuées aux séquences  $\Delta v = 0$  de deux nouveaux systèmes ayant pour état inférieur commun l'état  $A^1\Pi$  déjà connu et pour états supérieurs, deux nouveaux états baptisés respectivement  $D^1\Delta$  (25) et, après quelques hésitations,  $C^1\Sigma^-$  (27). Afin de faciliter l'interprétation de nombreuses autres bandes observées dans le proche ultra-violet, nous avons été amenés dès 1969 à entreprendre, étant donnée l'insuffisance des travaux théoriques existant sur MgO (8), (10), (11), une étude systématique de la structure électronique globale de la molécule (27). C'est cette étude et les conséquences qui en ont résulté, tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental, que nous présentons dans ce second chapitre.



TABLE XIII MgO : Résumé des données expérimentales <sup>a</sup>

Etats	$T_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e x_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$B_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$r_e$ (Å)
$X^1\Sigma^+$	0	785.1	5.2	29750	0.574	1.749
$A^1\Pi$	3563	664.4	3.9	28230	0.506	1.864
$B^1\Sigma^+$	19984	824.0	4.8	35667	0.582	1.737
$D^1\Delta$	29835	632.5	5.3	18870	0.501	1.872
$C^1\Sigma^-$	30064	632.4	5.2	19230	0.501	1.873

Transitions observées : $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  (Rouge - Jaune) $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  (Vert) $D^1\Delta - A^1\Pi$  (Ultraviolet proche) $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$  (Ultraviolet proche)<sup>a</sup> Données tirées des réf. 23, 24, 25, 26.<sup>b</sup> Obtenu à partir d'extrapolations Birge - Spomer

## A - IDENTIFICATION DES PLUS BAS ÉTATS DE MgO ; LA NATURE DE L'ÉTAT FONDAMENTAL

---

### 1) LES PLUS BAS ÉTATS HARTREE - FOCK

---

#### 1 - 1 Les cinq plus bas états de MgO

---

D'après les calculs SCF présentés dans la table IV du chapitre précédent, il apparaît que le niveau  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma) \ ^3\Pi$  est l'état fondamental dans l'approximation Hartree - Fock. L'ordre des niveaux Hartree - Fock est donné sur la figure 4 (Colonne MgO). Sur le plan qualitatif, les résultats sont analogues à ceux obtenus par Richards et coll. (11). La contribution essentielle de notre travail sur ce point est la variation quantitative des énergies relatives des états électroniques.

Comme l'indique la table XIV, l'écart triplet - singlet dans chacune des configurations à couches ouvertes est nettement réduit dans nos calculs par rapport à ceux de Richards. De plus, la différence d'énergie entre l'état  $\ ^3\Pi$  et l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2) \ ^1\Sigma^+$  est fortement augmentée puisqu'elle est multipliée par un facteur  $\frac{3}{2}$ . Par rapport à l'énergie de l'état  $(2\pi^4 6\sigma) \ ^1\Sigma^+$ , l'état  $\ ^3\Sigma^+$  est moins abaissé que l'état  $\ ^3\Pi$ . Enfin, l'état  $\ ^1\Sigma^+$  à couches ouvertes passe, dans nos calculs, en dessous de l'état  $\ ^1\Sigma^+$  à couches complètes et ceci pose un problème sur lequel nous reviendrons dans le prochain paragraphe.

L'abaissement de l'énergie des états à couches ouvertes dans nos calculs n'est pas surprenant. Il est dû au fait que notre base est mieux adaptée aux calculs SCF que ne l'était celle de Richards. Il ressort en effet de la table VIII que l'orbitale  $7\sigma$  qui est occupée dans ces états, est essentiellement composée de l'orbitale  $3s$  du magnésium mais qu'elle contient aussi une importante contribution de l'orbitale  $3p\sigma$ . La base utilisée par Richards ne contenait pas d'orbitale  $3p\sigma$  et, par conséquent, ne permettait pas une minimisation correcte de l'énergie des états à couches ouvertes, tout en étant assez bien adaptée au calcul SCF de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2) \ ^1\Sigma^+$  où l'orbitale  $7\sigma$  est inoccupée. Nos calculs, qui utilisent deux orbitales  $3p\sigma$  (Mg) donnent de meilleurs résultats.

#### 1 - 2 Comparaison avec BeO et CaO

---

Notre étude sur MgO peut être comparée avec des travaux de précision similaire relatifs à d'autres oxydes d'alcalino - terreux.

Dans le cas de BeO, deux études ont été réalisées. La première, due à Verhaegen et Richards (16), ne sera pas retenue car l'orbitale  $2p\sigma$  (Be), qui doit donner une contribution importante à l'orbitale moléculaire de valence  $5\sigma$  occupée dans les états à couches ouvertes de BeO, est malheureusement mal représentée dans leur base atomique. L'autre étude sur BeO, due à Huo, Freed et Klemperer (28), ne présente pas ce défaut. Ses résultats figurent dans la première colonne de la figure 4. On notera que la configuration  $(1\pi^4 4\sigma 5\sigma)$  correspondant aux états  $\ ^3\Sigma^+$  et  $\ ^1\Sigma^+$  n'a pas été prise en considération par Huo et coll.

TABLE XIV Comparaison des énergies SCF calculées ( $\text{cm}^{-1}$ ) avec les résultats de Richards, Verhaegen et Moser (réf. 11)

Etat	Richards et coll.	Nos résultats
$X^1\Sigma^+$	0	0
(a) $^3\Pi$	- 11 540	- 17 360
$A^1\Pi$	- 9 200	- 16 160
(b) $^3\Sigma^+$	- 9 120	- 11 320
$B^1\Sigma^+$	+ 1 452	- 5 060



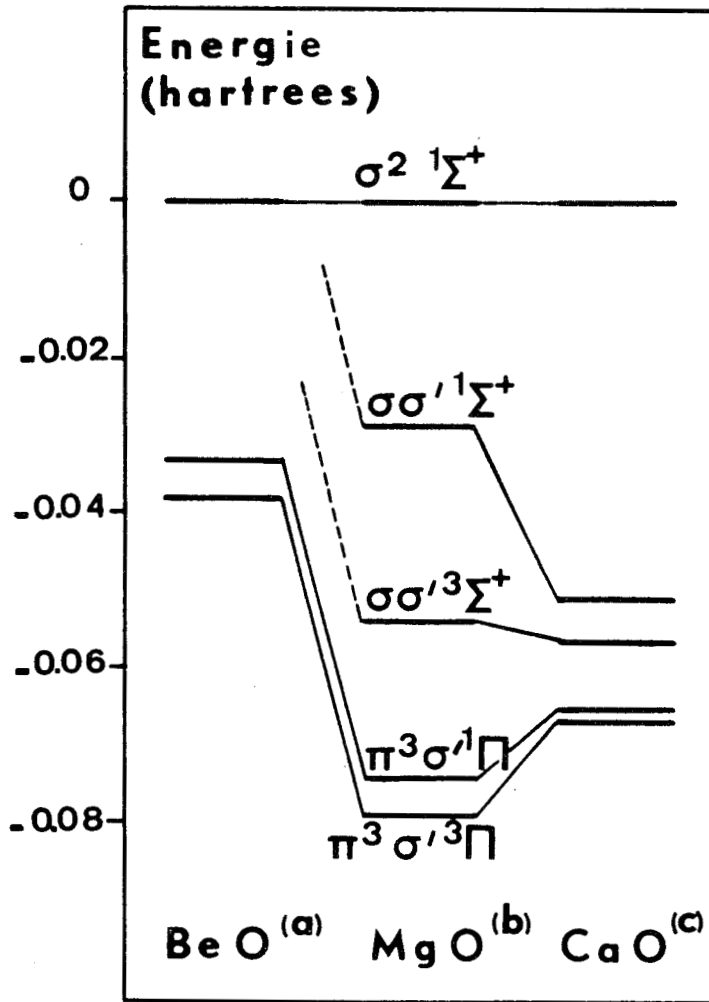


Figure 4 Diagramme de comparaison des énergies SCF des plus bas états des oxydes d'alcalino-terreux légers (origine commune de référence : état  $^1\Sigma^+$  à couches complètes).  
(a) Réf. 28 ; (b) nos calculs ; (c) Réf. 12.



Dans le cas de CaO, Carlson, Kaiser, Moser et Wahl (12) ont effectué des calculs SCF pour les états de valence, en utilisant une base étendue. Leur étude doit présenter à peu près le même degré de précision que nos calculs sur MgO. Les résultats Hartree - Fock relatifs à CaO occupent la troisième colonne de la figure 1.

Cette figure montre que les trois molécules ont toutes l'état  $^3\Pi$  pour état fondamental dans l'approximation Hartree - Fock. De plus, au moins dans MgO et CaO, les autres états à couches ouvertes ( $^1\Pi$ ,  $^3\Sigma^+$  et  $^1\Sigma^+$ ) sont également plus bas que l'état  $^1\Sigma^+$  à couches complètes. Comme l'a noté Carlson (12), il y a lieu de vérifier que la contrainte d'orthogonalité entre les deux états  $^1\Sigma^+$  est à peu près respectée si on veut s'assurer de la validité des calculs variationnels de l'état à couches complètes. Pour les deux  $^1\Sigma^+$  de MgO, nous avons trouvé un recouvrement égal à 18 %, valeur assez faible pour que nous accordions un certain crédit aux calculs SCF de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2) ^1\Sigma^+$ .

Au point de vue de la disposition des niveaux électroniques dans l'approximation Hartree - Fock, on remarquera la similitude qui existe entre les trois molécules. On peut cependant noter le resserrement des niveaux à couches ouvertes dans CaO par rapport à MgO. Pour chaque configuration ceci résulte de la petitesse des intégrales d'échange entre les orbitales de valence de CaO. Carlson et ses collaborateurs ont largement discuté ce point (12). Il sera certainement intéressant de voir dans quelle mesure les calculs en interaction de configurations de Yoshimine (29), actuellement en cours à IBM San José, conserveront ce groupement des états à couches ouvertes dans CaO.

## 2 ) CORRESPONDANCE ENTRE LES ÉTATS CALCULÉS ET LES ÉTATS OBSERVÉS DANS MgO

---

### 2 - 1 *Énergie de corrélation et énergie relativiste*

---

En vue de comparer les résultats théoriques que nous venons d'obtenir aux données expérimentales sur MgO, nous devons tenir compte de l'énergie relativiste et de l'énergie de corrélation. Cependant, nous ne nous intéressons pas ici à l'énergie totale de la molécule mais seulement à des différences d'énergie entre états. Il semble donc raisonnable de supposer que les différences d'énergie relativiste entre les états concernés peuvent être considérées comme négligeables car les orbitales profondes proches des noyaux et qui sont les plus concernées par les effets relativistes sont identiques dans tous les états et toujours totalement occupées.

Les corrections dues à l'énergie de corrélation, quant à elles, ne peuvent pas être négligées. On a vu, en effet, que l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2) ^1\Sigma^+$  dont toutes les couches sont complètes, possède une énergie de corrélation nettement plus élevée que celle des états à couches ouvertes. En utilisant la méthode semi - empirique décrite précédemment (ch. I - D - 2), on obtient la position des niveaux, énergie de corrélation incluse, telle que l'indique la figure 5 (colonne b).

### 2 - 2 *Les constantes spectroscopiques*

---

Les résultats contenus dans la figure 5 ne concernent que l'énergie ou, plus précisément, les termes spectraux calculés des différents états électroniques, obtenus par une estimation semi - empirique des énergies de corrélation qui, pour être simple, n'en est pas moins d'une précision suffisante

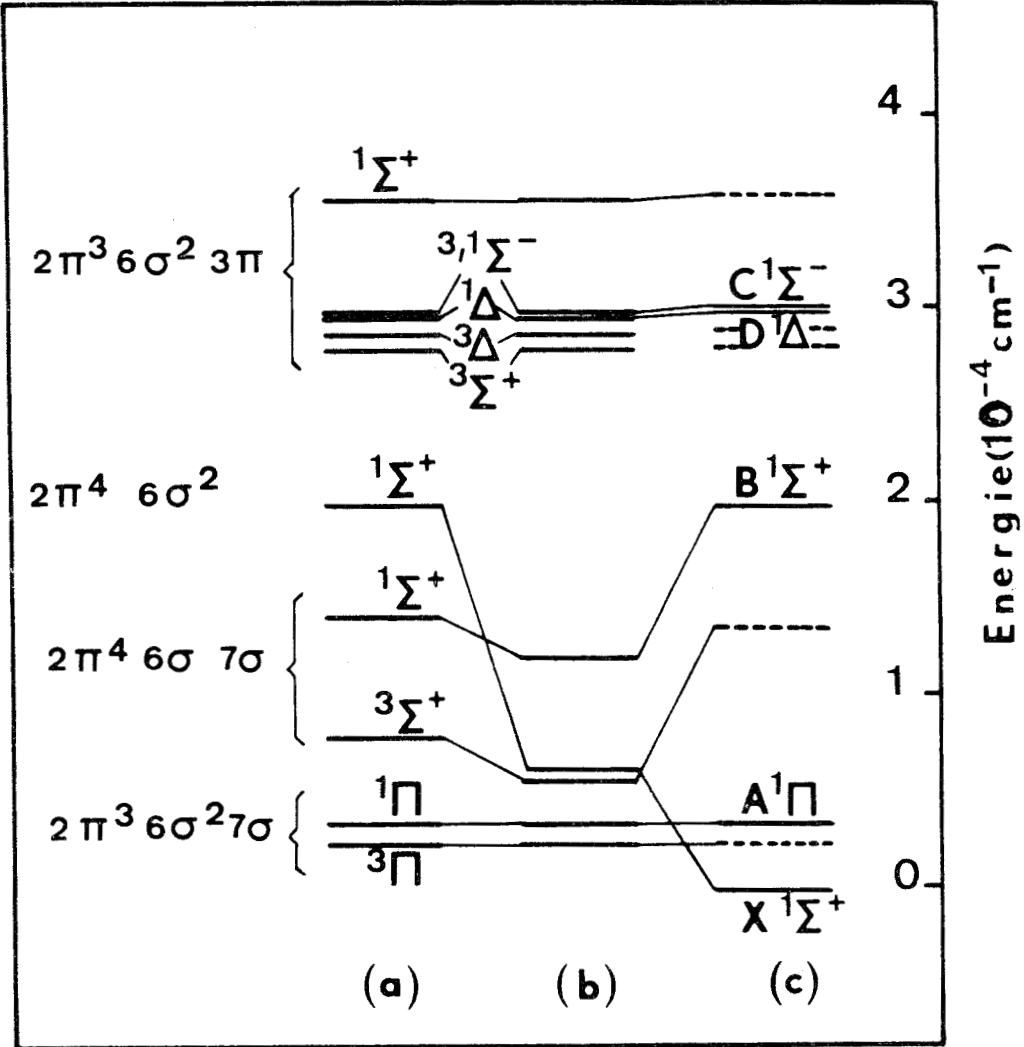


Figure 5 Comparaison des termes spectraux des niveaux de MgO

- (a) calcul Hartree - Fock
- (b) après correction semi - empirique d'énergie de corrélation
- (c) positions expérimentales.



pour représenter un argument essentiel dans l'identification des états électroniques de MgO. Cependant, pour garantir cette identification, nous avons ajusté une représentation parabolique des courbes de potentiel au voisinage de leur minimum afin d'obtenir des valeurs approchées des constantes spectroscopiques (Table XV) que nous pourrions comparer aux valeurs observées.

### 2 - 3 L'état $A^1\Pi$ de MgO

---

A partir des résultats précédents, il est tout-à-fait évident que l'état  $A^1\Pi$  de MgO, observé expérimentalement comme état inférieur commun du système rouge et de deux systèmes ultraviolets, correspond à la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$ . La valeur calculée pour  $\omega_e$  est peut être un peu grande mais l'accord est bon pour la distance d'équilibre (et par conséquent pour la constante de rotation B) et, surtout, nos calculs ne prévoient aucun autre état de symétrie  $^1\Pi$  dans la région des basses énergies.

### 2 - 4 Les états $X^1\Sigma^+$ et $B^1\Sigma^+$ de MgO

---

La corrélation entre les deux états  $X^1\Sigma^+$  et  $B^1\Sigma^+$  observés dans MgO et les deux états  $^1\Sigma^+$  calculés, provenant des configurations  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  et  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)$ , est plus délicate à effectuer que pour l'état  $A^1\Pi$ . Comme semble l'indiquer la colonne (b) de la figure 5, il paraît raisonnable d'attribuer la structure à couches fermées à l'état  $X^1\Sigma^+$  et la structure à couches ouvertes à l'état  $B^1\Sigma^+$ . Cependant, une telle identification signifie nécessairement un accroissement important — par rapport aux prévisions semi-empiriques — de la différence d'énergie de corrélation entre la configuration à couches complètes  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  et la configuration à couches ouvertes  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$  pour expliquer de façon satisfaisante le fait que  $X^1\Sigma^+$  est observé plus bas que  $A^1\Pi$ . Cette différence d'énergie de corrélation, prévue égale à  $13\ 800\text{ cm}^{-1}$  lors de nos estimations semi-empiriques, doit être dans ce cas portée à  $19\ 800\text{ cm}^{-1}$ . En fait, il ne s'agit pas là d'un phénomène totalement inattendu puisque la valeur correspondante dans BeO, déduite par Huo, Freed et Klemperer (28) d'une comparaison des énergies SCF et observées exactement comme nous l'avons fait ici, est également très grande (approximativement  $17\ 000\text{ cm}^{-1}$ ).

Il est probable que l'origine de cet écart de  $6\ 000\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la valeur estimée de la différence d'énergie de corrélation entre les configurations  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  et  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$  se trouve, au moins partiellement, dans des effets de corrélation purement moléculaires, mettant en jeu des couches atomiques d'atomes différents donnant naissance à des orbitales moléculaires quasi-dégénérées. Ces effets interatomiques interviennent tout naturellement dans un traitement de l'énergie de corrélation par une interaction de configurations. C'est pourquoi nous avons procédé à une interaction de configurations limitée, utilisant les orbitales résultant des calculs variationnels de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2)^1\Sigma^+$  et comprenant les six états  $^1\Sigma^+$  qu'on peut prévoir comme étant les plus importants, c'est à dire ceux provenant des configurations  $(2\pi^4 6\sigma^2)$ ,  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)$ ,  $(2\pi^4 7\sigma^2)$ ,  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$ ,  $(2\pi^4 7\sigma 8\sigma)$  et  $(2\pi^2 6\sigma^2 7\sigma^2)$ . Le résultat important de ce calcul n'est pas la valeur de la différence d'énergie  $X^1\Sigma^+ - B^1\Sigma^+$  que l'on trouve beaucoup trop grande ( $32\ 116\text{ cm}^{-1}$  dans le calcul CI au lieu des  $19\ 980\text{ cm}^{-1}$  observés), mais plutôt l'obtention des fonctions d'onde CI données dans la table XVI.

Configurations	Etats	$T_e^a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			$r_e$ ( $\text{\AA}$ )		
			RICHARDS et coll.	Notre calcul	Observé <sup>b</sup>	RICHARDS et coll.	Notre calcul	Observé <sup>b</sup>
$(2\pi^4 6\sigma^2)$	$X^1\Sigma^+$	0	808	800	785	1,785	1,715	1,749
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$	(a) $^3\Pi$	(2360)	880	814	...	1,814	1,853	...
"	$A^1\Pi$	3563	887	821	664	1,812	1,851	1,864
$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)$	(b) $^3\Sigma^+$	(13710)	856	714	...	1,762	1,806	...
"	$B^1\Sigma^+$	19984	1055	756	824	1,666	1,741	1,737
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$	$^3\Sigma^+$	(28050)	...	812	...	...	1,848	...
"	$^3\Delta$	(28980)	...	817	...	...	1,851	...
"	$D^1\Delta$	29835	...	812	632	...	1,854	1,872
"	$^3\Sigma^-$	(30060)	...	821	...	...	1,854	...
"	$C^1\Sigma^-$	30060	...	821	632	...	1,854	1,873
"	$^1\Sigma^+$	(36720)	...	792	...	...	1,873	...
$(2\pi^4 6\sigma 3\pi)$	$^3\Pi$	((38580))	...	704	...	...	1,795	...
"	$^1\Pi$	((39550))	...	718	...	...	1,790	...
$(2\pi^3 6\sigma^2 8\sigma)$	$^3\Pi$	((42900))	...	850	...	...	1,834	...
"	$^1\Pi$	((44020))	...	813	...	...	1,834	...
$(2\pi^4 6\sigma 8\sigma)$	$^3\Sigma^+$	((53880))	...	684	...	...	1,746	...
"	$^1\Sigma^+$	((55500))	...	719	...	...	1,735	...
$(2\pi^3 6\sigma^2)$	$\text{MgO}^+ ^2\Pi$	((61240))	...	809	...	...	1,811	...
$(2\pi^4 6\sigma)$	$\text{MgO}^+ ^2\Sigma^+$	((74200))	...	911	...	...	1,722	...



<sup>a</sup> Les énergies sans parenthèses sont des énergies observées. Les énergies avec des parenthèses simples sont déduites des orbitales d'un triplet variationnel iso-configurationnel (précision de l'ordre de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Les énergies avec des parenthèses doubles sont calculées à partir des orbitales d'un triplet variationnel de même cœur (précision de l'ordre de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>b</sup> D'autres états ont été observés récemment (voir II - B 4 - 4).



TABLE XVI Fonctions d'onde CI des états  $X^1\Sigma^+$  et  $B^1\Sigma^+$  de MgO

Composantes CI de symétrie $^1\Sigma^+$ (normées)	Etat $X^1\Sigma^+$		Etat $B^1\Sigma^+$	
	Nos calculs	Huron et Rancurel	Nos calculs	Huron et Rancurel <sup>a</sup>
$(2\pi^4 6\sigma^2)$	0,85	0,92	0,46	0,17
$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)$	- 0,29	- 0,09	0,74	0,61
$(2\pi^4 7\sigma^2)$	- 0,39	- 0,32	0,34	0,44
$(2\pi^4 7\sigma 8\sigma)$	- 0,17	—	0,10	—
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$	0,07	0,06	- 0,33	0,56
$(2\pi^2 6\sigma^2 7\sigma^2)$	0,02	—	- 0,09	—

<sup>a</sup> Les calculs de Huron et Rancurel (réf. 30) indiquent en plus une contribution non négligeable (de l'ordre de 10 %) de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma 7\sigma 3\pi)$  dans la CI de l'état  $B^1\Sigma^+$ .



Les résultats de notre interaction de configurations très limitée, ont, dans une certaine mesure, reçu confirmation grâce à Huron et Rancurel (30) qui ont déterminé des fonctions d'onde CI plus précises des plus bas états de MgO par une méthode itérative, fondée sur la théorie des perturbations, qu'ils ont développée avec Malrieu (31). L'essentiel de leurs résultats pour les fonctions d'onde de  $X^1\Sigma^+$  et  $B^1\Sigma^+$  est également présenté dans la table XVI. L'accord entre leurs fonctions d'onde et les nôtres est qualitativement bon. La différence la plus importante réside dans le trop gros mélange de la configuration  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)$  et de la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  dans les états  $X^1\Sigma^+$  et  $B^1\Sigma^+$  qui apparaît dans nos calculs CI limités. Leur calcul donne de la différence d'énergie  $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  une valeur extrêmement proche de l'expérience (écart de quelques  $\text{cm}^{-1}$ ).

La conclusion qui se dégage finalement de la table XVI confirme bien dans l'ensemble la corrélation établie précédemment sur les bases d'estimations semi-empiriques (voir début du §) et, même, la précise : au voisinage de l'équilibre, l'état  $X^1\Sigma^+$  est essentiellement représenté par un déterminant à couches complètes  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  tandis que l'état  $B^1\Sigma^+$  correspond à une configuration dominante à couches ouvertes  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)$ . Toutefois, l'approximation à une seule configuration est insuffisante pour les représenter convenablement : il y a lieu de noter en particulier la forte contribution du déterminant  $(2\pi^4 7\sigma^2)$  dans les deux états, liée à la basse énergie, déjà signalée (ch. I B 1-2), de l'orbitale  $7\sigma$  et, pour  $B^1\Sigma^+$ , l'importance de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$  dans la fonction d'onde CI.

## 2 - 5 Les états $^1\Sigma^+$ de CaO

---

La corrélation des états  $^1\Sigma^+$  que nous venons d'effectuer dans MgO est en contradiction avec celle réalisée dans CaO par Carlson et coll (12) où le problème se pose de façon pourtant tout à fait analogue. Ces auteurs attribuent en effet à l'état  $X^1\Sigma^+$  de CaO la structure à couches ouvertes  $(3\pi^4 8\sigma 9\sigma)$  en s'appuyant sur le fait que cette configuration donne, dans l'approximation Hartree - Fock, l'état  $^1\Sigma^+$  le plus bas, plus de  $10\ 000\ \text{cm}^{-1}$  en dessous de l'état à couches complètes  $(3\pi^4 8\sigma^2)^1\Sigma^+$ . Leur argumentation serait exacte si l'interaction de configurations pouvait être limitée à ces deux états ; le seul effet serait alors un écartement des deux singulets. Mais, comme nous avons pu le constater dans le cas de MgO, l'inclusion de toutes les autres configurations dans la matrice CI a pour conséquence une inversion par corrélation des états  $^1\Sigma^+$  Hartree - Fock. Dans cette inversion, le rôle principal est joué, dans MgO, par la configuration  $(2\pi^4 7\sigma^2)$ . On peut noter que, dans ses considérations empiriques sur les fonctions d'onde CI probables des états  $^1\Sigma^+$  de CaO, Carlson attribuait le rôle principal à la configuration  $(3\pi^2 8\sigma^2 9\sigma^2)$  et ne tenait pas compte de la configuration  $(3\pi^4 9\sigma^2)$  qui correspond à  $(2\pi^4 7\sigma^2)$  dans MgO. La réparation de cet oubli doit certainement changer leur conclusion que, dans CaO,  $X^1\Sigma^+$  est un état représenté par une structure à couches ouvertes et les calculs de Yoshimine (29) devraient confirmer notre opinion que, dans CaO comme dans MgO, l'état  $X^1\Sigma^+$  est dominé par un déterminant à couches complètes  $(\pi^4 \sigma^2)$ .

### 3 ) L'ÉTAT FONDAMENTAL DE MgO

---

#### 3 - 1 Position du problème

---

La détermination de la nature de l'état fondamental est un problème commun à tous les oxydes d'alcalino - terreux (32). En effet, on est en droit de se demander si l'état  $X^1\Sigma^+$ , le plus bas des états observés de chaque molécule, est bien l'état fondamental étant donné que, d'après les règles de Wigner et Witmer (33), il ne peut se dissocier adiabatiquement en états fondamentaux  $Mg(^1S) + O(^3P)$  des atomes composants, dont l'union ne produit que des triplets ( $^3\Pi$  et  $^3\Sigma^-$ ).

Le problème se pose même de façon particulièrement aigüe dans le cas de MgO. En effet, les observations spectroscopiques (23), (24), indiquent que l'état  $A^1\Pi$  de MgO ne se situe que  $3563\text{ cm}^{-1}$  au dessus de  $X^1\Sigma^+$ . Lorsqu'on sait que l'état  $^3\Pi$  qui se trouve associé à cet état  $^1\Pi$  est situé, suivant les règles de Hund, à une énergie inférieure, on voit qu'il n'est nullement inconcevable de supposer que cet état  $^3\Pi$  puisse également se situer en dessous de l'état  $X^1\Sigma^+$ , devenant ainsi le véritable état fondamental de MgO.

#### 3 - 2 Les études antérieures

---

Il serait trop long de dresser ici une liste de toutes les études qui ont déjà été consacrées à la détermination de la symétrie de l'état fondamental de MgO et, plus généralement, des oxydes d'alcalino - terreux. Nous nous contenterons de les regrouper en fonction des conclusions très variables auxquelles elles ont abouties et qui dépendent en général de la méthode d'analyse utilisée : spectroscopique, thermochimique ou théorique.

Les résultats spectroscopiques sont actuellement nettement en faveur d'un état fondamental de symétrie  $^1\Sigma^+$  : on ne connaît en effet que des états singulets, que ce soit dans MgO ou dans les autres oxydes d'alcalino - terreux (22). De plus, l'état  $X^1\Sigma^+$  est exempt de perturbation mais ce n'est pas là un très bon argument puisque même les états excités de MgO sont pratiquement non perturbés. Cependant, il faut signaler que les bandes les plus intenses dans les spectres d'absorption en flamme de Barrow et Crawford (34) sont des structures complexes de l'ultra-violet proche que certains auteurs (35) attribuent à des transitions triplet - triplet ; ce pourrait être là l'indice d'un état fondamental triplet mais Barrow et Crawford, eux-mêmes, admettent que leur étude en absorption est trop superficielle pour en tirer des arguments définitifs.

Les résultats thermochimiques mènent à des conclusions beaucoup plus dispersées quant à la nature de l'état fondamental et qui reposent malheureusement sur des bases souvent mal étayées, par suite des difficultés expérimentales liées à la multitude de composés présents dans les vapeurs (36). A côté de travaux en faveur de la symétrie  $^1\Sigma^+$  (36), (37) mais qui ne rejettent pas catégoriquement la possibilité d'un état fondamental  $^3\Pi$  comme l'a souligné Gaydon (38), on trouve, de façon assez surprenante, beaucoup d'études qui se réfèrent à un état normal de symétrie  $^3\Sigma$  (35), (39), (40).

Pour tenter de trancher le problème, Brewer et Trajmar (26) ont supposé que l'écart  $^3\Pi - ^1\Pi$  dans MgO devait être à peu près le même que dans  $C_2$  (où il vaut  $7758\text{ cm}^{-1}$ ) puisque les configurations électroniques des états  $\Pi$  des deux molécules sont tout à fait analogues, résultant de l'excitation d'un électron  $p\pi$  de la structure à couches complètes dans la première orbitale  $\sigma$  excitée.

Cette méthode, pour le moins empirique, donne la symétrie  $^3\Pi$  pour l'état fondamental mais l'extrapolation de  $C_2$ , molécule homopolaire, à  $MgO$ , fortement hétéropolaire, nous semble sans valeur pour prouver la nature de l'état fondamental (voir paragraphe suivant).

Dans le domaine purement théorique où il nous semble difficile de ranger l'étude précédente, le seul travail antérieur au nôtre et consacré à la détermination de la symétrie de l'état normal de  $MgO$  est celui de Richards, Verhaegen et Moser (11) déjà évoqué au chapitre I et dans le début de ce chapitre II. Nous avons déjà dit l'intérêt que nous portions à ces calculs mais nous avons fait remarquer que la base atomique de leurs calculs SCF des états à couches ouvertes était sujette à caution, ce qui justifie notre nouvel examen du problème de l'état fondamental dont nous donnons maintenant les conclusions.

### 3 - 3 La symétrie de l'état fondamental de $MgO$

---

Des résultats des calculs présentés au début de ce chapitre, il ressort que seules deux configurations sont en mesure de fournir l'état fondamental de  $MgO$ . Il s'agit de la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  donnant l'état observé  $X^1\Sigma^+$  et de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$  qui fournit l'état  $A^1\Pi$ , observé au dessus de  $X^1\Sigma^+$  et un état  $^3\Pi$  encore inobservé qui, d'après la méthode des orbitales virtuelles pour états isoconfigurationnels (ch. I C - 2), doit se situer, dans l'échelle des énergies, à une distance égale à deux fois l'intégrale d'échange  $K_{2\pi 7\sigma}$  en dessous de  $A^1\Pi$ . Nous baptiserons  $a^3\Pi$  cet état  $^3\Pi$  encore inconnu.

Au voisinage de la position d'équilibre des noyaux, l'écart que nous avons calculé pour la séparation triplet - singulet ( $a^3\Pi - A^1\Pi$ ) est égal à  $1200\text{ cm}^{-1}$  environ. Rappelons que cet écart a été confirmé par les calculs variationnels indépendants de chaque état que nous avons effectués pour justifier la méthode des orbitales virtuelles dans le cas d'états ayant même configuration (ch. I C - 2).

Cet écart  $a^3\Pi - A^1\Pi$  ne pourrait être modifié que par suite d'énergies de corrélation différentes pour les deux états mais il n'y a pas de raisons spéciales pour qu'un tel phénomène se produise (en fait, comme nous le verrons au § C - 3 - 3 de ce chapitre, l'interaction de configuration pour  $a^3\Pi$  et pour  $A^1\Pi$  modifie très peu leurs fonctions Hartree - Fock). Notons que ce faible écart s'explique par la forte localisation des orbitales  $2\pi$  et  $7\sigma$  sur des atomes différents, contrairement à ce qui se passe dans  $C_2$  où les orbitales correspondantes sont partagées entre les deux centres, pour des raisons de symétrie propres aux molécules homopolaires.

Par une simple différence entre le terme spectral ( $T_e = 3563\text{ cm}^{-1}$ ) observé pour  $A^1\Pi$  et l'écart de  $1200\text{ cm}^{-1}$  calculé ci dessus, nous pouvons localiser l'état  $^3\Pi$  de  $MgO$  à  $T_e = 2360\text{ cm}^{-1}$  avec une précision très certainement meilleure que  $500\text{ cm}^{-1}$ . Ceci nous amène donc à conclure que l'état  $X^1\Sigma^+$  est bien l'état fondamental de  $MgO$ , au moins au voisinage des distances d'équilibre des états en cause.

Cependant, pour des séparations internucléaires plus importantes, l'état  $a^3\Pi$  va devenir l'état fondamental puisqu'il doit se dissocier dans les états atomiques normaux alors que  $X^1\Sigma^+$  ne peut se dissocier qu'en  $Mg(^1S) + O(^1D)$ , c'est-à-dire en un état excité de l'oxygène. Ce changement d'état fondamental dans une molécule lorsque la distance internucléaire augmente est suffisamment rare pour

qu'il mérite d'être signalé, d'autant plus qu'il se produit très vite dans MgO, aux alentours de  $R = 2 \text{ \AA}$  (voir Figure 6).

En ce qui concerne le comportement effectif de la molécule quand  $R \rightarrow \infty$ , Richards et coll. (11) ont fait remarquer qu'il était très possible que, par suite de perturbations d'origine spin - orbite au croisement des courbes de potentiel de  $X^1\Sigma^+$  et  $a^3\Pi$ , l'état fondamental de MgO aille tout de même se dissocier en atomes dans leur état normal. Cette possibilité nous semble à rejeter car la perturbation spin - orbite entre  $a^3\Pi$  et  $X^1\Sigma^+$  est certainement très faible puisque l'orbitale  $2\pi$  est centrée sur l'oxygène alors que  $7\sigma$  l'est sur le magnésium.

Enfin, il nous semble utile de remarquer que, d'après le diagramme de corrélation (Figure 1), la structure de l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  est très ionique au voisinage de sa distance d'équilibre puisque la structure limite correspondant à  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  est  $Mg^{++} (3s^0) O^- (2p^6)$ . Cependant, la localisation de l'orbitale  $6\sigma$  qui, pour cette distance  $R = r_e$  est encore très partagée entre l'oxygène et le magnésium dans l'état à couches complètes, réduit appréciablement ce caractère hautement ionique.

## B – DIAGRAMME DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE MgO ET MgO<sup>+</sup> PREVISIONS DE NOUVELLES TRANSITIONS

---

### 1 ) LES ETATS OBSERVES C<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> ET D<sup>1</sup>Δ

---

#### 1 - 1 Identification de la configuration

---

Dans les paragraphes précédents, consacrés aux plus bas états de MgO, nous avons été amenés à identifier trois états observés ( X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, A<sup>1</sup>Π et B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> ) à partir de nos calculs. Il reste à nous occuper des états excités C<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> et D<sup>1</sup>Δ qui avaient été laissés de côté parce qu'ils n'étaient liés en aucune manière au problème de l'état fondamental. Nous allons d'abord montrer qu'ils appartiennent tous deux à la même configuration que l'état <sup>3</sup>Δ calculé par la méthode SCF, c'est-à-dire à la configuration (2π<sup>3</sup>6σ<sup>2</sup>3π).

Mentionnons tout de suite que cette attribution est totalement différente de celle faite par Brewer et Trajmar (26) sur des bases trop empiriques. Ceux-ci proposaient en effet la symétrie <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> pour l'état C<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>, et lui faisaient correspondre la configuration (2π<sup>4</sup>6σ7σ) qui est, nous l'avons montré par nos calculs, la configuration prédominante de B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>. En échange, ils associaient B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> au plus haut des états de la configuration (2π<sup>2</sup>6σ<sup>2</sup>7σ<sup>2</sup>). En fait nous avons pu vérifier de façon suffisamment précise que cette configuration est au moins 30 000 cm<sup>-1</sup> trop élevée pour pouvoir correspondre à l'état B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> et qu'elle donne, de plus, des états instables.

Notre attribution des états C<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> et D<sup>1</sup>Δ à la configuration (2π<sup>3</sup>6σ<sup>2</sup>3π), par contre, nous paraît indiscutable.

En ce qui concerne les énergies calculées, d'abord, nous constatons un accord remarquable avec l'expérience. Cet accord se manifeste de deux manières :

- en premier lieu, il convient de noter que les états observés C<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> et D<sup>1</sup>Δ sont extrêmement proches l'un de l'autre (229 cm<sup>-1</sup> à la distance commune d'équilibre). Nos calculs donnent les deux niveaux dans le bon ordre avec, toutefois, une séparation plus faible (100 cm<sup>-1</sup>). Cependant, prise en valeur absolue, l'erreur due au calcul étant réellement très petite, le résultat doit être considéré comme très satisfaisant. Notons ici aussi que la faiblesse de cet écart est dû d'une part au fait que les orbitales 2π et 3π sont centrées sur des atomes différents, et d'autre part au fait que la différence d'énergie entre <sup>1</sup>Δ et <sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> s'obtient par une différence d'intégrales (voir Table IX).
- en second lieu, la position calculée pour les états C<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> et D<sup>1</sup>Δ par rapport aux autres états observés, après correction de corrélation, est un argument d'identification encore plus convaincant. Ainsi, l'écart d'énergie SCF entre l'état D<sup>1</sup>Δ (ou C<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>) et l'état A<sup>1</sup>Π diffère de moins de 500 cm<sup>-1</sup> de la valeur expérimentale. Il n'y a à faire aucune correction semi-empirique d'énergie de corrélation puisque, d'une part, les états <sup>1</sup>Δ et <sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> ont même cœur (2π<sup>3</sup>6σ<sup>2</sup>) que l'état A<sup>1</sup>Π et que, de plus, les orbitales calculées pour <sup>3</sup>Π et <sup>3</sup>Δ ont des populations atomiques très semblables. Notons

par ailleurs que, si on admet que la limitation du nombre d'orbitales atomiques de base cause à peu près la même erreur dans les états  $A^1\Pi$ ,  $D^1\Delta$  et  $C^1\Sigma^-$ , on peut suggérer que le petit écart de  $500\text{ cm}^{-1}$  dont nous avons parlé plus haut peut se relier au fait que l'orbitale  $3\pi$  occupée dans  $C^1\Sigma^-$  et  $D^1\Delta$ , étant surtout localisée sur Mg (3p), pénètre moins à l'intérieur du cœur moléculaire que l'orbitale  $7\sigma$  qui la remplace dans  $A^1\Pi$  et qui est surtout formée de Mg (3s).

En ce qui concerne maintenant les constantes spectroscopiques de  $D^1\Delta$  et  $C^1\Sigma^-$ , la table XV montre un accord très satisfaisant entre les valeurs expérimentales et théoriques des distances internucléaires d'équilibre : les calculs fournissent pour les deux états le même résultat ( $r_e = 1,854\text{ \AA}$ ) alors que les valeurs observées sont respectivement  $r_e = 1,872\text{ \AA}$  (pour  $D^1\Delta$ ) et  $r_e = 1,873\text{ \AA}$  (pour  $C^1\Sigma^-$ ). L'accord est moins bon pour les constantes vibrationnelles que nos calculs indiquent supérieures à  $800\text{ cm}^{-1}$  alors que la valeur expérimentale est  $\omega_e = 632\text{ cm}^{-1}$  pour les deux états. On retrouve cependant très bien le parallélisme frappant des deux courbes de potentiel, résultat de l'appartenance des deux états  $D^1\Delta$  et  $C^1\Sigma^-$  à la même configuration.

### 1 - 2 Dissociation des états $C^1\Sigma^-$ et $D^1\Delta$

Nous désirons soulever ici un problème intéressant lié à la nature des produits de dissociation des états  $D^1\Delta$  et  $C^1\Sigma^-$ . Si on se sert, pour calculer l'énergie de dissociation de ces états, de la

formule  $D_e = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e}$ , on trouve une énergie de dissociation de l'ordre de  $19\,000\text{ cm}^{-1}$  pour

chaque état (origine prise à leur minimum d'équilibre). Notons au passage que cette formule n'est valable que si on suppose que l'écart  $\Delta G(v)$  entre niveaux de vibration voisins décroît linéairement avec  $v$  (21), c'est-à-dire par exemple pour un potentiel de Morse ou pour un potentiel anharmonique limité aux termes d'ordre quatre en  $(R - r_e)$ .

D'autre part, la limite de dissociation la plus basse pour l'état  $^1\Delta$  est la même que celle de l'état  $X^1\Sigma^+$ , c'est-à-dire  $\text{Mg}(3s^2\ ^1S) + O(2p^4\ ^1D)$ . Si la valeur spectroscopique de l'énergie de dissociation de  $X^1\Sigma^+$  est bien correcte ( $29\,750\text{ cm}^{-1}$ ), cette limite de dissociation se trouve légèrement en dessous du terme spectral correspondant à  $D^1\Delta$  et par conséquent, il s'avère nécessaire d'admettre l'existence d'une bosse dans la courbe de potentiel de  $D^1\Delta$  pour expliquer l'observation du système  $D^1\Delta - A^1\Pi$ . En fait, on connaît trop peu de niveaux de vibration de l'état fondamental et de plus, il s'agit d'un état fortement ionique ; on peut donc émettre quelques réserves en ce qui concerne la validité de la détermination spectroscopique de l'énergie de dissociation de l'état  $X^1\Sigma^+$  qui repose sur une extrapolation à longue distance faite à partir d'un nombre trop restreint de niveaux. Parmi les diverses déterminations faites en thermochimie, les expériences de spectrométrie de masse de Drowart, Exsteen et Verhaegen (36) ont fourni une énergie de dissociation de l'état  $X^1\Sigma^+$  égale à  $45\,800\text{ cm}^{-1}$ . En fait, Richards et coll. (11) ont fait remarquer que la présence de l'état  $a^3\Pi$  à proximité du fondamental n'avait pas été prise en ligne de compte dans cette valeur de  $D_e$ . Si nous acceptons la position de  $a^3\Pi$  donnée par nos calculs ( $T_e = 2360\text{ cm}^{-1}$ ), la valeur de  $D_e(X^1\Sigma^+)$  se réduit à  $44\,200\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est tout de même beaucoup plus élevé que la valeur spectroscopique. Cette détermination thermochimique de  $D_e$  ne fait pas appel à une extrapolation hasardeuse et semble plus fiable que celle déduite des données spectroscopiques. Cependant, des études de spectrométrie de flamme (39) fondées il est vrai sur une erreur dans la symétrie de l'état fondamental, ont mené à des valeurs de  $D_e$  encore plus grandes et de nouvelles investigations expérimentales approfondies restent nécessaires avant de statuer sur ce problème.

Dans la représentation à une seule configuration, l'état  ${}^1\Delta$  qui se dissocie dans les plus bas produits atomiques compatibles avec cette symétrie est l'état répulsif  $(2\pi^2 6\sigma^2 7\sigma^2) {}^1\Delta$  qui croise la courbe de potentiel de l'état  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$  au voisinage de  $R = 2,5 \text{ \AA}$ . L'interaction électronique entre ces deux états est égale à  $\sqrt{2}$  fois l'intégrale hybride biélectronique  $(2\pi 7\sigma/3\pi 7\sigma)$ . Vers  $2,5 \text{ \AA}$ , cette interaction est de l'ordre de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire un peu plus que l'écart qui sépare deux niveaux de vibration. D'un point de vue expérimental, il est difficile de dire si elle va se traduire par une bosse dans la courbe de potentiel effective de  $D^1\Delta$  (cas d'un couplage fort) ou simplement par un élargissement de quelques niveaux de vibration encore non observés (cas d'un couplage faible).

On peut s'attendre, pour  $C^1\Sigma^-$ , à un comportement assez parallèle à celui de  $D^1\Delta$ . Cependant, sa dissociation adiabatique aura lieu un peu plus haut, en  $\text{Mg}(3s 3p {}^3P) + O(2p^4 {}^3P)$  où le conduit le croisement de la courbe de potentiel de  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi) {}^1\Sigma^-$  par celle du plus bas état  ${}^1\Sigma^-$  de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma 7\sigma 3\pi)$ , à allure répulsive (41). Là encore, il est probable que la courbe de potentiel adiabatique de  $C^1\Sigma^-$  présente une bosse, moins accusée cependant que celle de  $D^1\Delta$ .

## 2 ) L'ION MOLECULAIRE $\text{MgO}^+$

---

Les calculs variationnels effectués pour les états  $(2\pi^4 6\sigma) {}^2\Sigma^+$  et  $(2\pi^3 6\sigma^2) {}^2\Pi$  de  $\text{MgO}^+$  nous fournissent un certain nombre d'informations sur cet ion moléculaire encore inconnu expérimentalement. Ces informations seront utilisées ultérieurement pour localiser les états de Rydberg de  $\text{MgO}$  (§ B 3).

### 2 - 1 Nature de l'état fondamental de $\text{MgO}^+$

---

Les résultats des calculs SCF donnés dans la table IV indiquent que l'état fondamental de  $\text{MgO}^+$  est, dans le cadre de l'approximation Hartree - Fock, l'état  $(2\pi^3 6\sigma^2) {}^2\Pi$  et que sa courbe de potentiel présente un minimum pour  $r_e = 1,811 \text{ \AA}$ . Cet état  ${}^2\Pi$  se situe  $7\,680 \text{ cm}^{-1}$  en dessous de l'autre état calculé, l'état  $(2\pi^4 6\sigma) {}^2\Sigma^+$ . On trouvera dans la table XV, les principales constantes spectroscopiques calculées pour ces états.

En vue d'effectuer la correction d'énergie de corrélation, nous remarquerons d'abord que les orbitales des deux états sont très semblables à celles des états à couches ouvertes  ${}^3\Pi$  et  ${}^3\Sigma^+$  de  $\text{MgO}$ , ayant même cœur. Si on néglige à nouveau les effets de corrélation entre couches externes (voir § B 1 - 1), on en déduit que la différence d'énergie trouvée entre les états variationnels  ${}^2\Pi$  et  ${}^3\Pi$  doit être très proche de sa véritable valeur. De même, la différence d'énergie  ${}^2\Sigma^+ - {}^3\Sigma^+$  doit être bien rendue par les calculs SCF.

Nous avons vu précédemment (voir § A) que les singulets ayant mêmes configurations que  ${}^3\Pi$  et  ${}^3\Sigma^+$  correspondent respectivement aux états observés  $A^1\Pi$  et  $B^1\Sigma^+$ . A partir des termes spectraux expérimentaux des singulets, l'application des formules (a) et (b) de la table IX permet de localiser l'état  $a^3\Pi$  à  $2360 \text{ cm}^{-1}$  et l'état  ${}^3\Sigma^+$  à  $13\,710 \text{ cm}^{-1}$  au dessus de  $X^1\Sigma^+$ . Toutefois, cette dernière valeur peut être contravertée puisque nous avons vu que, par interaction de configuration, l'état  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma) {}^1\Sigma^+$  interagit assez fortement avec d'autres états de sa symétrie pour former  $B^1\Sigma^+$



alors que l'état triplet ( $2\pi^4 6\sigma 7\sigma$ )  $^3\Sigma^+$  est certainement beaucoup moins contaminé. Cependant d'après les calculs de Huron et coll. (30) qui permettent d'obtenir, pour ces deux états, des fonctions d'onde indépendantes et ainsi d'avoir une valeur approchée de la différence d'énergie de corrélation entre eux, il semble bien que l'effet en énergie soit relativement faible, de l'ordre de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , ce qui placerait l'état  $^3\Sigma^+$  vers  $15\ 000\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, bien qu'il soit plus raffiné, leur calcul totalement non empirique ne donne pas forcément un résultat plus proche de la réalité que le notre qui s'appuie directement sur l'expérience (leur résultat pour  $A^1\Pi$ , par exemple est  $8\ 000\text{ cm}^{-1}$  trop haut). Dans le doute, et afin de préserver l'homogénéité de notre travail, nous utiliserons la valeur de  $13\ 710\text{ cm}^{-1}$  déduite par la méthode des orbitales fixées entre états isoconfigurationnels tout en conservant la remarque précédente.

A partir de la position « expérimentale » ainsi obtenue pour les états triplets  $^3\Pi$  et  $^3\Sigma^+$  et compte tenu des remarques faites au début de ce paragraphe, on peut prévoir assez précisément la position des états  $^2\Pi$  et  $^2\Sigma^+$  de  $\text{MgO}^+$  par rapport aux états observés de  $\text{MgO}$  et, par conséquent leur position mutuelle, correction d'énergie de corrélation incluse. On trouve ainsi que l'état  $^2\Pi$  se situe nettement en dessous (à peu près  $13\ 000\text{ cm}^{-1}$ ) de l'état  $^2\Sigma^+$ . Ceci nous amène à une importante conclusion : l'état fondamental de  $\text{MgO}^+$  est très certainement un état  $^2\Pi$  inversé de configuration ( $2\pi^3 6\sigma^2$ ).

## 2 - 2 *Energie d'ionisation de MgO*

---

Un autre résultat intéressant qui se déduit facilement de nos calculs concerne l'énergie d'ionisation de  $\text{MgO}$ , c'est-à-dire la différence d'énergie entre l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  de  $\text{MgO}$  et la position prévue pour l'état fondamental  $^2\Pi$  de  $\text{MgO}^+$ . Nous avons dit, en effet, que les calculs variationnels donnaient directement, sans besoin d'autres corrections, la valeur réelle de l'écart  $^2\Pi - a^3\Pi$  en énergie. Comme nous avons pu obtenir assez précisément la position de l'état  $a^3\Pi$  par rapport à  $X^1\Sigma^+$  nous en déduisons, par simple addition, que l'énergie d'ionisation de l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  est approximativement  $61\ 240\text{ cm}^{-1}$ . Nous estimons à  $2\ 000\text{ cm}^{-1}$  la précision sur cette valeur.

## 2 - 3 *Dissociation de MgO<sup>+</sup>*

---

Le dernier problème relatif à  $\text{MgO}^+$  concerne son mode de dissociation et son degré de stabilité.

Bien qu'il ait une structure fortement ionique ( $\text{Mg}^{+}\text{O}^{-}$ ) au voisinage de la distance d'équilibre, il est raisonnable de penser que, par interaction de configurations, l'état fondamental  $^2\Pi$  de  $\text{MgO}^+$  va se dissocier en états atomiques fondamentaux  $\text{Mg}^+$  ( $^2S$ ) et  $\text{O}$  ( $^3P$ ). Expérimentalement (42), ce produit de dissociation se situe  $45\ 800\text{ cm}^{-1}$  au dessus du produit de dissociation  $\text{Mg}$  ( $^1S$ ) +  $\text{O}$  ( $^1D$ ) de l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  de  $\text{MgO}$ , c'est-à-dire encore  $90\ 000\text{ cm}^{-1}$  au dessus du minimum de la courbe de potentiel de  $X^1\Sigma^+$  (si on réfère à la valeur de  $D_e(\text{MgO})$  donnée par Drowart et coll. (36) à partir d'expérience de spectrométrie de masse).

En conséquence, l'énergie de dissociation de  $\text{MgO}^+$  doit être à peu près  $29\ 000\text{ cm}^{-1}$ . Même en utilisant la faible valeur spectroscopique de  $D_e(X^1\Sigma^+)$ , on trouve encore  $D_e(\text{MgO}^+)$  égale à  $14\ 000\text{ cm}^{-1}$ . Il semble donc acquis que la stabilité de l'ion moléculaire  $\text{MgO}^+$  ne fait aucun doute, même si aucun spectre de cet ion n'est encore connu.

### 3 ) DIAGRAMME DES NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DE MgO

Nous avons déjà dit que le but initial de l'étude sur MgO présentée ici était de fournir des renseignements aussi précis que possible sur la position et les propriétés des états excités encore inconnus en vue de clarifier la situation expérimentale dans le spectre ultra - violet. Nous sommes maintenant en mesure de présenter un diagramme assez précis et complet des niveaux d'énergie de MgO, au moins jusqu'à la première limite d'ionisation (Figure 6).

Le premier pas consiste à placer les niveaux d'énergie observés à la position donnée expérimentalement ( Table XIII ). On en déduit la position probable des états non observés de même configuration en ajoutant, comme indiqué table IX, les intégrales moléculaires appropriées (nous avons déjà donné, pour  $a^3\Pi$  et  $b^3\Sigma^+$ , des illustrations de cette procédure : ch. II B 2 - 1 par exemple). Ensuite, sur la base des discussions du paragraphe précédent, on place les deux états  $^2\Pi$  et  $^2\Sigma^+$  de  $MgO^+$  à leur position prévue.

D'autres niveaux intéressants peuvent être obtenus en utilisant la méthode des orbitales virtuelles à partir d'états variationnels de référence ayant même cœur (voir ch. I C 3 ). En pratique, notre base ne comprenant qu'une seule orbitale atomique excitée, l'orbitale 3p du magnésium, elle n'est bien adaptée qu'aux calculs d'énergie de configurations ne mettant pas en jeu des orbitales moléculaires plus hautes que  $8\sigma$  et  $3\pi$ , c'est-à-dire, en plus des configurations ayant fait l'objet de calculs variationnels, les trois configurations  $(2\pi^4 6\sigma 3\pi)$ ,  $(2\pi^4 6\sigma 8\sigma)$  et  $(2\pi^3 6\sigma^2 8\sigma)$ . Fort heureusement, il s'agit là des configurations donnant tous les autres états intéressants. Nous avons appliqué, à ces états calculés par la méthode des orbitales virtuelles, de petites corrections de défaut de self - consistance que nous avons toutes supposées égales à un abaissement de  $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ , écart par rapport à l'énergie variationnelle trouvé pour la position des états limites  $^2\Sigma^+$  et  $^2\Pi$  de chaque série lorsqu'on calcule leur énergie à partir des orbitales de  $^3\Sigma^+$  et  $^3\Pi$  respectivement.

Il reste à considérer les états de Rydberg excités. En fait, on peut dire que la plupart des états de MgO sont des états de Rydberg (sauf, bien sûr,  $X^1\Sigma^+$  et peut être aussi  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ ,  $b^3\Sigma^+$  et  $B^1\Sigma^+$ , dont l'orbitale externe  $7\sigma$  est centrée sur l'orbitale de valence  $3s$  du magnésium). Les états de Rydberg situés en dessous de la limite d'ionisation ont leur orbitale externe qui ressemble fortement à une orbitale du magnésium car la première orbitale de Rydberg de l'oxygène est déjà plus éloignée en énergie que la limite d'ionisation du magnésium. Il y a ainsi deux types de séries de Rydberg qui se distinguent par l'état de  $MgO^+$  vers lequel elles convergent ( $^2\Pi$  ou  $^2\Sigma^+$ ) et que l'on peut considérer comme le membre ultime ( $n \rightarrow \infty$ ) de chaque série. Nous venons de dire qu'avec notre base, des calculs d'énergie des états de Rydberg avec  $n \geq 4$  par la méthode des orbitales virtuelles n'auraient aucun sens mais nous pouvons tout de même obtenir une valeur approchée de leur terme spectral en leur appliquant la formule de Rydberg :

$$E = E(\text{ionisation}) - \frac{R}{(n + a_{\rho} \lambda)^2}$$

Ce calcul a surtout un sens pour les états à orbitales externes  $n\pi$  et  $n\sigma$  dont on peut déduire la position à partir des états à orbitale externe  $3\pi$  ( $3p\pi$ ) ou  $8\sigma$  ( $3p\sigma$ ) calculés précédemment (en particulier, on trouve ainsi la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2) 4p\pi$  vers  $48\ 000\text{ cm}^{-1}$  et toutes les autres configurations de ce type au dessus de  $50\ 000\text{ cm}^{-1}$ ). Si, de même, on suppose, malgré les réserves

faites plus haut, que l'orbitale  $7\sigma$  est déjà de type Rydberg sur  $3s$  (Mg), on trouve la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2) 4s\sigma$  vers  $42\ 000\ \text{cm}^{-1}$  et la configuration  $(2\pi^4 6\sigma) 4s\sigma$  vers  $44\ 000\ \text{cm}^{-1}$ . Ces dernières valeurs sont certainement trop basses car elles signifieraient que l'orbitale  $4s\sigma$  serait moins excitée, dans la molécule, que l'orbitale  $3p\sigma$ , c'est-à-dire  $8\sigma$  (l'énergie de la configuration  $2\pi^3 6\sigma^2 8\sigma$  est en effet, d'après les calculs en orbitales virtuelles, de l'ordre de  $43\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ) ; ceci ne correspond pas à la situation observée dans l'atome de magnésium.

Afin de compléter le diagramme vers la région des grandes distances internucléaires, nous avons dû considérer divers états résultant de diexcitations à partir de la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  qui correspond à la structure limite  $\text{Mg}^{++} 0^{-}$ . Selon la nature de leurs orbitales excitées, ces états peuvent appartenir à l'une des trois séries construites à partir des cœurs  $(2\pi^4)$ ,  $(2\pi^3 6\sigma)$  et  $(2\pi^2 6\sigma^2)$  avec deux électrons externes. Nous avons calculé l'énergie de ces états, pour plusieurs distances internucléaires, à l'aide des orbitales virtuelles des états variationnels  $(2\pi^4 6\sigma^2) 1\Sigma^+$  et  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma) 3\Sigma^+$ . Dans tous les cas, nous avons obtenu des courbes de potentiel répulsives pour les états de configuration diexcitée par rapport à la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2)$ . On peut cependant objecter que le mode de calcul de ces courbes n'est pas totalement satisfaisant. En effet, nous avons vu que la configuration du cœur a une influence déterminante sur la composition LCAO des orbitales externes et, par conséquent, ni  $X^1\Sigma^+$  ni  $b^3\Sigma^+$  ne sont des états de référence vraiment bien adaptés aux calculs d'énergie d'états qui, non seulement, ont un cœur différent (dix-huit électrons au lieu de dix-neuf) mais, de plus, ne sont pas des états ioniques. Quoique, pour certains d'entre eux, comme par exemple les quintuplets de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma 7\sigma 3\pi)$ , il n'y ait pas d'objection théorique pour effectuer un calcul variationnel indépendant, nous avons pensé que la faible importance de ces états ne justifiaient pas les efforts et le coût de tels calculs.

Nous considérerons plutôt que les conclusions obtenues par la méthode des orbitales virtuelles sont suffisamment nettes, du moins sous l'angle qualitatif : les états diexcités sont tous répulsifs et se trouvent à de très hautes énergies pour des distances internucléaires de l'ordre de 3 à 4 Bohrs. Ils ne nous intéressent donc pas dans cette région. Leur importance vient plutôt du fait qu'ils se dissocient en atomes neutres dans la représentation à une seule configuration et qu'ils contribuent à définir, au moyen de croisements évités, la forme des courbes de potentiel effectives des plus bas états de MgO. Par exemple, le croisement évité entre les courbes des triplets des configurations  $(2\pi^3 6\sigma 7\sigma^2)$  et  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$  d'une part, et  $(2\pi^2 6\sigma^2 7\sigma^2)$  et  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$  d'autre part permettent aux plus bas états  $3\Pi$  d'une part ( $a^3\Pi$ ) et  $3\Sigma^-$  d'autre part de se dissocier en états fondamentaux atomiques. C'est ainsi que nous avons relié les états moléculaires à leurs produits de dissociation atomique en respectant la règle de non-croisement entre états de même symétrie ( $\Lambda$ , S). Cependant, la forme des courbes de potentiel ne peut être définie avec précision dans le cadre de notre étude pour deux raisons essentielles qui sont d'abord que nous n'avons pas fait de calculs SCF ailleurs que sur le domaine très restreint limité au voisinage des minima de potentiel (entre 3,0 et 3,6 Bohrs) et ensuite que l'énergie de dissociation de MgO étant mal connue (nous avons adopté la valeur de Drowart et coll. (36)), la position des limites de dissociation par rapport aux états moléculaires est mal définie. Ainsi, par exemple, la stabilité du plus bas des états  $3\Sigma^-$  est tout à fait problématique.

Pour faciliter la compréhension du diagramme des niveaux d'énergie de MgO (Figure 6), nous avons porté sur la gauche des courbes de potentiel la configuration dominante pour chaque état dans la zone des distances internucléaires d'équilibre. Sur la droite, les positions des produits de dissociation par rapport aux états fondamentaux atomiques sont tirées des tables de Moore (42). Notons enfin que les principales constantes spectroscopiques calculées pour les états de MgO, qu'ils soient ou non connus expérimentalement, sont données dans la table XV. On pourra remarquer que les distances d'équilibre  $r_e$  décroîtront légèrement avec l'éloignement de l'électron externe dans les deux séries de Rydberg pour aboutir aux  $r_e$  de l'ion.

Energie (cm<sup>-1</sup>)

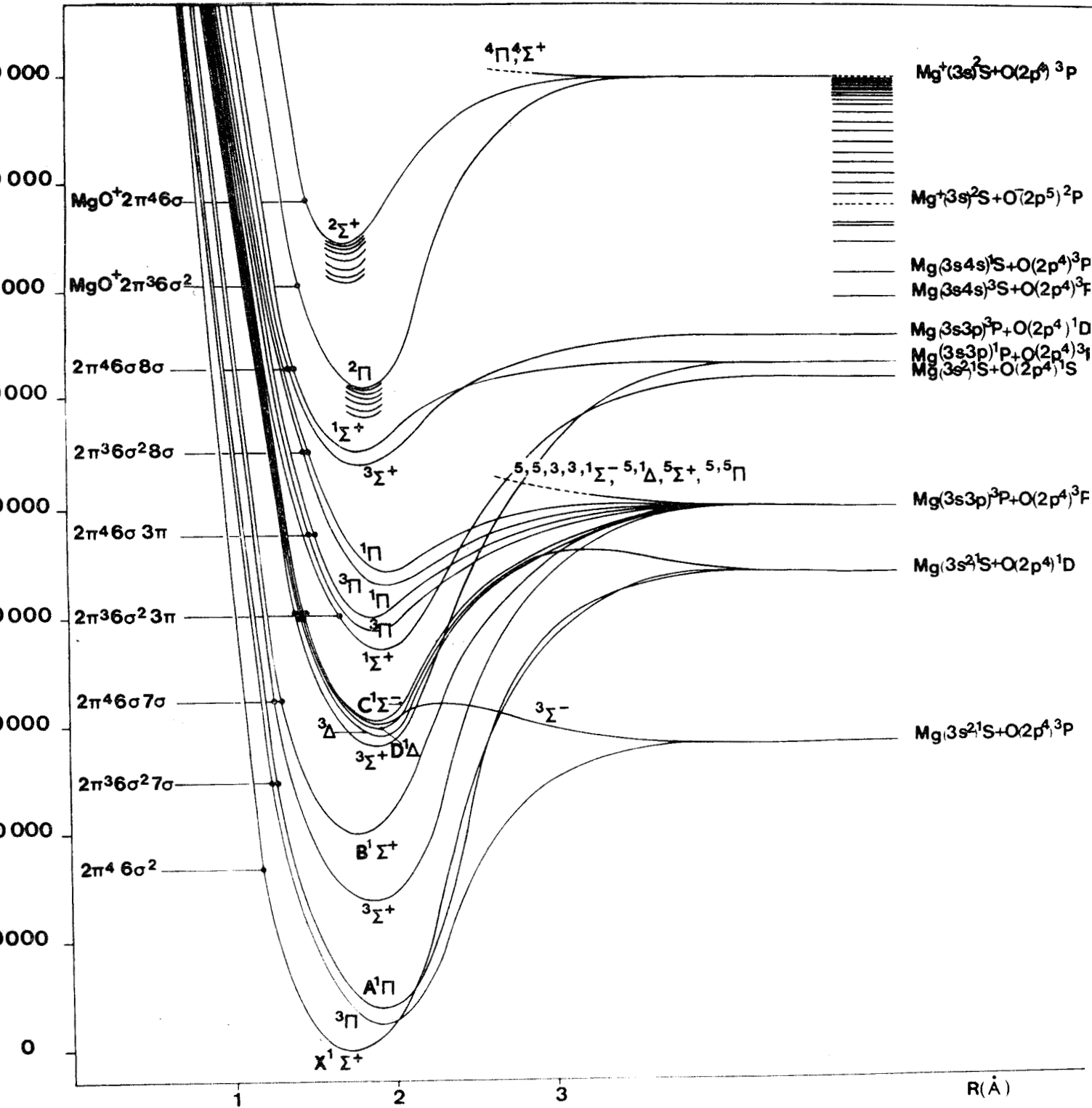


Figure 6 Diagramme des niveaux d'énergie de MgO



#### 4 ) APPLICATION : PRÉDICTION DE NOUVELLES TRANSITIONS

---

##### 4 - 1 Précision de la localisation des états

---

Nous avons vu au premier chapitre que la précision obtenue à partir de calculs en orbitales virtuelles dépend fortement du choix de l'état de référence. Néanmoins, nos résultats de la figure 6 proviennent d'états de référence soigneusement sélectionnés, choisis de manière à minimiser le plus possible l'écart avec la position réelle des états calculés.

Compte tenu de la correction de self-consistence de  $1\ 000\text{ cm}^{-1}$  faite sur les états "extra-configurationnels" (ch. II B 3), nous estimons que l'incertitude sur leur position doit être de l'ordre de  $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ . La marge d'incertitude est même réduite à  $1\ 000\text{ cm}^{-1}$  quand il s'agit d'états calculés à partir des orbitales d'un état iso-configurationnel comme c'est le cas pour les quatre plus basses configurations de MgO. Cependant, cette marge doit être un peu augmentée lorsqu'on s'intéresse à des états  $^1\Sigma^+$  qui, nous l'avons vu pour plusieurs d'entre eux (Table XVI), sont sujets à une interaction de configuration particulière.

Les précisions que nous donnons ci-dessus ne sont que des estimations, ni trop optimistes, ni trop pessimistes. On ne doit pas les considérer absolument comme des limites supérieures de l'erreur mais seulement comme des écarts maximum probables sur la position. Il est en effet impossible, dans ce genre de problème, de déterminer avec rigueur la marge d'erreur car, en fait, on connaît mal ce qu'on néglige. C'est surtout l'intuition et l'expérience de tels calculs qui nous ont guidés dans nos estimations d'incertitude.

##### 4 - 2 Transitions électroniques dans l'infra-rouge

---

On peut s'attendre à observer au moins deux transitions dans le spectre électronique infra-rouge de l'oxyde de magnésium.

La première transition peut être localisée avec beaucoup de précision puisqu'elle a lieu entre deux états observés. Il s'agit du système  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ . La position de la raie nulle (c'est-à-dire à peu près la tête Q) de la transition vibronique  $0 - 0$  s'obtient à partir de la formule :

$$T_{00} = T_e + \frac{1}{2} (\omega'_e - \omega''_e) - \frac{1}{4} (\omega'_e x'_e - \omega''_e x''_e) + \dots$$

On trouve ainsi  $T_{00} = 3\ 624\text{ cm}^{-1}$  pour la transition  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  (c'est-à-dire une longueur d'onde de  $2,7594\ \mu$ ). Les distances d'équilibre des deux états étant relativement différentes, on peut s'attendre à observer plusieurs progressions.

La seconde transition électronique dans l'infra-rouge est la transition  $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ , l'analogue triplet du système rouge observé de MgO,  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ . Jusqu'ici, aucun des états de cette transition n'a pu être observé. Dans leurs calculs SCF, Richards, Verhaegen et Moser (11)

trouvaient ces deux états à des énergies très voisines, de sorte que la transition correspondante devait se produire dans l'infra - rouge très lointain où le spectre de MgO n'avait jamais été recherché. Mais nos calculs, plus fiables puisqu'ils permettent une bonne représentation de l'orbitale  $7\sigma$  (voir ch. II A 1 - 1), indiquent que la transition  $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$  doit plutôt se situer dans la région du proche infra - rouge (entre  $0,8 \mu$  et  $1 \mu$  à peu près), dont l'accès expérimental est beaucoup plus facile.

Il faut aussi signaler que de nombreuses transitions Rydberg - Rydberg sont également très probables dans l'infra - rouge et qu'il n'est pas impossible que la transition interdite  $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$  puisse apparaître faiblement, par exemple par l'intermédiaire d'interactions spin - orbite entre le triplet et le singulet de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$ . Si elle est observable, cette transition doit apparaître aux environs de  $4\mu$  à  $5 \mu$ .

#### 4 - 3 Transitions électroniques dans l'ultra - violet

---

La prédiction de nouveaux systèmes de bandes dans l'ultra - violet a été l'idée de départ des calculs théoriques sur MgO. Nous donnerons ici les résultats bruts, réservant pour le prochain paragraphe une application détaillée illustrant l'intérêt de nos calculs sur ce plan spécifique.

Nous supposons que seules peuvent apparaître avec une intensité suffisante les transitions dont l'état inférieur est  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$  ou  $A^1\Pi$ , c'est-à-dire l'un des trois plus bas états de MgO. Dans ces conditions, les règles de sélection usuelles ( $\Delta L = 0, \pm 1$ ;  $\Delta S = 0$ ;  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ ) permettent de prédire la possibilité d'apparition de treize systèmes dans la région du proche ultra - violet ( $2\ 300 \text{ \AA} - 4\ 000 \text{ \AA}$ ) dont deux seulement sont déjà connus (du moins à la date où a été réalisé ce travail) :  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$  et  $D^1\Delta - A^1\Pi$ . Ces treize transitions sont données dans la table XVII.

Cependant, il est fort possible qu'au moins l'une d'elles, la transition  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi) ^3\Sigma^- - a^3\Pi$ , soit inobservable parce que l'état supérieur  $^3\Sigma^-$ , risque bien d'être répulsif ou prédissocié par effet tunnel, si l'interaction des configurations  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$  et  $(2\pi^2 6\sigma^2 7\sigma^2)$ , qui mène à une dissociation située  $1600 \text{ cm}^{-1}$  en dessous du minimum calculé pour  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi) ^3\Sigma^-$ , est suffisamment intense. Pour être stable, l'état  $^3\Sigma^-$  doit au moins présenter une petite bosse de potentiel, ce qui n'est nullement prouvé.

D'autres transitions, marquées (c) dans la table XVII, risquent également d'être difficilement observables. Il s'agit de celles qui correspondent à un saut quantique de deux électrons. En effet, l'opérateur du moment dipolaire, qui est lié aux intensités de transition, est un opérateur monoélectronique, dont les éléments matriciels non nuls n'apparaissent qu'entre état différant au plus par une orbitale. Cependant, la variation de forme des orbitales d'un état à l'autre et les mélanges apportés par l'interaction de configuration rendent cette règle de sélection moins stricte. Toutefois, les transitions correspondant, au moins formellement à l'ordre zéro, à une double excitation électronique auront certainement une faible intensité.

Enfin, il reste à mettre l'accent sur les séries de Rydberg de MgO. Dans les deux séries qui convergent soit vers l'état  $(2\pi^3 6\sigma^2) ^2\Pi$ , soit vers l'état  $(2\pi^4 6\sigma) ^2\Sigma^+$  de  $\text{MgO}^+$ , les membres les plus proches de la limite d'ionisation ne peuvent apparaître que dans l'ultra - violet du vide. Ainsi les transitions de Rydberg avec l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  de MgO pourront être obtenues, d'après nos

TABLE XVII

MgO : Systèmes de bandes prévus dans le proche ultra - violet

Etat supérieur <sup>a</sup>		Etat inférieur <sup>b</sup>	Bande 0-0	Remarques
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi) \ ^3\Sigma^+$	-	(a) $\ ^3\Pi$	$3900 \text{ \AA} \pm 300 \text{ \AA}$	-
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi) \ D^1\Delta$	-	A $\ ^1\Pi$	$3805 \text{ \AA}$	observé
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi) \ C^1\Sigma^-$	-	A $\ ^1\Pi$	$3773 \text{ \AA}$	observé
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi) \ ^3\Delta$	-	(a) $\ ^3\Pi$	$3750 \text{ \AA} \pm 100 \text{ \AA}$	-
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi) \ ^3\Sigma^-$	-	(a) $\ ^3\Pi$	$3600 \text{ \AA} \pm 100 \text{ \AA}$	b
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi) \ ^1\Sigma^+$	-	A $\ ^1\Pi$	$3000 \text{ \AA} \pm 100 \text{ \AA}$	-
$(2\pi^4 6\sigma 3\pi) \ ^1\Pi$	-	A $\ ^1\Pi$	$2780 \text{ \AA} \pm 200 \text{ \AA}$	c
$(2\pi^4 6\sigma 3\pi) \ ^3\Pi$	-	(a) $\ ^3\Pi$	$2760 \text{ \AA} \pm 300 \text{ \AA}$	c
$(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi) \ ^1\Sigma^+$	-	X $\ ^1\Sigma^+$	$2720 \text{ \AA} \pm 80 \text{ \AA}$	d
$(2\pi^4 6\sigma 3\pi) \ ^1\Pi$	-	X $\ ^1\Sigma^+$	$2540 \text{ \AA} \pm 200 \text{ \AA}$	d
$(2\pi^3 6\sigma^2 8\sigma) \ ^3\Pi$	-	(a) $\ ^3\Pi$	$2470 \text{ \AA} \pm 300 \text{ \AA}$	-
$(2\pi^3 6\sigma^2 8\sigma) \ ^1\Pi$	-	A $\ ^1\Pi$	$2470 \text{ \AA} \pm 200 \text{ \AA}$	d
$(2\pi^3 6\sigma^2 8\sigma) \ ^1\Pi$	-	X $\ ^1\Sigma^+$	$2270 \text{ \AA} \pm 200 \text{ \AA}$	d

a On donne, pour chaque état, la configuration prédominante de chaque état supérieur.

b L'état  $\ ^3\Sigma^-$  n'est stable que si sa courbe de potentiel présente une « bosse » (voir § B - 4.3).

c Ces transitions sont certainement moins intenses car l'état supérieur est doublement excité par rapport à l'état inférieur dans l'approximation à une seule configuration.

d Observé par Singh postérieurement à ces prévisions (réf. 43 à 45).



calculs, jusqu'à 1 650 Å pour la première série et 1 350 Å pour la deuxième (bandes 0 – 0). D'autres transitions Rydberg - valence, ayant  $A^1\Pi$  ou  $a^3\Pi$  comme état inférieur sont également susceptibles d'apparaître dans la même région mais, comparativement, un peu plus vers le visible. En tout cas, si les problèmes rencontrés dans une éventuelle future analyse de ces transitions le justifiait, d'autres calculs devraient être faits avec une nouvelle base d'orbitales atomiques, mieux adaptée à une telle étude.

#### 4 - 4 *Confirmations expérimentales récentes de nos prévisions théoriques*

---

Le travail que nous venons de présenter sur MgO a été terminé en 1971 et il a fait l'objet d'un article au Journal of Chemical Physics (27) envoyé en Avril 1971 et publié en Janvier 1972. Depuis cette période, il a déjà reçu trois confirmations expérimentales extérieures à notre laboratoire et toutes dues à M. Singh. Nous les rappelons brièvement ici (Table XVIII).

Singh a successivement observé les transitions  $E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  (43),  $F^1\Pi - X^1\Sigma^+$  (44),  $G^1\Pi - X^1\Sigma^+$  et  $G^1\Pi - A^1\Pi$  (45) de MgO émises par un arc formé par deux électrodes de magnésium en atmosphère d'oxygène sous pression réduite (10 torrs). Il en a analysé les bandes 0 – 0 dont il a déduit les constantes de rotation  $B_0$  et  $D_0$  des nouveaux états E, F et G. Le classement de vibration des autres bandes lui a fourni des valeurs approchées des constantes de vibration  $\omega_e$ .

Ses valeurs de  $T_{00}$ , B et  $\omega_e$  se comparent bien à nos estimations théoriques, à condition d'attribuer à  $E^1\Sigma^+$  la configuration dominante ( $2\pi^3 6\sigma^2 3\pi$ ) la même que  $D^1\Delta$  et  $C^1\Sigma^-$ , à  $F^1\Pi$  la configuration ( $2\pi^4 6\sigma 3\pi$ ) et à  $G^1\Pi$  la configuration ( $2\pi^3 6\sigma^2 8\sigma$ ). Pour ce dernier état, le terme spectral expérimental est nettement plus bas que notre estimation théorique ( 4 000  $\text{cm}^{-1}$  d'écart) et même hors du domaine d'erreur prévu. La cause de cet écart est peut-être un effet d'interaction de configurations ou, plus probablement, la conséquence d'une représentation peut-être insuffisamment exacte de l'orbitale  $8\sigma$  dans nos calculs. Mis à part cet écart, la comparaison entre nos résultats théoriques et les valeurs expérimentales de Singh est extrêmement satisfaisante. Elle renforce notre confiance dans les prévisions de la table XVII.



TABLE XVIII Nouveaux états expérimentaux de MgO

États (M.Singh)	Réf.	T <sub>00</sub> (cm <sup>-1</sup> )		B (cm <sup>-1</sup> )		ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )		Configuration proposée
		obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	
E <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	43	37 683	36 720	0,525	0,501	---	792	2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> 3π
F <sup>1</sup> Π	44	37 879	39 500	0,559	0,548	~ 710	718	2π <sup>4</sup> 6σ3π
G <sup>1</sup> Π	45	39 868	44 000	0,522	0,522	~ 784	813	2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> 8σ



## C – IDENTIFICATION D'UNE TRANSITION $d^3\Delta - a^3\Pi$ DANS LE SPECTRE ULTRA - VIOLET DE $MgO$

---

### 1) REVUE CRITIQUE DES ÉTUDES EXPÉRIMENTALES ANTÉRIEURES

---

La structure de bandes complexe que l'on observe dans la région du proche ultra-violet, entre 3 600 Å et 4 000 Å, lorsqu'on réalise l'analyse spectroscopique des arcs ou des flammes de composés magnésiens a très tôt été attribuée à l'oxyde de magnésium (46). Des analyses vibrationnelles ultérieures (47), (34), utilisant une meilleure dispersion (35), (48) et, parfois, des substitutions isotopiques (49), (50), (26), indiquèrent que, au moins en partie, d'autres molécules que l'oxyde diatomique de magnésium étaient également responsables de la complexité du spectre. Ainsi, Pesic et Gaydon (48) puis Brewer et Trajmar (26) montrèrent, à partir d'une série d'expériences fondées sur des substitutions hydrogène - deutérium, qu'un certain nombre des bandes observées devaient être attribuées à l'hydroxyde de magnésium  $MgOH$ . Ces bandes ne seront plus considérées dans la suite. Nous verrons d'ailleurs que nous les avons éliminées de nos spectres.

L'impossibilité de trouver un classement de vibration unifié pour le reste des têtes, l'observation simultanée de bandes dégradées vers le rouge et d'autres vers l'ultra-violet et, surtout, l'aspect très serré de la structure de rotation, phénomène inattendu pour une molécule relativement légère comme  $MgO$ , engendrèrent une polémique au sujet de la formule chimique du composé oxygène - magnésium qui émettait ce spectre. D'un côté, Brewer et Porter (35), s'appuyant sur des études à la fois spectroscopiques et thermodynamiques, conclurent que les bandes étaient produites par un monomère  $MgO$  et attribuèrent la complexité de leur structure à l'apparition de plusieurs transitions électroniques, de nature indéterminée mais dont l'une, au moins, pouvait être due à des triplets. De l'autre côté, Pesic et Gaydon (48) suggérèrent la possibilité d'un émetteur polyatomique tel que  $Mg_2O_2$ ,  $Mg_2O$  ou  $MgO_2$ . Pour appuyer cette hypothèse, Pesic et Kliska (50) faisaient remarquer que les bandes ultra-violettes n'avaient jamais été détectées dans les spectres stellaires contrairement au système vert (51), ce qui pouvait donner à penser que ces deux systèmes ne provenaient pas de la même molécule. Dans une étude postérieure, Pesic (49), remarquant l'absence de nouvelles bandes isotopiques dans ses spectres obtenus avec des mélanges  $^{16}O - ^{18}O$ , en déduisit que tous les émetteurs ne contenaient qu'un seul atome d'oxygène. Encore que l'on connaisse l'existence de différents oxydes d'alcalino-terreux polyatomiques en spectrométrie de masse (52), (36), l'apparition d'une molécule telle que  $Mg_2O$  aux températures élevées de l'arc avait déjà semblé extrêmement improbable à Brewer et Mastick (53). Finalement, Brewer et Trajmar (26), utilisant la loi d'action de masse, ont effectué des mesures montrant que l'intensité de l'ensemble des bandes (autres que celles de  $MgOH$ ) variait d'une manière à peu près proportionnelle à celle du système vert de  $MgO$ . Ils établissaient ainsi que l'émetteur des bandes de l'extrême violet était bien le monomère  $MgO$ , éliminant du même coup l'hypothèse de l'oxyde polyatomique pour expliquer la complexité du spectre.

Les premières, et jusqu'ici les seules, analyses rotationnelles concernant la région 3 600 Å – 4 000 Å du spectre de MgO ont été l'œuvre de Trajmar, Brewer et Berg (26) et de Trajmar et Ewing (25). Ces auteurs ont attribué les bandes intenses situées entre 3 750 Å et 3 850 Å aux séquences  $\Delta v = 0$  de deux nouveaux systèmes :  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$  (26) et  $D^1\Delta - A^1\Pi$  (25). Sauf en ce qui concerne les détails de la structure fine de rotation, les deux systèmes ont presque exactement la même allure : les bandes sont dégradées vers le rouge et présentent une structure de rotation très serrée. Nous reviendrons sur ces systèmes, en particulier la transition  $D^1\Delta - A^1\Pi$ , pour expliquer la complexité des bandes dont nous allons maintenant parler.

Près de ces deux transitions singulet - singulet se trouve, en effet, la région la plus intense de tout le spectre de MgO (Figure 7). A basse résolution, elle se présente comme une structure diffuse avec un triple maximum d'intensité aux alentours de 3 720 Å, mais avec une meilleure résolution, on distingue nettement une structure de rotation excessivement serrée, caractéristique d'un spectre de rotation. Les têtes de bandes les plus visibles ont été données d'abord par Eder (46), puis par Barrow et Crawford (34), enfin, avec plus de précision, par Pesic et Gaydon (48), qui les situent à 3 720,66 Å ; 3 720,96 Å ; 3 721,40 Å et 3 724,9 Å. Brewer et Porter (35) ont essayé d'inclure la troisième de ces bandes dans une séquence assez irrégulière mais il a été démontré depuis que toutes les autres bandes de cette séquence appartenaient soit à MgOH (48), soit au système  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$  de MgO (26). Si on ajoute, à ces essais infructueux, les déplacements isotopiques ( $0,7 \text{ cm}^{-1}$ ) déterminés par Pesic pour la substitution  $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$ , on aura résumé le peu de renseignements qui existe actuellement sur la structure de bande autour de 3 720 Å. Son extrême complexité alliée aux doutes qui ont longtemps existé quant à la nature de l'émetteur semblent avoir découragé jusqu'à présent toute étude plus poussée de ce système. Il est même probable qu'une telle étude serait vouée à l'échec si elle ne se basait que sur les données purement expérimentales, très difficiles à recueillir et à analyser dans ce cas. Dans la suite nous allons montrer comment l'utilisation de nos calculs théoriques a pu se révéler essentielle pour proposer une interprétation cohérente de la nature de la transition produisant les bandes complexes et intenses situées autour de 3 720 Å dans le spectre de MgO.

## 2 ) CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

---

Nous avons obtenu le spectre de bandes de MgO dans une décharge en cathode creuse réalisée avec des électrodes de magnésium dans une atmosphère d'oxygène à basse pression (environ 1 torr). La lampe était énergiquement refroidie par de l'azote liquide. Cette source est dérivée de modèles initialement développés dans notre laboratoire par M. Bécart (54). Elle a récemment été décrite par J.M. Mahieu (55). Moins intense que les arcs ou les flammes, elle a nécessité, en dépit de la forte intensité relative des bandes du proche ultra-violet, des temps d'exposition de plus d'une heure pour les expériences à haute dispersion. Mais, par rapport à ces mêmes sources, elle présente l'intérêt majeur de fournir des spectres à raies fines ne mettant en jeu que des niveaux de rotation relativement bas, de telle sorte que des spectres normalement complexes en arc sont nettement clarifiés lorsqu'on utilise cette source. De plus, grâce à la basse pression qui règne dans l'enceinte et au refroidissement énergétique, le fond continu qui se superpose aux spectres d'arc ou de flamme classiques est totalement éliminé, de même que les bandes indésirables de MgOH par suite du piégeage des traces d'eau.

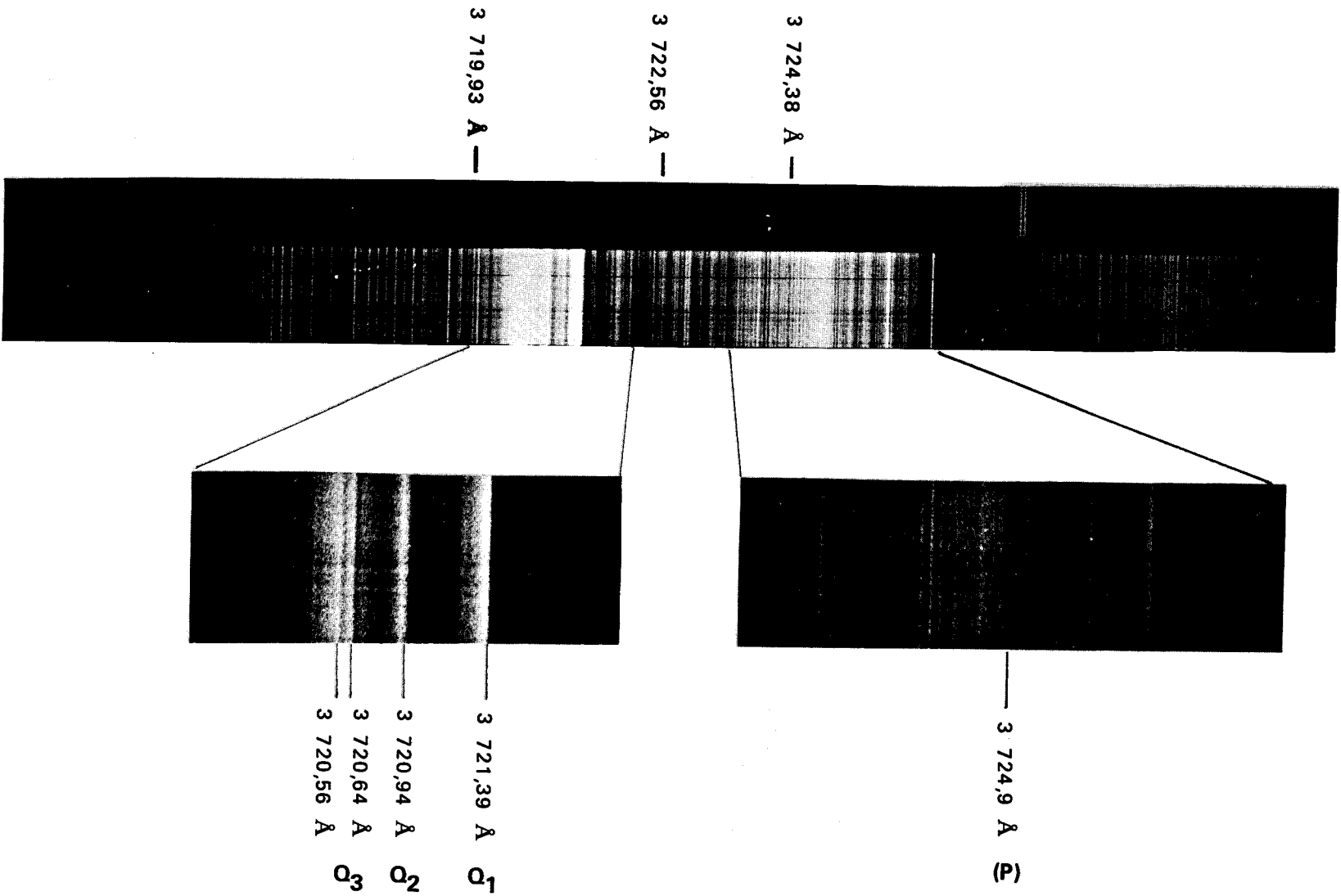


Figure 7 : Spectre de MgO : Région des 3 720 Å  
 (Attribué à la bande 0-0 de la transition  $d^3\Delta_i - a^3\Pi_i$ )



Les investigations à basse résolution ont été réalisées sur un spectroscopie de type "Hilger - Watts Large Quartz" présentant vers 3 720 Å une dispersion linéaire de l'ordre de 10 Å / mm et un pouvoir de résolution légèrement supérieur à 15 000 (56) (41). Les spectres à haute résolution, indispensables pour voir apparaître la structure rotationnelle, sont dus à G. Gandara. Ils ont été obtenus dans le troisième ordre d'un réseau de 4 mètres dont la dispersion était, dans ces conditions, d'environ 0,50 Å / mm et le pouvoir de résolution d'au moins 300 000.

### 3 ) IDENTIFICATION DE LA TRANSITION $d^3\Delta_i - a^3\Pi_i$

---

#### 3 - 1 Introduction

---

Nous avons l'intention de montrer ici que la structure de bande observée autour de 3 720 Å est due à la transition  $d^3\Delta_i - a^3\Pi_i$  de MgO. Il est certain que le meilleur moyen de le prouver aurait été de réaliser une analyse spectroscopique traditionnelle comprenant une attribution complète des raies observées aux différentes branches d'une transition  $^3\Delta - ^3\Pi$ . Ceci s'est malheureusement avéré impossible à réaliser jusqu'à présent puisque, même dans les conditions les plus favorables de source et de détection, de grandes parties du spectre restent non résolues sur le film expérimental. C'est pourquoi l'identification des bandes se fera sur d'autres bases que nous allons maintenant présenter en détail.

#### 3 - 2 Energie de la transition

---

L'appartenance du système diffus situé autour de 3 720 Å au spectre électronique de MgO est maintenant bien établie (26) et sa complexité ne peut être attribuée qu'à une multiplicité élevée des états de transition, hypothèse d'ailleurs déjà proposée par Brewer et coll. (26) (35). Remarquant les têtes serrées, Brewer et Porter (35) ont suggéré que ces états multiplets, des triplets selon toute probabilité, devaient appartenir l'un et l'autre au cas (b) de Hund (21). Nous sommes d'accord pour reconnaître que les bandes à 3 720 Å font bien partie d'une transition triplet - triplet mais nous ne retenons pas leur suggestion concernant le cas de couplage et nous montrerons qu'il s'agit en fait d'une transition entre deux états relevant du cas (a) mais présentant des effets spin - orbite pratiquement égaux.

Il s'agit maintenant de voir quelle transition triplet - triplet peut apparaître dans la région du proche ultra - violet avec une intensité comparable aux transitions singulet - singulet déjà observées. D'après le diagramme des niveaux d'énergie que nous avons déterminé (Figure 6) et la table XVII qui en a été déduite, il apparaît que toutes les transitions prédites entre 3 000 Å et 4 500 Å doivent mettre en jeu un état supérieur de configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$ . Parmi elles, trois sont des transitions triplet - triplet et la région prévue pour leur apparition coïncide précisément avec celle des bandes à 3 720 Å (voir Table XVII). Elles ont toutes l'état  $a^3\Pi$  pour état inférieur et les états supérieurs sont respectivement  $c^3\Sigma^+$ ,  $d^3\Delta$  et  $c^3\Sigma^-$  (les notations minuscules a, c, d et e introduites ici pour désigner les états triplets ont été choisies de façon à correspondre respectivement aux notations majuscules A, C, D et E déjà utilisées (22) (43) pour désigner les états singulets observés de même symétrie orbitale et de même configuration dominante).

Rappelons que chacun de ces états triplets a été localisé à l'aide de la méthode des orbitales fixées à partir d'un état de référence isoconfigurationnel singulet observé ( $A^1\Pi$  ou  $D^1\Delta$ ) et que la faible valeur des intégrales biélectroniques à ajouter (Table IX) nous donne le droit d'espérer une excellente précision (certainement moins de  $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ ) sur leur position. De plus, nous avons pu vérifier sur les singulets que les configurations  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$  et  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$  ont à peu près même énergie de corrélation puisque les systèmes  $D^1\Delta - A^1\Pi$  et  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$  sont obtenus théoriquement à moins de  $500\text{ cm}^{-1}$  de leur position expérimentale (voir II B 1-1).

Des trois transitions triplet - triplet dont il vient d'être question, c'est la transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$  qui se révèle être la plus proche, d'après nos prévisions d'énergies de transition (Table XVII), de la zone  $3\ 720\text{ \AA}$ , puisqu'elle est prédite à  $3\ 750\text{ cm}^{-1}$ . Cet accord remarquable nous paraît déjà être un argument important pour l'attribution des bandes de la région  $3\ 720\text{ \AA}$  au système  $d^3\Delta - a^3\Pi$  de MgO. Cependant, à lui seul, il n'est pas suffisant pour s'en convaincre définitivement. L'observation de la structure fine (rotation et interaction spin - orbite) va maintenant nous servir à confirmer notre hypothèse.

### 3 - 3 Effet spin - orbite

Nous avons vu précédemment (voir II C 1) que Pesic et Gaydon (48) avaient relevé quatre bandes dans la structure située à  $3\ 720\text{ \AA}$ . En regardant nos spectres (Figure 7), et compte tenu de notre hypothèse d'une transition triplet - triplet  $^3\Delta - ^3\Pi$ , il paraît logique de considérer que les trois têtes serrées intenses situées à  $3\ 720,66\text{ \AA}$  (apparemment dédoublée),  $3\ 720,96\text{ \AA}$  et  $3\ 721,40\text{ \AA}$  sont respectivement les têtes  $Q_3$ ,  $Q_2$  et  $Q_1$  (nous justifierons cet ordre à la fin de ce paragraphe) tandis que la tête floue située à  $3\ 724,9\text{ \AA}$  est certainement multiple et contient les têtes P correspondantes (voir § suivant sur la rotation).

Dans les états électroniques  $\Sigma$ , l'effet spin - orbite n'intervient qu'au second ordre et a, de ce fait, une influence très réduite vis-à-vis de celle de la rotation de la molécule (sauf dans certaines molécules lourdes) : les états  $\Sigma$  appartiennent donc au cas (b) de Hund dans la grande majorité des cas. En première approximation, on peut donc dire que les composantes spin - orbite des triplets  $c^3\Sigma^-$  et  $e^3\Sigma^+$  de MgO sont confondues.

Dans l'état  $a^3\Pi$  de MgO, au contraire, l'effet spin - orbite est prépondérant et cet état relève manifestement du cas (a) de Hund. En effet, l'électron non apparié  $2\pi$  de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$  de  $a^3\Pi$  est responsable de l'effet spin - orbite dans cet état. On a vu (Table VIII) que l'orbite moléculaire  $2\pi$  est fortement localisée sur l'orbitale atomique  $2p\pi$  de l'oxygène qui donne un effet spin - orbite appréciable dans cet atome (42). Ishiguro et Kobori (57) ainsi que Leach (58) ont montré comment relier les constantes spin - orbite moléculaires et atomiques au moyen d'une méthode semi - empirique utilisant des paramètres monoélectroniques moléculaires  $a_{n\pi}$  déduits des paramètres monoélectroniques atomiques  $\xi_i$  (issus de l'expression  $H_{SO} = \sum_i \xi_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ ) et de la population atomique des orbitales moléculaires  $n\pi$ . Pour ne pas alourdir l'exposé, nous avons préféré reporter la description de cette méthode en appendice (AI), à la fin de la première partie de ce mémoire. Appliquée à l'état  $a^3\Pi$  de MgO, elle donne la constante d'interaction spin - orbite :

$$A(a^3\Pi) = -\frac{1}{2} a_{2\pi} = -65\text{ cm}^{-1}$$

ce qui correspond à un écart entre deux composantes successives du triplet :

$$\Delta\nu_{so} (a^3\Pi) = |A(a^3\Pi)| = \frac{1}{2} a_{2\pi} = 65 \text{ cm}^{-1}$$

Ceci nous amène à rejeter immédiatement l'hypothèse des transitions  $C^3\Sigma^- - a^3\Pi$  et  $e^3\Sigma^+ - a^3\Pi$  qui donneraient lieu à des têtes de sous - systèmes séparées de  $65 \text{ cm}^{-1}$  ( $9 \text{ \AA}$  dans la région  $3720 \text{ \AA}$ ). En effet, ce résultat n'est pas compatible avec l'observation des têtes groupées sur à peine  $1 \text{ \AA}$  ( $7 \text{ cm}^{-1}$ ).

Il reste à étudier si ce groupement des têtes est compatible avec l'hypothèse de la transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$ . Si on accepte la règle de sélection du cas (a) de Hund,  $\Delta\Sigma = 0$ , ceci revient simplement à voir si la séparation des composantes peut être la même dans l'état  $d^3\Delta$  que dans l'état  $a^3\Pi$ . Pour  $d^3\Delta$ , la méthode d'Ishiguro et Kobori donne :

$$A(d^3\Delta) = -\frac{1}{4} (a_{2\pi} - a_{3\pi})$$

$$\Delta\nu_{so}(d^3\Delta) = |2A(d^3\Delta)| = \frac{1}{2} |a_{2\pi} - a_{3\pi}|$$

Puisque les orbitales  $2\pi$  sont très semblables dans  $a^3\Pi$  et  $d^3\Delta$ , il en sera de même de  $a_{2\pi}$ . Il en résulte que l'écart entre têtes de sous - bandes successives de la transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$  doit être à peu près égal au paramètre moléculaire d'interaction spin - orbite  $a_{3\pi}$ . L'orbitale  $3\pi$  étant déjà une orbitale de Rydberg, on peut s'attendre à une valeur assez faible pour  $a_{3\pi}$ , ce qui est en accord avec l'observation des têtes groupées, du moins sur le plan qualitatif.

Cependant, un calcul semi - empirique de  $a_{3\pi}$  par la méthode d'Ishiguro nous oblige à utiliser pour le paramètre atomique  $\xi_{3p}$  qui est prépondérant dans  $a_{3\pi}$ , la valeur déduite des tables de Moore (42) pour le premier état excité  $^3P$  du magnésium, c'est-à-dire  $\xi_{3p} = 40,5 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci donne évidemment une valeur de  $a_{3\pi}$  assez grande ( $35 \text{ cm}^{-1}$ ) qui ne cadre pas avec les faibles écarts des têtes ( $4 \text{ cm}^{-1}$  en moyenne). Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cette différence. Elle peut être due à une forte perturbation homogène de l'un des états dont l'origine ne nous est pas connue. Elle peut également provenir du fait que l'orbitale  $3\pi$  est mal représentée par sa localisation poussée sur la couche  $3p$ .

Afin de savoir si l'écart entre nos estimations et la réalité n'était pas dû au manque de précision de notre mode de calcul, nous avons amélioré les fonctions d'onde de  $a^3\Pi$  et  $d^3\Delta$  en pratiquant des calculs d'interaction de configurations incluant respectivement 124 et 113 états de base (ces calculs ont été faits à l'aide du programme de Bagus et coll. (4) qui sera utilisé dans la deuxième partie de ce travail). Les calculs confirment l'hypothèse que nous avons déjà implicitement admise jusqu'ici : la représentation à une seule configuration est très bonne pour  $a^3\Pi$  et  $d^3\Delta$  puisqu'elle donne plus de 99 % de la fonction d'onde. On notera même en passant qu'elle est encore très bonne (plus de 94 %) pour les états suivants de symétrie  $^3\Pi$ , ce qui confirme la position des états  $^3\Pi$  (et certainement  $^1\Pi$ )

donnée dans la figure 6. Il en résulte que la cause de l'écart entre nos calculs semi-empirique et nos observations expérimentales des séparations spin-orbite ne doit certainement pas être cherchée dans une insuffisance de la représentation Hartree-Fock sinon peut être dans la base qui contient trop peu d'orbitales de Rydberg.

Il restait à voir si ce n'était pas la méthode semi-empirique d'Ishiguro et Kobori qui était responsable de ce désaccord. Nous avons donc effectué un calcul totalement non-empirique en évaluant directement les éléments matriciels diagonaux de l'interaction spin-orbite dans la molécule (ce calcul a été fait à l'aide d'un programme de Hall qui sera utilisé également dans la seconde partie). Nous avons obtenu les résultats suivants :

$$\begin{aligned} A(a^3\Pi) &= -53,5 \text{ cm}^{-1} & \Delta\nu_{so} &= 53,5 \text{ cm}^{-1} \\ A(d^3\Delta) &= -20,3 \text{ cm}^{-1} & \Delta\nu_{so} &= 40,6 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Le désaccord subsiste donc, mais nettement atténué. Il est possible qu'une amélioration de la base atomique nous rapproche encore d'une égalité des deux  $\Delta\nu_{so}$ . Nous ne pensons donc pas qu'il faille remettre en question notre attribution des bandes de la région 3 720 Å à la transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$  car cette hypothèse va encore être étayée par d'autres observations.

La première de ces observations concerne le dédoublement de la tête située à 3 720,6 Å. Ce dédoublement est faible : il vaut environ  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . La seule tête Q dédoublee dans un système triplet-triplet est celle qui correspond à la composante  $^3\Pi_0$ . On sait que cette composante est la seule à présenter un dédoublement  $-\Lambda$  non nul pour  $J=0$ , dû essentiellement à l'interaction très particulière entre les composantes non symétrisées ( $\Lambda = +1, \Sigma = -1$ ) et ( $\Lambda = -1, \Sigma = +1$ ) par l'intermédiaire de l'opérateur de couplage spin-spin et des effets spin-orbite de second ordre (59). C'est pour cette raison que nous avons dénoté  $Q_3$  la tête ainsi dédoublee : elle est produite par la transition entre états inversés  $d^3\Delta_1 - a^3\Pi_0$ . A partir de  $Q_3$ , nous avons ensuite numéroté dans l'ordre  $Q_2$  ( $d^3\Delta_2 - a^3\Pi_1$ ) et  $Q_1$  ( $d^3\Delta_3 - a^3\Pi_2$ ) les deux autres têtes situées vers le rouge. On peut remarquer que, puisque les états  $a^3\Pi$  et  $d^3\Delta$  sont tous deux inversés, cette attribution des têtes entraîne que, contrairement à ce qu'indiquent les formules simples déduites de la méthode d'Ishiguro et Kobori, la séparation  $\Delta\nu_{so}$  est très légèrement plus grande dans l'état  $d^3\Delta$  que dans l'état  $a^3\Pi$ . Mais il est également possible que l'ordre des têtes soit inversé par rapport à ce que nous venons de dire, la tête  $Q_3$  étant cette fois la tête située à 3 721,4 Å dont la largeur anormale serait due au dédoublement spin-spin de  $^3\Pi_0$ .

En résumé, nous pouvons conclure que les arguments d'identification du système à 3 720 Å se rapportant à l'interaction spin-orbite éliminent l'hypothèse des transitions  $c^3\Sigma^- - a^3\Pi$  et  $e^3\Sigma^+ - a^3\Pi$  sans pour cela être totalement en faveur de la transition  $d^3\Delta_1 - a^3\Pi_1$ , du moins avec une attribution des têtes Q telle que nous l'avons admise au début de ce paragraphe. Il existe une autre façon de concevoir l'attribution des têtes de bandes qui pourrait cadrer avec le calcul semi-empirique des effets spin-orbite : il suffirait de supposer que les trois têtes groupées sont non pas des composantes spin-orbite d'une même bande mais plutôt plusieurs têtes de vibration correspondant à la même composante  $Q_1$  ( $^3\Delta_3 - ^3\Pi_2$ ). Les bandes floues à  $3 724,9 \text{ cm}^{-1}$



seraient alors les composantes  $Q_2$  ( ${}^3\Delta_2 - {}^3\Pi_1$ ), pour plusieurs niveaux de vibration (la distance entre ces deux groupes de sous-bandes est justement de l'ordre de  $35 \text{ cm}^{-1}$ , la valeur trouvée pour  $a_3\pi$ ). Enfin, la troisième composante  $Q_3$  ( ${}^3\Delta_0 - {}^3\Pi_0$ ) ne serait pas détectable par suite d'une très faible intensité. C'est justement cette énorme différence d'intensité entre  $Q_1$  et  $Q_2$ , et surtout entre  $Q_1$  et  $Q_3$  qui nous fait préférer l'autre attribution des têtes, bien qu'elle cadre moins bien avec les calculs de constantes spin-orbite. Nous allons heureusement présenter d'autres arguments pour justifier cette hypothèse.

### 3 - 4 La structure de rotation

---

La grande densité de raies dans le système situé autour de  $3720 \text{ \AA}$  nous a jusqu'ici empêché de réaliser son analyse de rotation. Cependant, nous allons montrer que cette densité de raies est tout à fait normale et peut être prévue à partir d'arguments issus d'une part de nos calculs théoriques et d'autre part d'une comparaison du système  $d^3\Delta - a^3\Pi$  avec ses analogues singulet  $D^1\Delta - A^1\Pi$  et  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$ .

Les valeurs calculées pour la constante de rotation B des trois états  $A^1\Pi$ ,  $C^1\Sigma^-$  et  $D^1\Delta$  ne sont que modérément en accord avec l'expérience, et seraient certainement améliorées par interaction de configuration. Cependant, comme nous l'avons dit précédemment en ce qui concerne l'énergie de transition (II C 3 - 2), nous ne nous intéresserons ici qu'aux différences entre constantes de rotation. Vus sous cet angle, les résultats sont remarquablement meilleurs (Table XIX) : nos calculs donnent bien des valeurs égales entre elles pour les constantes B de  $D^1\Delta$  et  $C^1\Sigma^-$  et cette précision n'est certainement pas le fruit du hasard puisqu'elle est liée au fait que les deux états ont même configuration. De la même façon que nous avons déduit la position des états triplets à partir de l'énergie observée des états singulets, nous nous appuyons sur cette observation pour postuler que l'on peut, dans le cas qui nous occupe, déduire des calculs la différence des constantes B pour les divers états d'une même configuration à condition que ces états soient suffisamment proches en énergie et présentent des courbes de potentiel à peu près parallèles. On peut ainsi par cette méthode semi-empirique estimer assez précisément la valeur des constantes rotationnelles des triplets à partir de celles des singulets correspondants. Les résultats sont donnés dans la dernière colonne de la Table XIX. On remarque que la constante B de  $a^3\Pi$  doit être un peu inférieure à celle de  $A^1\Pi$  tandis qu'au contraire les constantes B des triplets  $e^3\Sigma^+$ ,  $d^3\Delta$ ,  $c^3\Sigma^-$  (à condition, bien sûr, que  $c^3\Sigma^-$  soit stable) sont légèrement plus élevées que celles de  $D^1\Delta$  et  $C^1\Sigma^-$ . Ainsi, alors que  $(B' - B'')$  était légèrement négatif pour les transitions singulets observées, ce qui donnait à leurs bandes un sens de dégradé vers le rouge, on trouve pour la transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$  un  $(B' - B'')$  pratiquement nul. Il n'est donc pas surprenant de trouver pour cette transition triplet-triplet un sens de dégradé différent de celui des transitions singulet-singulet (ce qui signifie que  $B' - B''$  a un signe différent) et une structure de rotation encore plus serrée. D'ailleurs, l'allure globale de la structure à  $3720 \text{ \AA}$  est celle d'un système dégradé dans les deux sens, ce qui est certainement dû à des retournements de dégradé (21) dans certaines branches (voir par exemple la tête  $Q_1$  qui se présente plus comme une raie très large à bords nets que comme une bande) par suite de l'influence rapidement prépondérante (quand J croît) des termes de distorsion centrifuge  $(D' - D'') J^2(J+1)^2$  par rapport au faible terme de premier ordre en  $(B' - B'') J(J+1)$ .

TABLE XIX Estimation des énergies de transition et des différences ( $B' - B''$ ) dans les transitions triplet - triplet prévues dans la région du proche ultra - violet du spectre de MgO

Etats observés	Energie (a) ( $\text{cm}^{-1}$ )		Constante de rotation B ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Calculé	Observé	Calculé	Observé
$A^1\Pi$	3 563	3 563	0,513	0,506
$D^1\Delta$	29 430	29 835	0,511	0,501
$C^1\Sigma^-$	29 530	30 060	0,511	0,501
Différences				
$D^1\Delta - A^1\Pi$	25 867	26 272	- 0,002	- 0,005
$C^1\Sigma^- - A^1\Pi$	25 967	26 497	- 0,002	- 0,005
Etats prévus	Calculé	Prévu (b)	Calculé	Prévu (b)(c)
$a^3\Pi$	2 360	2 360	0,511	0,504 (2)
$e^3\Sigma^+$	27 645	28 050	0,514	0,504 (2)
$d^3\Delta$	28 575	28 980	0,513	0,503 (2)
$c^3\Sigma^-$	29 530	30 060	0,511	0,501 (2)
Différences				
$e^3\Sigma^+ - a^3\Pi$	25 285	25 690 $\pm$ 1000	+ 0,003	0,000 (4)
$d^3\Delta - a^3\Pi$	26 215	26 620 $\pm$ 1000	+ 0,003	- 0,001 (4)
$c^3\Sigma^- - a^3\Pi$	27 170	27 700 $\pm$ 1000	0,000	- 0,003 (4)

(a) Référence des énergies :  $T_e(A^1\Pi)_{\text{calc}} = T_e(A^1\Pi_{\text{obs.}}) = 3\,563\text{ cm}^{-1}$

(b) Tiré des prédictions d'états (II B 4 - 3) et corrigé par ajustement aux valeurs expérimentales des différences d'énergie et des distances internucléaires d'équilibre calculées des états observés  $A^1\Pi$  (pour  $a^3\Pi$ ),  $D^1\Delta$  (pour  $e^3\Sigma^+$  et  $d^3\Delta$ ),  $C^1\Sigma^-$  (pour  $c^3\Sigma^-$ ).

(c) Entre parenthèses : incertitude sur le dernier chiffre.



La petitesse de la différence des constantes rotationnelles dans les états  $d^3\Delta$  et  $a^3\Pi$  a une autre conséquence : les têtes P doivent être relativement peu intenses car elles correspondent à une valeur très élevée de J. Lorsque ( $B'$  et  $B''$ ) sont assez différents, cette valeur  $J_t$  de J pour la tête P est donnée par (21) :

$$J_t = \frac{(B' + B'')}{2 | B' - B'' |}$$

Lorsque  $B'$  et  $B''$  sont peu différents, il faut tenir compte de la distorsion centrifuge pour rechercher  $J_t$ . Dans une transition singulet - singulet, les raies de la branche P ont pour nombre d'onde :

$$P(J) = \nu_0 - (B' + B'') J + (B' - B'' - D' + D'') J^2 + 2 (D' + D'') J^3 - (D' - D'') J^4$$

On obtient ainsi, au maximum, trois têtes par branche P qui correspondent à des  $J_t$  solutions de :

$$\frac{dP(J)}{dJ} = 0 = - (B' + B'') + 2 (B' - B'' - D' + D'') J_t + 6 (D' + D'') J_t^2 - 4 (D' - D'') J_t^3$$

On obtient des retournements de dégradé lorsque, pour une même branche, deux (ou trois) têtes apparaissent pour des J suffisamment faibles pour être observables spectroscopiquement.

Dans le cas d'une transition triplet - triplet, la formule ci-dessous n'est plus valable à cause d'importants effets de découplage du spin par la rotation. Elle donne cependant un ordre de grandeur de  $J_t$ .

Nous avons ainsi été amenés à attribuer aux têtes  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  le groupe diffus situé à  $3\,724,9 \text{ \AA}$ . Ce groupe se situe ainsi à  $35 \text{ cm}^{-1}$  des têtes Q, ce qui est de l'ordre de grandeur de ce qu'on observe dans les transitions  $D^1\Delta - A^1\Pi$  et  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$ .

Pour terminer ce paragraphe, nous désirons souligner qu'à partir des zones les mieux résolues, on peut tenter une estimation de  $(B' - B'')$  pour le système  $d^3\Delta - a^3\Pi$ . On trouve ainsi  $(B' - B'') \sim 0,002 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, cette valeur n'a guère de signification puisque la correction de distorsion centrifuge, qui est essentielle lorsque  $|B' - B''|$  est faible, n'a pas été incluse dans sa détermination. Tout ce qu'on peut dire au sujet des valeurs individuelles de B dans  $d^3\Delta$  et  $a^3\Pi$  est qu'elles sont certainement très semblables à celles de  $A^1\Pi$ ,  $C^1\Sigma^-$  et  $D^1\Delta$ , c'est-à-dire qu'elles valent à peu près  $0,50 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à  $r_e = 1,87 \text{ \AA}$ .

### 3 - 5 Structure de vibration

Les analyses expérimentales antérieures ont montré que les états  $D^1\Delta$  et  $A^1\Pi$  ont des constantes vibrationnelles  $\omega_e$  qui diffèrent assez peu ( $632$  et  $664 \text{ cm}^{-1}$  respectivement). De la

même façon, on peut s'attendre à ce que les triplets  $d^3\Delta$  et  $a^3\Pi$  aient également des constantes  $\omega_e$  du même ordre de grandeur.

De plus, l'observation de la structure de rotation serrée du système à 3 720 Å nous a conduit à conclure que les états de transition  $d^3\Delta$  et  $a^3\Pi$  ont presque exactement la même distance internucléaire d'équilibre.

Nous en déduisons que ces deux états ont très probablement des courbes de potentiel très parallèles. Dans une telle situation, le principe de Franck - Condon (60) (21) indique que les seules bandes intenses seront celles de la séquence principale  $\Delta v = 0$ . C'est exactement le même phénomène que dans les transitions  $D^1\Delta - A^1\Pi$  et  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$ . De plus, le très faible déplacement isotopique ( $0,7 \text{ cm}^{-1}$ ) des têtes Q à 3 720 Å que Pesic avait observé en substituant  $^{18}\text{O}$  à  $^{16}\text{O}$  (49) est tout à fait en accord avec l'hypothèse de bandes appartenant à la séquence principale. Il est en effet comparable à celui obtenu pour les têtes Q des séquences  $\Delta v = 0$  des systèmes  $D^1\Delta - A^1\Pi$  et  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$  (49). Remarquons que ce déplacement isotopique est le même pour les trois têtes intenses groupées à 3 720 Å et que c'est une des raisons qui nous ont fait penser qu'il s'agit des têtes  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  $Q_3$  d'une même bande de la transition triplet - triplet, hypothèse que nous avons discutée précédemment ( II C 3 - 3 ). Ces remarques nous amènent à conclure que la bande à 3 720 Å est la bande (0 - 0) de la transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$ . Il est possible que le groupe diffus à 3 724,9 Å soit composé non seulement des têtes P de la bande 0 - 0 mais aussi des têtes Q de la bande 1 - 1 qui serait alors nettement moins intense. Notons que la coïncidence de la tête Q d'une bande et de la tête R de la bande suivante est un phénomène que l'on rencontre déjà dans les transitions  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$  et  $D^1\Delta - A^1\Pi$ .

On peut remarquer que le système  $d^3\Delta - a^3\Pi$  recouvre la séquence  $\Delta v = 1$  du système  $D^1\Delta - A^1\Pi$  qui doit se situer normalement dans cette région (la tête Q de la bande 1 - 0 est prévue à 3 718 Å) et qui doit, d'après le principe de Franck et Condon, être très peu intense. Aucune confusion n'est possible entre les deux systèmes car le déplacement isotopique lié à une substitution  $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$  est, pour une séquence  $\Delta v = 1$ , beaucoup plus fort que pour une séquence  $\Delta v = 0$ , puisqu'on peut l'évaluer à plus de  $20 \text{ cm}^{-1}$  (49). Pesic a mis en évidence un déplacement de cet ordre de grandeur pour d'autres bandes de cette zone spectrale situées autour de 3 639 Å ( Figure 8 ). Ces bandes, d'intensité très faible, présentent une structure dégradée dans les deux sens. Cet aspect fait inmanquablement penser à celui de la région 3 720 Å.

Il est possible que ce groupe de bandes diffuses autour de 3 639 Å soit la séquence  $\Delta v = + 1$  (ou simplement la bande 1 - 0) du système  $d^3\Delta - a^3\Pi$  de MgO. Ceci donnerait alors une valeur de  $610 \text{ cm}^{-1}$  environ pour la constante  $\omega_e$  de  $d^3\Delta$ , ce qui est bien du même ordre de grandeur que celle de  $D^1\Delta$  ( $632 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3 - 6 Probabilité de transition des systèmes triplet - triplet

---

Nous avons récemment appris que Huron, Rancurel et Malrieu (61) avaient continué leurs études sur MgO en étudiant la probabilité de transition électronique des systèmes connus et inconnus de MgO. Leurs calculs indiquent que la transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$  doit avoir exactement la même probabilité de transition que la transition observée  $D^1\Delta - A^1\Pi$  et que cette proba-

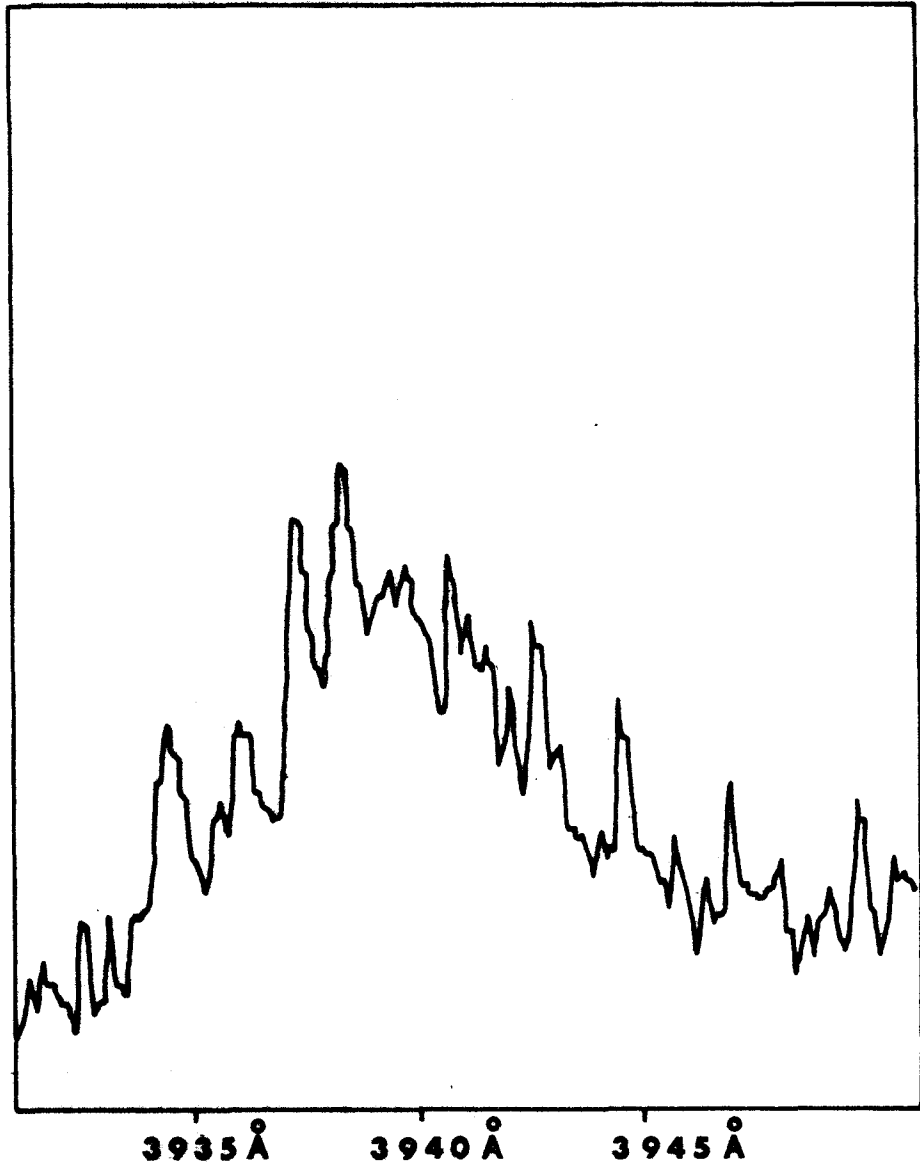


Figure 8 Le spectre de MgO entre 3 630 Å et 3 650 Å.



bilité de transition est 20 % plus forte que celle du système vert  $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ . Ceci est normal pour une excitation de type  $3p\pi(\text{Mg}) \rightarrow 3s\sigma(\text{Mg})$  qui correspondrait dans l'atome à  $\Delta l = -1$ . C'est là un argument supplémentaire pour nous persuader que la transition très intense située à 3 720 Å est bien la transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$  de MgO.

On peut cependant s'étonner de ne pas trouver trace, sur les spectres, des deux autres transitions triplet - triplet, c'est-à-dire  $c^3\Sigma^- - a^3\Pi$  et  $e^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ . En ce qui concerne la transition  $c^3\Sigma^- - a^3\Pi$ , cette absence peut s'expliquer si on admet que l'état  $^3\Sigma^-$  est instable (voir II B 4 -3). Par contre, on voit mal pourquoi la transition  $e^3\Sigma^+ - a^3\Pi$  n'apparaît pas, d'autant plus que les calculs de Huron et coll. (61) lui attribuent une probabilité de transition égale à celle des systèmes  $d^3\Delta - a^3\Pi$  et  $D^1\Delta - A^1\Pi$ . Cependant la zone prévue par nos calculs pour l'apparition de la transition  $e^3\Sigma^+ - a^3\Pi$  (3 890 Å) contient de nombreuses bandes mais dont l'intensité est assez faible (Figure 9). Tout près de cette zone, entre 3 830 et 3 840 Å, apparaît le triplet atomique de MgI  $(3s\ 3d)^3D - (3s\ 3p)^3P$  qui est une impureté que l'on ne peut éliminer. Ce triplet très intense recouvre toute la zone spectrale sur les spectres à faible dispersion et pourrait très bien cacher le système  $e^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ . Il serait donc utile d'étudier cette région à haute dispersion. Pour l'instant, nous n'approfondirons pas plus ce problème.

#### 4 ) CONCLUSION

Le besoin se fait sentir, à la fin de cette étude, de résumer les principales conclusions relatives à l'attribution du système « 3 720 Å » de MgO à la transition  $d^3\Delta_i - a^3\Pi_i$ .

Sauf en ce qui concerne la structure due à l'interaction spin - orbite dans les triplets, tous les arguments que nous avons présentés confirment cette attribution, qu'ils se rapportent à l'aspect expérimental du spectre, aux prévisions théoriques issues de nos calculs SCF ou à des comparaisons avec le système observé  $D^1\Delta - A^1\Pi$ . En plus du renseignement le plus important, c'est-à-dire la symétrie des états de transition, les autres informations que nous avons pu obtenir peuvent ainsi se résumer :

- a) Les configurations sont  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$  pour  $a^3\Pi$  et  $(2\pi^3 6\sigma^2 3\pi)$  pour  $d^3\Delta$ .
- b) Du point de vue des structures de rotation et de vibration, les deux états  $d^3\Delta$  et  $a^3\Pi$  ressemblent respectivement à  $D^1\Delta$  et  $A^1\Pi$  et ont, par conséquent, des constantes spectroscopiques assez semblables, estimées ici à :

$$B = 0,50 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e = 650 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$$

- c) Les termes spectraux électroniques diffèrent de 26 870  $\text{cm}^{-1}$ . Nous les avons estimés à :

$$T_e(a^3\Pi) = 2\ 300 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_e(d^3\Delta) = 29\ 200 \text{ cm}^{-1}$$

- d) Les deux états sont inversés. Les séparations  $\Delta\nu_{so} = A\Lambda$  provoquées par l'interaction spin - orbite semblent être à peu près les mêmes dans les deux états et dues, essentiellement, au caractère  $O(2p)$  de l'orbitale  $2\pi$ . Une grande incertitude subsiste sur la valeur des constantes A de chaque état. Nous donnons, sous toutes réserves,

$$A(a^3\Pi) \simeq 2 A(d^3\Delta) \simeq -60 \text{ cm}^{-1}$$

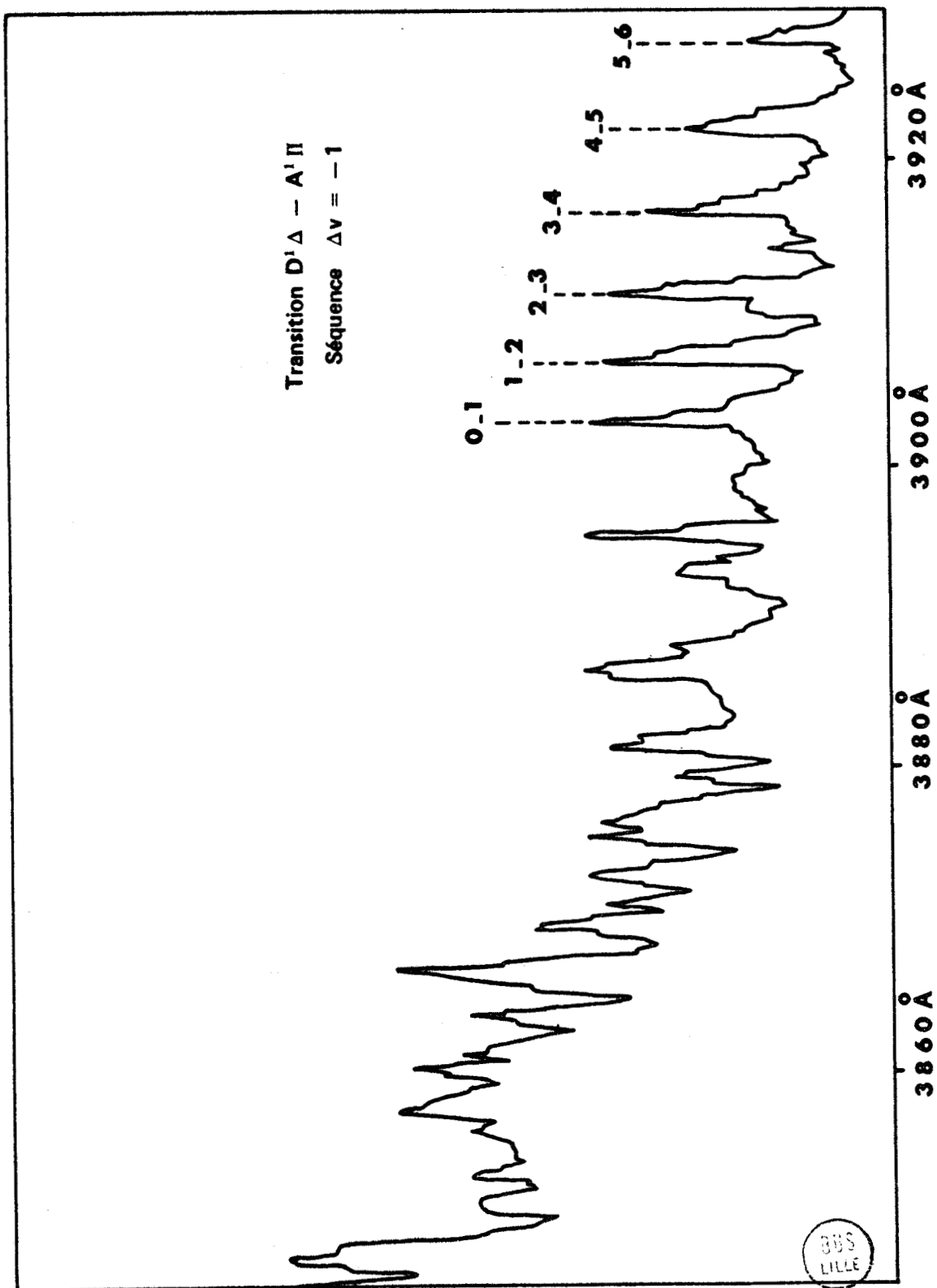


Figure 9 Le spectre de MgO entre 3 845 Å et 3 930 Å .

La transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$  de MgO que nous venons d'étudier sur des bases assez peu traditionnelles est la première transition triplet - triplet identifiée dans les spectres d'oxydes d'alcalino - terreux. C'est un résultat particulièrement important car ayant été prédit avec précision par nos calculs, il nous renforce dans notre conclusion précédemment exposée que l'état fondamental de MgO n'est pas  $a^3\Pi$  mais bien  $X^1\Sigma^+$ .

Etant donné que ce problème de la nature de l'état fondamental est commun à tous les oxydes d'alcalino - terreux, il serait très intéressant de voir si on ne pourrait pas identifier des transitions triplet - triplet dans ces oxydes, en particulier dans BaO où on a déjà reconnu la présence d'une transition multiplet encore peu étudiée (62), et d'utiliser des raisonnements analogues à ceux que nous venons de faire.



## D – OBSERVATION EXPÉRIMENTALE D'AUTRES BANDES DE MgO

### 1 ) NOUVELLES BANDES

Nos spectres à basse résolution de la région 3 600 Å – 4 000 Å de l'oxyde de magnésium sont dépourvus d'impuretés et les nombreuses bandes de faible intensité qui apparaissent dans cette région peuvent être attribuées à MgO avec certitude (41) (63) au même titre que les deux systèmes  $D^1\Delta - A^1\Pi$  et  $C^1\Sigma - A^1\Pi$  et que la transition  $d^3\Delta - a^3\Pi$  dont nous venons de parler. Nous donnons ces têtes de bandes dans la table XX :

Table XX – Liste des têtes de bandes de MgO dans la région spectrale 3600 Å – 4000 Å

$\lambda$ air Å	$\nu$ vide $\text{cm}^{-1}$	$\lambda$ air Å	$\nu$ vide $\text{cm}^{-1}$	$\lambda$ air Å	$\nu$ vide $\text{cm}^{-1}$
3634,6*	27505,8	3697,2*	27040,2	3836,4*	26058,6
3636,1*	27494,4	3698,7	27029,2	3840,5*	26030,8
3637,5	27483,8	3712,7*	26926,6	3841,5*	26024,0
3638,8	27474,0	3720,4	26870,8	3846,6*	25989,6
3639,5	27468,8	3724,4	26842,0	3849,7*	25968,6
3640,7	27459,7	3727,2*	26821,9	3858,0*	25912,8
3642,5	27446,1	3732,3*	26785,2	3859,8*	25900,7
3644,5	27431,1	3735,8*	26760,1	3862,2*	25884,6
3646,7	27414,5	3766,1	26544,9	3864,3*	25870,5
3649,1*	27396,5	3772,3	26501,3	3866,3*	25857,2
3672,1	27225,0	3777,4	26465,5	3870,7*	25827,8
3674,6	27206,4	3782,7	26428,5	3874,2*	25804,5
3676,5*	27192,3	3784,2	26418,0	3882,0*	25752,6
3677,5	27185,0	3788,5	26395,0	3887,3*	25717,5
3679,4*	27171,0	3798,2	26320,6	3895,5	26663,4
3680,7	27161,4	3804,2	26279,1	3902,8	25615,4
3682,1*	27151,0	3805,3	26271,5	3906,8	25589,2
3684,3	27134,8	3810,3	26237,1	3911,5	25558,5
3688,3	27105,4	3815,7	26200,0	3916,4	25526,5
3692,6*	27073,9	3817,2	26189,7	3921,9	25490,7
3693,6*	27066,5	3821,6	26159,5	3927,7*	25453,1
3694,6*	27059,2	3824,4	26140,4		
3695,8	27050,4	3827,5*	26119,2		

Les longueurs d'onde marquées d'une astérisque sont celles de nouvelles bandes par rapport à l'article de Pesic (49).

La précision sur les longueurs d'onde est de 0,1 Å (ce qui correspond à une précision d'environ 0,7  $\text{cm}^{-1}$  sur les nombres d'ondes dans la région considérée).

### 2 ) IDENTIFICATION DE LA SÉQUENCE $\Delta\nu = -1$ DE LA TRANSITION $D^1\Delta - A^1\Pi$

Les six bandes situées entre 3 902 Å et 3 929 Å ( Figure 9 ) peuvent être classées dans la séquence  $\Delta\nu = -1$  du système  $D^1\Delta - A^1\Pi$ . Elles sont dégradées vers le rouge, comme les

bandes de la séquence principale. Comme le prévoit le principe de Franck - Condon quand  $(r'_e - r''_e)$  est très petit, la séquence  $\Delta v = - 1$  est beaucoup moins intense que la séquence  $\Delta v = 0$  (dans un rapport d'environ 50 d'après les calculs des facteurs de Franck - Condon (64) ). La décroissance d'intensité est très rapide dans chaque bande.

Les nombres d'ondes dans le vide des têtes de bandes du système  $D^1\Delta - A^1\Pi$  vérifient assez bien la formule :

$$\nu = 26\,288,2 + 632,5 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 5,3 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - 664,4 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 3,9 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2$$

en particulier, pour ce qui concerne la nouvelle séquence  $\Delta v = - 1$ , comme le confirme le tableau de Deslandres de la transition (Table XXI).

Table XXI -

Tableau de Deslandres du système  $D^1\Delta - A^1\Pi$

$v''$	$v'$	0	1	2	3	4	5
		3805,3					
0		26271,5 (26271,9)					
		3902,8	3810,3				
1		25615,4 (25615,3)	26237,1 (26237,2)				
			3906,8	3815,7			
2			25589,2 (25588,4)	26200,0 (26199,7)			
				3911,5	3821,6		
3				25558,5 (25558,7)	26159,5 (26159,4)		
					3916,4		
4					25526,5 (25526,2)		
						3921,9	
5						25490,7 (25490,6)	
							3927,7
6							25453,1 (25452,8)

Dans chaque case, le nombre supérieur représente la longueur d'onde de la tête dans l'air, le nombre intermédiaire est le nombre d'ondes dans le vide correspondant; le nombre inférieur entre parenthèses est le nombre d'ondes dans le vide calculé d'après la formule donnant  $\nu$  en fonction de  $v'$  et  $v''$

Les déplacements isotopiques donnés par Pesic (49) pour une substitution  $^{18}O - ^{16}O$  sont bien compatibles avec notre attribution des bandes à la séquence  $\Delta v = - 1$ . Ils sont en effet supérieurs à  $20\text{ cm}^{-1}$ .

Indépendamment de notre travail et à peu près à la même époque, Green a également observé et classé ces bandes ainsi que d'autres dont il sera question par la suite (65). Ses conclusions sont essentiellement les mêmes que les nôtres.

Les autres séquences du système  $D^1\Delta - A^1\Pi$  seront sans doute très difficiles à mettre en évidence. Nous avons déjà dit que la séquence  $\Delta v = +1$  est recouverte par le système  $d^3\Delta - a^3\Pi$  autour de  $3\ 720\ \text{\AA}$  : D'autre part, la tête de très faible intensité située à  $3\ 634,6\ \text{\AA}$  ( $\nu_{\text{vide}} = 27\ 505\ \text{cm}^{-1}$ ) pourrait être la tête  $Q_{20}$  de la première bande de la séquence  $\Delta v = +2$ , les autres bandes n'apparaissant pas par suite de leur recouvrement par le groupe diffus situé à  $3\ 639\ \text{\AA}$  et que nous avons attribué à la séquence  $\Delta v = 1$  du système  $d^3\Delta - a^3\Pi$  (voir II C 3.5).

### 3 ) SÉQUENCE $\Delta v = 0$ D'UNE TRANSITION NON IDENTIFIÉE

Les six bandes les plus intenses situées entre  $3\ 672\ \text{\AA}$  et  $3\ 690\ \text{\AA}$  (Figure 10) forment une séquence  $\Delta v = 0$  d'une transition de MgO qui reste encore non identifiée mais qui semble avoir lieu entre singulets puisque d'autres sous-bandes analogues ne sont pas visibles. L'attribution de ces bandes à la séquence  $\Delta v = 0$  repose sur l'observation par Pesic du faible déplacement isotopique des têtes ( de  $-0,6\ \text{cm}^{-1}$  à  $+4\ \text{cm}^{-1}$  ) lors de la substitution  $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$ .

Les nombres d'onde des six têtes suivent la formule :

$$\nu = 27\ 234,3 - 16,6 \left( v + \frac{1}{2} \right) - 1,25 \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

où  $v$  désigne indifféremment  $v'$  et  $v''$  qui sont égaux tandis que les coefficients numériques représentent respectivement :

$$T''_e - T'_e = -27\ 234,3\ \text{cm}^{-1}$$

$$\omega''_e - \omega'_e = 16,6\ \text{cm}^{-1}$$

$$\omega''_e x''_e - \omega'_e x'_e = -1,25\ \text{cm}^{-1}$$

Les valeurs des constantes  $\omega_e$  et  $\omega_e x_e$  de chaque état ne sont pas calculables individuellement car nous ne disposons que des nombres d'ondes de la seule séquence  $\Delta v = 0$ . Les six bandes sont classées dans un tableau de Deslandres (Table XXII).

Cette transition ne cadre pas avec nos prévisions théoriques, surtout s'il s'agit réellement d'une transition singulet - singulet. En effet, d'après la table XVII, il n'existe pas de systèmes singulets non identifiés dans la zone du proche ultra-violet au-dessus de  $3\ 000\ \text{\AA}$ . Il faut toutefois rappeler que nos prévisions reposent sur l'hypothèse que seuls  $A^1\Pi$  et  $X^1\Sigma^+$  peuvent être les états inférieurs des transitions observables entre singulets. Cette hypothèse nous semble toutefois tout à fait légitime quand on considère que les autres singulets de MgO sont nettement

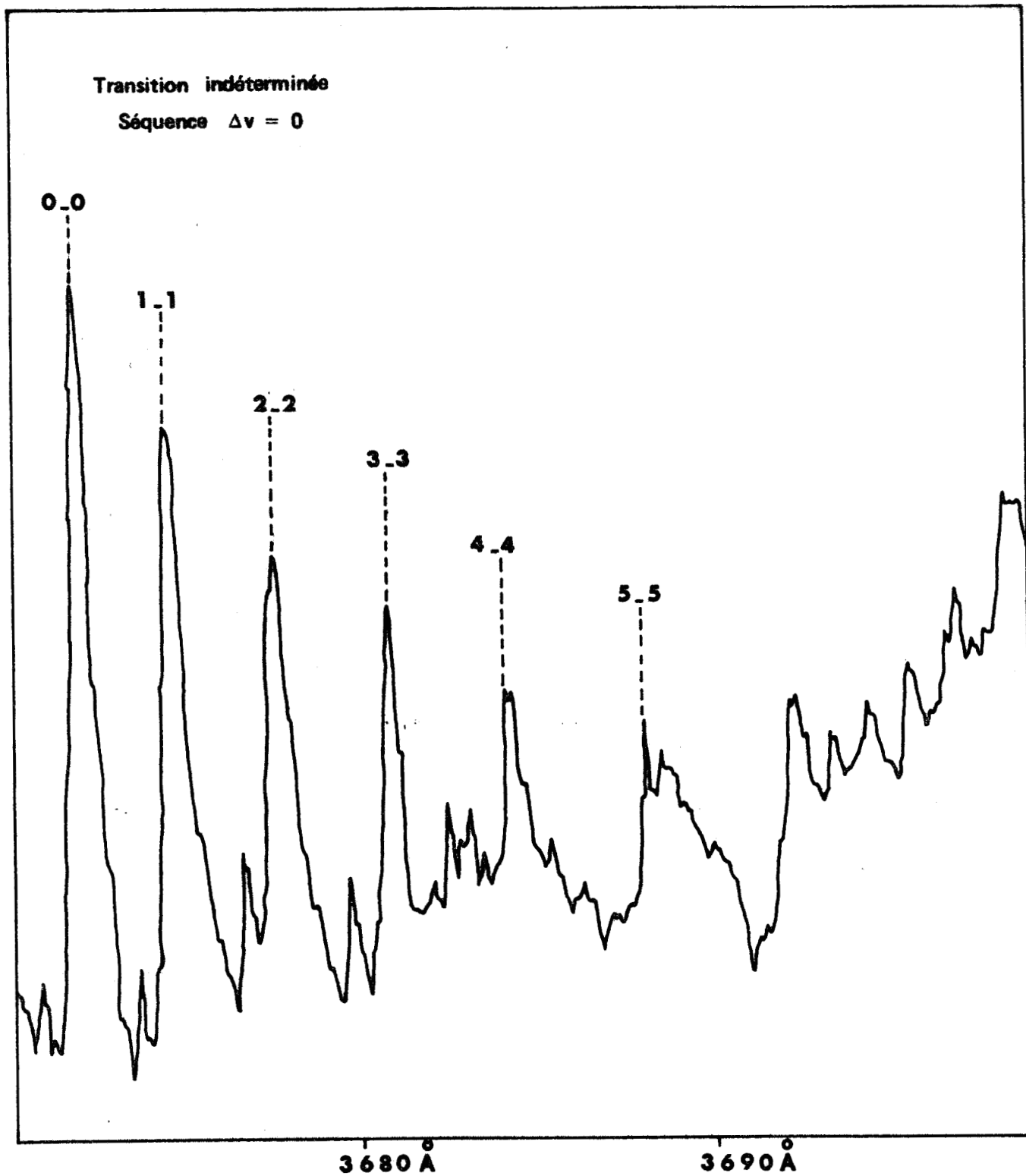


Figure 10 Le spectre de MgO entre 3 670 Å et 3 700 Å



Table XXII — Tableau de Deslandres d'un système non identifié de MgO

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5
0	3672,1 27225,0 (27225,7)					
1		3674,6 27206,4 (27206,6)				
2			3677,5 27185,0 (27185,0)			
3				3680,7 27161,4 (27160,9)		
4					3684,3 27134,8 (27134,3)	
5						3688,3 27105,4 (27105,2)

plus élevés en énergie (le plus bas,  $B^1\Sigma^+$ , se trouve à  $T_e = 19\ 980\ \text{cm}^{-1}$ ). Enfin, il est possible, quoique peu probable, que cette transition soit une transition interdite triplet - singulet dont on n'observerait qu'une branche ou dont l'état triplet relèverait du cas (b) de Hund (par exemple une transition  $^3\Sigma - ^1\Pi$ ). En tous cas, nous sommes actuellement dans l'impossibilité d'établir sa nature précise.

4 ) RECHERCHE DES SÉQUENCES SECONDAIRES DU SYSTÈME  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$

Tout comme pour le système  $D^1\Delta - A^1\Pi$ , nous avons recherché les séquences secondaires  $\Delta v = +1$  et  $\Delta v = -1$  du système  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$ . Les têtes de bandes Q de ce système entrent, en nombres d'ondes, dans la formule, déduite de l'observation de la séquence 0 - 0 (22) :

$$\nu = 26\ 517,3 + 632,4 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 5,2 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - 664,4 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 3,9 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Cette formule montre que les séquences  $\Delta v = + 1$  et  $\Delta v = - 1$  se trouvent dans des zones où on observe effectivement des bandes mais d'aspect très irrégulier. En effet, la séquence  $\Delta v = + 1$  se trouve ainsi au bord de la structure complexe située à  $3\,720 \text{ \AA}$ . La bande  $Q_{10}$  dont la tête est prévue à  $3\,686 \text{ \AA}$  n'apparaît pas (voir figure 10) mais les calculs des facteurs de Franck - Condon (64) laissent prévoir pour cette bande une intensité au moins trois fois plus faible que celle des autres bandes de la séquence. Par contre, les têtes  $Q_{21}$  et  $Q_{32}$  sont très certainement celles que l'on observe sur la figure 10 à  $3\,692,6 \text{ \AA}$  et  $3\,698,7 \text{ \AA}$ .

Quant à la séquence  $\Delta v = - 1$ , elle devrait se trouver parmi les nombreuses bandes situées dans la région des  $3\,870 \text{ \AA}$  et dont on ne peut proposer aucun classement de vibration tant la structure est dense et irrégulière. Il est même probable que cette séquence peu intense est cachée par les autres bandes non identifiées de cette zone.

**CHAPITRE III**

---

**STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE A $\infty$**   
**INTERPRÉTATION DU SPECTRE EXPÉRIMENTAL**

En dépit de sa durée de vie relativement courte dans les conditions physiques normales, le composé diatomique  $AlO$  est un radical très connu. En spectroscopie, on a mis en évidence son existence dans des sources à haute température telles que les atmosphères stellaires (66), les spectres d'arcs (21) et autres décharges en laboratoire (54). En thermochimie, il est connu pour être l'un des nombreux composés présents dans les vapeurs d'alumine dont on sait la complexité des processus de formation et de dissociation (67).

Ceci peut expliquer pourquoi le monoxyde d'aluminium a bénéficié d'un grand nombre d'études spectroscopiques dont sont sorties quantités d'informations précises relatives à sa structure électronique. Cependant, il reste encore beaucoup de travaux à effectuer sur cette molécule et certains d'entre eux sont en cours dans notre laboratoire où ils prolongent la thèse soutenue récemment par J.M. Mahieu (55).

Étant donné le succès et l'utilité des applications des calculs SCF effectués sur  $MgO$  — une autre molécule étudiée expérimentalement dans notre laboratoire — et présentés dans le chapitre précédent, nous avons décidé d'effectuer une étude théorique analogue sur le radical  $AlO$ . Avant cette étude, seuls les états les plus bas ( $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$ ) ont fait l'objet de travaux théoriques (68), (69) et uniquement dans le but de calculer des probabilités de transition, ce qui a d'ailleurs nécessité la détermination de fonctions d'onde très précises. Ici, notre traitement théorique ne concerne que l'énergie des états et leurs constantes spectroscopiques qui sont reliées à la dérivée première de l'énergie par rapport à la distance internucléaire. Pour l'énergie par exemple, les corrections dues à la corrélation inter-électronique peuvent être évaluées de façon semi-empirique (voir I D). Nous avons donc pu nous contenter d'une méthode moins élaborée analogue à celle utilisée dans le cas de  $MgO$ . D'autre part, nous avons dû nous occuper de très nombreux états et de ce point de vue, la simplicité de notre méthode a apporté une économie de temps très appréciable. La bonne qualité des résultats finaux et le succès de leurs applications expérimentales apporteront une justification de notre mode d'étude qui, soulignons-le encore une fois, est bien adapté aux études globales des structures électroniques de molécules.



## A — IDENTIFICATION DES ÉTATS OBSERVÉS DE $\text{AlO}$

---

### 1 ) RÉSUMÉ DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES (Table XXIII)

---

Le premier système de  $\text{AlO}$  à avoir été observé est la transition  $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$  qui est généralement désignée sous le nom de système bleu - vert. Sa grande intensité et sa position spectrale autour de  $5\,000\text{ \AA}$  facilement accessible, en ont fait le système caractéristique de  $\text{AlO}$  mais aussi, indirectement, un moyen d'identification des composés de l'aluminium, par exemple dans certaines expériences d'étude de la haute atmosphère (70). C'est actuellement le système le mieux étudié (71)(72)(55).

Plus tard, dans une transition avec l'état fondamental  $\text{X}^2\Sigma^+$ , Coheur et Rosen découvrirent l'état  $\text{C}^2\Pi$  (73). Il est maintenant bien établi que, contrairement aux premières hypothèses (74), cet état est régulier (75), (76). Tous les niveaux de vibration observés sont le siège d'intenses perturbations (55).

Récemment, trois nouveaux états ont été obtenus à partir de l'identification des transitions  $\text{D}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$  (77) (78),  $\text{E}^2\Delta_i - \text{A}^2\Pi_i$  (79) et  $\text{D}^2\Sigma^+ - \text{A}^2\Pi_i$  (79). De ces trois nouveaux états,  $\text{D}^2\Sigma^+$  et  $\text{E}^2\Delta_i$  sont des états assez fortement excités dont nous aurons à définir les configurations. Par contre, l'état  $\text{A}^2\Pi_i$  se trouve situé très bas : c'est même le plus bas état excité de  $\text{AlO}$ . Sa découverte a justifié une modification de la nomenclature utilisée jusqu'alors (22) de façon à faire coïncider, comme il est d'usage, les lettres successives de l'alphabet avec l'ordre des niveaux observés. Nous utiliserons ici cette nouvelle nomenclature qu'avaient inaugurée Knight et Weltner (80) dans une récente étude où, parmi d'autres résultats, ils signalaient l'observation de la progression  $v'' = 0$  du nouveau système  $\text{A}^2\Pi_i - \text{X}^2\Sigma^+$  dans la région du proche infra - rouge du spectre d'absorption de  $\text{AlO}$ , confirmant ainsi, si besoin était, la localisation de l'état  $\text{A}^2\Pi_i$  par rapport à l'état fondamental. La correspondance entre les anciens et les nouveaux noms des états figure dans la table XXIII.

Enfin nous nous devons de signaler la toute récente découverte (81) d'un septième état de  $\text{AlO}$ , le plus excité de tous, et qui a reçu le nom de  $\text{F}^2\Sigma^+$  (M. Singh, 1973). L'identification de cet état étant postérieure à notre étude théorique sur  $\text{AlO}$ , il se présente plutôt comme un élément à confronter à nos prévisions de transitions et, en conséquence, nous ne l'avons pas inclus dans la table XXIII.

### 2 ) NATURE DES ARGUMENTS THÉORIQUES UTILISÉS POUR L'IDENTIFICATION DES ÉTATS

---

#### 2 - 1 Energie électronique et constantes spectroscopiques

---

La comparaison des colonnes b (niveaux calculés, énergie de corrélation incluse) et c (niveaux observés) de la figure 11, consacrée à la présentation des termes spectraux des niveaux connus

TABLE XXIII -  $\text{AlO}$  : Résumé des données expérimentales

Etats <sup>a</sup>	Ancien	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	A ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$r_e$ (Å)	Réf.
$X^2\Sigma^+$	X	0	979.2	6.9	...	0.6413	1.618	10
$A^2\Pi_i$	-	5406	728.5	4.1	- 128.9 <sup>c</sup>	0.5353 <sup>c</sup>	1.771 <sup>c</sup>	9
$B^2\Sigma^+$	A	20689	70.0	3.5	...	0.6040	1.667	10
$C^2\Pi_r$	B	33111	856.5	6.1	73.7	0.6011	1.685	6
$D^2\Sigma^+$	C	40267	819.6	5.8	...	0.5658	1.722	10
$E^2\Delta_i$	-	45260 <sup>b</sup>	...	...	- 65.7 <sup>c</sup>	0.4935 <sup>c</sup>	1.844 <sup>c</sup>	9

## Transitions observées :

$A^2\Pi_i$	-	$X^2\Sigma^+$	(proche infra-rouge)
$B^2\Sigma^+$	-	$X^2\Sigma^+$	(bleu - vert)
$C^2\Pi_r$	-	$X^2\Sigma^+$	(Ultraviolet)
$C^2\Pi_r$	-	$B^2\Sigma^+$	(Infra-rouge) <sup>d</sup>
$D^2\Sigma^+$	-	$X^2\Sigma^+$	(Ultraviolet)
$D^2\Sigma^+$	-	$A^2\Pi_i$	(Ultraviolet 2800 Å)
$D^2\Sigma^+$	-	$B^2\Sigma^+$	(Bleu) <sup>d</sup>
$E^2\Delta_i$	-	$A^2\Pi_i$	(Ultraviolet 2500 Å)

- a) Nouvelle nomenclature (Réf. - 80 -)  
 b) Valeur de  $T_{00}$  au lieu de  $T_e$  inconnu  
 c) Valeurs pour le niveau  $v = 0$ .  
 d) Incertain (voir : III - A - 4 et 5).



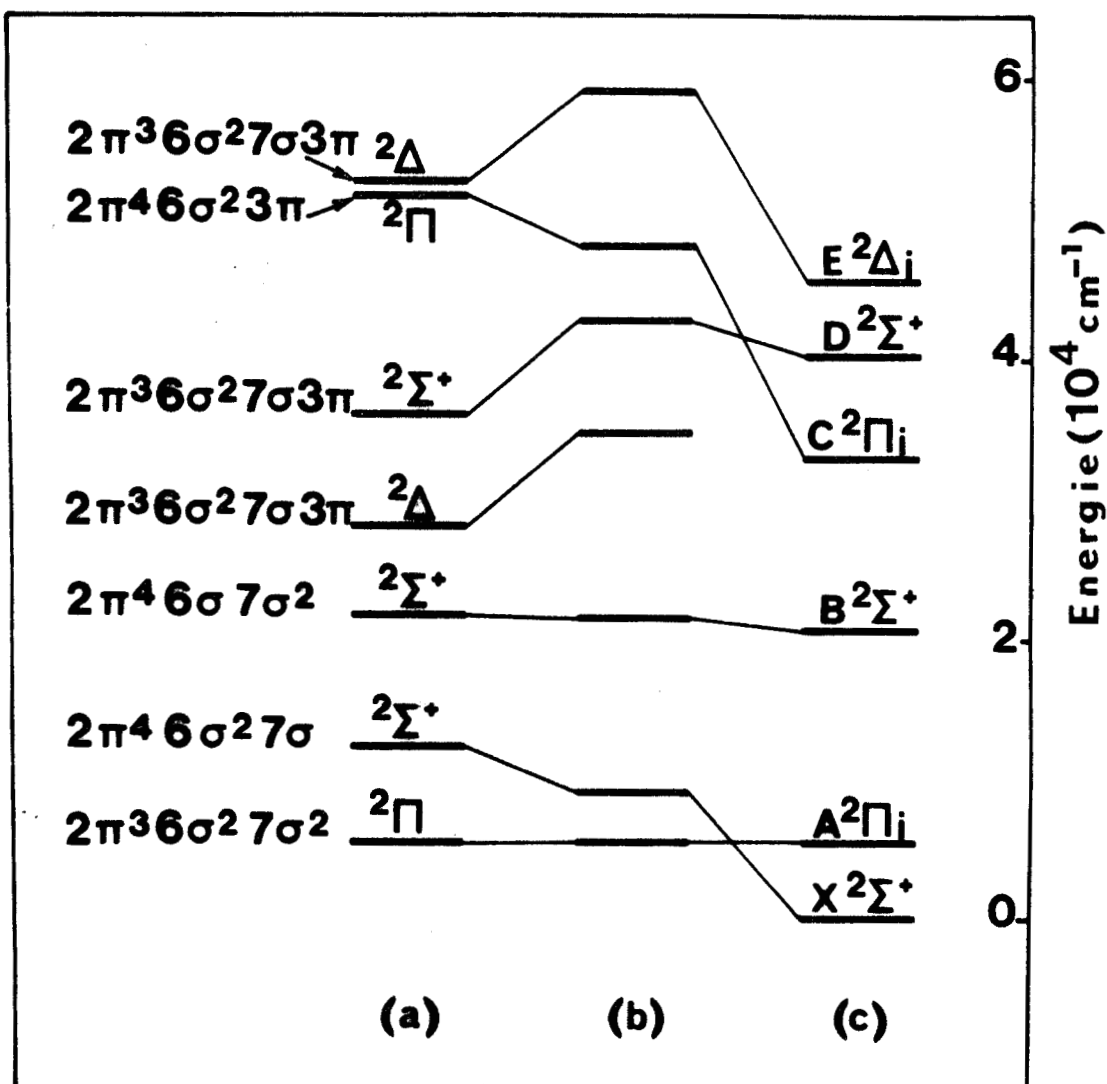


Figure 11 — Termes spectraux dans AlO

- (a) Calculs Hartree - Fock
- (b) Avec estimation de l'énergie de corrélation
- (c) Observé.

Énergie commune de référence : état  $A^2\Pi_i$  .



de  $A\bar{0}$ , constitue le premier pas en vue d'une interprétation globale du spectre observé. Nous verrons cependant que, dans la plupart des cas, cette comparaison, toujours très utile, se révélera parfois insuffisante pour donner des conclusions définitives.

En vue d'obtenir d'autres éléments de comparaison, nous avons, pour chaque état, déterminé des représentations polynomiales (du quatrième degré en  $R$ ) de la variation de l'énergie en fonction de la distance internucléaire, au voisinage des distances d'équilibre. Des courbes de potentiel théoriques ainsi obtenues, nous avons déduit, grâce aux formules de Fraga et Ransil (82), la valeur des principales constantes spectroscopiques ( $\omega_e$ ,  $B_e$ ,  $r_e$ ) en vue de les comparer aux données expérimentales correspondantes (Table XXIV).

### 2 - 2 Constantes d'interaction spin - orbite

---

Un autre élément de comparaison très intéressant — mais qui n'existe pas pour les états  $\Sigma$  — est obtenu en calculant les constantes d'interaction spin - orbite à partir des fonctions d'onde calculées (Table VII) pour chaque état. Comme dans le cas de  $MgO$ , nous utiliserons la méthode semi - empirique d'Ishiguro et Kobori (57) décrite dans l'appendice AI, à la fin de ce chapitre. Les constantes atomiques monoélectroniques  $\xi_i$  nécessaires pour nos calculs ont été tirées des données expérimentales (42) et sont (57) :

$$\xi_{2p}(0) = 151 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \xi_{3p}(A\bar{0}) = 74,7 \text{ cm}^{-1}$$

Nous avons obtenu les paramètres moléculaires monoélectroniques  $a_{2\pi}$  et  $a_{3\pi}$  des divers états en utilisant les résultats des analyses de population atomiques obtenus en considérant comme nulles les intégrales de recouvrement à deux centres (voir A I). Les orbitales  $2\pi$  et  $3\pi$  étant fortement localisées sur  $2p(0)$  et  $3p(A\bar{0})$  respectivement, nous pouvons estimer que les valeurs trouvées pour les constantes de couplage spin - orbite moléculaires sont assez proches de la réalité. Ces dernières ont également été incluses dans la table XXIV.

### 2 - 3 Probabilités de transitions électroniques

---

Le dernier argument utilisé pour identifier les états de  $A\bar{0}$  est fourni par une règle de sélection assez peu stricte justifiée par la nature monoélectronique de l'opérateur de moment dipolaire et qui dit qu'on ne peut obtenir une transition non nulle entre deux états électroniques que si cette transition se traduit par le saut d'un seul électron (une exception apparaît dans le cas particulier où l'excitation peut être représentée par une transition de type atomique et où la règle de sélection devient alors  $\Delta l = \pm 1$ ). Cette règle n'est strictement observée que si on admet la représentation à une seule configuration avec des orbitales qui ne varient pas d'un état à l'autre. La réalité étant généralement différente, on utilisera cet argument d'identification avec beaucoup de prudence et, à lui seul, il ne sera jamais considéré comme définitif.

TABLE XXIV — Constantes spectroscopique des états électroniques de  $\text{AlO}$  et  $\text{AlO}^+$ 

Configurations	Etats <sup>a</sup>	$T_e$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>			$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )		$r_e$ (Å)		A (cm <sup>-1</sup> )	
		calculé	correlé	ajusté	calculé	observé	calculé	observé	calculé	observé
$(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)$	$X^2\Sigma'$	12 317	9 017	0	1 100	979	1,587	1,618	...	...
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2)$	$A^2\Pi_i$	5 406	5 406	5 406	817	728	1,762	1,771	- 133	- 129
$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)$	$B^2\Sigma^+$	21 550	21 550	20 689	946	870	1,663	1,667	...	...
$(2\pi^4 6\sigma^2 3\pi)$	$C^2\Pi_r$	51 379	48 079	33 111	725	856	1,646	1,685	80	74
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$ (d)	$^4\Sigma^+$	23 482	30 282	(30 300)	846	...	1,745	...	...	...
"	(e) $^4\Delta$	24 906	31 706	(31 700)	834	...	1,750	...	- 9	...
"	(f) $^4\Sigma^-$	26 324	33 124	(33 100)	820	...	1,756	...	...	...
"	(F) $^2\Delta$	27 954	34 754	(34 750)	816	...	1,747	...	49	...
"	(G) $^2\Sigma^-$	28 165	34 965	(34 950)	851	...	1,747	...	...	...
"	$D^2\Sigma^+$	35 671	42 471	40 267	814	820	1,759	1,722	...	...
"	$E^2\Delta$	52 270	59 070	45 400 <sup>c</sup>	656	...	1,793	1,844	- 67	- 66
"	(H) $^2\Sigma^-$	53 337	60 137	(46 450)	729	...	1,789	...	...	...
"	(I) $^2\Sigma^+$	56 201	63 001	(49 300)	655	...	1,815	...	...	...
$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma 3\pi)$	$^4\Pi$	37 025	43 825	((43 800)) <sup>d</sup>	805	...	1,705	...	27	...
"	$^2\Pi$	50 266	57 066	((57 050))	1 069	...	1,604	...	19	...
"	$^2\Pi$	72 424	79 224	((68 150))	1 078	...	1,628	...	34	...
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 8\sigma)$	$^4\Pi$	51 135	57 935	((57 950))	709	...	1,767	...	- 45	...



Table XXIV - (suite)

$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 8\sigma)$	$^2\Pi$	55 608	62 408	((62 400))	745	...	1,758	...	45	...
"	$^2\Pi$	66 973	73 773	((68 100))	790	...	1,741	...	- 135	...
$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma 8\sigma)$	$^4\Sigma^+$	61 868	68 668	((68 650))	581	...	1,723	...	...	...
"	$^2\Sigma^+$	74 784	81 584	((81 600))	1 177	...	1,605	...	...	...
"	$^2\Sigma^+$	86 122	92 922	((87 250))	1 210	...	1,595	...	...	...
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)$	$A\lambda 0^{+3}\Pi$	74 516	81 316	((81 300))	911	...	1,700	...	- 66	...
"	$A\lambda 0^{+1}\Pi$	76 739	83 539	((83 550))	966	...	1,690	...	...	...
$(2\pi^4 6\sigma^2)$	$A\lambda 0^{+1}\Sigma^+$	93 931	90 631	((81 600))	819	...	1,622	...	...	...
$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)$	$A\lambda 0^{+3}\Sigma^+$	86 567	93 367	((93 350))	975	...	1,626	...	...	...
"	$A\lambda 0^{+1}\Sigma^+$	100 423	107 223	((107 200))	1 370	...	1,535	...	...	...

<sup>a</sup> Des noms entre parenthèses sont proposés pour les états non observés de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$

<sup>b</sup> Référence commune pour les trois colonnes :  $E(A^2 \Pi_1) = 5406 \text{ cm}^{-1}$  (valeur expérimentale de  $T_e$ )

<sup>c</sup> Cette valeur est obtenue à partir de  $T_{00} = 45 260 \text{ cm}^{-1}$  (réf. - 79 -) et en utilisant la valeur calculée de  $\omega_e$  (précision :  $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ )

<sup>d</sup> Voir note (a) de la Table XV



### 3 ) LES PLUS BAS ÉTATS DE $A\lambda O$ : $X^2\Sigma^+$ , $A^2\Pi$ , $B^2\Sigma^+$

---

#### 3 - 1 L'état $A^2\Pi_i$

---

Le premier problème qui apparaît dans nos calculs sur  $A\lambda O$  est que l'état fondamental Hartree - Fock n'est pas un état  $^2\Sigma^+$  mais un état  $^2\Pi$  de configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2)$ . Même en tenant compte des corrections semi - empiriques d'énergie de corrélation calculées au chapitre I D 2, l'état le plus bas reste cet état  $^2\Pi$ . Sans aucun doute, il s'agit là de l'état  $A^2\Pi_i$  puisque c'est le seul état  $^2\Pi$  qui se situe dans la zone des basses énergies. De plus, toutes les constantes calculées pour cet état et plus particulièrement  $r_e$  (ou  $B_e$ ) et  $A$  sont en très bon accord avec les valeurs observées expérimentalement.

#### 3 - 2 L'état $X^2\Sigma^+$

---

Pour interpréter les résultats expérimentaux qui placent l'état  $X^2\Sigma^+$  en dessous de l'état  $A^2\Pi$ , il est nécessaire de considérer que la différence d'énergie de corrélation entre la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2)$  attribuée à l'état  $A^2\Pi$  et la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)$ , qui est très probablement la configuration dominante de l'état  $X^2\Sigma^+$ , est beaucoup plus grande que ne l'indiquaient nos estimations semi - empiriques :  $12\ 300\text{ cm}^{-1}$  au lieu des  $3\ 300\text{ cm}^{-1}$  prévus.

On retrouve là un résultat déjà rencontré dans le cas de  $MgO$  (voir II A 2 - 4) où nous avons trouvé que l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$ , prédominé par la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2)$ , avait aussi beaucoup plus d'énergie de corrélation que ne le prévoyait la méthode de Richards et coll. (11). En effet, la différence d'énergie de corrélation de  $X^1\Sigma^+$  par rapport à  $a^3\Pi$ , l'équivalent dans  $MgO$  de  $A^2\Pi$  dans  $A\lambda O$ , était de  $19\ 800\text{ cm}^{-1}$  au lieu des  $13\ 800\text{ cm}^{-1}$  prévus). Dans les deux molécules, il semble que l'échec relatif des estimations d'énergie de corrélation pour l'état fondamental soit lié à la nature du cœur  $(2\pi^4 6\sigma^2)$ . Nous avons vu que, dans  $MgO$ , l'état  $X^1\Sigma^+$  était représenté en réalité par un mélange de configurations, dominé par  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  (30). Il en est de même pour l'état  $X^2\Sigma^+$  de  $A\lambda O$  : des études d'interaction de configuration qui ont été réalisées (68), (69) le confirment, sans donner cependant de détails sur la fonction d'onde. Toutefois les constantes spectroscopiques de  $X^2\Sigma^+$  sont suffisamment proches de celles de la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)$  pour que nous puissions considérer que l'état fondamental  $X^2\Sigma^+$  de  $A\lambda O$  est bien dominé par cette configuration.

#### 3 - 3 L'état $B^2\Sigma^+$

---

Il semble que l'état  $B^2\Sigma^+$  doive être attribué à la configuration  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)$ . Cependant, cet état  $^2\Sigma^+$  n'est pas le plus bas état de cette symétrie et, à cause de la grande différence des orbitales  $6\sigma$  et  $7\sigma$  de l'état  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)$   $^2\Sigma^+$  par rapport aux orbitales correspondantes de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)$   $^2\Sigma^+$ , ces deux états à une seule configuration ne sont pas orthogonaux. De plus, l'intégrale hybride  $(6\sigma 6\sigma | 7\sigma 7\sigma)$ , qui est responsable de leur interaction (lorsqu'on utilise les vecteurs propres de l'état  $^2\Sigma^+$

de configuration  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)$ , est assez grande (0,09 hartrees) et ceci nous amène, comme pour les états  $^1\Sigma^+$  de MgO, à douter de la validité de notre représentation variationnelle de l'état observé  $B^2\Sigma^+$  par la seule configuration  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)$ . Cependant, si la fonction d'onde est sans doute assez mal représentée, les résultats pour l'énergie et les constantes spectroscopiques calculées sont nettement meilleurs : la différence d'énergie entre  $A^2\Pi$  et l'état  $^2\Sigma^+$   $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)$  n'est que  $1\ 000\text{ cm}^{-1}$  trop grande et les constantes  $r_e$ ,  $B_e$  et  $\omega_e$  de la configuration  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)$  sont très voisines de celles observées pour l'état  $B^2\Sigma^+$  (Table XXIII).

#### 4 ) L'ÉTAT EXCITÉ $C^2\Pi_r$

L'état  $C^2\Pi_r$  a été observé à  $T_e = 33\ 111\text{ cm}^{-1}$ . Cependant le plus bas des états  $^2\Pi$  calculés (autres que  $A^2\Pi_1$  dont il vient d'être question au paragraphe précédent) est obtenu plus haut. Il s'agit, en effet, de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2 3\pi)^2\Pi$  qui, bien que calculé à l'aide des orbitales virtuelles de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2\Sigma^+$  de même cœur (Table XII), n'en est pas moins situé à  $39\ 000\text{ cm}^{-1}$  au dessus de l'état fondamental. Encore faut-il rappeler que, lors de l'identification de la configuration de  $X^2\Sigma^+$ , nous avons été amenés à attribuer à la nature du cœur  $(2\pi^4 6\sigma^2)$  une correction de corrélation égale à  $9\ 000\text{ cm}^{-1}$  qui n'est pas justifiable sur des bases semi-empiriques et qui est implicitement contenue dans la valeur de  $T_e$  ( $a^3\Pi$ ) calculée ci dessus. Il est possible que les  $6\ 000\text{ cm}^{-1}$  de différence avec la valeur expérimentale puissent être dus à l'utilisation de la méthode des orbitales virtuelles dans ce cas particulier. En tout cas, il ne fait pour nous aucun doute que la configuration dominante de  $C^2\Pi_r$  est bien  $(2\pi^4 6\sigma^2 3\pi)$  avec des orbitales de composition voisine de celles de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2\Sigma^+$  qui a même cœur (voir Table VII).

Cette attribution est confirmée par le calcul des constantes spectroscopiques (Table XXIV) qui sont en accord avec les valeurs observées, ainsi que par la forte intensité de la transition  $C^2\Pi_r - X^2\Sigma^+$  qui correspond à une excitation  $3\pi \rightarrow 7\sigma$  (c'est-à-dire à une transition entre orbitales presque atomiques  $3p(A\lambda) \rightarrow 3s(A\lambda)$  donc avec  $\Delta\lambda = -1$ ). Dans le même ordre d'idées, on peut émettre quelques réserves quant à l'attribution par Tyte (83) à la transition  $C^2\Pi_r - B^2\Sigma^+$  de têtes de bandes qu'il aurait observées à basse résolution : ceci correspondrait à une transition à un état inférieur relativement élevé ( $B^2\Sigma^+$  est à plus de  $20\ 000\text{ cm}^{-1}$  de l'état fondamental) et, en plus, à une double excitation  $6\sigma 3\pi \rightarrow 7\sigma^2$  (encore que la non-orthogonalité des orbitales entre les deux états détruit le caractère strict de la règle de sélection des transitions). D'ailleurs, l'existence de ce système n'a encore jamais été confirmée.

Le dernier argument et, à notre avis, le plus convaincant pour attribuer  $C^2\Pi_r$  à la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2 3\pi)$  provient de considérations sur la constante d'interaction spin-orbite : la valeur observée pour A est  $73,7\text{ cm}^{-1}(75),(55)$  et semble caractéristique de la présence de l'électron non apparié dans la couche moléculaire centrée sur l'orbitale 3p de l'aluminium ( $\xi_{3p}(A\lambda) = 74,7\text{ cm}^{-1}(57)$ ), c'est-à-dire dans la couche 3p de  $AlO$ . En effet, en utilisant le développement LCAO de l'orbitale 3p



dans l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2\Sigma^+$ , nous avons trouvé, en appliquant la méthode d'Ishiguro et Kobori, une valeur de  $80 \text{ cm}^{-1}$  pour A ( $C^2\Pi_r$ ), ce qui peut être considéré comme tout à fait satisfaisant.

## 5) LES ÉTATS $D^2\Sigma^+$ ET $E^2\Delta_i$

### 5 - 1 L'état $D^2\Sigma^+$

Nous avons vu, en résumant les résultats expérimentaux concernant  $A\lambda 0$ , que l'état  $D^2\Sigma^+$  se situait dans la même région que l'état  $C^2\Pi_r$ , dont il vient d'être question, et à peu près  $8\,000 \text{ cm}^{-1}$  au dessus. Nous avons attribué à  $C^2\Pi_r$  la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2 3\pi)$  et puisque nos calculs ont révélé que les orbitales  $8\sigma$  et  $3\pi$  sont toutes deux centrées sur l'orbitale  $3p$  de l'aluminium, avec  $8\sigma$  moins stable que  $3\pi$ , il était, à première vue, tentant de penser que l'état  $D^2\Sigma^+$  avait la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2 8\sigma)$  qui ne diffère de celle de  $C^2\Pi_r$  que par le remplacement de l'orbitale  $3\pi$  par l'orbitale  $8\sigma$ . Mais nos calculs en orbitales virtuelles de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2\Sigma^+$  (Table XII) montrent que ceci est faux car un tel remplacement a pour effet d'augmenter l'énergie de  $26\,500 \text{ cm}^{-1}$ , toutes corrections incluses, au lieu des  $8\,000 \text{ cm}^{-1}$  observés. D'ailleurs, cette attribution serait opposée à l'apparition de la transition relativement intense  $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$ , car elle entraînerait une double excitation  $2\pi 8\sigma \rightarrow 7\sigma^2$ .

En réalité, l'état  $D^2\Sigma^+$  est le plus bas des deux états  $^2\Sigma^+$  de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  (Table IX) comme en témoignent les constantes données dans la table XXIV. Ainsi, après la correction d'énergie de corrélation, le terme spectral calculé pour le plus bas état  $^2\Sigma^+$  de configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  ne diffère pas de plus de  $2\,200 \text{ cm}^{-1}$  de la valeur observée pour  $D^2\Sigma^+$ . Cette identification est en accord avec l'observation bien établie des transitions  $D^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  et  $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$ , qui correspondent ainsi respectivement à des mono-excitations  $3\pi \rightarrow 2\pi$  et  $3\pi \rightarrow 7\sigma$ . Elle confirme les doutes de Barrow exprimés dans le recueil de Rosen (22) et concernant l'observation, par Prasad et Narayan (84), de la transition  $D^2\Sigma^+ - B^2\Sigma^+$  qui résulterait alors d'une double excitation  $6\sigma 3\pi \rightarrow 7\sigma 2\pi$ .

### 5 - 2 Les états de la configuration $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$

Avant de passer à l'étude du cas de l'état  $E^2\Delta_i$ , et en vue de faciliter la discussion s'y rapportant, nous allons donner quelques indications au sujet de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  dont relève déjà, comme nous venons de le voir, l'état  $D^2\Sigma^+$ .

On sait que dès qu'une configuration comporte au moins deux couches ouvertes  $\pi$ , il est généralement impossible de déterminer l'ordre de tous ses états pour n'importe quelle molécule, même dans l'approximation à une seule configuration. Cet ordre dépend en effet de la grandeur relative

des diverses intégrales biélectroniques qui mettent en jeu les orbitales externes. Récemment, Raftery, Scott et Richards ont jugé utile de publier une discussion concernant l'ordre des niveaux d'énergie d'un certain nombre de configurations simples, parmi lesquelles  $(\pi \pi' \sigma)$  (85). Comme ils l'ont reconnu depuis (86), leur transposition directe des résultats de la configuration  $(\pi \pi' \sigma)$  à la configuration  $(\pi^3 \pi' \sigma)$  est fautive. Pour les besoins de notre étude, nous avons dû corriger cette erreur et nous adaptons les nouveaux résultats au cas particulier de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  de  $\text{AlO}$ .

Une configuration  $(\pi^3 \pi' \sigma)$  fournit neuf états ( ${}^4\Delta$ ,  ${}^4\Sigma^+$ ,  ${}^4\Sigma^-$ ,  ${}^2\Delta(2)$ ,  ${}^2\Sigma^+(2)$ ,  ${}^2\Sigma^-(2)$ ). Du point de vue du couplage vectoriel, on peut les considérer formellement comme résultant du couplage d'un état  $(2\pi^3) {}^2\Pi$  avec le singulet  ${}^1\Pi$  ou le triplet  ${}^3\Pi$  de la configuration partielle  $(7\sigma 3\pi)$ . Les fonctions d'onde correspondant à la valeur la plus élevée de  $\Omega$  peuvent être écrites sous une forme compacte en introduisant un paramètre  $\epsilon$  qui prend la valeur 0, +1 ou -1 selon la symétrie  $\Lambda$  de l'état, respectivement  $\Delta$ ,  $\Sigma^+$  ou  $\Sigma^-$  :

$$\psi ({}^4\Lambda) = [2(1+\epsilon^2)]^{-\frac{1}{2}} (1+\epsilon\sigma_V) [{}^2\Pi_{3/2-2\epsilon^2} \otimes {}^3\Pi_2]$$

$$\psi [({}^3\Pi) {}^2\Lambda] = [6(1+\epsilon^2)]^{-\frac{1}{2}} (1+\epsilon\sigma_V) [({}^2\Pi_{3/2-2\epsilon^2} \otimes \sqrt{2} {}^3\Pi_1) - 2 ({}^2\Pi_{1/2-2\epsilon^2} \otimes {}^3\Pi_2)]$$

$$\psi [({}^1\Pi) {}^2\Lambda] = [2(1+\epsilon^2)]^{-\frac{1}{2}} (1+\epsilon\sigma_V) [{}^2\Pi_{3/2-2\epsilon^2} \otimes \sqrt{2} {}^1\Pi_1]$$

L'élément de matrice du hamiltonien qui couple les états doublets de même symétrie  $\Lambda$  est égal à :

$$H_c ({}^2\Lambda) = \frac{\sqrt{3}}{2} [K_{2\pi 7\sigma} - (1+\epsilon) K_{2\pi 3\pi}^{(\Lambda)}]$$

et la diagonalisation fournit les énergies des neuf états de la configuration telles qu'elles sont données dans la table IX. Dans la suite, nous appellerons  $R^+$  (pour  ${}^2\Sigma^+$ ),  $R^\Delta$  (pour  ${}^2\Delta$ ) et  $R^-$  (pour  ${}^2\Sigma^-$ ) les radicaux responsables de la séparation des doublets. Les formules d'énergie s'écrivent maintenant :

$$E ({}^2\Delta) = E ({}^4\Delta) + K_{3\pi 7\sigma} + K_{2\pi 7\sigma} + K_{2\pi 3\pi}^2 \pm R^\Delta$$

$$E ({}^2\Sigma^-) = E ({}^4\Sigma^-) + K_{3\pi 7\sigma} + K_{2\pi 7\sigma} \pm R^-$$

$$E ({}^2\Sigma^+) = E ({}^4\Sigma^+) + K_{3\pi 7\sigma} + K_{2\pi 7\sigma} + 2 K_{2\pi 3\pi}^0 \pm R^+$$

les énergies des quadruplets étant reliées par les égalités :

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

Ces formules d'énergie indiquent que l'état le plus bas d'une configuration  $(\pi^3 \pi' \sigma)$  est un état  $^4\Sigma^+$ . Chaque état quadruplet est situé en dessous des états doublets de même symétrie orbitale  $\Lambda$  mais dans certains cas extrêmes (intégrales biélectroniques très petites), le second état (par ordre d'énergie croissante) de la configuration peut être un état  $^2\Sigma^+$ . Dans un autre cas particulier où toutes les intégrales d'échange sont à peu près du même ordre de grandeur, les doublets (à part peut être un  $^2\Sigma^-$  et un  $^2\Sigma^+$ ) formeront un groupe bien séparé de celui des quadruplets. Dans les cas intermédiaires, on pourra en général distinguer trois groupes comprenant chacun trois états : le groupe des quadruplets, le groupe des plus bas doublets, le groupe des plus hauts doublets.

Les développements qui précèdent s'appliquent à un grand nombre de molécules ayant la même structure externe que  $\text{AlO}$ , par exemple  $\text{CN}$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CS}^+$ ,  $\text{BeF}$ ,  $\text{MgCl}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{BS}$  ..... Nous allons maintenant les adapter au cas particulier de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  de la molécule  $\text{AlO}$ . On a vu que pour ce type de cœur chaque orbitale est assez fortement centrée sur l'un des atomes :  $2\pi$  sur l'oxygène,  $7\sigma$  et  $3\pi$  sur l'aluminium. Il s'ensuit que nous pouvons nous attendre à avoir une intégrale d'échange  $K_{3\pi 7\sigma}$  beaucoup plus grande que toutes les autres ; c'est effectivement ce que donnent les calculs (en gros, on a, pour  $R = 3,4$  Bohrs,  $K_{3\pi 7\sigma} \simeq 10 K_{2\pi 7\sigma} \cdot 10 J_{2\pi 3\pi}^2 \cdot 20 K_{2\pi 3\pi}^2$ ) sauf pour  $K_{2\pi 3\pi}^0$  qui est seulement un peu moindre que le tiers de  $K_{3\pi 7\sigma}$ . Par conséquent, un développement des radicaux  $R^-$  et  $R^\Delta$  en une expression approchée égale à  $(K_{3\pi 7\sigma} - \frac{1}{2} K_{2\pi 7\sigma} + \frac{\epsilon}{2} K_{2\pi 3\pi}^2)$  est parfaitement justifié mais un développement analogue de  $R^+$  (qui contient  $2K_{2\pi 3\pi}^0$ ) serait une trop grossière approximation. Il est également intéressant de noter que, dans le cas de  $\text{AlO}$ , on a l'inégalité :

$$R^+ < R^\Delta < R^-$$

On en déduit l'ordre et la position théorique des états de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  de  $\text{AlO}$  (Figure 12).

En ce qui concerne les fonctions d'onde des doublets de  $(\pi^3 \pi' \sigma)$ , il faut remarquer que le terme de couplage  $H_c$  entre les deux états  $^2\Delta$  de  $\text{AlO}$  (à l'ordre zéro) avec  $^3\Pi$  et  $^1\Pi$  pour générateurs respectifs, est très petit si on le compare à leur séparation  $2 R^\Delta$ . Il s'ensuit que les véritables fonctions propres  $^2\Delta$  conservent leur signification simple en termes de couplage vectoriel (cette remarque est également valable pour les états  $^2\Sigma^-$  mais pas pour les états  $^2\Sigma^+$  pour lesquels  $H_c$  est trop grand). Ainsi, à  $R = 3,4$  Bohrs, une distance située au voisinage des séparations d'équilibre des états  $E^2\Delta$  et  $F^2\Delta$  de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$ , nous avons trouvé les fonctions d'onde :

$$\psi (F^2\Delta_3) = - 0,82 | (2\pi^+)^2 \overline{2\pi^-} 3\pi^+ 7\sigma | + 0,42 | (2\pi^+)^2 2\pi^- \overline{3\pi^+} 7\sigma | + 0,40 | (2\pi^+)^2 2\pi^- 3\pi^+ \overline{7\sigma} |$$

$$\psi (E^2\Delta_3) = - 0,01 | (2\pi^+)^2 \overline{2\pi^-} 3\pi^+ 7\sigma | - 0,70 | (2\pi^+)^2 2\pi^- \overline{3\pi^+} 7\sigma | + 0,71 | (2\pi^+)^2 2\pi^- 3\pi^+ \overline{7\sigma} |$$

Ces résultats montrent bien que les fonctions propres des états  $^2\Delta$  de  $\text{AlO}$  résultant presque exactement du couplage  $(2\pi^3) ^2\Pi \otimes (3\pi 7\sigma) ^3\Pi$  pour l'état inférieur  $F^2\Delta$  et du couplage  $(2\pi^3) ^1\Pi \otimes (3\pi 7\sigma) ^1\Pi$  pour l'état supérieur  $E^2\Delta$ . Nous utiliserons cette remarque dans le paragraphe suivant.

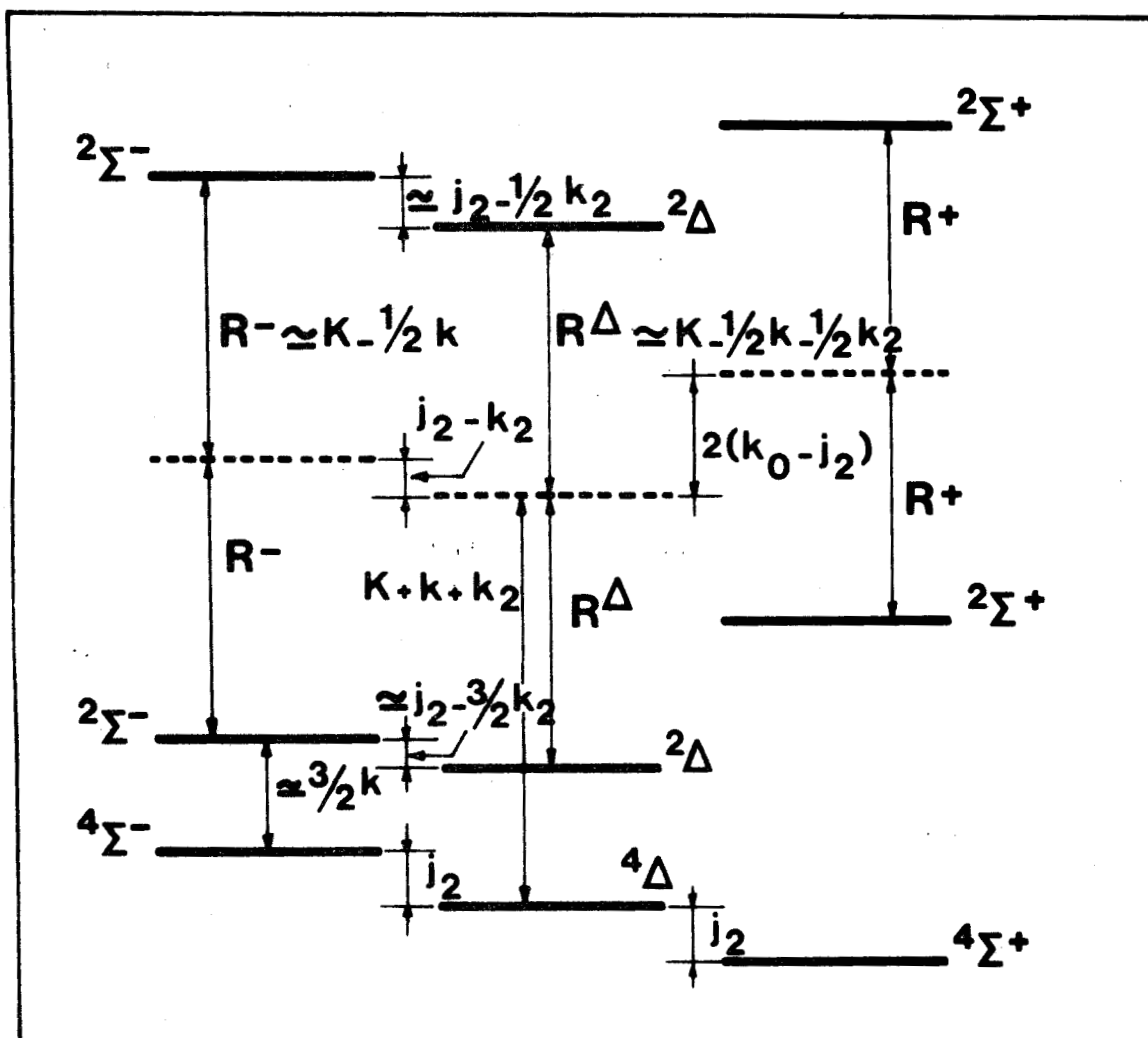


Figure 12 Position des niveaux d'une configuration  $(\pi^3 \pi' \sigma)$  avec les orbitales  $\pi'$  et  $\sigma$  localisées sur le même atome et  $\pi$  sur l'autre atome.

Notations :  $R^+$ ,  $R^-$ ,  $R^\Delta$  : voir texte ;  $K = K_{\pi' \sigma}$ ,  $k = K_{\pi \sigma}$ ,  
 $k_0 = K_{\pi \pi'}^0$ ,  $k_2 = K_{\pi \pi'}^2$ , et  $j_2 = J_{\pi \pi'}^2$ .



### 5 - 3 L'état $E^2\Delta_i$

---

Le dernier état observé dont nous traiterons est l'état inversé  $E^2\Delta$  dont le niveau  $v = 0$  a été observé par Mc Donald et Innes (79) comme état supérieur d'une transition à laquelle ils avaient donné le nom de « système à 2 500 Å ». Nous allons montrer, grâce aux remarques du paragraphe précédent, qu'il s'agit de l'état  $^2\Delta$  le plus haut de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  qui est également, nous l'avons vu, la configuration de  $D^2\Sigma^+$ .

Cette attribution de l'état  $E^2\Delta$  n'apparaît pas indiscutable lorsqu'on jette un premier regard sur les constantes données dans la table XXIV. Ainsi, la distance internucléaire  $r_e$  calculée, bien qu'elle soit parmi les plus grandes (1,76 Å), est tout de même appréciablement plus petite que la constante observée (1,84 Å). Fait encore plus troublant, le terme spectral expérimental de  $E^2\Delta$  est intermédiaire entre les termes spectraux calculés pour les deux états  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)^2\Delta$ , toutes corrections incluses, et même un peu plus proche de l'état inférieur que de l'état supérieur. Etant donné que les deux calculs pour  $E^2\Delta$  et  $D^2\Sigma^+$  ont été faits en utilisant les orbitales fixées de l'état  $^4\Delta$  de leur configuration, il peut sembler étonnant que le terme spectral calculé pour  $E^2\Delta$  soit si mauvais alors que pour  $D^2\Sigma^+$ , il est au contraire, si satisfaisant.

Lors d'une étude consacrée à CN, un radical iso-électrique à BO, l'analogue de A $\Sigma$ O pour la seconde période, Guérin avait signalé un phénomène analogue (87). Les deux états  $^2\Delta$  de la configuration  $(\pi^3 \pi' \sigma)$  de cette molécule ont pu être observés expérimentalement (88) : un état régulier  $F^2\Delta_r$  et un état inversé  $J^2\Delta_i$  situé 5 445  $\text{cm}^{-1}$  au dessus. Pour ses calculs où elle utilisait également la méthode des orbitales virtuelles, Guerin obtenait une différence d'énergie de 11 215  $\text{cm}^{-1}$  entre les deux états  $^2\Delta$ , ce qui est plus de deux fois la valeur observée.

Dans A $\Sigma$ O, nos calculs donnent une différence d'énergie de 24 300  $\text{cm}^{-1}$  entre les deux états  $^2\Delta$  de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$ . Si, maintenant, nous supposons que, comme dans CN, la valeur expérimentale de cette différence est moins de la moitié de celle donnée par nos calculs, et si, comme nous allons tout de suite le justifier, nous conservons l'état  $^2\Delta$  inférieur ( $F^2\Delta$ ) à l'énergie où il a été calculé, nous obtenons alors l'état supérieur exactement dans la région où se situe l'état  $E^2\Delta$  observé (voir Table XXIV).

Ces désaccords trouvés pour la position des états supérieurs  $^2\Delta$  dans CN et A $\Sigma$ O sont à relier au fait bien connu que l'énergie d'états calculés à partir d'un état inférieur isoconfigurationnel en ajoutant de grandes intégrales d'échange (telles que  $K_{3\pi\gamma\sigma}$  dans le cas de A $\Sigma$ O) est généralement surestimé. D'après les conclusions du paragraphe précédent relatives à l'énergie des états de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  (voir figure 12), il apparaît clairement que la séparation entre  $^4\Delta$  et le plus bas des deux états  $^2\Delta$  n'est fonction que de petites intégrales et par conséquent on peut calculer avec une bonne précision la position de cet état  $^2\Delta$  à partir de celle de  $^4\Delta$ . Par contre, l'état  $^2\Delta$  supérieur est séparé de  $^4\Delta$  par deux fois la grande intégrale  $K_{3\pi\gamma\sigma}$  et les calculs exagèrent fortement leur séparation. L'utilisation d'une valeur plus petite pour  $K_{3\pi\gamma\sigma}$  aurait pour effet d'abaisser le groupe des plus hauts états doublets par rapport aux quadruplets, sans pour cela affecter le groupe des plus bas états doublets. C'est ce qui justifie notre interprétation de  $D^2\Sigma^+$  comme étant l'un des états doublets les plus bas et  $E^2\Delta$  l'un des états les plus hauts de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$ .

Cependant, pour finir de nous convaincre de la nature de l'état  $E^2\Delta_i$  de  $AlO$ , nous avons calculé, toujours par la méthode d'Ishiguro et Kobori (57), les constantes d'interaction spin-orbite des deux états  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)^2\Delta$ . Les fonctions d'onde données dans le paragraphe précédent donnent les valeurs suivantes pour les constantes A des deux états (inférieur d'abord, supérieur ensuite) :

$$A(^2\Delta_{inf.}) = \frac{1}{2} (0,34 a_{2\pi} + 0,66 a_{3\pi}) = + 49 \text{ cm}^{-1}$$

$$A(^2\Delta_{sup.}) = \frac{1}{2} (-0,99 a_{2\pi} + 0,01 a_{3\pi}) = - 67 \text{ cm}^{-1}$$

La constante d'interaction spin-orbite observée pour l'état  $E^2\Delta$  de  $AlO$  est égale à  $- 65,7 \text{ cm}^{-1}$  dans son premier niveau de vibration (79). Ceci est donc vraiment très proche de la valeur trouvée pour l'état  $^2\Delta$  supérieur de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$ . Ce résultat constitue sans aucun doute l'argument le plus convaincant de notre identification. De plus, il explique pourquoi la transition  $E^2\Delta_i - A^2\Pi_i$  présente un si faible dédoublement spin-orbite : par suite de la localisation monocentrique très accusée des orbitales de valence dans ces états ( $2\pi$  sur l'oxygène,  $3\pi$  et  $7\sigma$  sur l'aluminium),  $E^2\Delta$  résulte presque exactement du couplage doublet - singulet  $(2\pi^3)^2\Pi \otimes (7\sigma 3\pi)^1\Pi$  (voir III A 5 - 2) ; en conséquence, le dédoublement spin - orbite dans  $E^2\Delta$  est à peu près exclusivement dû au trou électronique dans l'orbitale  $2\pi$ , exactement comme le dédoublement spin - orbite de  $A^2\Pi_i$ .

## B — POSITION DES ÉTATS ENCORE INCONNUS DE $A\lambda O$

---

Comme nous l'avons fait dans le cas de  $MgO$ , nous allons maintenant établir un diagramme des niveaux d'énergie de  $A\lambda O$  dont nous nous servirons pour prédire l'apparition de nouvelles transitions ainsi que pour d'autres applications.

### 1) L'ION MOLÉCULAIRE $A\lambda O^+$

---

#### 1 - 1 *La nature de l'état fondamental de $A\lambda O^+$*

---

L'ion moléculaire  $A\lambda O^+$  qui n'a jamais été observé jusqu'à présent, est iso-électronique à  $MgO$  et  $A\lambda N$ . En conséquence, il pose le même problème que ces molécules en ce qui concerne la nature de son état fondamental. Nous avons vu (II A 3) que l'état fondamental de  $MgO$  était l'état  $X^1\Sigma^+$  à couches complètes avec cependant un état  $^3\Pi$  très voisin. Dans  $A\lambda N$ , par contre, les données expérimentales semblent en faveur d'un état fondamental  $^3\Pi$ .

Pour résoudre ce problème dans  $A\lambda O^+$ , nous avons calculé l'énergie variationnelle des états  $(2\pi^4 6\sigma^2)^1\Sigma^+$ ,  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma)^3\Pi$  et  $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma)^3\Sigma^+$  (voir I B 1-3 et 2-4 ainsi que les tables V et VII) et nous en avons déduit, après correction de corrélation, la valeur probable des termes spectraux expérimentaux correspondants (Table XXIV). Précisons que, pour le cœur  $(2\pi^4 6\sigma^2)$ , nous avons tenu compte d'une correction de corrélation supplémentaire comme le suggéraient les études précédentes sur  $MgO$  (II A 2-4) et sur  $A\lambda O$  (III A 3-2). Nous avons repris pour cette correction spécifique, la valeur de  $9\,000\text{ cm}^{-1}$  trouvée pour l'état fondamental  $X^2\Sigma^+$  de  $A\lambda O$ . Il est intéressant de constater que ceci donne au total une différence d'énergie de corrélation entre  $^1\Sigma^+$  et  $^3\Pi$  qui est pratiquement égale dans  $A\lambda O^+$  (où elle est de  $19\,100\text{ cm}^{-1}$ ) et dans  $MgO$  (où elle est de  $19\,800\text{ cm}^{-1}$ ). Avec cette correction, nous trouvons finalement que l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2)^1\Sigma^+$  se situe exactement dans la même région que l'état  $(2\pi^3 6\sigma 7\sigma)^3\Pi$  (Table XXIV) de telle sorte qu'il est impossible de statuer définitivement sur la nature de l'état fondamental de  $A\lambda O^+$ , qui peut aussi bien être  $X^1\Sigma^+$  (comme dans  $MgO$ ) ou  $X^3\Pi_1$  (comme dans  $A\lambda N$ ).

#### 1 - 2 *Énergie d'ionisation de $A\lambda O$*

---

Quelle que soit la nature de l'état fondamental de  $A\lambda O^+$ , on peut considérer avec une bonne précision que la limite d'ionisation de  $A\lambda O$  est égale à la différence d'énergie entre l'état  $^3\Pi$  de  $A\lambda O^+$  et de l'état fondamental  $X^2\Sigma^+$  de  $A\lambda O$ , c'est-à-dire à peu près  $81\,300\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur doit être légèrement abaissée si  $^1\Sigma^+$  est l'état fondamental de  $A\lambda O^+$ . Il s'agit de toute façon d'une énergie d'ionisation beaucoup plus élevée que dans  $MgO$  (où elle était d'environ  $61\,000\text{ cm}^{-1}$ ). On peut donc se demander si  $A\lambda O^+$  est stable ou non. C'est à ce problème que nous consacrons le paragraphe suivant.

### 1 - 3 *Énergie de dissociation de $AlO^+$*

Nos calculs à une seule configuration indiquent l'existence d'un puits dans les courbes de potentiel des états de  $AlO^+$  mais il est cependant possible que ces états puissent devenir répulsifs par suite d'interactions fortes avec d'autres configurations.

Une preuve plus convaincante de leur stabilité sera fournie par une comparaison de l'énergie d'ionisation de  $AlO$  avec l'énergie des plus bas produits de dissociation de  $AlO^+$ , c'est-à-dire  $Al^+ (3s^2 \ ^1S) + O (2p^4 \ ^3P)$ . L'origine des énergies sera prise au minimum de la courbe de potentiel de l'état fondamental  $X^2\Sigma^+$  de  $AlO$ . Puisque  $X^2\Sigma^+$  se dissocie très probablement en états atomiques fondamentaux des atomes composants, l'énergie des plus bas produits de dissociation de  $AlO^+$  peut s'obtenir en additionnant le potentiel d'ionisation de l'aluminium ( $48\ 300\text{ cm}^{-1}$ ) à l'énergie de dissociation de l'état  $X^2\Sigma^+$  de  $AlO$ . La détermination de cette dernière quantité a été l'objet de nombreuses études. La valeur la plus fiable de  $D_e (X^2\Sigma^+)$  semble être celle donnée par Mc Donald et Innes (79) à partir d'une ré-interprétation de l'origine d'un continuum observé par Tyte (90) en absorption dans un tube de choc et dont la limite se situe à  $2\ 729\ \text{Å}$ . Mc Donald et Innes ont montré que ce continuum devait provenir d'une transition entre l'état  $A^2\Pi_1$  et un état instable se dissociant probablement en états atomiques fondamentaux, ce qui leur a permis de donner, pour la limite de dissociation de l'état  $X^2\Sigma^+$ , la valeur  $D_e = 41\ 900\text{ cm}^{-1} \pm 100\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur vient d'être récemment confirmée par des expériences de chimiluminescence en jets croisés effectuées par Gole et Zare (91) qui recommandent la valeur  $D_e = 41\ 500 \pm 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ . Ceci est en meilleur accord avec les déterminations thermochimiques (67) (qui, cependant, négligent toujours l'état  $A^2\Pi_1$  pourtant relativement bas en énergie) qu'avec les valeurs déduites d'expériences de spectrophotométrie (92) (qui donnent environ  $48\ 000\text{ cm}^{-1}$ ) ou d'extrapolations du type Birge - Sponer (93), (54), (55), (71) (qui donnent environ  $36\ 000\text{ cm}^{-1}$ ) toujours douteuses quand on observe trop peu de niveaux de vibration.

En utilisant la valeur de  $D_e (X^2\Sigma^+)$  recommandée par Mc Donald et Innes (79), nous trouvons que les plus bas produits de dissociation de  $AlO^+$  se situent  $90\ 200\text{ cm}^{-1}$  au dessus du minimum de  $X^2\Sigma^+$  ( $AlO$ ). En soustrayant de cette valeur l'énergie d'ionisation de  $AlO$  (donc le terme spectral fondamental de  $AlO^+$ ), nous obtenons une énergie de dissociation de  $9\ 000\text{ cm}^{-1}$  pour  $AlO^+$  ( $^3\Pi$ ). Si c'est l'état  $^1\Sigma^+$  à couches complètes qui est l'état fondamental de  $AlO^+$ , l'énergie de dissociation est même plus grande puisque, d'après les règles de Wigner et Witmer (33), cet état  $^1\Sigma^+$  ne peut se dissocier, au plus bas, qu'en  $Al^+ (3s^2 \ ^1S) + O (2p^4 \ ^1D)$ , soit  $15\ 700\text{ cm}^{-1}$  au dessus des plus bas produits de dissociation  $Al^+ + O$ . Il ressort de cette discussion que l'ion  $AlO^+$  doit être stable.

Il serait intéressant de rechercher des transitions spectroscopiques de  $AlO^+$ . Par exemple, la transition  $(2\pi^4\ 6\sigma\ 7\sigma) \ ^3\Sigma^+ - (2\pi^3\ 6\sigma^2\ 7\sigma) \ ^3\Pi$  devrait apparaître dans le proche infrarouge, vers  $8\ 000\text{ cm}^{-1}$ , mais avec une intensité assez faible cependant puisque une excitation  $2\pi \rightarrow 6\sigma$  correspond, à la limite atomique, à  $2p\pi(0) \rightarrow 2p\sigma(0)$ , c'est-à-dire à une transition interdite car  $\Delta l = 0$ . D'ailleurs, dans le cas de  $MgO$ , Huron a calculé que la probabilité de transition du système correspondant est dix fois plus faible que pour les autres systèmes déjà observés (61). La restriction de



nos calculs aux plus bas états de  $\text{AlO}^+$  ne nous permet pas ici de prévoir d'autres transitions de cet ion. Rappelons cependant que l'on a observé une transition  $^1\Sigma - ^1\Sigma$  dans  $\text{BO}^+$  (94), et que l'existence de spectres pour  $\text{MgO}$  et  $\text{AlN}$ , molécules iso-électroniques à  $\text{AlO}^+$ , est maintenant un fait bien établi (22).

## 2 ) DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DE $\text{AlO}$

---

### 2 - 1 Position des états iso-configurationnels à un état variationnel

---

Nous désirons maintenant utiliser les résultats de nos calculs et les identifications qui en ont découlé en vue d'obtenir des informations au sujet des énergies et des propriétés des états encore inconnus de  $\text{AlO}$ , du moins de ceux qui sont les plus bas. Dans ce but, nous avons construit un diagramme des niveaux d'énergie de la molécule  $\text{AlO}$  (figure 13) de manière tout à fait analogue à ce qui avait été fait pour  $\text{MgO}$ . Après avoir placé à leur position expérimentale les états électroniques connus, nous en avons déduit la position des états de même configuration à l'aide de la méthode des orbitales fixées (voir I C 2). Cependant, nous avons jugé que les plus bas états de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$ , c'est-à-dire les trois quadruplets  $^4\Sigma^+$ ,  $^4\Delta$  et  $^4\Sigma^-$  ainsi que les plus bas des états  $^2\Delta$  et  $^2\Sigma^-$  devaient être maintenus à leur position calculée (corrections de corrélation incluses) car le petit écart de  $2\ 200\ \text{cm}^{-1}$  obtenu sur la position de l'état  $\text{D}^2\Sigma^+$  peut être due à un défaut de self-consistance moins sensible pour les états plus bas, plus proches de l'état variationnel  $^4\Delta$ . Par contre, les autres états ( $^2\Sigma^-$  et  $^2\Sigma^+$  supérieurs) de cette configuration n'ont pas été calculés à partir de  $\text{D}^2\Sigma^+$  ou de  $^4\Delta$  mais il nous a semblé plus logique de les placer par rapport à l'état observé  $\text{E}^2\Delta_1$ , puisque leur énergie de corrélation doit être la même que pour cet état. De même, chaque fois qu'une configuration donne lieu à deux doublets de même symétrie, nous avons supposé que, comme pour les états  $^2\Delta$  précédents, le plus haut devait être abaissé de la moitié de la différence d'énergie qui les sépare.

### 2 - 2 Autres états

---

Comme nous l'avons déjà justifié (I C 3), nous avons obtenu l'énergie des états n'ayant pas de correspondant variationnel dans leur configuration en utilisant la méthode des orbitales virtuelles à partir d'un état variationnel ayant le même cœur. C'est ainsi que nous avons calculé l'énergie de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2 3\pi)^2\Pi$ , identifié au paragraphe III A 4 comme étant la principale composante de  $\text{C}^2\Pi_r$ , à partir des orbitales de l'état variationnel  $(2\pi^4 6\sigma^2)^1\Sigma^+$  de  $\text{AlO}^+$  de même que  $(2\pi^4 6\sigma^2 8\sigma)^2\Sigma^+$  et nous avons d'ailleurs trouvé à peu près les mêmes résultats (à moins de  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  près) qu'à partir des orbitales de l'état  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)$  de  $\text{AlO}$  (voir discussion du § III A 4). De même, nous avons supposé que les états de configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 8\sigma)$  devaient être convenablement représentés par les orbitales de l'état variationnel  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)^4\Delta$  qui n'en diffère que par la monoexcitation  $8\sigma \rightarrow 3\pi$ .

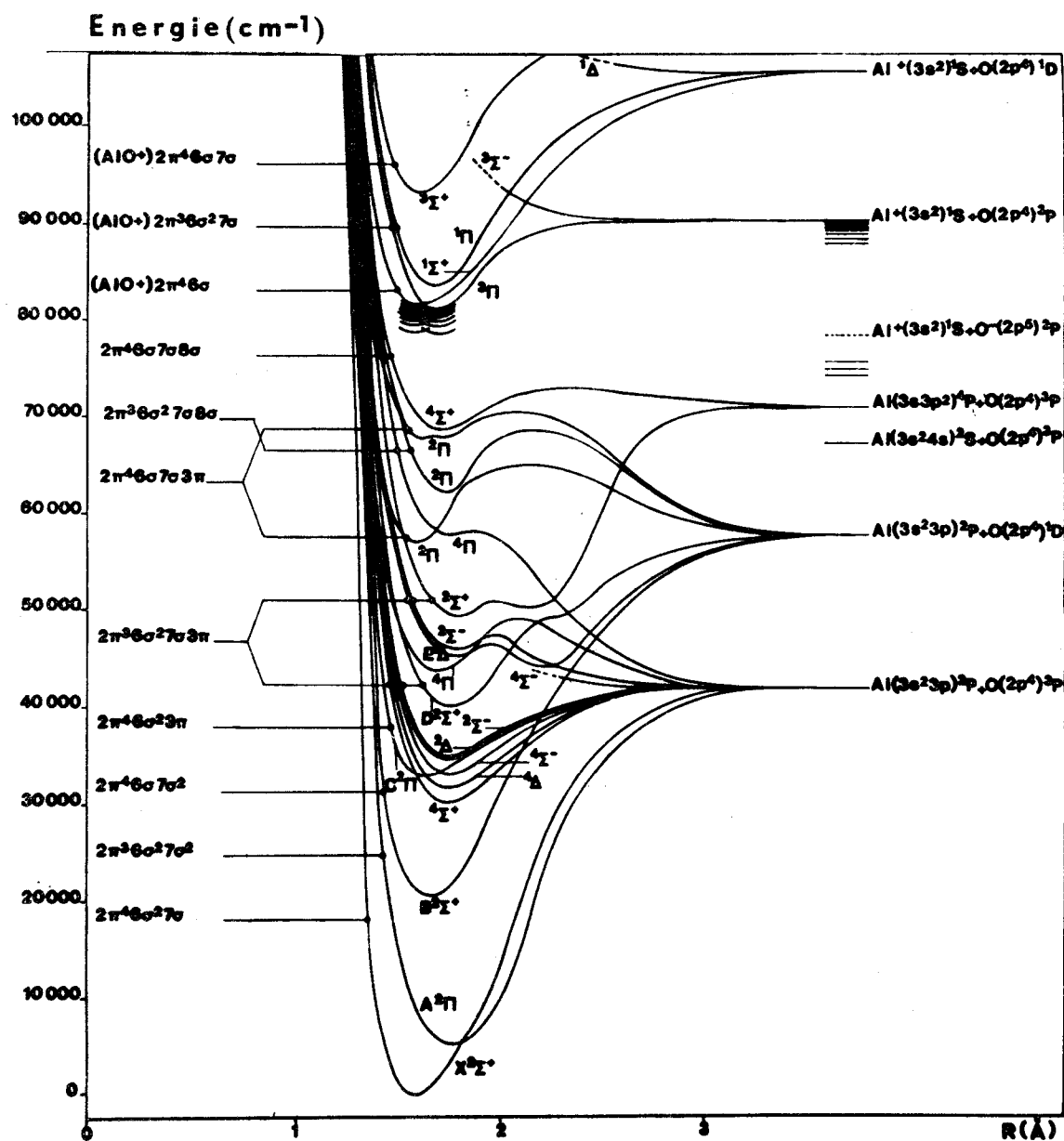


Figure 13 Diagramme des niveaux d'énergie de AlO.



### 2 - 3 Constantes spectroscopiques

---

Les termes spectraux obtenus par la méthode ci-dessus figurent dans la colonne intitulée «ajusté» de la table XXIV. Les constantes spectroscopiques  $\omega_e$ ,  $r_e$ ,  $A$  qui sont également données dans cette table ont été évaluées de la même manière.

## 3 ) PRÉVISION DE TRANSITIONS

---

### 3 - 1 Prévisions théoriques

---

La figure 13 et la table XXIV fournissent la matière nécessaire pour prévoir avec une bonne précision les régions où on peut espérer voir apparaître de nouvelles transitions. Celles-ci doivent obéir aux règles de sélection habituelles ( $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$ , excitation monoélectronique,  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ ). De plus, nous avons postulé que seules pouvaient avoir une intensité suffisante les transitions dont l'état inférieur est  $X^2\Sigma^+$  ou  $A^2\Pi_i$ . Nous avons donné dans la table XXV les systèmes de bandes dont ces critères rendaient possibles l'observation.

### 3 - 2 Observations expérimentales

---

Nous avons déjà signalé que Singh (81) vient d'analyser une bande située à 2 380 Å et l'a attribuée à une transition  $^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ . Mahieu avait déjà observé ce système à basse résolution dans notre laboratoire (55) et, à partir du dédoublement spin - orbite, il avait proposé la symétrie  $^2\Sigma$  pour l'état supérieur sans qu'il puisse réellement décider de la parité électronique que nous avons supposé être  $\Sigma^-$  sur des bases purement théoriques. L'analyse de rotation effectuée par Singh semble au contraire être en faveur d'un état  $^2\Sigma^+$  et est fondée sur la connaissance de la parité  $e$  et  $f$  des niveaux de rotation de l'état inférieur  $A^2\Pi_i$  (la position respective des sous - niveaux  $e$  et  $f$  séparés par dédoublement  $\Lambda$  peut être en effet déduite de la confrontation des transitions  $D^2\Sigma - X^2\Sigma^+$  qui indique que l'état  $D$  est de symétrie  $\Sigma^+$  et de la transition  $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$ ). Dans ce cas, les relations de combinaison (21) permettent de déterminer la symétrie  $\Sigma^+$  pour l'état supérieur (81). Il faut noter que la position du système à 2 380 Å est, du point de vue de nos prévisions théoriques, plus en faveur d'une transition  $^2\Sigma^- - A^2\Pi_i$  (l'état supérieur étant notre état (H)  $^2\Sigma^-$ , le plus élevé des deux  $^2\Sigma^-$  de la configuration de  $E^2\Delta_i$ ) que d'une transition  $^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$ . Cependant la transition (I)  $^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$  n'est prévue qu'à 130 Å de là et c'est sans doute cette transition que Singh a identifiée, mettant ainsi en évidence l'état (I)  $^2\Sigma^+$ , le plus élevé des états de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  dont proviennent déjà  $D^2\Sigma^+$  et  $E^2\Delta$ .

Par ailleurs, nous pensons avoir observé aux alentours de 3 500 Å, sur des spectres tirés par J.M. Mahieu (55), les bandes 0 - 0 des systèmes (F)  $^2\Delta - A^2\Pi_i$  et (G)  $^2\Sigma^- - A^2\Pi_i$ . Même à haute résolution, cette région spectrale est très dense et l'analyse expérimentale en cours se heurte à de nombreuses difficultés. Aucune confirmation n'est donc pour l'instant possible.

TABLE XXV — Transitions prévues dans A $\ell$ 0

Etat supérieur <sup>a</sup>	Etat inférieur	Bande 0-0 (Å)	Remarques
B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	A <sup>2</sup> Π <sub>i</sub>	6515	b
(2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> 7σ 3π) (G) 2Σ <sup>-</sup>	A <sup>2</sup> Π <sub>i</sub>	3400 ± 100	c
(2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> 7σ 3π) (F) 2Δ	A <sup>2</sup> Π <sub>i</sub>	3400 ± 100	c
(2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> 7σ 3π) (H) 2Σ <sup>-</sup>	A <sup>2</sup> Π <sub>i</sub>	2430 ± 100	c
(2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> 7σ 3π) (I) 2Σ <sup>+</sup>	A <sup>2</sup> Π <sub>i</sub>	2250 ± 100	...
(2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> 7σ 3π) (I) 2Σ <sup>+</sup>	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	2000 ± 100	...
(2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> 7σ 8σ) 2Π	A <sup>2</sup> Π <sub>i</sub>	1750 ± 200	...
(2π <sup>4</sup> 6σ <sup>2</sup> 7σ 3π) 2Π	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	1750 ± 100	...
(2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> 7σ 8σ) 2Π	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	1600 ± 200	...
Rydberg (2π <sup>3</sup> 6σ <sup>2</sup> 7σ) nℓλ	A <sup>2</sup> Π <sub>i</sub> jusqu'à	1300 ± 100	d
Rydberg (2π <sup>4</sup> 6σ <sup>2</sup> ) nℓλ	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> jusqu'à	1200 ± 150	d

<sup>a</sup> On a donné la configuration dominante pour chaque état supérieur.

<sup>b</sup> Les calculs théoriques de Michels indiquent que cette transition doit avoir une faible intensité (réf 68)

<sup>c</sup> Des bandes non identifiées existent dans cette région (réf 55 et 81)

<sup>d</sup> Les valeurs données sont les limites de plus basse longueur d'onde des séries de Rydberg.



#### 4 ) AUTRES APPLICATIONS

##### 4 - 1 Attribution des perturbations observées dans l'état $C^2\Pi_r$

Toutes les bandes de la transition  $C^2\Pi_r - X^2\Sigma^+$  présentent d'importantes perturbations (55) qui n'ont pas encore été étudiées en détail. Les constantes données dans la littérature (22) pour l'état  $C^2\Pi_r$  sont d'ailleurs des constantes non déperturbées déduites de l'analyse des toutes premières raies de la bande 0-0 qui, de tout le système, sont les seules à produire une structure de rotation normale ( $J < 20,5$  dans le sous-niveau  $C^2\Pi_{3/2}$  et  $J < 25,5$  dans le sous-niveau  $C^2\Pi_{1/2}$ ).

L'état  $C^2\Pi_r$ , attribué à la configuration  $(2\pi^4 6\sigma^2 3\pi)$ , se trouve à  $T_e = 33\ 111\ \text{cm}^{-1}$ . Dans cette région, nos calculs prévoient la présence des trois quadruplets encore non identifiés de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi) : ^4\Sigma^+, ^4\Delta$  et  $^4\Sigma^-$ . Nous pensons que ces états sont responsables des perturbations observées dans  $C^2\Pi_r$ , en particulier par interaction spin-orbite. La configuration des quadruplet diffère en effet, au moins formellement, par une seule orbitale ( $7\sigma$  au lieu de  $2\pi$ ) de celle de  $C^2\Pi_r$ . Cependant, l'interaction ne sera pas très forte car  $7\sigma$  et  $2\pi$  sont localisées sur des atomes différents.

##### 4 - 2 Prédissociation de l'état $E^2\Delta$

On sait que seul le premier niveau de vibration de  $E^2\Delta_1$  est actuellement connu. Selon Mc Donald et Innes (79), ceci provient vraisemblablement de la prédissociation de cet état par un autre état  $^2\Delta$ , répulsif celui-là, et qui se dissocierait, dans le cadre de l'approximation à une seule configuration, en états fondamentaux atomiques. Nos résultats théoriques permettent ici de discuter plus en détail de ce phénomène qui, à notre avis, paraît être plus complexe que ne le pensaient Mc Donald et Innes.

Afin d'avoir une vue d'ensemble de la situation, il est nécessaire de tenir compte de tous les états  $^2\Delta$  qui doivent se dissocier (toujours dans l'approximation à une seule configuration) dans les deux plus bas produits de dissociation atomiques de  $\text{AlO}$ . Ainsi un état  $^2\Delta$  (en l'occurrence le plus bas de la configuration  $(2\pi^3 6\sigma 7\sigma^2 3\pi)$ ) se dissocie en  $\text{Al } (^2P) + \text{O } (^3P)$  tandis que deux états  $^2\Delta$  (l'autre état  $^2\Delta$  de la configuration  $(2\pi^2 6\sigma 7\sigma^2 3\pi)$  et l'unique état  $^2\Delta$  de la configuration  $(2\pi^2 6\sigma^2 7\sigma^2 8\sigma)$ ) se dissocient en  $\text{Al } (^2P) + \text{O } (^1D)$ . Tous nos calculs en orbitales virtuelles ont donné le même résultat : ces trois états sont fortement répulsifs et croisent les courbes de potentiel des deux états  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$   $^2\Delta$ . L'interaction de configurations empêche ces croisements, ce qui donne pour l'état  $E^2\Delta_1$  la courbe de potentiel adiabatique "ondulante" à deux minima représentée sur la figure 13 : quand  $R$  croît, la configuration de  $E^2\Delta$ , qui est  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$  au voisinage du minimum observé, devient successivement  $(2\pi^3 6\sigma 7\sigma^2 3\pi)$ , puis à nouveau  $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$ , enfin finalement  $(2\pi^3 6\sigma 7\sigma^2 3\pi)$ . On peut résumer ce comportement en disant que le premier croisement tend à induire une prédissociation mais que, pour une plus grande distance internucléaire, cette prédissociation est empêchée par le second croisement (voir figure 14).

Cependant, pour savoir exactement quel sera le véritable phénomène observé, il faut vérifier que chaque croisement sera évité avec suffisamment de force pour que la courbe de potentiel "expérimentale" de  $E^2\Delta$  ressemble effectivement à la courbe "théorique" de la figure 12. L'interaction électronique qui est responsable des croisements évités a lieu entre  $6\sigma$  et  $7\sigma$ . Etant donné que ces deux orbitales sont centrées sur des atomes différents, cette interaction électronique, et par suite la tendance à éviter le croisement, va probablement décroître quand R croît. La prédissociation suggérée par Mc Donald et Innes (79) peut alors s'expliquer en considérant que le premier croisement devrait se produire entre  $v = 0$  et  $v = 1$  mais que l'interaction électronique est suffisamment forte pour entraîner une véritable prédissociation tandis que la seconde interaction est trop faible pour s'opposer à cette prédissociation.

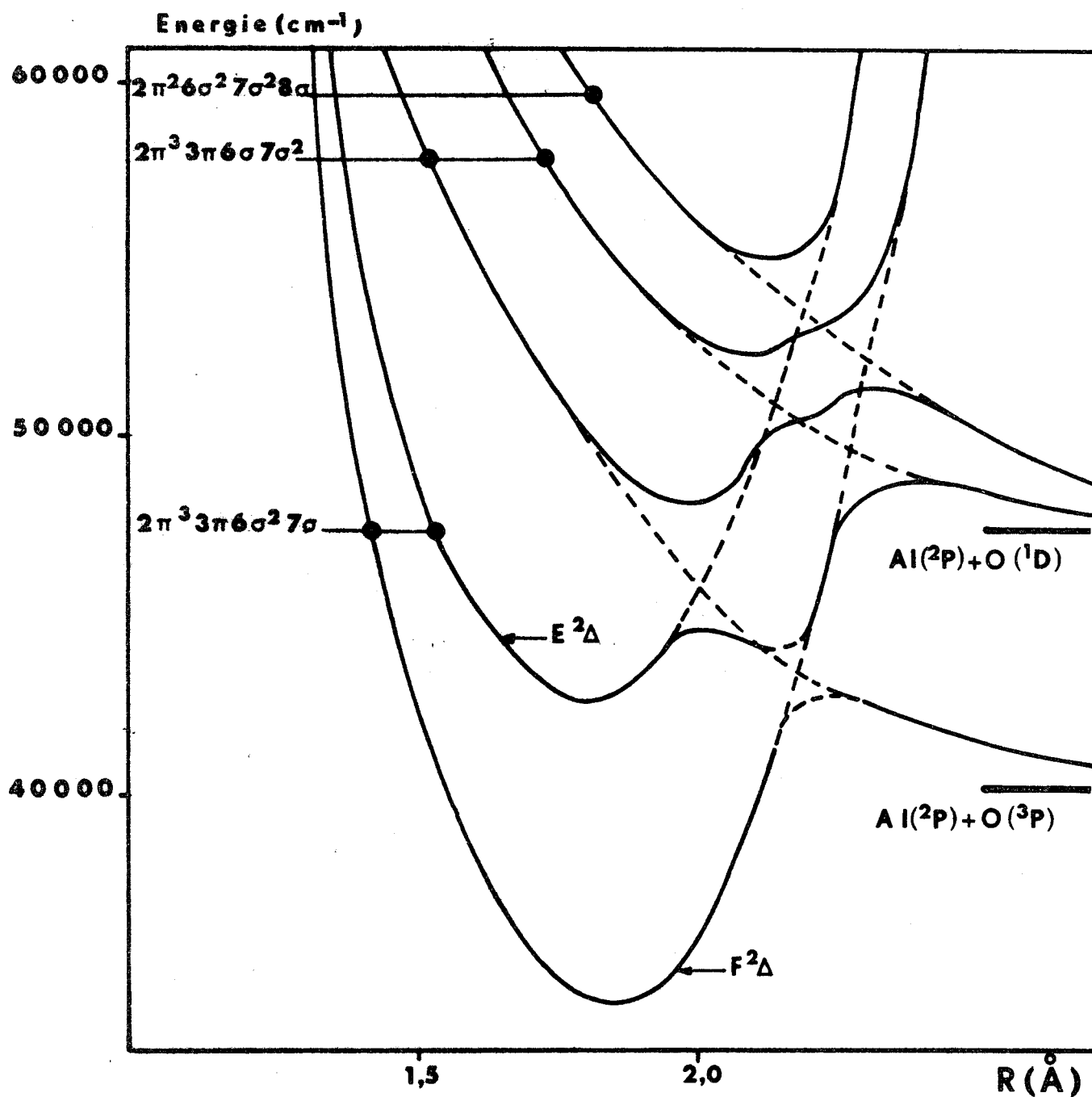


Figure 14 Courbes de potentiel diabatiques et adiabatiques des états  $2\Delta$  de  $AlO$ .



## C – ÉTUDE DU DÉDOUBLEMENT DE SPIN DANS LES ÉTATS $^2\Sigma^+$ DE $\text{AlO}$

---

### 1) INTRODUCTION : ÉTUDES ANTÉRIEURES

---

Parmi les nombreuses investigations consacrées au système bleu - vert  $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$  de  $\text{AlO}$  (22), plusieurs se rapportent, au moins partiellement, à une étude du dédoublement de spin dans les deux états de la transition.

Sen, le premier, signala l'observation de ce dédoublement et supposa arbitrairement qu'il était positif pour chacun des deux états (96). Cette supposition sembla se confirmer lorsque Lagerqvist, Nilsson et Barrow (72) publièrent leurs conclusions fondées sur l'analyse d'un enregistrement microdensitométrique de la bande 0 – 0 qu'ils avaient obtenue à l'aide d'un arc électrique. Un peu plus tard, cette hypothèse fut reprise par Goodlett et Innes (74) pour l'analyse de leurs spectres obtenus dans une cathode creuse non refroidie. Le signe des dédoublements  $\rho$  dans  $\text{X}^2\Sigma^+$  et  $\text{B}^2\Sigma^+$  semblait donc bien établi mais tout reposait en fait sur l'enregistrement microdensitométrique de Lagerqvist et coll. (72). Ce n'est que très récemment que, à partir d'enregistrements des spectres tirés par Mahieu et Jacquinot (55) (97) dans notre laboratoire, nous sommes arrivés à des conclusions totalement différentes que nous exposerons ici.

### 2) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

---

#### 2 - 1 La qualité des spectres

---

La qualité des spectres est essentielle pour déterminer la valeur des dédoublements de spin dans  $\text{AlO}$ . Les spectres tirés par Mahieu et Jacquinot (55), (97) sont certainement les mieux résolus de tous ceux qui ont été utilisés pour cette étude. Ils ont été obtenus dans des conditions expérimentales analogues à celles décrites pour  $\text{MgO}$  (II C 2) (décharge en cathode creuse refroidie à l'azote liquide, en basse pression d'oxygène) alors que Sen (96) et Lagerqvist et coll. (72) utilisaient des arcs électriques et Goodlett et Innes (74) une lampe à cathode creuse non refroidie (ce qui donnait déjà un gain appréciable de résolution par rapport à l'arc classique). Notre source est donc plus favorable à l'étude du dédoublement de type  $\rho$  que les sources utilisées antérieurement. Ainsi, dans nos spectres, les raies R sont d'intensité presque nulle dans la région présentée sur la figure 15 et ne perturbent pas les raisonnements portant sur des comparaisons d'intensité des raies P, raisonnements qui sont essentiels dans ce genre de problème. Par contre, dans la même région du spectre, l'enregistrement en arc (haut de la figure 15) donné par Lagerqvist et coll. (72) montre que, à de telles températures, les raies R sont même plus intenses que les raies P de telle sorte que le moindre recouvrement des ailes de raies R avec les raies P empêche tout raisonnement précis sur les intensités de ces dernières.



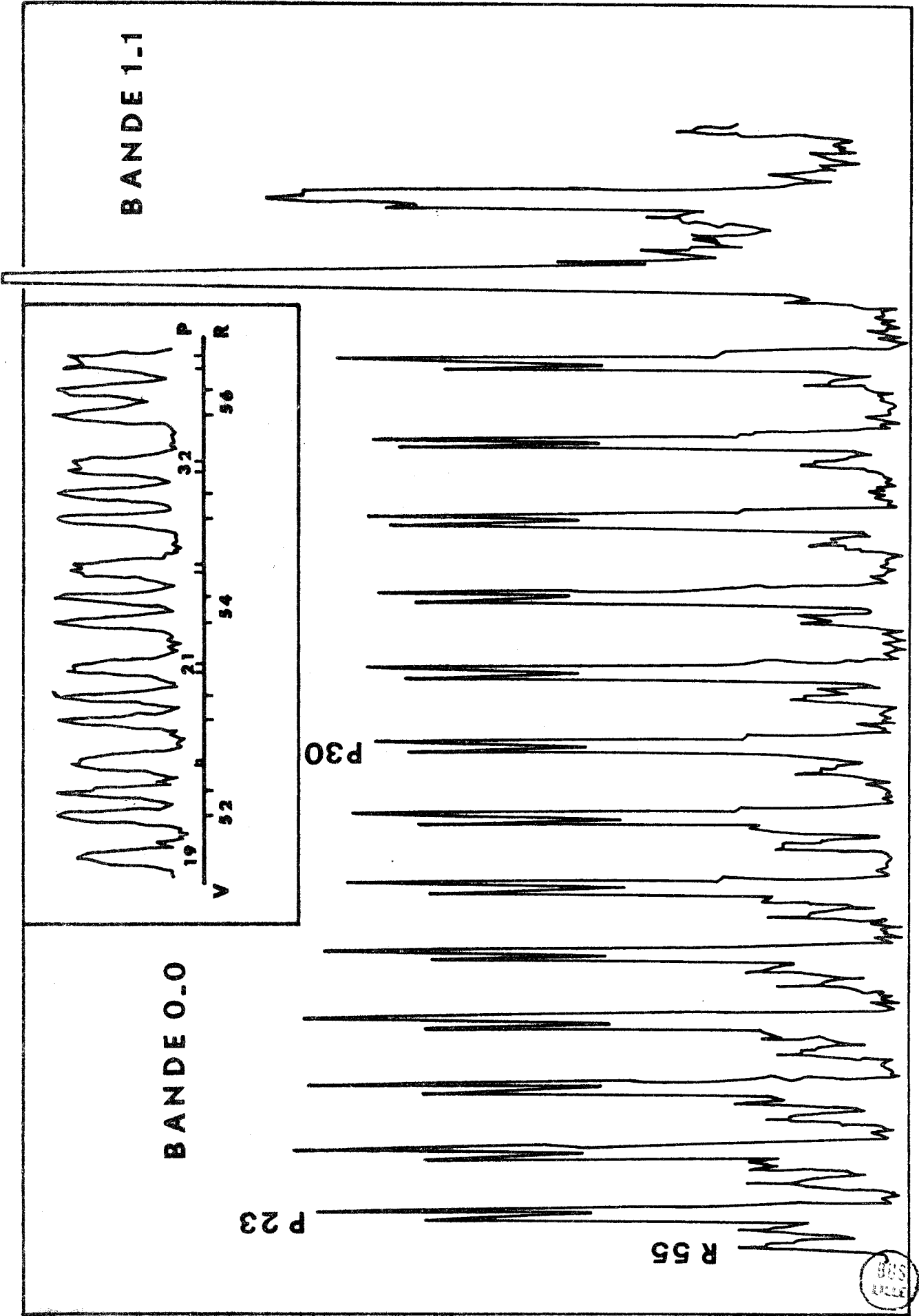


Figure 15 Enregistrement microdensitométrique d'une portion de la bande 0 - 0 du système  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  de  $A_{00}$  obtenu en cathode creuse .  
[ Dans le cadre supérieur, enregistrement de la même région obtenu en arc par Lagerqvist et coll. (72) ].

2 - 2 Détermination des constantes  $\gamma$  des états  $X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+$  et  $D^2\Sigma^+$

On sait que, pour chaque valeur du nombre quantique de rotation  $N$  d'un état  $^2\Sigma$ , l'interaction spin - rotation et les interactions de second ordre avec les états  $^2\Pi$  produisent une levée de dégénérescence égale à  $\gamma (N + \frac{1}{2})$  entre les composantes de rotation  $F_1 (J = N + \frac{1}{2})$  et  $F_2 (J = N - \frac{1}{2})$  (98), (99). Ce dédoublement, appelé dédoublement de spin ou dédoublement  $\rho$ , est à l'origine de l'apparition de doublets  $(P_1, P_2)$  et  $(R_1, R_2)$  dans les spectres électroniques des transitions  $^2\Sigma - ^2\Sigma$ .

Dans les transitions  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  et  $D^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  de  $A\lambda O$ , nous n'avons pu, en dépit de la bonne résolution des spectres, détecter les branches satellites  $Q$  et la seule méthode qui reste alors pour déterminer la valeur des constantes  $\gamma$  consiste à utiliser les relations de combinaison (21) :

$$P_1 - P_2 = (\gamma' - \gamma'') N - \frac{1}{2} (\gamma' + \gamma'')$$

$$R_1 - R_2 = (\gamma' - \gamma'') N + \frac{1}{2} (3\gamma' - \gamma'')$$

qui permettent de déduire graphiquement la valeur absolue de la différence  $(\gamma' - \gamma'')$ , le signe de cette quantité ne pouvant être obtenu que si on parvient à déterminer quelles raies sont  $P_1$  et quelles raies sont  $P_2$ .

C'est sur ce dernier point que nos conclusions diffèrent des résultats antérieurs. En effet si nos déterminations de  $|\gamma' - \gamma''|$  sont, lorsque la comparaison s'avère possible, tout à fait semblables à celles de Lagerqvist et coll. (Table XXVI), notre attribution des raies aux branches  $P_1$  et  $P_2$  est juste opposée. Cette attribution ne peut se faire que sur des considérations d'intensité dont le principe est dû à Mulliken (100). Celui-ci a en effet montré que, pour  $N$  donné, la raie  $P_1 (N + \frac{1}{2})$  est un peu plus intense que sa partenaire  $P_2 (N - \frac{1}{2})$  du doublet (de même d'ailleurs pour les raies  $R$ ). Le rapport des intensités :

$$\frac{I [ P_1 (N + \frac{1}{2}) ]}{I [ P_2 (N - \frac{1}{2}) ]} = \frac{(N + 1) (N - \frac{1}{2})}{(N + \frac{1}{2}) (N - 1)}$$

décroit très vite vers l'unité lorsque  $N$  croît de telle sorte que le critère est d'autant plus sûr que l'on se sert des premières raies (si elles sont bien résolues) de la bande considérée. De plus, on ne peut guère l'appliquer dans le cas où existeraient des perturbations d'intensité, même faibles. Mais, il ne semble faire aucun doute que le spectre présenté sur la figure 15 est exempt de perturbations car les doublets de toutes les bandes étudiées présentent le même aspect régulier sur les enregistrements : la composante la plus intense de chaque doublet (donc la composante  $P_1$ ) est toujours celle de plus grande longueur d'onde. Nous arrivons donc à une conclusion opposée à celle de Lagerqvist et coll. (72), qui, comme nous l'avons dit à la fin du paragraphe III C 2 - 1, était fondée sur un enregistrement moins net.

Table XXVI - Valeurs de  $|\gamma'_v - \gamma''_v|$  dans la transition  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$

$v'$	$v''$	Notre travail (Réf.101)	Sen (Réf.96)	Lagerqvist et coll. (Réf. 72)
0	0	0,0125	0,0127	0,0127
1	0	0,0119	0,0139	---
0	1	0,0136	0,0130	0,0138
1	1	0,0130	0,0142	0,0146
2	1	0,0134	0,0148	---
2	2	0,0129	0,0158	0,0157
0	2	0,0135	---	0,0162
1	3	0,0154	---	0,0184



Une conséquence intéressante des qualités de la source utilisée par Mahieu et Jacquinet est qu'elle réduit considérablement le recouvrement entre bandes successives de chaque séquence, ce qui facilite leur analyse de rotation. Ainsi les spectres que nous avons à notre disposition ont permis de calculer les constantes  $\gamma$  de plusieurs niveaux de vibration de chaque état  $^2\Sigma^+$  de  $\text{AlO}$ , en utilisant une procédure d'ajustement par moindres carrés (programme mis au point par Remy et Mahieu (55)). Les constantes figurent dans la table XXVII. Par suite de notre nouvelle identification des raies des doublets, nos résultats sont très différents de ceux obtenus antérieurement. Il peut être intéressant de remarquer la faiblesse des constantes  $\gamma$  dans chacun des trois états électroniques, comparées à celles données par Lagerqvist et coll. (72) pour  $X^2\Sigma^+$  ( $0.0010 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $B^2\Sigma^+$  ( $0.0021 \text{ cm}^{-1}$ ). Il y a surtout lieu de noter, dans l'état  $B^2\Sigma^+$ , le changement du signe de  $\gamma$  qui, d'après nos mesures, est négatif.

En plus des constantes  $\gamma$ , des états  $B^2\Sigma^+$ , nous avons également déterminé celles de l'état  $D^2\Sigma^+$  pour lequel elles étaient inconnues. Les résultats figurent dans la table XXVII.

### 3 ) INTERPRÉTATION DU DÉDOUBLEMENT DE SPIN DANS L'ÉTAT $X^2\Sigma^+$

---

#### 3 - 1 *Rappels théoriques*

---

Van Vleck (99) a montré que la majeure partie de l'effet de dédoublement de spin des niveaux de rotation des états  $^2\Sigma$  avait pour origine les interactions du second ordre avec les états  $^2\Pi$  plutôt que le couplage spin-rotation qui est généralement trop petit pour mériter d'être pris en considération. Moyennant cette hypothèse de départ, et en supposant que les états  $^2\Pi$  sont suffisamment distants en énergie de l'état  $^2\Sigma$  considéré, la théorie des perturbations du second ordre donne pour  $\gamma$  la formule :

$$\gamma(^2\Sigma, v) = 4 \sum_{\Pi_j, v'} \frac{\langle ^2\Sigma, v | H_{so} | ^2\Pi_j, v' \rangle \langle ^2\Pi_j, v' | B L^+ | ^2\Sigma, v \rangle}{E(^2\Pi_j, v') - E(^2\Sigma, v)}$$

où la sommation doit théoriquement s'effectuer sur tous les niveaux de vibration  $v'$  de l'infinité d'états perturbateurs  $^2\Pi_j$  possibles. En pratique, on se limite aux principaux termes de la série, c'est-à-dire aux états électroniques  $^2\Pi$  les plus proches en énergie ayant en même temps des éléments matriciels importants avec  $^2\Sigma^+$  pour l'interaction spin-orbite  $H_{so}$  et pour le découplage du moment orbital  $BL^{\pm} J^{\mp}$ .

Etant donnée la forme de  $\gamma$ , on remarquera que l'on peut immédiatement connaître le signe de la contribution à  $\gamma$  d'un état  $^2\Pi$  éloigné selon qu'il est régulier ou inversé. Cette contribution est :

Table XXVII - Constantes  $\gamma_v$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états  $^2\Sigma^+$  de  $\text{AlO}$

$v$	$X^2\Sigma^+$	$B^2\Sigma^+$	$D^2\Sigma^+$
0	+ 0,0049	- 0,0075	+ 0,0060
1	+ 0,0061	- 0,0069	+ 0,0049
2	+ 0,0060	- 0,0074	+ 0,0049
3	+ 0,0085	- 0,0076	---
4	---	- 0,0100	---



- positive si l'état  ${}^2\Pi$  est inversé et situé en-dessous de  ${}^2\Sigma^+$   
ou si l'état  ${}^2\Pi$  est régulier et situé au-dessus de  ${}^2\Sigma^+$
- négative si l'état  ${}^2\Pi$  est inversé et situé au-dessus de  ${}^2\Sigma^+$   
ou si l'état  ${}^2\Pi$  est régulier et situé en-dessous de  ${}^2\Sigma^+$

Pour simplifier la forme de  $\gamma$ , une approximation courante que nous utiliserons consiste à remplacer, pour un état perturbateur  ${}^2\Pi$  donné, les différences  $E({}^2\Pi, v') - E({}^2\Sigma, v)$ , dont la valeur varie normalement avec  $v'$ , par une valeur commune égale à la distance verticale du niveau  ${}^2\Sigma^+$ ,  $v$  à l'état  ${}^2\Pi$ , c'est-à-dire, si les états  $\Sigma$  et  $\Pi$  ont des courbes analogues, à peu près la séparation de leurs termes spectraux : cette approximation revient à considérer que la distance séparant les états électroniques est grande vis-à-vis de la constante de vibration de l'état  ${}^2\Pi$ . Après mise en facteur de cette différence d'énergie constante, la relation de fermeture pour les niveaux de vibration de l'état  ${}^2\Pi$  considéré s'applique dans le numérateur de  $\gamma$  et permet ainsi de s'affranchir des recouvrements vibrationnels. En effectuant cette approximation pour tous les états  ${}^2\Pi$ , on obtient :

$$\gamma \simeq 4 \sum_j \frac{\langle {}^2\Sigma | H_{so} | {}^2\Pi_j \rangle \langle {}^2\Pi_j | BL^+ | {}^2\Sigma \rangle}{T_e({}^2\Pi_j) - T_e({}^2\Sigma)}$$

Il arrive parfois – mais nous verrons que ce n'est pas le cas dans  $A\Omega O$  – que l'on puisse réduire à un seul terme l'expression ci-dessus. Van Vleck (99) a introduit le concept de « pure précession » pour caractériser cette situation. Ceci se produit lorsque la configuration de l'un des états  ${}^2\Pi_j$  diffère de celle de l'état  ${}^2\Sigma$  par une seule orbitale ( $\pi$  dans  ${}^2\Pi$  et  $\sigma$  dans  ${}^2\Sigma$ ) centrée sur l'un des atomes de telle façon que l'orbitale  $\pi$  et l'orbitale  $\sigma$  soient les composantes moléculaires d'une même orbitale atomique  $np$ . On a donc la relation  $\mathcal{L}^+ | p\sigma \rangle = \sqrt{2} | p\pi \rangle$ . Les courbes de potentiel de  ${}^2\Pi$  et  ${}^2\Sigma$  sont alors généralement bien parallèles de sorte que, dans l'hypothèse de pure précession,

$$\gamma \simeq \frac{4AB}{E({}^2\Pi) - E({}^2\Sigma)}$$

où  $A$  et  $B$  sont respectivement les constantes d'interaction spin - orbite et de rotation de l'état  ${}^2\Pi$  qui interagit avec  ${}^2\Sigma$ . Cette approximation s'applique souvent bien aux hydrures (102).

### 3 - 2 Calcul théorique de la constante $\gamma$ de l'état $X^2\Sigma^+$

---

Bien que la représentation à une seule configuration soit certainement assez médiocre pour l'état  $X^2\Sigma^+$  (69), nous pouvons admettre que cet état est largement prédominé par une structure  $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)$ . D'autre part, la nature avant tout monoélectronique des opérateurs de couplage nous invite à ne considérer, pour évaluer théoriquement la constante  $\gamma$  de  $X^2\Sigma^+$ , que les états  ${}^2\Pi$  obtenus par mono-excitation à partir de cet état. Pratiquement, on peut considérer que seules les excitations qui se font à

partir des orbitales externes  $2\pi$ ,  $6\sigma$  et  $7\sigma$  de  $X^2\Sigma^+$  dans les plus basses orbitales excitées (dont  $7\sigma$ ), sont en mesure de produire des états  $^2\Pi$  suffisamment bas pour apporter une contribution à la constante  $\gamma$  qui ne soit pas négligeable. Par ailleurs, parmi les états  $^2\Pi$  ainsi sélectionnés, nous ne retiendrons que ceux qui sont susceptibles de donner avec  $X^2\Sigma^+$  de grands éléments matriciels de l'opérateur spin - orbite. Cet opérateur ayant une dépendance en  $r^{-3}$ , il faut que les orbitales qui interagissent ( $\sigma$  dans  $^2\Sigma$ ,  $\pi$  dans  $^2\Pi$ ) soient centrées sur le même atome. Dans la Table VIII figurent les résultats d'analyse de population atomique pour  $A\lambda 0$ . Puisque toute promotion  $2\pi \leftrightarrow 6\sigma$  est impossible en vertu de l'occupation complète de ces orbitales dans  $X^2\Sigma^+$ , on voit qu'il n'existe qu'une seule monoexcitation qui soit susceptible de donner une contribution importante à  $\gamma$  : il s'agit de l'excitation  $3\pi \rightarrow 7\sigma$ , orbitales pour lesquelles on trouve un recouvrement partiel sur  $3p$  ( $A\lambda$ ). Ceci correspond (voir III A 4) à la perturbation de  $X^2\Sigma^+$  par l'état  $C^2\Pi_r$  observé relativement loin, à  $33\ 111\text{ cm}^{-1}$ .

A l'aide d'un programme dû à J.A. Hall (103), nous avons calculé les éléments matriciels électroniques de  $H_{so}$  et  $BL^+$  à  $3,1$  Bohrs, c'est-à-dire au voisinage du r-centroïde de l'interaction  $C^2\Pi - X^2\Sigma^+$ . Ces deux états ayant même cœur, nous avons utilisé pour chacun d'eux les mêmes orbitales, celles issues du calcul variationnel de l'état  $(2\pi^4\ 6\sigma^2\ 7\sigma)^2\Sigma^+$ . Nous avons obtenu :

$$\langle C^2\Pi | H_{so} | X^2\Sigma^+ \rangle = 39,0\text{ cm}^{-1}$$

$$\langle C^2\Pi | BL^+ | X^2\Sigma^+ \rangle = 0,74\text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta T_e = 33\ 111\text{ cm}^{-1}$$

ce qui donne finalement  $\gamma = 0,0035\text{ cm}^{-1}$ .

Parmi tous les autres états  $^2\Pi$  négligés sur la base des arguments d'ordre qualitatif exposés plus haut, l'état  $A^2\Pi_i$  attribué à la configuration  $(2\pi^3\ 6\sigma^2\ 7\sigma^2)$  de  $A\lambda 0$  est si près de  $X^2\Sigma^+$  (à un peu plus de  $5\ 000\text{ cm}^{-1}$ ) qu'il nous a paru nécessaire de vérifier qu'il donnait bien une contribution négligeable à la constante  $\gamma$  de l'état fondamental. Etant donné la différence de cœur entre  $X^2\Sigma^+$  et  $A^2\Pi_i$  nous avons utilisé des jeux d'orbitales différentes pour chacun des deux états. Nous avons trouvé une interaction spin - orbite de l'ordre de  $1\text{ cm}^{-1}$  et une interaction par  $BL^+$  de l'ordre de  $0,01\text{ cm}^{-1}$ , valeurs dont l'extrême petitesse se justifie par la localisation des orbitales couplées ( $2\pi$  dans  $X^2\Sigma^+$  et  $7\sigma$  dans  $A^2\Pi_i$ ) sur deux atomes différents. L'interaction  $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$  ne modifie donc pas la valeur de  $\gamma$  trouvée précédemment.

### 3 - 3 Conclusion

---

La valeur de  $0,0035\text{ cm}^{-1}$  calculée pour la constante  $\gamma$  de l'état  $X^2\Sigma^+$  doit être comparée d'une part à la valeur théorique en pure précession ( $0,0056\text{ cm}^{-1}$  en supposant que  $7\sigma$  et  $3\pi$  sont exactement  $3p\sigma$  ( $A\lambda$ ) et  $3p\pi$  ( $A\lambda$ )) et d'autre part aux valeurs expérimentales déterminées plus

partir des orbitales externes  $2\pi$ ,  $6\sigma$  et  $7\sigma$  de  $X^2\Sigma^+$  dans les plus basses orbitales excitées (dont  $7\sigma$ ), sont en mesure de produire des états  $^2\Pi$  suffisamment bas pour apporter une contribution à la constante  $\gamma$  qui ne soit pas négligeable. Par ailleurs, parmi les états  $^2\Pi$  ainsi sélectionnés, nous ne retiendons que ceux qui sont susceptibles de donner avec  $X^2\Sigma^+$  de grands éléments matriciels de l'opérateur spin - orbite. Cet opérateur ayant une dépendance en  $r^{-3}$ , il faut que les orbitales qui interagissent ( $\sigma$  dans  $^2\Sigma$ ,  $\pi$  dans  $^2\Pi$ ) soient centrées sur le même atome. Dans la Table VIII figurent les résultats d'analyse de population atomique pour  $A\Omega$ . Puisque toute promotion  $2\pi \leftrightarrow 6\sigma$  est impossible en vertu de l'occupation complète de ces orbitales dans  $X^2\Sigma^+$ , on voit qu'il n'existe qu'une seule monoexcitation qui soit susceptible de donner une contribution importante à  $\gamma$  : il s'agit de l'excitation  $3\pi \rightarrow 7\sigma$ , orbitales pour lesquelles on trouve un recouvrement partiel sur  $3p$  ( $A\Omega$ ). Ceci correspond (voir III A 4) à la perturbation de  $X^2\Sigma^+$  par l'état  $C^2\Pi_r$  observé relativement loin, à  $33\ 111\text{ cm}^{-1}$ .

A l'aide d'un programme dû à J.A. Hall (103), nous avons calculé les éléments matriciels électroniques de  $H_{so}$  et  $BL^+$  à 3,1 Bohrs, c'est-à-dire au voisinage du r-centroïde de l'interaction  $C^2\Pi - X^2\Sigma^+$ . Ces deux états ayant même cœur, nous avons utilisé pour chacun d'eux les mêmes orbitales, celles issues du calcul variationnel de l'état  $(2\pi^4\ 6\sigma^2\ 7\sigma)^2\Sigma^+$ . Nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} \langle C^2\Pi | H_{so} | X^2\Sigma^+ \rangle &= 39,0\text{ cm}^{-1} \\ \langle C^2\Pi | BL^+ | X^2\Sigma^+ \rangle &= 0,74\text{ cm}^{-1} \\ \Delta T_e &= 33\ 111\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

ce qui donne finalement  $\gamma = 0,0035\text{ cm}^{-1}$ .

Parmi tous les autres états  $^2\Pi$  négligés sur la base des arguments d'ordre qualitatif exposés plus haut, l'état  $A^2\Pi_i$  attribué à la configuration  $(2\pi^3\ 6\sigma^2\ 7\sigma^2)$  de  $A\Omega$  est si près de  $X^2\Sigma^+$  (à un peu plus de  $5\ 000\text{ cm}^{-1}$ ) qu'il nous a paru nécessaire de vérifier qu'il donnait bien une contribution négligeable à la constante  $\gamma$  de l'état fondamental. Etant donné la différence de cœur entre  $X^2\Sigma^+$  et  $A^2\Pi_i$ , nous avons utilisé des jeux d'orbitales différentes pour chacun des deux états. Nous avons trouvé une interaction spin - orbite de l'ordre de  $1\text{ cm}^{-1}$  et une interaction par  $BL^+$  de l'ordre de  $0,01\text{ cm}^{-1}$ , valeurs dont l'extrême petitesse se justifie par la localisation des orbitales couplées ( $2\pi$  dans  $X^2\Sigma^+$  et  $7\sigma$  dans  $A^2\Pi_i$ ) sur deux atomes différents. L'interaction  $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$  ne modifie donc pas la valeur de  $\gamma$  trouvée précédemment.

### 3 - 3 Conclusion

---

La valeur de  $0,0035\text{ cm}^{-1}$  calculée pour la constante  $\gamma$  de l'état  $X^2\Sigma^+$  doit être comparée d'une part à la valeur théorique en pure précession ( $0,0056\text{ cm}^{-1}$  en supposant que  $7\sigma$  et  $3\pi$  sont exactement  $3p\sigma$  ( $A\Omega$ ) et  $3p\pi$  ( $A\Omega$ )) et d'autre part aux valeurs expérimentales déterminées plus



haut qui varient, selon les niveaux de vibration, entre  $0,0050 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,0085 \text{ cm}^{-1}$  environ. Notre calcul donne donc pour  $\gamma$  une valeur nettement plus petite que la valeur réelle. Ceci ne doit pas nous étonner quand on songe aux nombreuses approximations qui ont été faites. Ce qui est important, c'est de remarquer que le signe de  $\gamma$  est correct et que la valeur calculée est beaucoup plus proche de la valeur expérimentale que nous avons déterminée plus haut que de celle donnée par Lagerqvist et coll. (72). Ceci peut être considéré comme une confirmation de notre attribution des branches  $P_1$  et  $P_2$ ,  $R_1$  et  $R_2$ .

Enfin nos calculs permettent de comprendre pourquoi la constante  $\gamma$  de l'état  $X^2\Sigma^+$  de  $\text{AlO}$  est si faible. Ceci provient sans aucun doute de l'inadaptation du concept de pure precession dans ce cas particulier, l'orbitale  $7\sigma$  étant surtout de type atomique  $3s$  ( $\text{Al}$ ).

## D — COMPARAISON ENTRE LES STRUCTURES ÉLECTRONIQUES DE MgO et AlO

---

Pour conclure cette première partie, nous allons établir un parallèle entre les structures électroniques des molécules MgO et AlO. Il est très fréquent de trouver des comparaisons entre molécules iso - électroniques mais il peut sembler étonnant de vouloir comparer deux molécules qui n'ont pas le même nombre d'électrons de valence et qui ont des états de multiplicités différentes (paire pour AlO, impaire pour MgO). Nous allons voir qu'en réalité se cache, au niveau des orbitales, une profonde ressemblance des structures électroniques.

Si nous faisons correspondre Mg et Al, il faut d'abord remarquer que la localisation des orbitales correspondantes est la même d'une molécule à l'autre. Cette ressemblance est si profonde qu'il a suffi de donner un seul diagramme de corrélation (Figure 1) et une seule table d'analyse des populations atomiques (Table VIII) pour les deux molécules (Chapitre I). De là découlent toutes les remarques qui suivent.

Dans les deux molécules, l'état fondamental HF est un état  $\Pi$  correspondant à un cœur ( $2\pi^3 6\sigma^2$ ). La corrélation inter - électronique produit ensuite une inversion qui donne pour état fondamental expérimental un état  $\Sigma^+$  de cœur prédominant ( $2\pi^4 6\sigma^2$ ). Cependant les états  $\Pi$  restent très proches de l'état  $X\Sigma^+$ .

La composition du cœur s'avère l'élément primordial qui permet de distinguer trois séries d'états dans chaque molécule (Figures 6 et 13).

La première série, à cœur ( $2\pi^4 6\sigma^2$ ), ne comprend dans MgO que l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  tandis qu'elle regroupe dans AlO les états de configuration ( $2\pi^4 6\sigma^2 n \lambda$ ) dont  $X^2\Sigma^+$ ,  $C^2\Pi_r$  et toute la série d'états de Rydberg convergeant vers l'état ( $2\pi^4 6\sigma^2$ )  $^1\Sigma^+$  de  $AlO^+$  (qui équivaut à  $X^1\Sigma^+$  dans MgO). Du point de vue théorique, il faut noter que l'interaction de configurations est un phénomène essentiel pour rendre compte des fonctions d'onde de ces états. Du point de vue expérimental, on remarquera que ce sont les états électroniques ayant les plus petites distances internucléaires d'équilibre.

La seconde série, à cœur ( $2\pi^4 6\sigma$ ), comprend dans MgO tous les états de configuration ( $2\pi^4 6\sigma n \lambda$ ), dont les niveaux observés  $B^1\Sigma^+$  et  $F^1\Pi$ , et dans AlO, ceux de configuration ( $2\pi^4 6\sigma 7\sigma n \lambda$ ), dont l'état observé  $B^2\Sigma^+$ . Dans cette série, l'interaction de configurations est également importante pour décrire les états  $^1\Sigma^+$  (de MgO) ou  $^2\Sigma^+$  (de AlO).

La troisième série, à cœur ( $2\pi^3 6\sigma^2$ ), comprend dans MgO les états de configuration ( $2\pi^3 6\sigma^2 n \lambda$ ), dont les niveaux observés  $A^1\Pi$ ,  $C^1\Sigma^-$ ,  $D^1\Delta$ ,  $E^1\Sigma^+$  et  $G^1\Pi$ , et dans AlO, ceux de configuration ( $2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma n \lambda$ ) dont les états observés  $A^2\Pi$ ,  $D^2\Sigma^+$ ,  $E^2\Delta$  et  $F^2\Sigma^+$ . Cette série est plus riche que la précédente car, pour un même électron externe dans l'orbitale  $n\lambda$ , l'énergie moyenne des configurations est environ  $15\ 000\text{ cm}^{-1}$  plus basse que dans la seconde série (c'est la différence que

l'on retrouve entre les états des ions). On peut dire en d'autres termes que dans  $\text{AlO}$  et  $\text{MgO}$ , le passage d'un électron  $6\sigma$  en  $2\pi$  donne une perte de stabilisation d'environ  $15\,000\text{ cm}^{-1}$ . Du point de vue théorique ces états sont bien représentés par l'approximation Hartree - Fock. Sur le plan expérimental, il faut noter qu'en général, il leur correspond des distances d'équilibre assez élevées car  $2\pi$  est une orbitale légèrement liante.

Ces quelques remarques mettent bien en évidence la ressemblance marquée qui existe entre les structures électroniques de  $\text{MgO}$  et  $\text{AlO}$ . Ainsi, dans les grandes lignes, on peut espérer déduire du spectre d'un oxyde bien connu des renseignements intéressants sur l'oxyde consécutif peut-être moins bien connu. Ceci peut s'avérer très utile dans le cas des molécules lourdes dont finalement assez peu sont bien étudiées.

## APPENDICE

---

### MÉTHODE DE CALCUL SEMI - EMPIRIQUE DES CONSTANTES D'INTERACTION SPIN - ORBITE MOLÉCULAIRES

---

Ishiguro et Kobori (57) ont proposé une méthode pour calculer semi - empiriquement les constantes d'interaction spin - orbite moléculaires. Cette méthode repose sur l'observation que la partie de l'opérateur d'interaction spin - orbite moléculaire donnant des termes diagonaux peut être remplacée par les opérateurs atomiques correspondants sur chaque centre. Ceci est justifié par le fait que l'opérateur spin - orbite est proportionnel à  $r_{iA}^{-3}$  ou  $r_{iB}^{-3}$  (voir ch. VI A 1 - 1), ce qui signifie que les effets spin - orbite ne sont importants qu'au voisinage de chaque atome donc dans des zones où la présence de l'autre atome est très peu sensible.

Les constantes d'interaction spin-orbite moléculaires A peuvent être reliées aux paramètres monoélectroniques  $a_i$  dès qu'on connaît la configuration de l'état électronique. Leach (58) a donné une table des relations qui existent entre A et les coefficients  $a_i$  pour divers types de configurations. Les coefficients  $a_i$  sont ensuite reliés aux paramètres monoélectroniques atomiques correspondants  $\xi_j$  au moyen d'une analyse de population atomique. A titre d'exemple, considérons le calcul de :

$$a_{n\pi} = \langle n\pi | a \ell_z s_z | n\pi \rangle$$

Supposons que l'orbitale  $n\pi$  ait pour représentation LCAO :

$$| n\pi \rangle = \sum c_{np} | \chi_p \rangle$$

Il vient immédiatement :

$$a_{n\pi} = \sum_p c_{np}^2 \langle \chi_p | a \ell_z s_z | \chi_p \rangle + 2 \sum_{p > q} c_{np} c_{nq} \langle \chi_p | a \ell_z s_z | \chi_q \rangle$$

Dans cette sommation, il n'y a à tenir compte que des éléments matriciels correspondant à des orbitales  $\chi_p$  et  $\chi_q$  centrées sur le même atome. D'autre part, Mulliken (104) a montré que pour des orbitales  $\pi$ , au premier ordre en  $\langle \chi_p | \chi_q \rangle = S_{pq}$ , on peut remplacer une répartition de charges  $\chi_p \chi_q$  par  $\frac{1}{2} [ \chi_p^2 + \chi_q^2 ] S_{pq}$ .

Par conséquent, au premier ordre en  $S_{pq}$ ,

$$e_{n\pi} = \sum_p (c_{np}^2 + \sum_{q \neq p} c_{np} c_{nq} S_{pq}) \langle \chi_p | a \ell_z s_z | \chi_p \rangle .$$

L'élément  $\langle \chi_p | a \ell_z s_z | \chi_p \rangle = \xi_{ip}$  peut être déduit des tables expérimentales de Moore (42) ou directement de celles d'Ishiguro et Kobori (57). Le facteur  $(c_{np}^2 + \sum_{q \neq p} c_{np} c_{nq} S_{pq})$  est la population atomique  $P_n(p)$  de l'orbitale  $\chi_p$  dans l'orbitale moléculaire  $n\pi$  (14). Notons cependant que nous avons préféré prendre nulles les intégrales de recouvrement  $S_{pq}$  entre orbitales centrées sur des atomes différents (105) comme il a été justifié plus haut. En définitive :

$$a_{n\pi} = \sum_{ip} P_n(p) \xi_{ip}(X)$$

Il convient de signaler que Leach (58) a proposé une méthode où les intégrales d'interaction spin - orbite à deux centres sont approximées par la formule de Mulliken. De plus, Leach a introduit une correction d'ionicté donnant l'expression :

$$a_{n\pi} = \sum_{ip} P_n(p) [ |q| \xi'_{ip}(X) + (1 - |q|)\xi_{ip}(X) ]$$

où  $\xi'_{ip}(X)$  est la constante de couplage spin - orbite dans l'ion  $X^+$  (ou  $X^-$ ) et  $|q|$  la charge électrique nette sur l'atome X.

Nous n'avons pas utilisé la méthode de Leach car, à notre avis, elle surestime l'importance des intégrales à deux centres.

## BIBLIOGRAPHIE

( PREMIERE PARTIE )

- ( 1 ) D.R. HARTREE, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928) ; *id.* **24**, 111 (1928) ; V. FOCK, Z. Phys. **61**, 126 (1930) ; *id.* **62**, 795 (1930) ; voir aussi : D.R. HARTREE, *The Calculation of Atomic Structures* (John Wiley & Sons, New York 1957).
- ( 2 ) C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951); voir aussi : R. DAUDEL, R. LEFEBVRE et C. MOSER, *Quantum Chemistry* (Interscience Publ., New York 1959).
- ( 3 ) C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 (1960).
- ( 4 ) P.S. BAGUS, *A General Open - shell Analytic - Expansion SCF Method*, (à paraître).
- ( 5 ) A.C. WAHL, P.J. BERTONCINI, K. KAISER et R. LAND, Int. J. Quant. Chem. III S, 499 (1970) ; *id.* Argonne Nat. Lab. Report N° 7271 (1968).
- ( 6 ) R.K. NESBET, Proc. Roy. Soc. (London) A **230**, 312 (1955) ; *id.* 322 (1955) ; *id.*, Rev. Mod. Phys. **35**, 552 (1963).
- ( 7 ) E. CLEMENTI, IBM J. Res. Develop. **S 9**, 2 (1965).
- ( 8 ) A.D. McLEAN et M. YOSHIMINE, IBM J. Res. Develop. **S 12**, 1 (1968).
- ( 9 ) W.M. HUO, J. Chem. Phys. **43**, 624 (1966) ; P.E. CADE, K.D. SALES et A.C. WAHL, *id.* **44**, 1973 (1966).
- ( 10 ) M. YOSHIMINE, J. Phys. Soc. Japan **25**, 1100 (1968).
- ( 11 ) W.G. RICHARDS, G. VERHAEGEN et C. M. MOSER, J. Chem. Phys. **45**, 3226 (1966).
- ( 12 ) K.D. CARLSON, K. KAISER, C. MOSER et A.C. WAHL, J. Chem. Phys. **52**, 4678 (1970).
- ( 13 ) L. BRILLOUIN, *Les Champs Self - consistents de Hartree et de Fock*, (Herman, Paris 1934).
- ( 14 ) R.S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955) ; *id.* **36**, 3428 (1962).
- ( 15 ) W.G. RICHARDS, T.E.H. WALKER et R.K. HINKLEY, *A Bibliography of ab initio molecular wavefunctions* (Oxford Univ. Press, Londres 1971).
- ( 16 ) G. VERHAEGEN et W.G. RICHARDS, J. Chem. Phys. **45**, 1828 (1966) ; Proc. Phys. Soc. (London) **90**, 579 (1967).
- ( 17 ) L.C. ALLEN, E. CLEMENTI et H. M. GLADNEY, Rev. Mod. Phys. **35**, 465 (1963).
- ( 18 ) J. LINDERBERG et H. SHULL, J. Mol. Spectry **5**, 1 (1960); O. SINANOGLU, J. Chem. Phys. **36**, 706 (1962) ; *id.* **36**, 3198 (1962).
- ( 19 ) E. CLEMENTI, J. Chem. Phys. **38**, 996 (1963) ; *id.* **39**, 175 (1963).
- ( 20 ) E. CLEMENTI, J. Chem. Phys. **38**, 2248 (1963).
- ( 21 ) G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York 1950).
- ( 22 ) B. ROSEN, *Spectroscopic Data relative to Diatomic Molecules* (Pergamon Press, Oxford 1970).

- ( 23 ) P.C. MAHANTI, Phys. Rev. **42**, 609 (1932) ; A. LAGERQVIST, Arkiv Mat. Astron., Fysik **29 A**, 1 (1943).
- ( 24 ) A. LAGERQVIST et U. UHLER, Nature **164**, 665 (1949) ; Arkiv Fysik **1**, 459 (1949).
- ( 25 ) S. TRAJMAR et G.E. EWING, J. Chem. Phys. **40**, 1170 (1964) ; Astrophys. J. **142**, 77 (1965).
- ( 26 ) L. BREWER et S. TRAJMAR, J. Chem. Phys. **36**, 1585 (1962) ; S. TRAJMAR, L. BREWER et R.A. BERG, Astrophys. J. **135**, 955 (1962).
- ( 27 ) J. SCHAMPS et H. LEFEBVRE - BRION, J. Chem. Phys. **56**, 573 (1972).
- ( 28 ) W. M. HUO, K.F. FREED et W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **46**, 3556 (1967).
- ( 29 ) M. YOSHIMINE (Communication personnelle à R.W. FIELD).
- ( 30 ) B. HURON et P. RANCUREL, Chem. Phys. Letters **13**, 515 (1972).
- ( 31 ) B. HURON, J.P. MALRIEU et P. RANCUREL, J. Chem. Phys. **58**, 5745 (1973).
- ( 32 ) M. KAUFMAN, L. WHARTON et W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **43**, 943 (1965)  
L. WHARTON, M. KAUFMAN et W. KLEMPERER, *id.* **37**, 621 (1962).
- ( 33 ) E. WIGNER et E.E. WITMER, Z. Physik **51**, 859 (1928).
- ( 34 ) R.F. BARROW et D.V. CRAWFORD, Proc. Phys. Soc. (London) **57**, 12 (1945).
- ( 35 ) L. BREWER et R.F. PORTER, J. Chem. Phys. **22**, 1867 (1954).
- ( 36 ) J. DROWART, G. EXSTEEN et G. VERHAEGEN, Trans. Faraday Soc. **60**, 1920 (1964).
- ( 37 ) I.V. VEITS et L.V. GURVICH, Opt. et Spectr. **2**, 145 (1957) ; C.A. ALEXANDER, J.S. OGDEN et A. LEVY, J. Chem. Phys. **39**, 3057 (1963) ; R.L. ALTMAN, J. Phys. Chem. **67**, 366 (1963).
- ( 38 ) A.G. GAYDON, *Dissociation Energies* (Chapman and Hall, Londres, 1968).
- ( 39 ) E.M. BULEWICZ et T.M. SUGDEN, Trans. Faraday Soc. **55**, 720 (1959) ; D.H. COTTON et D.R. JENKINS, *id.* **65**, 376 (1969) ; K. SCHOFIELD, Chem. Rev. **67**, 707 (1967).
- ( 40 ) R.F. PORTER, W.A. CHUPKA et M.G. INGRAM, J. Chem. Phys. **23**, 1347 (1955).
- ( 41 ) J. SCHAMPS, Thèse de Spécialité N° 150 (Lille 1969).
- ( 42 ) C.E. MOORE, Natl. Bur. Std. (U.S.), Circ. **467** (1949).
- ( 43 ) M. SINGH, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **4**, 565 (1971).
- ( 44 ) M. SINGH, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **6**, 1339 (1973).
- ( 45 ) M. SINGH, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **6**, 1917 (1973).
- ( 46 ) J.M. EDER, Denkschr. Kais. Akad. Wiss., Wien, **74**, 45 (1903) ; H. KAYSER, handbuch der Spektroskopie **5**, 717 (Hirzel, Leipzig 1910).
- ( 47 ) J. VERHAEGHE, Wis - Natuurk. Tijdschr. **7**, 224 (1935).
- ( 48 ) D. PESIC et A.G. GAYDON, Proc. Phys. Soc. **73**, 244 (1959).
- ( 49 ) D. PESIC, Proc. Phys. Soc. **76**, 844 (1960).
- ( 50 ) D. PESIC et M. KLISKA, Glasnik Hem. Drustva **28**, 347 (1963).
- ( 51 ) H.D. BABCOCK, Astrophys. J. **102**, 154 (1945).
- ( 52 ) L.T. ALDRICH, J. Appl. Phys. **22**, 1168 (1951) ; M.G. INGRAM, W.A. CHUPKA et R.F. PORTER, J. Chem. Phys. **23**, 2159 (1955).
- ( 53 ) L. BREWER et D.F. MASTICK, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2045 (1951).
- ( 54 ) M. BECART, Thèse de Doctorat (Lille 1960).
- ( 55 ) J.M. MAHIEU, Thèse de Doctorat (Lille 1971).
- ( 56 ) G. GANDARA, D.E.A. (Lille 1965) ; Thèse de Spécialité (Lille 1968) ; J. SCHAMPS, D.E.A. (Lille 1966).

- ( 57 ) E. ISHIGURO et M. KOBORI, J. Phys. Soc. (Japan) **22**, 263 (1967).
- ( 58 ) S. LEACH, Acta Physica Polon. **34**, 705 (1968).
- ( 59 ) I. KOVACS, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules* (Hilger, Londres 1969).
- ( 60 ) J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. **21**, 536 (1925) ; E.U. CONDON, Phys. Rev. **32**, 858 (1928).
- ( 61 ) B. HURON (Communication personnelle).
- ( 62 ) A. LAGERQVIST, thèse (Stockholm, 1948).
- ( 63 ) J. SCHAMPS, G. GANDARA et M. BECART, Can. Spectry **14**, 13 (1969).
- ( 64 ) Y.P. SHRIVASTAVA et W.R. MAHESHWARI, Proc. Phys. Soc. A **90**, 1177 (1967) ; G. GANDARA, J. SCHAMPS et M. BECART, Compt. Rend. Acad. Sc. (Paris) B **270**, 1213 (1970).
- ( 65 ) D.W. GREEN, thèse (Lawrence Radiation Lab., Univ. of California, Berkeley) UCRL - 17878 (1968).
- ( 66 ) R.S. RICHARDSON, Astrophys. J. **73**, 216 (1931) ; D.N. DAVIS, *id.* **106**, 28 (1947) ; P. SWINGS, J. Opt. Soc. Amer. **41**, 153 (1951) ; P.W. MERRILL, A.J. DEUTSCH et P.C. KEENAN, Astrophys. J. **136**, 21 (1962) ; G. HERZBERG, J. Opt. Soc. Am. **55**, 229 (1965).
- ( 67 ) R.F. PORTER, P. SCHISSEL et M.G. INGRAM, J. Chem. Phys. **23**, 399 (1955) ; J. DROWART, G. De MARIA, R.P. BURNS, et M.G. INGRAM, *id.* **32**, 1366 (1960).
- ( 68 ) H.H. MICHELS, J. Chem. Phys. **56**, 665 (1972).
- ( 69 ) B. LIU, A.D. Mc LEAN et M. YOSHIMINE, J. Chem. Phys. **58**, 4412 (1973).
- ( 70 ) B. AUTHIER, J. BLAMONT, G. CARPENTIER et M. HERSE, Compt. Rend. Acad. Sc. (Paris) **256**, 3870 (1963) ; E.B. ARMSTRONG, Planet Space Sci. **11**, 743 (1963) ; O. HARANG, *id.* **12**, 567 (1964).
- ( 71 ) W.C. POMEROY, Phys. Rev. **29**, 59 (1927) ; D. ROY, Ind. J. Phys. **13**, 231 (1939) ; F.P. COHEUR - DEHALU, Bull. Acad. Roy. Belgique **23**, 604 (1937) ; A. LAGERQVIST, N.E.L. NILSSON et R.F. BARROW, Proc. Phys. Soc. **69**, 356 (1956) ; M. SHIMAUCHI, Science of Light (Japan) **7**, 101 (1958) ; M. BECART et F. DECLERCK, Compt. Rend. **251**, 2153 (1960).
- ( 72 ) A. LAGERQVIST, N.E.L. NILSSON et R.F. BARROW, Arkiv Fysik **12**, 543 (1957).
- ( 73 ) F.P. COHEUR et B. ROSEN, Bull. Soc. Roy. Sc. Liège **10**, 405 (1941).
- ( 74 ) V.W. GOODLETT, Ph. D. Thesis (Vanderbilt University, Nashville, 1959) ; V.W. GOODLETT et K.K. INNES, Nature **183**, 243 (1959).
- ( 75 ) J.M. MAHIEU et M. BECART, Can. Spectry **13**, 3 (1968).
- ( 76 ) J.K. McDONALD, K.K. INNES, V.W. GOODLETT et T.W. TOLBERT, J. Mol. Spectry **32**, 511 (1972).
- ( 77 ) S.L.N.G. KRISHNAMACHARI, N.A. NARASIMHAM et M. SINGH, can. J. Phys. **44**, 2513 (1966).
- ( 78 ) M. SINGH, Proc. Ind. Acad. Sc. A **71**, 83 (1970).
- ( 79 ) J.K. McDONALD et K.K. INNES, J. Mol. Spectry **32**, 501 (1969).
- ( 80 ) L.B. KNIGHT Jr et W. WELTNER Jr, J. Chem. Phys. **55**, 5066 (1971).
- ( 81 ) M. SINGH, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **6**, 521 (1973).
- ( 82 ) S. FRAGA et B.J. RANSIL, J. Chem. Phys. **35**, 669 (1961).
- ( 83 ) D.C. TYTE, Nature **202**, 383 (1964).
- ( 84 ) S.C. PRASAD et M.K. NARAYAN, Ind. J. Pure Appl. Phys. **7**, 413 (1969).



- ( 85 ) J. RAFTERY, P.R. SCOTT et W.G. RICHARDS, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **5**, 1293 (1972).
- ( 86 ) P.R. SCOTT, J. RAFTERY et W.G. RICHARDS, Communication au troisième Colloque sur la Spectroscopie Moléculaire à haute Résolution (Tours 1973) ; J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **6**, 881 (1973).
- ( 87 ) F. GUERIN, Théoret. Chim. Acta (Berl.) **17**, 97, (1970).
- ( 88 ) A.E. DOUGLAS et P.M. ROUTLY, J. Phys. Radium (Fr.) **15**, 203 (1954) ; *id.* Astrophys. J. Supp. **1**, 295 (1955) ; P.K. CAROLL, Can. J. Phys. **34**, 83 (1956).
- ( 89 ) J.D. SIMMONS et J.K. McDONALD, J. Mol. Spectry **41**, 584 (1972).
- ( 90 ) D.C. TYTE, Proc. Phys. Soc. (London) **92**, 1134 (1967).
- ( 91 ) J.L. GOLE et R.N. ZARE, J. Chem. Phys. **57**, 5331 (1972).
- ( 92 ) I.V. VEITS et L.V. GURVICH, Dokl. Akad. Nauk SSSR **108**, 659 (1956) ; R.P. BURNS, J. Chem. Phys. **44**, 3307 (1966) ; R.N. NEWMAN et F.M. PAGE, Combustion and Flame **15**, 317 (1970).
- ( 93 ) R.T. BIRGE et H. SPONER, Phys. Rev. **28**, 259 (1926).
- ( 94 ) D.I. KATAEV et A.A. MAL'TSEV, Vest.Mosk. Univ. Khim. **22**, 23 (1967).
- ( 95 ) J. SCHAMPS, Chem. Phys. (à paraître, 1973).
- ( 96 ) M.K. SEN, Ind. J. Phys. **11**, 251 (1937).
- ( 97 ) D. JACQUINOT, thèse de Spécialité (Lille 1970).
- ( 98 ) F. HUND, Z. Physik **42**, 93 (1927).
- ( 99 ) J.H. VAN VLECK, Phys. Rev. **33**, 467 (1929).
- ( 100 ) R.S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. **3**, 89 (1931).
- ( 101 ) J.M. MAHIEU, D. JACQUINOT, J. SCHAMPS et J.A. HALL (à paraître)
- ( 102 ) R.S. MULLIKEN et A. CHRISTY, Phys. Rev. **38**, 87 (1931).
- ( 103 ) J.A. HALL, J. SCHAMPS, J.M. ROBBE et H. LEFEBVRE - BRION, J. Chem. Phys. (à paraître, 1973).
- ( 104 ) R.S. MULLIKEN, J. Chim. Phys. **46**, 500 (1929) ; K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. **19**, 1443 (1951).
- ( 105 ) D.J. HEILMAN et C.J. BALLHAUSEN, Théor. Chim. Acta **3**, 13 (1965).

DEUXIEME PARTIE

---

ÉTUDE THÉORIQUE DES PERTURBATIONS  
OBSERVÉES DANS LES ÉTATS  $a^3\Pi$  ET  $A^1\Pi$   
DE CO

---

## CHAPITRE IV

---

LE PROBLEME EXPERIMENTAL ET THEORIQUE POSE

PAR LES PERTURBATIONS DANS CO

Ce chapitre est destiné, d'une part, à exposer la nature précise du délicat problème que constituent les phénomènes de perturbations observés dans les états  $a^3\Pi$  et  $A^1\Pi$  de la molécule CO et, d'autre part, à attirer l'attention sur l'insuffisance d'une méthode semi-empirique pour rendre compte des résultats expérimentaux, justifiant ainsi la nécessité de calculs plus élaborés qui feront l'objet des prochains chapitres.

Nous commencerons par rappeler brièvement, d'abord sur un plan général puis dans le cas particulier de CO, en quoi consistent les phénomènes de perturbation. Ceci nous conduira tout naturellement à discuter les récentes analyses de Field et coll. (1) sur CO. Devant l'importance de la notion de r-centroïde dans ce genre de problème, nous inclurons ici une étude originale de ce concept et de ses propriétés de base. Enfin, comme nous l'avons dit, nous adapterons la méthode d'Ishiguro et Kobori (voir Appendice I) au calcul des éléments matriciels non-diagonaux des opérateurs responsables des perturbations mais nous montrerons que ce mode de calcul semi-empirique, qui n'est d'ailleurs théoriquement justifié que pour des perturbations d'origine spin-orbite, ne reproduit pas bien les données expérimentales dans le cas de la molécule CO.

## A - LA NATURE DES PHÉNOMÈNES DE PERTURBATION DANS CO

---

### 1) RAPPELS GÉNÉRAUX SUR LES PERTURBATIONS

---

#### 1 - 1 Définition

---

Lorsqu'on se trouve confronté à l'analyse expérimentale des bandes de vibration d'une molécule, il arrive parfois que l'on trouve dans certaines d'entre elles que les raies de rotation ne se classent pas suivant les règles habituelles ou bien que leurs intensités ne suivent pas des lois normales (2) (3). Souvent ces phénomènes n'atteignent que quelques raies de rotation mais, parfois toute la bande est touchée. On leur a donné le nom de perturbations.

#### 1 - 2 Interprétation

---

L'apparition de perturbations dans un spectre électronique est due au fait que l'un des niveaux de transition (dit perturbé) se trouve être très proche en énergie d'un autre niveau appartenant à un autre état électronique. Dans ces conditions, il arrive que, si certaines règles de sélection sont respectées (4), des termes habituellement négligés lors de la séparation des mouvements électroniques et nucléaires (approximation de Born - Oppenheimer) prennent, dans cette zone de perturbation, une importance prépondérante.

Si on appelle  $E_1$  et  $E_2$  l'énergie qu'auraient les niveaux de rotation si l'approximation de Born - Oppenheimer était valable (ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  sont dites "déperturbées"), et si on désigne par  $H_{12}^D$  l'élément matriciel de perturbation, dû à la partie du hamiltonien total négligée dans cette approximation, on voit que les niveaux perturbés ont des énergies  $E'$  données par l'équation :

$$\begin{vmatrix} E_1 - E' & H_{12}^D \\ H_{12}^D & E_2 - E' \end{vmatrix} = 0$$

dont les solutions sont :

$$E' = \frac{1}{2} (E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2} \sqrt{4 |H_{12}^D|^2 + (E_1 - E_2)^2}$$

Les deux niveaux déperturbés se repoussent, se déplaçant d'une énergie :

$$|E'_1 - E_1| = |E'_2 - E_2| = \frac{1}{2} [ \sqrt{4 |H_{12}^D|^2 + (E_1 - E_2)^2} - (E_1 - E_2) ]$$

Le déplacement est donc maximum lorsque  $E_1 = E_2$  (il vaut alors  $|H_{12}^D|$ ) mais sa valeur décroît lorsque  $E_1$  et  $E_2$  deviennent bien séparés. C'est un phénomène de résonance qui se manifeste dans de nombreuses analyses expérimentales de perturbation : les niveaux électroniques déperturbés correspondant à des valeurs de  $B_v$  différentes, le déplacement est maximum pour une valeur de  $J$  particulière et varie avec  $J$  ; ceci est clairement mis en évidence dans les applications de la méthode expérimentale de Gerō par exemple (5), lorsqu'on représente graphiquement la variation (habituellement faible lorsqu'elle n'est due qu'à la distorsion centrifuge) de la quantité  $\frac{1}{2J} [ Q(J) - Q(J-1) ]$  en fonction de  $J (J+1)$ .

### 1 - 3 Perturbations homogènes et hétérogènes

---

D'après la dénomination recommandée par Hougen (6), il y a lieu de distinguer deux types de perturbations :

a) les perturbations homogènes correspondant à la règle de sélection  $\Delta\Omega = 0$  et pour lesquelles  $H_{12}^D$  est indépendant de  $J$ .

b) les perturbations hétérogènes correspondant à la règle de sélection  $\Delta\Omega = \pm 1$  et pour lesquelles  $H_{12}^D$  dépend de  $J$ .

On aura soin de ne pas confondre cette distinction homogène - hétérogène due à Hougen avec celle introduite antérieurement par Mulliken (7) et qui, portant sur des règles de sélection relatives à  $\Lambda$ , ne coïncide avec celle de Hougen que dans le cas (a) de Hund.

Pour plus de détails sur les phénomènes de perturbation, on pourra se reporter aux références (2), (3), (4), (6) et (8).

## 2 ) LES PERTURBATIONS DANS CO : DONNÉES EXPÉRIMENTALES

---

### 2 - 1 Origine et nature des perturbations dans CO

---

Les nombreuses perturbations qui se produisent dans les niveaux de vibration des états  $a^3\Pi$  et  $A^1\Pi$  de CO sont connues depuis longtemps et ont fait l'objet de multiples études spectroscopiques (9), (10), (11), (12) (voir aussi la table I de la réf. (1)). On sait qu'elles sont dues à des interactions de type spin - orbite et orbite - rotation avec les niveaux vibrationnels des états  $a^3\Sigma^+$ ,  $e^3\Sigma^-$ ,  $d^3\Delta$ ,  $I^1\Sigma^-$  et  $D^1\Delta$  (voir figure 16).

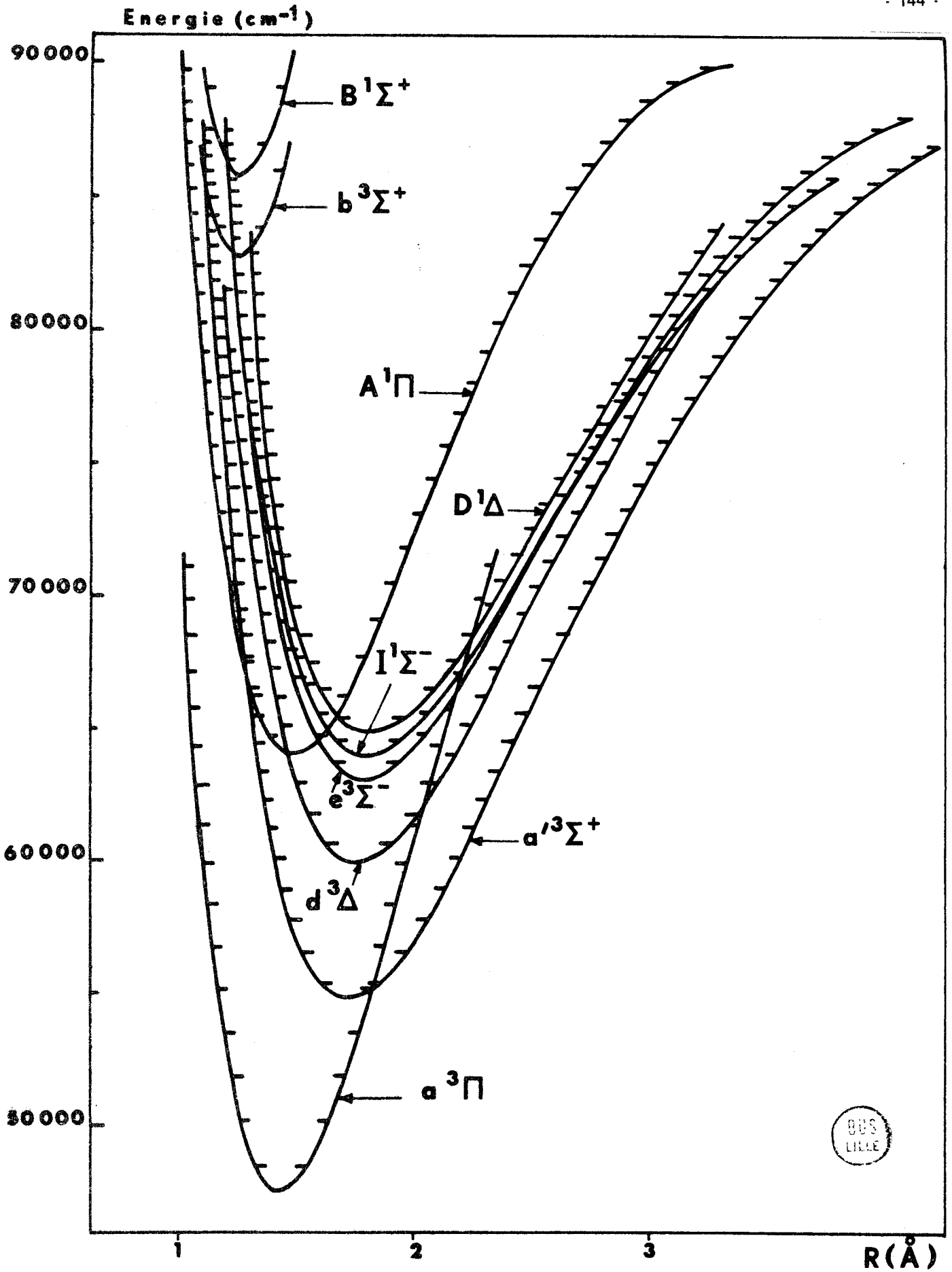


Figure 16 Courbes de potentiel RKR des premiers états excités de la molécule CO (d'après Réf. 1).

Sachant que l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  de CO possède la configuration  $(1 - 5\sigma^2 1\pi^4)$  et que les sept états mis en jeu dans les perturbations sont les sept plus bas états excités, on peut leur attribuer les configurations prédominantes suivantes :

$$a^3\Pi, A^1\Pi : (1 - 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma 2\pi)$$

$$a^3\Sigma^+, e^3\Sigma^-, d^3\Delta, I^1\Sigma^-, D^1\Delta : (1 - 5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$$

sous forme d'éléments matriciels non - diagonaux de termes négligés dans l'approximation de Born - Oppenheimer :

- la partie  $\sum_i a_i \ell_i^{\pm} s_i^{\mp}$  de l'opérateur d'interaction spin - orbite qui n'a d'éléments non - diagonaux non nuls qu'entre composantes de même  $\Omega$  et qui est responsable des interactions triplet - singulet ( $\Delta S = \pm 1$ ) et, partiellement, des interactions triplet - triplet ( $\Delta S = 0$ )
- la partie  $BL^{\pm} S^{\mp}$  du hamiltonien de rotation (6) qui, elle aussi, obéit à la règle de sélection  $\Delta\Omega = 0$  (mais seulement à  $\Delta S = 0$ ) et qui s'ajoute donc à l'interaction spin - orbite pour produire les perturbations entre états triplets ( $\Delta S = 0$ )
- la partie  $BJ^{\pm} L^{\mp}$  du hamiltonien de rotation, qui suit la règle de sélection  $\Delta\Omega = \pm 1$  et qui est cause des perturbations hétérogènes entre états singulets ( $\Delta S = 0$ ).

Ainsi, dans le cadre de l'approximation à une seule configuration, les perturbations pourront être représentées par des interactions mono-électroniques entre les orbitales  $1\pi$  et  $5\sigma$ .

## 2 - 2 Détermination et interprétation des paramètres de perturbation expérimentaux

(approximation à une seule configuration)

Field, Wicke, Simmons et Tilford (1) ont publié, il y a un an, les résultats d'une analyse unifiée et systématique fondée sur l'ensemble des données expérimentales disponibles sur les phénomènes de perturbation dans CO (9). Ces données ont été tirées de travaux de spectroscopie électronique récents (10), (11) et anciens (12) et de spectres radiofréquences (13), (14) obtenus par la méthode des jets moléculaires avec et sans effet Stark.

Le mode de traitement de ces données a été décrit par Field et coll. (9), (15). Il consiste essentiellement à introduire les interactions sous la forme de paramètres dans une matrice construite sur les niveaux quasi - dégénérés, tout en prenant en considération l'effet des autres niveaux



au moyen de la théorie des perturbations du second - ordre. Les éléments matriciels du hamiltonien effectif utiles pour l'étude de CO sont donnés par Wicke, Field et Klemperer (14) d'après le formalisme et les notations de Freed (16). Ensuite, grâce à une procédure de moindres carrés non linéaire, Field et coll. (1) ont ajusté les éléments de la matrice avec une erreur quadratique moyenne très faible et ont obtenu les valeurs expérimentales des paramètres de perturbation vibroniques pour chaque paire de niveaux en interaction.

Pour déduire, de ces paramètres vibroniques, la valeur de la partie purement électronique des interactions, Field et coll. (1) ont introduit deux hypothèses :

a) ils ont écrit chaque élément de perturbation entre deux niveaux de vibration sous forme du produit d'un facteur électronique par un facteur vibrationnel (selon les cas, l'intégrale de recouvrement  $S_{vv'} = \langle v|v' \rangle$  ou l'élément matriciel  $B_{vv'} = \langle v | \frac{1}{2\mu R^2} | v' \rangle$  qu'ils ont calculé à l'aide de courbes RKR (17) très précises). Cette hypothèse, qui équivaut à l'approximation r - centroïde (voir IV B 1), suppose que le facteur électronique est constant ou bien qu'il varie linéairement avec R autour du r - centroïde. La valeur ainsi déterminée pour le facteur électronique par division des valeurs expérimentales des paramètres par le facteur vibrationnel est celle qu'il prend au r - centroïde de l'interaction considérée (18).

b) ils ont utilisé l'approximation à une seule configuration pour décrire les états en interaction, les états  $\Pi$  étant attribués à la configuration  $(\sigma 2p) (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)$  - c'est-à-dire  $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$  dans nos notations - et les états  $\Delta$  et  $\Sigma$  à la configuration  $(\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^3 (\pi^* 2p)$  - c'est-à-dire  $(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ . On trouvera les principales fonctions d'onde relatives à cette approximation dans la table XXVIII. Si on suppose de plus que les orbitales sont identiques dans tous les états, il est alors possible de relier entre eux les facteurs électroniques correspondant à des paires différentes d'états en interaction, et de réduire le problème à la détermination de seulement deux paramètres orbitaux moléculaires : l'un,  $\underline{a}$ , est l'élément matriciel de l'opérateur  $a L^+$ , l'autre,  $\underline{b}$ , celui de  $L^+$  entre les orbitales  $\pi 2p$  et  $\sigma 2p$  (c'est-à-dire  $1\pi$  et  $5\sigma$ ). Les principales interactions ont été données par Field et coll. (1) et figurent ici dans la table XXIX. Nous voudrions insister sur le fait que les fonctions d'onde de la table XXVIII ne possèdent pas (sauf celle de  $^1\Sigma_0^-$ ) la symétrie de Kronig (6) qui détermine la parité des niveaux de rotation. Cependant, on en déduit facilement les fonctions d'onde de Kronig en ajoutant ou retranchant les fonctions obtenues par l'échange de  $\Lambda$  en  $-\Lambda$  et de  $\Sigma$  en  $-\Sigma$  et en renormalisant par un facteur  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ . Les résultats de la Table XXIX ont été calculés comme il se doit à l'aide des fonctions d'onde ayant la symétrie de Kronig.

A partir de ces hypothèses, Field et coll. (1) ont donné des perturbations observées une interprétation fondée sur leurs mesures expérimentales et que l'on peut résumer de la façon suivante. En premier lieu, ils ont trouvé que la valeur de chacun des deux paramètres  $\underline{a}$  et  $\underline{b}$  était pratiquement indépendante de la paire d'états électroniques couplés, c'est-à-dire aussi du r - centroïde ( $\underline{a}$  de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$  et  $\underline{b}$  de l'ordre de 0,22). Cette observation semble justifier a posteriori la première hypothèse qui supposait le facteur électronique constant. Cependant, pour de faibles valeurs de la distance internuclé-

aires, plusieurs valeurs de l'interaction spin - orbite  $^1\Pi - ^3\Sigma^+$  s'écartent de la valeur constante trouvée pour les autres interactions (voir cercles sur la figure 23 par exemple). Field et coll. (1) ont attribué cet écart au fait que pour cette distance l'état de valence  $a'^3\Sigma^+$  ne serait plus pur mais qu'il se mélangerait par interaction homogène avec l'état de Rydberg  $b^3\Sigma^+$  (voir figure 16) et qu'ainsi l'interaction spin - orbite de l'état  $^1\Pi$  avec l'état  $a'^3\Sigma^+$  résulterait de deux contributions de signes opposés. Cet argument ne semble pas satisfaisant car l'interaction spin - orbite entre la configuration de Rydberg  $(\pi 2p)^4 (\sigma 2p) (\sigma 3s)$  et la configuration  $(\pi 2p)^3 (\sigma 2p)^2 (\pi^* 2p)$  doit être tout à fait négligeable car les deux configurations diffèrent par deux spin - orbitales.

TABLE XXVIII — Fonctions d'onde<sup>a</sup> des états singulets et de la composante  $\Omega = 1$  des états triplets des configurations  $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$  et  $(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$  de CO  
(approximation à une seule configuration)

a) Configuration  $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$

$${}^3\Pi_1 : \frac{1}{\sqrt{2}} ( |\bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ | + |5\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ | )$$

$${}^1\Pi_1 : \frac{1}{\sqrt{2}} ( |\bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ | - |5\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ | )$$

b) Configuration  $(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$

$${}^3\Delta_2 : |5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ |$$

$${}^1\Delta_2 : \frac{1}{\sqrt{2}} ( |5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- 2\pi^+ | - |5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{2}\pi^+ | )$$

$${}^3\Sigma_1^+ : \frac{1}{\sqrt{2}} ( |5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- | + |5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ | )$$

$${}^3\Sigma_1^- : \frac{1}{\sqrt{2}} ( |5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- | - |5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^- | )$$

$${}^1\Sigma_0^- : \frac{1}{2} ( |5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- 2\pi^- | - |5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{2}\pi^- | \\ - |5\sigma \bar{5}\sigma \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ | + |5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ | )$$

<sup>a</sup> Les fonctions d'onde sont normalisées et, étant construites sur des déterminants, antisymétrisées vis à vis de l'échange des électrons. La symétrisation de Kronig n'est pas effectuée (voir ch. IV A 2-2).



TABLE XXIX Eléments matriciels de perturbation électroniques<sup>a</sup>  
(approximation à une seule configuration<sup>b</sup>)

$$\langle {}^3\Pi_i^\pm, v | [ \sum_{i=1}^6 a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i + B (L_+ S_- + L_- S_+) ] | {}^3\Sigma_1^\pm, v' \rangle = \frac{1}{4} \underline{a} \langle v|v' \rangle - B_{vv'} \underline{b}$$

$$\langle {}^3\Pi_1^\pm, v | [ \sum_{i=1}^6 a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i + B (L_+ S_- + L_- S_+) ] | {}^3\Sigma_1^\mp, v' \rangle = -\frac{1}{4} \underline{a} \langle v|v' \rangle + B_{vv'} \underline{b}$$

$$\langle {}^3\Pi_1^\pm, v | [ \sum_{i=1}^6 a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i + B (L_+ S_- + L_- S_+) ] | {}^3\Delta_1^\pm, v' \rangle = \frac{1}{4} \sqrt{2} \underline{a} \langle v|v' \rangle - \sqrt{2} B_{vv'} \underline{b}$$

$$\langle {}^3\Pi_0^-, v | \sum_{i=1}^6 a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i | {}^1\Sigma_0^-, v' \rangle = \frac{1}{4} \sqrt{2} \underline{a} \langle v|v' \rangle$$

$$\langle {}^3\Pi_2^\pm, v | \sum_{i=1}^6 a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i | {}^1\Delta_2^\pm, v' \rangle = \frac{1}{4} \sqrt{2} \underline{a} \langle v|v' \rangle$$

$$\langle {}^1\Pi_1^\pm, v | \sum_{i=1}^6 a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i | {}^3\Sigma_1^\pm, v' \rangle = \frac{1}{4} \underline{a} \langle v|v' \rangle$$

$$\langle {}^1\Pi_1^\pm, v | \sum_{i=1}^6 a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i | {}^3\Sigma_1^\mp, v' \rangle = -\frac{1}{4} \underline{a} \langle v|v' \rangle$$

$$\langle {}^1\Pi_1^\pm, v | \sum_{i=1}^6 a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i | {}^3\Delta_1^\pm, v' \rangle = -\frac{1}{4} \sqrt{2} \underline{a} \langle v|v' \rangle$$

$$\langle {}^1\Pi_1^-, v | -B (J_+ L_- + J_- L_+) | {}^1\Sigma_0^-, v' \rangle = -B_{vv'} \underline{b} x^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle {}^1\Pi_1^\pm, v | -B (J_+ L_- + J_- L_+) | {}^1\Delta_2^\pm, v' \rangle = B_{vv'} \underline{b} (x-2)^{\frac{1}{2}}$$

<sup>a</sup> Les signes  $\pm$  se réfèrent à la parité de Kronig

Autres notations :

$$a = \langle 1\pi | a \ell^* | 5\sigma \rangle$$

$$b = \langle 1\pi | \ell^* | 5\sigma \rangle$$

$$B_{vv'} = \langle v | \frac{1}{2\mu R^2} | v' \rangle$$



<sup>b</sup> Voir table IV de la réf. 1 .

## B — LA NOTION DE R-CENTROÏDE DANS L'APPROXIMATION HARMONIQUE

Ce chapitre a pour but de dégager, grâce à l'utilisation du modèle simplifié des oscillateurs harmoniques, la signification de la notion de r-centroïde qui joue un rôle essentiel dans notre étude des perturbations de CO. On peut en effet constater que, bien que le besoin s'en fasse sentir puisque beaucoup de ses propriétés sont encore mal définies et souvent controversées, aucune étude de base de cette notion n'a réellement été faite. Cette absence n'est peut-être pas surprenante, eu égard aux difficultés des calculs analytiques par les méthodes de la mécanique ondulatoire des intégrales à deux centres d'oscillations harmoniques. Grâce à un formalisme différent faisant essentiellement appel aux opérateurs de seconde quantification, nous sommes en mesure de fournir une étude des propriétés fondamentales de la notion de r-centroïde.

### 1) RAPPELS

Considérons deux niveaux de vibration  $v' = k$  et  $v'' = \ell$ , respectivement caractérisés par les vecteurs d'état  $|k\rangle$  et  $|\ell\rangle$ , et appartenant à deux états électroniques différents de la molécule (une différenciation a été introduite dans la notation des kets  $|k\rangle$  et  $|\ell\rangle$  pour marquer le fait que les deux vecteurs appartiennent à deux sous-espaces vibroniques différents). On définit le "r-centroïde" d'éventuelles interactions (transitions, perturbations, ...) entre les niveaux k et  $\ell$  par la relation :

$$\bar{r}_{k\ell} = \frac{\langle k | R | \ell \rangle}{\langle k | \ell \rangle} \quad [ 1 ]$$

où R désigne l'opérateur de distance internucléaire.

L'intérêt majeur de la notion de r-centroïde réside dans la possibilité qu'elle offre de négliger la variation linéaire en R des opérateurs responsable de l'interaction entre les niveaux k et  $\ell$  des deux états électroniques. Soit en effet M(R) un tel opérateur. On peut le développer (19) en série de Taylor autour du r-centroïde des niveaux k et  $\ell$ , obtenant ainsi :

$$M(R - \bar{r}_{k\ell}) = M(\bar{r}_{k\ell}) + M'(\bar{r}_{k\ell})(R - \bar{r}_{k\ell}) + \frac{1}{2} M''(\bar{r}_{k\ell})(R - \bar{r}_{k\ell})^2 + \dots \quad [ 2 ]$$

La partie vibrationnelle de l'interaction est alors :

$$\begin{aligned} \langle k | M(R - \bar{r}_{k\ell}) | \ell \rangle &= M(\bar{r}_{k\ell}) \langle k | \ell \rangle + M'(\bar{r}_{k\ell}) (\langle k | R | \ell \rangle - \bar{r}_{k\ell} \langle k | \ell \rangle) + \\ &\frac{1}{2} M''(\bar{r}_{k\ell}) (\langle k | R^2 | \ell \rangle - 2 \bar{r}_{k\ell} \langle k | R | \ell \rangle + \bar{r}_{k\ell}^2 \langle k | \ell \rangle) + \dots \quad [ 2' ] \end{aligned}$$

La définition du  $r$ -centroïde entraîne la disparition du second terme (qui contient l'effet de la dépendance linéaire en  $R$  de l'opérateur) et un réarrangement du dernier. Il reste finalement :

$$\langle k | M | \ell \rangle = M(\overline{r_{k\ell}}) \langle k | \ell \rangle \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{M''(\overline{r_{k\ell}})}{M(\overline{r_{k\ell}})} \overline{r_{k\ell}}^2 \left[ \frac{\langle k | R^2 | \ell \rangle}{\overline{r_{k\ell}}^2 \langle k | \ell \rangle} - 1 \right] + \dots \right\} \quad [ 3 ]$$

Cette expression montre que si l'opérateur  $M(R)$  peut être considéré comme variant linéairement avec la distance internucléaire, du moins sur le domaine relativement restreint situé autour du  $r$ -centroïde où le recouvrement des fonctions d'onde des niveaux  $k$  et  $\ell$  n'est pas négligeable, l'interaction entre ces niveaux ne dépend pas explicitement de la façon dont l'opérateur varie avec  $R$  mais seulement de sa valeur au  $r$ -centroïde.

De nombreux travaux ont été consacrés à la façon d'évaluer les  $r$ -centroïdes (20), (21) et à la validité des résultats acquis (22), (23). Divers auteurs (23), (24), (25) ont ainsi mis en évidence l'importance de disposer de fonctions d'onde vibrationnelles très précises, surtout dans le cas de recouvrement faibles et de niveaux de vibration élevés où l'oscillation rapide des fonctions d'onde rend l'évaluation du  $r$ -centroïde très sensible à la précision des calculs. Actuellement les méthodes semi-analytiques utilisant des potentiels élaborés et rébarbatifs sont plutôt remplacées par des méthodes complètement numériques permettant d'utiliser des fonctions d'onde très précises de type RKR. Cependant, ces méthodes ont pu laisser dans l'ombre des propriétés simples du  $r$ -centroïde. C'est pourquoi, afin de clarifier la signification physique du  $r$ -centroïde et de dégager les raisons et la validité des propriétés qu'on lui prête souvent sans justification précise ( par exemple dans le calcul des moments de transitions, le  $r$ -centroïde est considéré comme la valeur moyenne de  $R$  et dans les études de perturbations entre courbes qui se croisent, il est considéré comme égal à la valeur de  $R$  au point de croisement ), nous étudions dans la suite quelques particularités des  $r$ -centroïdes dans le cas limite des oscillateurs harmoniques.

## 2 ) EXPRESSION DU $R$ -CENTROÏDE ENTRE OSCILLATEURS HARMONIQUES

---

La détermination du  $r$ -centroïde entre niveaux de vibration d'oscillateurs harmoniques différents passe par le calcul d'intégrales de Franck - Condon à deux centres généralisées du type  $\langle k | R | \ell \rangle$  et  $\langle k | \ell \rangle$  où  $| k \rangle$  et  $| \ell \rangle$  sont des vecteurs propres d'oscillateurs harmoniques de masse commune  $\mu$  (masse réduite de la molécule) vibrant autour de centres différents (situés aux abscisses  $R = 0$  et  $R = x_0$ ) à des fréquences différentes  $\omega$  et  $\Omega$ , dans des états à  $k$  et  $\ell$  quantas respectivement. Les premiers calculs de ces éléments de matrices, réalisés dans la représentation de la mécanique ondulatoire, en particulier par Hutchinson (26), Wagner (27) et Ansbacher (28), ont donné lieu à l'utilisation de méthodes analytiques très complexes. Ce n'est que récemment que Katriel (29) puis Witschelle (30) (31) ont montré combien l'introduction des techniques d'opérateurs de création et d'annihilation de quantas permet un allègement considérable des calculs. C'est leur méthode que nous utiliserons dans la suite.

2 - 1 Notation et expression des intégrales

---

Reprenant les notations de Messiah (32), les opérateurs d'annihilation et de création des deux oscillateurs sont :

$$\begin{aligned}
 a &= \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left( \hat{R} + i \frac{\hat{p}}{\mu\omega} \right) ; & a^+ &= \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left( \hat{R} - i \frac{\hat{p}}{\mu\omega} \right) \\
 A &= \sqrt{\frac{\mu\Omega}{2\hbar}} \left( \hat{R} + i \frac{\hat{p}}{\mu\Omega} \right) ; & A^+ &= \sqrt{\frac{\mu\Omega}{2\hbar}} \left( \hat{R} - i \frac{\hat{p}}{\mu\Omega} \right)
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

(où  $\hat{R}$  est l'opérateur de distance internucléaire et  $\hat{p}$  l'opérateur d'impulsion).

En introduisant les notations de Katriel (20) :

$$\epsilon = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{\Omega}{\omega}} + \sqrt{\frac{\omega}{\Omega}} \right] ; \quad \delta = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{\Omega}{\omega}} - \sqrt{\frac{\omega}{\Omega}} \right]
 \tag{5}$$

il vient :

$$\begin{aligned}
 a &= \epsilon A - \delta A^+ ; & a^+ &= \epsilon A^+ - \delta A \\
 A &= \epsilon a + \delta a ; & A^+ &= \epsilon a^+ + \delta a
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

Les relations de commutation entre ces divers opérateurs sont :

$$\begin{aligned}
 [a, a^+] &= [A, A^+] = 1 \\
 [a, A] &= [A^+, a^+] = \delta \\
 [a, A^+] &= [A, a^+] = \epsilon
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

Tous les vecteurs d'état des oscillateurs s'obtiennent à partir des vecteurs de vibration nulle par application répétée des opérateurs de création :

$$|k\rangle = (k!)^{-\frac{1}{2}} a^{+k} |0\rangle ; \quad |l\rangle = (l!)^{-\frac{1}{2}} A^{+l} |0\rangle
 \tag{8}$$

Enfin, on peut développer le vecteur  $|0\rangle$  dans la base des vecteurs  $|s\rangle$  de l'autre oscillateur :  $|0\rangle = \sum_s C_{0s} |s\rangle$ . Witschell (13) a montré que les coefficients de ce développement sont :

$$C_{0s} = (s!)^{-\frac{1}{2}} (-1)^s \langle 0 | (\delta a^+ - A)^s | 0 \rangle e^{-s} \quad [ 9 ]$$

Seules les puissances paires de  $s$  donnent des coefficients non nuls. Les premiers d'entre eux valent :

$$\begin{aligned} C_{00} &= \langle 0|0 \rangle = e^{-\frac{1}{2}} \\ C_{02} &= -2^{-\frac{1}{2}} (\delta/\epsilon) \langle 0|0 \rangle \\ C_{04} &= (3/8)^{\frac{1}{2}} (\delta/\epsilon)^2 \langle 0|0 \rangle \\ C_{01} &= C_{03} = \dots = C_{0,2p+1} = 0 \end{aligned} \quad [ 10 ]$$

On a (31) :

$$\langle k | \hat{R}^m | \ell \rangle = \frac{1}{\sqrt{k! \ell!}} \left( \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \right)^m \exp\left(-\frac{\alpha'^2}{2}\right) \langle 0 | (a + \alpha')^k (a + a^+ + \alpha')^m [ \delta (a + \alpha') + \epsilon (a^+ - \alpha') ]^\ell | 0 \rangle \quad [ 11 ]$$

où on a posé  $\alpha' = \alpha \left(1 + \frac{\delta}{\epsilon}\right)$  avec  $\alpha = x_0 \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}$  [ 12 ]

On notera que, par rapport aux formules données par Witschell (30), (31), nous avons changé dans [ 11 ] le signe de  $\alpha$ , tout en gardant pour ce paramètre la même définition (30). Ceci est dû à la correction d'une erreur que nous avons relevée dans l'opérateur de translation T utilisé par Witschell.

Le calcul explicite des intégrales [ 11 ] passe par la transformation du vecteur  $|0\rangle$  selon le développement [ 9 ] et se simplifie par la remarque due à Witschell (30) que seuls les éléments  $\langle 0 | a^n a^{+n} | 0 \rangle$  (c'est-à-dire de même degré en  $a$  et  $a^+$ ) sont non nuls, valant :

$$\langle 0 | a^n a^{+n} | 0 \rangle = n! \quad [ 12 ]$$

Cette remarque montre que, dans l'équation [ 11 ], la sommation sur  $s$  due au développement [ 9 ] est en réalité limitée à un nombre restreint de termes tels que  $s \leq k + \ell + m$  [ 13 ].

### 2 - 2 Expression du r-centroïde entre oscillateurs de fréquences quelconques

---

En vue de simplifier l'expression du r-centroïde, nous choisirons l'origine des  $\overline{r_{k\ell}}$  au point M de coordonnée (distance internucléaire)  $R = \frac{1}{2} x_0 \left(1 + \frac{\delta}{\epsilon}\right)$ . Par rapport à cette origine M, la formule [ 11 ] permet d'exprimer le r-centroïde de l'interaction  $k \leftrightarrow \ell$  :



$$\overline{r_{k\ell}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{\langle 0 | (a + \alpha')^k (a^+ + a) [\delta (a + \alpha') + \epsilon (a^+ - \alpha')]^\ell | 0 \rangle}{\langle 0 | (a + \alpha')^k [\delta (a + \alpha') + \epsilon (a^+ - \alpha')]^\ell | 0 \rangle} \quad [ 14 ]$$

Lorsqu'on effectue le développement de  $|0\rangle$  conformément à la relation (9) ainsi que celui des différents facteurs, l'expression de  $\overline{r_{k\ell}}$  devient quelque peu compliquée, quoiqu'il s'agisse toujours d'un nombre de calculs limité par la condition [ 13 ] et rendus purement algébriques par la relation [ 12 ]. Cependant, si les fréquences  $\omega$  et  $\Omega$  sont suffisamment voisines, donc si  $\delta$  est petit, on peut obtenir rapidement une valeur approchée de  $\overline{r_{k\ell}}$  en utilisant son développement au 1<sup>er</sup> ordre en  $\delta$ . Avant d'effectuer ce développement il est utile de considérer le cas limite  $\delta = 0$  correspondant à deux oscillateurs de même fréquence  $\omega$ .

### 2 - 3 Expression du r-centroïde entre oscillateurs de même fréquence

---

Si les deux oscillateurs ont même fréquence ( $\delta = 0$ ,  $\epsilon = 1$ ,  $\alpha' = \alpha$ ,  $|0\rangle = |0\rangle$ ) dans l'équation [ 14 ], le r-centroïde, que nous noterons  $\overline{r_{k\ell}^0}$  dans ce cas particulier, prend la forme :

$$\overline{r_{k\ell}^0} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{\langle 0 | (a + \alpha)^k (a + a^+) (a^+ - \alpha)^\ell | 0 \rangle}{\langle 0 | (a + \alpha)^k (a^+ - \alpha)^\ell | 0 \rangle} \quad [ 15 ]$$

l'origine étant située au milieu de la distance entre les séparations internucléaires d'équilibre (soit en  $R = \frac{x_0}{2}$ ).

En développant l'élément matriciel du numérateur sous la forme :

$$\langle 0 | (a + \alpha)^{k+1} (a^+ - \alpha)^\ell | 0 \rangle + \langle 0 | (a + \alpha)^k (a^+ - \alpha)^{\ell+1} | 0 \rangle \quad [ 16 ]$$

on obtient, après quelques manipulations utilisant la relation [ 12 ] ainsi que la formule du binôme, une nouvelle expression du numérateur :

$$\langle 0 | (a + \alpha)^k (a + a^+) (a^+ - \alpha)^\ell | 0 \rangle = (-1)^{k-1} k! \ell! \alpha^{k+\ell-1} \sum_{j=0}^{\text{Min}(k,\ell)} \frac{(-1)^j \alpha^{-2j}}{(k-j)! (\ell-j)! j!} \quad [ 17 ]$$

Par ailleurs, le dénominateur de [ 15 ] est proportionnel à l'intégrale de recouvrement à fréquences égales :

$$Q_{k\ell}^0 = \langle k | \ell \rangle \quad [ 18 ]$$

Un calcul analogue au précédent donne pour cette intégrale (26)

$$Q_{k\ell}^0 = (-1)^k \sqrt{k! \ell!} \alpha^{k+\ell} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} \sum_{j=0}^{\text{Min}(k,\ell)} \frac{(-1)^j \alpha^{-2j}}{(k-j)! (\ell-j)! j!} \quad [19]$$

On remarquera que l'échange de  $k$  et  $\ell$  multiplie l'expression ci-dessus par  $(-1)^{k-\ell}$ .

La proportionnalité entre les équations [ 17 ] et [ 19 ] permet de simplifier [ 15 ], donnant ainsi une expression très simple (analogue à celle établie par Wagner en mécanique ondulatoire (27) ) que nous examinerons plus en détail dans le paragraphe 3 :

$$\overline{r}_{k\ell}^0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{k-\ell}{\alpha} = \frac{\hbar}{\mu\omega} \frac{k-\ell}{x_0} \quad [20]$$

#### 2 - 4 Développement du $r$ - centroïde (cas général) au premier ordre en $\delta$

Comme nous le proposons à la fin du paragraphe IV B 2.2 , nous effectuons ici un développement du  $r$  - centroïde au premier ordre en  $\delta$  qui peut s'avérer utile dans le cas où les deux états vibroniques en interactions correspondent à des fréquences voisines , cas fréquemment rencontrés dans les molécules diatomiques. Nous nous servirons également de ce développement au paragraphe 3.

Au premier ordre en  $\delta$ , l'expression [ 14 ] du  $r$  - centroïde s'écrit:

$$\overline{r}_{k\ell} = \frac{\langle 0 | \{ (a+\alpha)^k + k\delta\alpha (a+\alpha)^{k-1} \} (a+\alpha^\dagger) \{ (a^\dagger-\alpha)^\ell + \delta [ \ell a (a^\dagger-\alpha)^{\ell-1} - \frac{\ell(\ell-1)}{2} (a^\dagger-\alpha)^{\ell-2} ] \} (1 - \frac{\delta}{2} a^{\dagger 2}) | 0 \rangle}{\langle 0 | \{ (a+\alpha)^k + k\delta\alpha (a+\alpha)^{k-1} \} \{ (a^\dagger-\alpha)^\ell + \delta [ \ell a (a^\dagger-\alpha)^{\ell-1} - \frac{\ell(\ell-1)}{2} (a^\dagger-\alpha)^{\ell-2} ] \} (1 - \frac{\delta}{2} a^{\dagger 2}) | 0 \rangle}$$

Le développement de cette expression conduit, compte tenu de la forme [ 20 ] de  $\overline{r}_{k\ell}^0$  et en supposant que  $\alpha$  n'est pas trop petit, à la formule :

$$\begin{aligned} \overline{r}_{k\ell} \approx \overline{r}_{k\ell}^0 \left\{ 1 + \frac{\delta}{k-\ell} \left[ \alpha^2 + \sqrt{(\ell+1)(\ell+2)} \frac{Q_{k,\ell+2}^0}{Q_{k\ell}^0} - \sqrt{\ell(\ell-1)} \frac{Q_{k,\ell-2}^0}{Q_{k\ell}^0} + 2\sqrt{\frac{k+1}{\ell}} \frac{Q_{k+1,\ell-1}^0}{Q_{k\ell}^0} \right. \right. \\ \left. \left. + \alpha\sqrt{\ell+1} \frac{Q_{k,\ell+1}^0}{Q_{k\ell}^0} - \alpha\sqrt{\ell} \frac{Q_{k,\ell-1}^0}{Q_{k\ell}^0} - \alpha\sqrt{k} \frac{Q_{k-1,\ell}^0}{Q_{k\ell}^0} - (k-\ell)\sqrt{\ell} \frac{Q_{k,\ell-1}^0}{Q_{k+1,\ell}^0 + Q_{k,\ell+1}^0} \right] \right\} [21] \end{aligned}$$

Cette expression appelle deux remarques :

D'abord, il faut noter que  $\alpha^2$ , le premier terme qui figure dans le crochet multipliant  $\delta$ , provient du choix de l'origine de  $\overline{r_{k\ell}}$  (ici le milieu de l'intervalle séparant les distances d'équilibre des deux états  $k$  et  $\ell$ ).

Ensuite, l'expression ci-dessus ne s'applique que pour  $k \neq \ell$  et  $\ell \neq 0$ . Si  $\ell$  est nul, le calcul direct à l'aide de la formule (14) se fait très simplement. Si  $k$  et  $\ell$  sont égaux, il faut remplacer [ 21 ] par :

$$\overline{r_{k\ell}} \approx \delta \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left\{ \alpha + \left[ \sqrt{k+1} \frac{Q_{k,k+1}^0}{Q_{k,k}^0} - \sqrt{k} \frac{Q_{k,k-1}^0}{Q_{k,k}^0} \right] + \frac{1}{\alpha} \left[ 2\sqrt{k(k+1)} \frac{Q_{k+1,k-1}^0}{Q_{k,k}^0} \right. \right. \\ \left. \left. + \sqrt{k(k-1)} \frac{Q_{k,k-2}^0}{Q_{k,k}^0} + \sqrt{(k+1)(k+2)} \frac{Q_{k,k+2}^0}{Q_{k,k}^0} \right] \right\} \quad [ 21' ]$$

### 3 ) INTERPRÉTATION DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES R-CENTROÏDES

A cause de la forme très simple de  $\overline{r_{k\ell}^0}$  [ 20 ], c'est dans le cas limite où les deux oscillateurs ont même fréquence qu'apparaissent le plus nettement les propriétés des  $r$ -centroïdes. Nous étudierons donc en détail le cas  $\delta = 0$  et donnerons quelques indications sur la façon dont se modifient les propriétés lorsque  $\delta$  est non nul mais encore petit devant l'unité.

#### 3 - 1 Evolution du $r$ -centroïde en fonction de $k$ et $\ell$

La relation [ 20 ] donnant  $\overline{r_{k\ell}^0}$  avec origine au milieu de la distance entre les séparations internucléaires d'équilibre :

$$\overline{r_{k\ell}^0} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{k - \ell}{\alpha}$$

montre immédiatement que, pour une séparation  $x_0$  donnée, le  $r$ -centroïde ne dépend que de  $(k - \ell)$ . Par conséquent, dans le cas d'oscillateurs de même fréquence, le  $r$ -centroïde est le même pour tous les couples  $(k, \ell)$  d'une séquence  $\Delta v = k - \ell$  donnée. De plus,  $\overline{r_{k\ell}^0}$  est alors proportionnel à  $(k - \ell)$ , le facteur de proportionnalité étant d'autant plus grand que les courbes de potentiel sont plus rapprochées ( $\alpha$  petit).

Lorsque  $\delta$  n'est plus nul, la correction [ 21 ] ( ou [ 21' ] ) à apporter sur la position du r - centroïde par rapport à  $\overline{r_{k\ell}^0}$  dépend de façon complexe de k et  $\ell$  indépendamment et plus uniquement de (k -  $\ell$  ). Ainsi, quand les fréquences des oscillateurs sont différentes, le r - centroïde n'est plus caractéristique de chaque séquence. D'après la forme de [ 21 ], on peut admettre que, dans une séquence donnée, lorsque les nombres quantiques k et  $\ell$  augmentent, le r - centroïde  $\overline{r_{k\ell}}$  s'écarte de plus en plus de  $\overline{r_{k\ell}^0}$  (suivant cependant une loi rendue irrégulière par la présence de rapports de recouvrements  $\Omega^0$  dans [ 21 ] ). Il arrivera même que, pour k et  $\ell$  suffisamment élevés,  $\overline{r_{k\ell}}$  deviendra plus grand que le r - centroïde des bas niveaux de vibration de la séquence voisine. Mais, en règle générale,  $\overline{r_{k\ell}}$  sera, pour k donné, une fonction décroissante de  $\ell$  .

3 - 2 *Limites de validité de la conception du r - centroïde comme une distance  
internucléaire moyenne*

---

Parmi les premiers travaux utilisant la notion de r - centroïde figure cette remarque de Nicholls et Jarman (20) : « Comparison between the calculated values of  $\overline{r_{v'v''}}$  of a band system and the ranges of R between the classical turning points for each of the levels v' and v'' has shown that  $\overline{r_{v'v''}}$  lies within or close to the region which is common to both ranges. » En fait, comme l'ont souligné James (34) puis Krupenie et Benesch (23), cette conception du r - centroïde comme une sorte de valeur moyenne (au sens classique du terme) de la distance internucléaire, si elle s'applique dans la majorité des cas rencontrés expérimentalement, n'est pas toujours valable. Dans le but de la préciser, nous étudions dans la suite ses conditions de validité dans le cas de deux oscillateurs harmoniques de même fréquence.

Supposons pour simplifier que  $\alpha$  et (k -  $\ell$ ) soient positifs. Le r - centroïde, repéré par rapport au milieu des distances d'équilibre des oscillateurs, est donc également positif. Il sera situé dans la partie commune aux deux mouvements classiques correspondants, si celle-ci existe, lorsque :

$$\overline{r_{k\ell}} \leq R_{\max}(k) - \frac{x_0}{2} \quad [ 22 ]$$

c'est-à-dire encore, après simplification par  $\frac{x_0}{2\alpha^2}$  :

$$\alpha^2 - 2\alpha \sqrt{k + \frac{1}{2}} + k - \ell \leq 0 \quad [ 23 ]$$

Cette relation n'est vérifiée que pour :

$$\sqrt{k + \frac{1}{2}} - \sqrt{\ell + \frac{1}{2}} \leq \alpha \leq \sqrt{k + \frac{1}{2}} + \sqrt{\ell + \frac{1}{2}} \quad [ 24 ]$$

(Pour obtenir une relation valable quels que soient les signes de  $\alpha$  et k -  $\ell$ , il suffit de prendre la valeur absolue de chaque membre de l'inégalité ).

Ainsi, si  $|\alpha|$  est trop petit ( $|\alpha| \ll |\sqrt{k + \frac{1}{2}} - \sqrt{\ell + \frac{1}{2}}|$ ), le  $r$ -centroïde  $\overline{r_{k\ell}^0}$  est loin de la zone des mouvements classiques de vibration des niveaux  $k$  et  $\ell$  et ne représente pas une valeur moyenne de  $R$  entre ces niveaux. A partir du moment où  $|\alpha|$  atteint la valeur  $|\sqrt{k + \frac{1}{2}} - \sqrt{\ell + \frac{1}{2}}|$ , le  $r$ -centroïde se trouve dans la zone de recouvrement des mouvements classiques des niveaux  $k$  et  $\ell$ . Notons au passage que c'est pour la valeur  $|\alpha| = \sqrt{|k - \ell|}$  que  $\overline{r_{k\ell}}$  est le plus proche du minimum de la courbe de potentiel à laquelle appartient le niveau  $k$  et qu'il vaut alors  $\sqrt{\frac{|k - \ell|}{2k + 1}}$  fois la demi-largeur classique du niveau  $k$ . Puis lorsque  $|\alpha|$  devient trop grand ( $|\alpha| > \sqrt{k + \frac{1}{2}} + \sqrt{\ell + \frac{1}{2}}$ ), les deux niveaux ne se recouvrent plus classiquement mais le  $r$ -centroïde  $\overline{r_{k\ell}}$  continue à se rapprocher de  $\frac{x_0}{2}$  et son interprétation en tant que valeur moyenne de  $R$  entre les niveaux  $k$  et  $\ell$  est encore valable, quoique sans grand intérêt pratique, le recouvrement entre les fonctions d'onde correspondantes étant trop faible pour espérer observer expérimentalement un effet d'interaction quelconque.

Dans le paragraphe suivant, nous allons être amenés à préciser les situations physiques correspondant aux deux valeurs particulières trouvées ci-dessus pour le paramètre  $|\alpha|$ .

### 3 - 3 Position du $r$ -centroïde de niveaux adjacents

Nous dirons que deux niveaux sont adjacents lorsqu'ils ont un point tournant classique commun  $X$ . Nous distinguerons les niveaux adjacents "extérieurement", n'ayant que le point tournant en commun (cas représenté sur la figure 17) et les niveaux adjacents "intérieurement", superposés (cas obtenu en remplaçant sur la figure les courbes de potentiel II ou II' par leurs symétriques par rapport à la parallèle à OE passant par X). Sur la figure, le point tournant commun  $X$  est aussi le point de croisement des courbes de potentiel. Cependant, on ne modifie pas le problème vibrationnel en translatant parallèlement à OE l'une des courbes de potentiel (II ou II') par rapport à l'autre (I). Dans ce cas,  $X$  n'étant plus le point de croisement, seule l'abscisse  $R_X$  des points tournants reste commune : nous dirons tout de même, au sens large, que ces niveaux  $k$  et  $\ell$  sont adjacents et les résultats qui suivent s'appliquent également à ce cas.

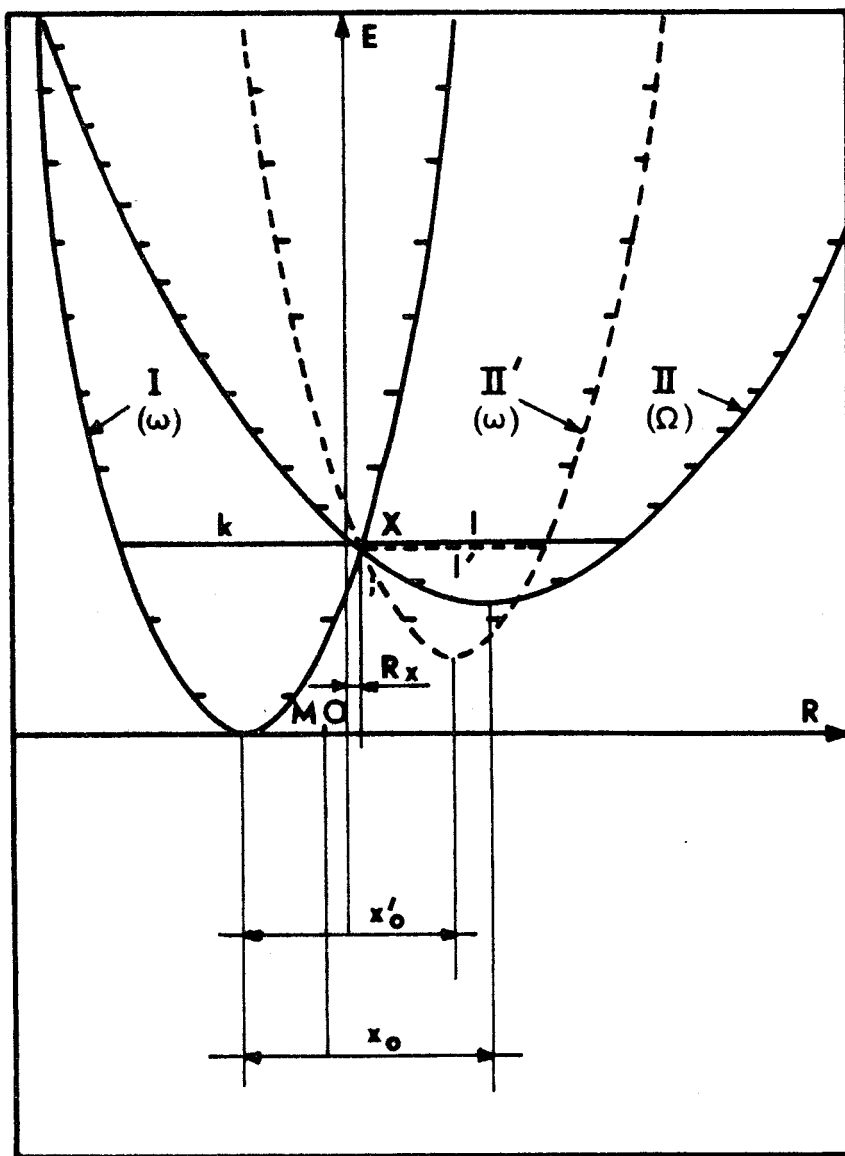
Cette étude du cas particulier des niveaux adjacents est motivée par son intérêt expérimental. Par suite des conditions de recouvrement vibrationnel maximum, c'est en effet dans ce cas (ou au moins pour des positions voisines des niveaux) que se manifestent les phénomènes d'interaction les plus intenses et, par suite, les mieux détectables expérimentalement (principe de Franck - Condon (35)).

Commençons par déterminer la valeur du paramètre  $\alpha$  correspondant à des niveaux  $k$  et  $\ell$  adjacents. On supposera à nouveau que  $x_0$  et  $k - \ell$  sont positifs. Selon que les niveaux  $k$  et  $\ell$  sont adjacents extérieurement (signes supérieurs) ou intérieurement (signes inférieurs), on a respectivement :

$$x_0 = R_{\max}(k) \pm R_{\max}(\ell) \quad [ 25 ]$$

c'est-à-dire :

$$\alpha = \sqrt{k + \frac{1}{2}} \pm \sqrt{\ell + \frac{1}{2}} \quad [ 26 ]$$



- Figure 17 Position du r - centroïde de niveaux adjacents



On constate qu'il s'agit là des valeurs particulières de  $\alpha$  trouvées dans le paragraphe précédent dont les résultats peuvent donc maintenant se résumer ainsi : on peut attribuer au  $r$ -centroïde  $\overline{r}_{k\ell}^0$  une signification de distance internucléaire moyenne située dans la zone de mouvement classique commune aux deux niveaux  $k$  et  $\ell$ , si elle existe, ou, sinon, entre les deux courbes de potentiel, seulement dans le cas où le recouvrement classique des mouvements vibratoires est partiel ou nul.

Reprenons le cas des niveaux adjacents. L'abscisse commune  $R_X$  des points tournants est alors :

$$R_X = x_0 \frac{\sqrt{k + \frac{1}{2}} - \frac{1}{2} (\sqrt{k + \frac{1}{2}} \pm \sqrt{\ell + \frac{1}{2}})}{\sqrt{k + \frac{1}{2}} \pm \sqrt{\ell + \frac{1}{2}}} \quad [ 27 ]$$

c'est-à-dire, si on rend la fraction rationnelle :

$$R_X = \frac{x_0}{2} \frac{k - \ell}{\alpha^2} \quad [ 28 ]$$

ce qui est justement l'expression du  $r$ -centroïde  $\overline{r}_{k\ell}^0$ .

Ainsi, lorsque deux niveaux de vibration d'oscillateurs harmoniques de même fréquence sont adjacents, leur  $r$ -centroïde est confondu avec leur point tournant commun (c'est-à-dire avec le point de croisement des courbes de potentiel lorsque les niveaux  $k$  et  $\ell$  sont dégénérés).

Nous nous sommes posés le problème de savoir si cette propriété remarquable se maintenait lorsque les oscillateurs avaient des fréquences différentes. Dans ce but, nous avons effectué un développement de  $R_X$  au premier ordre en  $\delta$  en vue de le comparer au développement de  $\overline{r}_{k\ell}^0$  obtenu précédemment [ 21 ]. Par rapport à une origine située à  $R_0(\delta) = \frac{x_0}{2} (1 + \frac{\delta}{\epsilon})$ , l'abscisse du point tournant  $X$  vaut :

$$R_X = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} (2k + 1) - \frac{x_0}{2} (1 + \frac{\delta}{\epsilon}) \quad [ 29 ]$$

où  $x_0$  vaut maintenant ( $\delta$  étant non nul) :

$$x_0 = \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu}} \left( \sqrt{\frac{k + \frac{1}{2}}{\omega}} \pm \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2}}{\Omega}} \right) = \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega}} \left[ \sqrt{k + \frac{1}{2}} \pm (\epsilon - \delta) \sqrt{\ell + \frac{1}{2}} \right] \quad [ 30 ]$$

ce qui entraîne :

$$\alpha = x_0 \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} = \sqrt{k + \frac{1}{2}} \pm (\epsilon - \delta) \sqrt{\ell + \frac{1}{2}} \quad [ 31 ]$$

(Dans ces expressions et les suivantes, le double signe se rapporte respectivement, comme indiqué plus haut, aux cas de niveaux adjacents extérieurement ou intérieurement).

De tout ceci, on déduit :

$$R_X = \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu}} \frac{\sqrt{(k + \frac{1}{2}) \omega} \mp \sqrt{(\ell + \frac{1}{2}) \Omega}}{\Omega + \omega} \quad [ 32 ]$$

ou, en introduisant les paramètres  $\alpha, \delta, \epsilon$  :

$$R_X = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{(k - \ell) \pm \delta \sqrt{(k + \frac{1}{2}) (\ell + \frac{1}{2})}}{\epsilon (\epsilon + \delta) \alpha} \quad [ 33 ]$$

Si on effectue le développement de cette expression jusqu'au premier ordre en  $\delta$ , on obtient :

$$R_X \approx \overline{r_{k\ell}^0} \left( 1 - \delta \frac{k + \frac{1}{2} \mp 2 \sqrt{(k + \frac{1}{2}) (\ell + \frac{1}{2})}}{k - \ell} \right) \quad [ 34 ]$$

Si de plus, on amène l'origine au milieu de  $x_0$ , il vient finalement :

$$R_X \approx \overline{r_{k\ell}^0} + \delta \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{\ell + \frac{1}{2}}{\alpha} = \overline{r_{k\ell}^0} \left[ 1 + \delta \frac{\ell + \frac{1}{2}}{k - \ell} \right] \quad [ 35 ]$$

au premier ordre en  $\delta$ .

Cette expression est considérablement plus simple que celle obtenue pour  $\overline{r_{k\ell}^0}$  dans la relation [ 21 ] et il est évident que  $R_X$  et  $\overline{r_{k\ell}^0}$  ne coïncident plus exactement dans le cas où  $\delta$  n'est pas nul.

#### 4 ) CONCLUSION

L'étude de la notion de r-centroïde sur le modèle simplifié – et volontairement choisi tel – des oscillateurs harmoniques a permis de mettre en évidence et de justifier quelques-unes de ses propriétés fondamentales. Dans un premier temps, nous avons été amenés à calculer des expressions du r-centroïde en nous appuyant sur une méthode nouvellement introduite dans ce domaine et fondée sur l'utilisation des opérateurs de seconde quantification. Ces expressions ne peuvent rivaliser, du point de vue précision, avec les procédés numériques actuels et il serait peu avisé de s'en servir pour déterminer la valeur de  $\overline{r_{k\ell}^0}$  dans des cas concrets de molécules diatomiques. Tout au plus peut-on espérer que ces formules seront de quelque utilité dans le domaine des molécules polyatomiques où l'anharmonicité des potentiels électroniques est moins importante.



La justification de ces expressions analytiques de  $r_{kQ}$  est de servir de point de départ à une meilleure compréhension des principales propriétés du  $r$ -centroïde. Nous avons ainsi pu montrer que, dans le cas limite des oscillateurs de même fréquence, il existait un  $r$ -centroïde par séquence  $\Delta v$ , que les  $r$ -centroïdes correspondant aux différents  $\Delta v$  étaient régulièrement espacés et d'autant plus groupés autour d'une distance internucléaire égale à la moyenne des séparations d'équilibre que celles-ci étaient plus éloignées l'une de l'autre. On peut en déduire une conséquence intéressante en ce qui concerne les effets du second ordre, lesquels nécessitent généralement une sommation sur tous les niveaux de vibration de l'état perturbateur. Lorsque les courbes de potentiel sont nettement décalées, les  $r$ -centroïdes dépendent peu de  $R$  et on pourra considérer, en première approximation, que la partie électronique peut être sortie de la somme (c'est le cas des perturbations dans CO). Par contre, lorsque les courbes sont peu décalées, la séparation des parties électronique et vibrationnelle est beaucoup moins justifiée.

Nous avons également précisé dans quelles conditions on pouvait se faire du  $r$ -centroïde une image simple de distance internucléaire moyenne. Nous avons enfin démontré que, dans le cas d'oscillateurs de même fréquence, et dans ce cas seulement, le  $r$ -centroïde de niveaux adjacents était leur point tournant commun.

Toutes ces propriétés ne pouvaient être démontrées que dans un modèle simplifié. Elles donnent cependant des idées de base simples que l'on doit retrouver assez bien respectées dans des cas réels. On pourra s'en persuader en les appliquant à la molécule CO et en les comparant aux valeurs expérimentales figurant dans la suite de ce mémoire ( voir Tables XXXIII , XLIII , XLVII ). Nous donnons d'autre part quelques exemples numériques dans la table XXX .

TABLE XXX Quelques calculs de  $r$ -centroïdes

---

A - Calcul du  $r$ -centroïde de l'interaction  $a^3\Pi (v = 4) - a^3\Sigma^+ (v = 0)$  de CO

---

- Données (référence : état  $a^3\Pi$ )

$$\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} = \frac{5,807}{\sqrt{\mu_A \omega_e}} \text{ \AA} = 0,0531 \text{ \AA}$$

$$x_0 = 0,1461 \text{ \AA} \quad \alpha = 1,9456$$

$$\epsilon = 1,0152 \quad \delta = 0,1751$$

- Résultats

	$\overline{r_{4-0}}$
- oscillateurs harmoniques de même fréquence (celle de $a^3\Pi$ )	1,3559 \AA
- oscillateurs harmoniques de fréquences différentes	1,3590 \AA
- expérimental (courbes RKR)	1,3955 \AA

---

B -  $r$ -centroïde des diverses séquences pour oscillateurs de même fréquence (données du § A)

---

$\Delta v$	$r$ -centroïde (\AA)
0	1,2787
1	1,2980
2	1,3173
3	1,3366
4	1,3559
5	1,3852
6	1,3945
7	1,4138



## C — DEFINITION ET ESSAI D'UNE METHODE SEMI - EMPIRIQUE DE CALCUL

---

### DES PARAMETRES DE PERTURBATION.

---

Nous avons, dans un premier temps, essayé de rendre compte des paramètres de perturbation par une méthode semi - empirique inspirée de celle préconisée par Ishiguro et Kobori (36) pour le calcul des constantes spin - orbite diagonales. Trois raisons principales nous ont poussés à effectuer cet essai. D'abord, il fallait savoir si une méthode simple n'était pas déjà suffisante et s'il était réellement nécessaire de recourir à un calcul plus élaboré pour rendre compte des phénomènes observés. Ensuite, même au cas où elle s'avèrerait insuffisante - et ce sera en effet le cas - cette méthode semi - empirique pouvait cependant constituer une première approche du problème et mettre en lumière ses traits fondamentaux. Enfin, nous avons pensé, étant donnée la vogue d'ailleurs justifiée que connaît la méthode d'Ishiguro et Kobori pour les calculs de constantes spin - orbite diagonales, qu'il pourrait être utile de mettre au point son analogue pour les calculs d'éléments matriciels non diagonaux, ne serait - ce que pour que les expérimentateurs puissent disposer d'une méthode leur permettant d'obtenir simplement une valeur approchée de leurs paramètres de perturbation qui puisse leur servir de point de départ pour la suite de leur analyse.

#### 1) PRINCIPE DE LA METHODE

---

La méthode semi - empirique que nous présentons repose sur une représentation à une seule configuration pour chaque état. En utilisant la forme effective monoélectronique de l'opérateur spin - orbite ( $H_{so} = \sum_i a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$ ), les interactions se ramènent à des intégrales moléculaires du type :

$$a_{n\pi m\sigma} = \langle n\pi | a \mathcal{L}^* | m\sigma \rangle$$

où  $\mathcal{L}^*$  est un opérateur de moment cinétique de type atomique (voir appendice de la première partie).

Le calcul sera présenté dans le cas d'orbitales moléculaires  $|n\pi\rangle$  et  $|m\sigma\rangle$  définies par des développements LCAO supposées limitées à des orbitales de base atomiques s et p :

$$|n\pi\rangle = \sum_{i=1}^r c_{ni} |ip\pi\rangle$$

$$|m\sigma\rangle = \sum_{j=1}^s c_{mj} |jp\sigma\rangle + \sum_{j=s+1}^t c_{mj} |j\sigma\rangle$$

(La méthode pourrait se généraliser aisément au cas des bases contenant des orbitales d et f).

Dans le cas de l'utilisation d'une méthode semi - empirique où l'on sacrifie volontiers la précision à la simplicité, il est normal d'utiliser des bases atomiques  $\pi$  et  $\sigma$  aussi réduites que possible

(bases minimales). A chaque couche  $ip$  occupée dans les atomes composant la molécule correspond alors une orbitale de base  $ip\pi$  et une orbitale  $ip\sigma$ . Dans chacune des bases  $[ ip\pi ]$  et  $[ ip\sigma ]$ , nous convenons d'ordonner ces orbitales d'abord par centre atomique puis par ordre croissant du nombre quantique  $i$  ou  $j$ . La base  $\sigma$  comprend, en plus, des orbitales  $s\sigma$  classées à la suite des orbitales  $p\sigma$  mais qui n'interviennent pas en raison de la présence de l'opérateur  $\mathcal{L}^t$  qui les annihile dans l'élément matriciel. Notons encore qu'il n'est pas nécessaire que les exposants  $\zeta$  soient les mêmes dans deux orbitales correspondantes  $ip\pi$  et  $ip\sigma$ . Dans ce cas, la notation  $S_{ij}$  qu'on trouvera dans la suite désignera l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques  $| ip\pi \rangle$  et  $\frac{\mathcal{L}^t}{\sqrt{2}} | ip\sigma \rangle$ .

L'élément matriciel de  $a\mathcal{L}^t$  s'écrit :

$$\begin{aligned} a_{n\pi m\sigma} &= \sum_i \sum_j c_{ni} c_{mj} \langle ip\pi | a\mathcal{L}^t | ip\sigma \rangle \\ &= \sum_i c_{ni} [c_{mi} \langle ip\pi | a\mathcal{L}^t | ip\sigma \rangle + \sum_{j \neq i} c_{mj} \langle ip\pi | a\mathcal{L}^t | ip\sigma \rangle] \end{aligned}$$

Nous admettons, comme dans le cas des calculs de constantes diagonales, que l'on peut négliger les intégrales à deux centres. Les intégrales à un centre peuvent ensuite être transformées par l'approximation de Mulliken (37) et on obtient alors :

$$a_{n\pi m\sigma} \approx \sum_i c_{ni} [c_{mi} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} (c_{ni} c_{mj} + c_{nj} c_{mi}) S_{ij}] \langle ip\pi | a\mathcal{L}^t | ip\sigma \rangle$$

Remarquons enfin que l'élément matriciel  $\langle ip\pi | a\mathcal{L}^t | ip\sigma \rangle$  vaut, lorsque les  $\zeta$  sont les mêmes,  $\sqrt{2} \langle ip\pi | a | ip\pi \rangle$ , c'est-à-dire  $\sqrt{2} \xi_i$  où  $\xi_i$  désigne l'élément matriciel diagonal atomique de  $\xi$  déjà rencontré dans le cas des calculs de constantes diagonales (App.1). L'élément matriciel cherché sera donc :

$$a_{n\pi m\sigma} = \sum_i \sum_j \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{ni} c_{mj} + c_{nj} c_{mi}) S_{ij} \xi_i$$

où la matrice  $S_{ij}$  désigne la matrice de recouvrement des orbitales atomiques où on a annulé les éléments à deux centres.

Notons pour terminer que si on essaie de tenir compte des intégrales biélectroniques à deux centres, comme l'a proposé Leach (38) dans le cas des calculs de constantes diagonales, on peut remplacer, dans la formule ci-dessus, le paramètre  $\xi_i^A$  par  $[\xi_i^A + q_{\text{eff}} (\xi_i^{A^+} - \xi_i^A)]$  ( $A$  désigne l'atome). Nous avons cependant déjà formulé précédemment quelques réserves sur les possibilités d'application de cette modification (voir l'appendice de la première partie).

## 2 ) APPLICATION AU CALCUL DU PARAMETRE DE PERTURBATION SPIN - ORBITE DE CO

---

Dans l'application de la méthode semi-empirique que nous venons de décrire, nous avons considéré, comme l'avait fait Field (1), qu'il n'existait qu'un paramètre  $a_{1\pi 5\sigma}$  d'interaction spin-orbite non diagonale (le même pour toutes les paires d'états en interaction) et qu'il n'était fonction que de la distance internucléaire. Nous avons obtenu les coefficients LCAO des orbitales moléculaires nécessaires en effectuant des calculs SCF par la méthode de Nesbet [déjà utilisée dans le cas des

molécules MgO et AlO (voir ch. I, II, III ) ] pour un état arbitrairement choisi de chacune des deux configurations mises en jeu dans les perturbations que nous étudions ici [ $^3\Pi$  pour la configuration  $(1\pi^4 5\sigma 2\pi)$  et  $^3\Delta$  pour la configuration  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi)$ ]. Nous avons supposé que les interactions pouvaient s'exprimer en fonction de ce seul paramètre  $a_{1\pi 5\sigma}$  ainsi calculé. Nous avons utilisé la base atomique minimale déterminée par une optimisation des exposants  $\zeta$  pour l'état fondamental  $X^1 \Sigma^+$  à  $R = 2,132$  u.a., distance d'équilibre expérimentale de CO, par Fraga et Ransil (39). Les calculs SCF ont été effectués pour quatre distances internucléaires régulièrement espacées de 1,8 u.a. à 3,0 u.a. car la connaissance de l'évolution de la composition LCAO des orbitales avec la distance internucléaire est essentielle pour déterminer celle de  $a_{1\pi 5\sigma}$ . L'orbitale LCAO  $1\pi$  a été prise dans le calcul de l'état  $^3\Pi$  et l'orbitale  $5\sigma$  dans celui de l'état  $^3\Delta$ . Remarquons que ce calcul avec des orbitales n'appartenant pas au même état n'est pas totalement cohérent car le recouvrement des autres orbitales n'est pas rigoureusement égal à l'unité. Cependant, étant donné le degré de précision de nos calculs semi-empiriques, cette petite transgression des principes doit mener dans CO à une erreur certainement négligeable.

Puisque, dans CO, les seules orbitales p de la base minimale sont des orbitales 2p centrées soit sur le carbone, soit sur l'oxygène, la formule donnant  $a_{1\pi 5\sigma}$  (que nous noterons simplement  $a$  dans la suite) par la méthode semi-empirique décrite ci-dessus se réduit simplement à :

$$a(R) = \frac{1}{\sqrt{2}} [ c_{2p\pi}^C(R) \cdot c_{2p\sigma}^C(R) \xi_{2p}^C + c_{2p\pi}^O(R) \cdot c_{2p\sigma}^O(R) \xi_{2p}^O ]$$

Les paramètres spin-orbite atomiques figurent dans les tables établies par Ishiguro et Kobori (36) et valent respectivement  $\xi_{2p}^C = 32 \text{ cm}^{-1}$  pour l'orbitale 2p du carbone et  $\xi_{2p}^O = 151 \text{ cm}^{-1}$  pour l'orbitale 2p de l'oxygène. Les résultats obtenus ont été réunis en une représentation graphique sur la figure 22 (courbe en petits pointillés étiquetée SE, initiales de semi-empirique).

Au r-centroïde de l'interaction  $^3\Pi - ^3\Sigma^+$ , le calcul semi-empirique donne à peu près exactement la valeur effectivement déduite des observations expérimentales de Field (1). Cette coïncidence est sans nul doute due à des compensations fortuites d'erreurs puisque la méthode semi-empirique ne permet ici d'obtenir qu'un ordre de grandeur assez grossier des valeurs du paramètre de perturbation pour les autres interactions. De plus, elle ne rend absolument pas compte de l'indépendance de ce paramètre vis-à-vis de R, pourtant soulignée par Field (1), et donne au contraire une forte croissance avec la distance internucléaire. Ainsi ce calcul semi-empirique, s'il ne peut être considéré comme satisfaisant, a cependant le mérite de nous fournir un premier renseignement : nous ne pourrions estimer que nos calculs sont d'un degré de précision satisfaisant que lorsque nous serons parvenus à expliquer pourquoi les paramètres de perturbation spin-orbite déduits des observations expérimentales de Field et coll.(1) semblent ne pas varier avec la distance internucléaire.

### 3 ) CALCUL SEMI-EMPIRIQUE DU PARAMETRE $b$ DES PERTURBATIONS LIEES AU

#### HAMILTONIEN DE ROTATION

Avant de chercher à améliorer nos résultats concernant les perturbations d'origine spin-orbite, nous allons étudier la possibilité de calculer semi-empiriquement le paramètre  $b_{1\pi 5\sigma}$

(noté simplement b)

$$b = \langle 1\pi | \mathcal{L}^* | 5\sigma \rangle$$

par une méthode analogue à celle que nous venons de présenter pour le paramètre a.

Dans le cas général, l'élément matriciel  $b_{n\pi m\sigma}$  s'écrit, après développement LCAO des orbitales moléculaires :

$$b_{n\pi m\sigma} = \sum_i \sum_j c_{ni} c_{mj} \langle i\pi | \mathcal{L}^* | j\sigma \rangle$$

Pour continuer le calcul, le problème se pose de savoir dans quelle mesure  $\mathcal{L}^*$  peut être assimilé à un opérateur atomique. Contrairement à l'opérateur spin-orbite où la dépendance en  $r^{-3}$  du coefficient a de  $\mathcal{L}^*$  permet de considérer  $\mathcal{L}^*$  comme l'opérateur atomique habituel, nous ne pouvons plus, pour le calcul du paramètre b, accepter cette approximation : au contraire de  $a\mathcal{L}^*$ ,  $\mathcal{L}^*$  n'est pas un opérateur dont l'action est « localisée » au voisinage des noyaux. Nous étudierons plus en détail le problème de l'opérateur  $\mathcal{L}^*$  (ch. VII A3) mais d'ores et déjà nous pouvons considérer que la méthode semi-empirique telle que nous l'avons présentée pour l'opérateur spin-orbite (opérateurs atomiques, négligence des intégrales à deux centres) ne peut s'appliquer ici. Pour bien montrer que l'on commettrait une forte erreur en l'utilisant, nous avons calculé, dans le cas de CO, avec les coefficients LCAO fournis par les calculs en base minimale, l'expression :

$$b'(R) = \sqrt{2} [ c_{2p\pi}^C(R) \cdot c_{2p\sigma}^C(R) + c_{2p\pi}^O(R) \cdot c_{2p\sigma}^O(R) ]$$

que l'on aurait obtenue pour b en appliquant aveuglément la méthode justifiée uniquement pour le calcul de a. Nous avons porté les résultats sur la figure 26 (courbe en petits pointillés étiquetée SE). En comparant cette valeur semi-empirique b' aux valeurs de b que nous obtiendrons plus loin par des méthodes théoriques exactes, on pourra se rendre compte que l'erreur que l'on commettrait en assimilant b' à b peut être très importante.

On obtiendrait en principe un résultat plus correct en calculant b par la formule complète donnée pour  $b_{n\pi m\sigma}$  au début de ce paragraphe car elle contient l'apport des intégrales à deux centres de l'opérateur  $\mathcal{L}^*$ . Nous laisserons de côté ce dernier mode de calcul semi-empirique pour nous consacrer maintenant à des calculs complètement théoriques.

CHAPITRE V

---

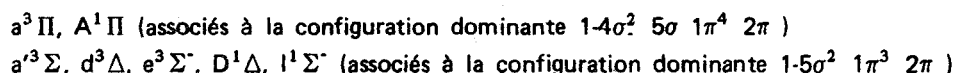
CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE DES  
ÉTATS ÉLECTRONIQUES DE VALENCE DE CO

## 1 ) INTRODUCTION

---

Puisque la méthode semi-empirique ne représente pas correctement les phénomènes de perturbations observés dans CO, nous avons été amenés à calculer les paramètres d'interaction par des méthodes plus rigoureuses. Dans ce chapitre, et dans ceux qui suivent, nous allons montrer comment, en effectuant des calculs de grande précision, nous sommes parvenus à rendre compte des perturbations observées dans CO et en particulier de l'invariance des paramètres de perturbation vis-à-vis de la distance internucléaire.

Parce que les paramètres de perturbation qui nous occupent ici ne satisfont pas au même principe variationnel que l'énergie, il est nécessaire, pour pouvoir espérer les représenter correctement, d'obtenir d'abord de très bonnes fonctions d'onde pour les états mis en jeu. Jusqu'ici, les fonctions publiées (39) concernent surtout l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$ . Mise à part l'étude des états de Rydberg (40), le seul état excité de CO dont on trouve des fonctions d'onde Hartree-Fock dans la littérature est le premier des états excités, l'état  $a^3\Pi$  (41) pour la configuration  $(1\pi^4 5\sigma 2\pi)$ . Les orbitales de valence obtenues pour les états  $X^1\Sigma^+$  et  $a^3\Pi$  diffèrent de manière appréciable et il est raisonnable de supposer que les orbitales des autres états qui nous intéressent vont à leur tour être assez différentes de celles de  $X^1\Sigma^+$  et  $a^3\Pi$ . C'est pourquoi nous avons effectué des calculs variationnels séparés sur tous les états qui jouent un rôle dans les perturbations de CO, c'est-à-dire :



où les orbitales moléculaires  $5\sigma$ ,  $1\pi$  et  $2\pi$  correspondent respectivement aux notations spectroscopiques  $\sigma 2p$ ,  $\pi 2p$  et  $\pi^* 2p$  utilisées par Field et coll. (1).

## 2 ) FONCTIONS D'ONDE HARTREE - FOCK

---

La première étape de nos calculs a consisté à obtenir, pour chaque état, une fonction d'onde dans l'approximation à une seule configuration qui soit raisonnablement proche de la limite Hartree-Fock. Par extension, nous appellerons ces fonctions d'onde, fonctions d'onde Hartree-Fock (HF). Tous les calculs ont été effectués au CIRCE (Orsay) à l'aide du programme ALCHEMY écrit par le groupe de chimie théorique (Bagus, McLean, Yoshimine et Liu) des laboratoires IBM de San Jose (Californie). Ce programme de calcul de champ self-consistent utilise la méthode SCF-LCAO-MO à couches ouvertes telle qu'elle a été formulée initialement par Roothaan (42) mais avec une nette extension de ses possibilités d'application. Rappelons simplement qu'au contraire de la méthode de Nesbet, utilisée pour MgO et AlO, qui repose dans le cas des couches ouvertes sur un compromis dans le choix du hamiltonien SCF unique pour chaque symétrie, la méthode de Roothaan permet d'utiliser, pour une même symétrie, un hamiltonien SCF pour chaque type d'occupation des orbitales. Les calculs ont été effectués, pour chacun des sept états ainsi que pour l'état fondamental  $^1\Sigma^+$ , à six distances internucléaires (1,8 u.a. ; 2,2 u.a. ; 2,4 u.a. ; 2,6 u.a. ; 2,8 u.a. ; 3,0 u.a. ) en utilisant à chaque fois la même base d'orbitales



atomiques, celle optimisée par Huo (41) pour la distance internucléaire expérimentale de l'état  $a^3\Pi$  ( $r_e = 2,2853$  u.a.). Cette base étendue, qui est rappelée Table XXXI, comprend 16 orbitales de symétrie  $\sigma$  et 8 de symétrie  $\pi$ . Elle est particulièrement bien adaptée à notre étude car elle est très flexible sur les orbitales p, qui sont les orbitales les plus importantes pour nos calculs des paramètres de perturbation.

Les résultats pour les énergies totales HF sont donnés entre parenthèses dans la Table XXXII tandis que ceux concernant les principales constantes spectroscopiques figurent dans la Table XXXIII. Comme l'avait déjà fait remarquer Nesbet (43) en présentant des calculs utilisant les orbitales occupées et virtuelles de l'état fondamental ( $1\pi^4 5\sigma^2$ )  $^1\Sigma^+$ , même une approximation aussi imparfaite pour la fonction d'onde que peut l'être l'approximation à une seule configuration donne déjà des termes spectraux assez satisfaisants dans le cas de CO alors que dans le cas de MgO et AlO, nous avons vu qu'il fallait recourir à des corrections liées à l'énergie de corrélation pour aboutir à des résultats valables.

Les fonctions d'onde HF calculées pour chaque état sont données, pour trois distances internucléaires ( $R = 2,2$  u.a. ;  $2,6$  u.a. [ $2,4$  u.a. pour  $^1\Pi$ ] et  $3,0$  u.a.), dans la table XXXIV. Pour l'état  $^1\Pi$ , il a été impossible de faire converger les calculs à  $2,6$  u.a. et  $2,8$  u.a.. Un certain nombre de particularités de la forme des orbitales valent la peine d'être mises ici en évidence. D'abord, il faut noter que, pour toutes les distances internucléaires, les orbitales des cinq états calculés provenant de la configuration ( $1\pi^3 5\sigma^2 2\pi$ ) sont très semblables. Par contre, bien que les états  $^3\Pi$  et  $^1\Pi$  appartiennent à une même configuration ( $1\pi^4 5\sigma 2\pi$ ), leurs orbitales de valence diffèrent assez fortement. Ceci peut être relié à la grande valeur de l'intégrale d'échange  $K_{2\pi 5\sigma}$ , responsable du grand écart entre les deux états et de la différence dans leurs hamiltoniens HF. L'étude de l'évolution des orbitales avec la distance internucléaire est d'un grand intérêt, et dans la Figure 18, nous avons représenté l'évolution de la population atomique partielle de type p de l'oxygène dans chacune des orbitales moléculaires  $1\pi$ ,  $2\pi$ ,  $4\sigma$  et  $5\sigma$  dans trois états différents,  $^1\Pi$ ,  $^3\Pi$  et  $^3\Sigma^+$ , ce dernier étant représentatif de tous les états de sa configuration. Comme on pouvait s'y attendre à partir du diagramme de corrélation (Fig.19), la localisation de l'orbitale  $1\pi$  (sur l'oxygène) et de l'orbitale  $2\pi$  (sur le carbone) augmente graduellement jusqu'à presque 100% dans le domaine de distance internucléaire considéré ici, lorsque s'accroît R. D'autre part, la localisation des orbitales  $4\sigma$  et  $5\sigma$  change très rapidement, l'orbitale  $4\sigma$  se déplaçant de l'oxygène vers le carbone, et l'orbitale  $5\sigma$  du carbone vers l'oxygène. Cette variation a deux conséquences importantes : en premier lieu, elle produit une très forte variation avec R de l'interaction  $1\pi - 5\sigma$ , comme nous le verrons plus loin, et la forme des courbes de la Figure 18 peut être directement reliée à celle des courbes montrant la variation des éléments matriciels de perturbation avec R dans l'approximation Hartree-Fock (Fig. 24 et 28). En second lieu, le croisement des deux orbitales  $4\sigma$  et  $5\sigma$  est sans doute la cause des difficultés rencontrées dans les calculs SCF de l'état  $^1\Pi$  où, nous l'avons dit, les calculs n'ont pas convergés à  $2,6$  et  $2,8$  Bohrs.

### 3 ) CALCULS D'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

---

Dans le but d'améliorer la précision des fonctions d'onde, nous avons effectué des calculs d'interaction de configurations (CI). Le choix de ces configurations a été fait en fonction de deux considérations :

a) Les opérateurs donnant naissance aux perturbations sont essentiellement proportionnels à des opérateurs monoélectroniques. Par conséquent, en ce qui concerne le calcul d'éléments matriciels non diagonaux de ces opérateurs, les configurations les plus importantes pour notre point de vue sont, pour l'état  $^3\Pi$  par exemple, celles qui sont mono-excitées par rapport à la configuration principale des états  $\Sigma$  et  $\Delta$ , c'est-à-dire  $(1-5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ . De même, il y aura lieu d'inclure dans l'interaction de configurations des états  $\Sigma$  et  $\Delta$ , toutes les configurations mono-excitées par rapport à la configuration dominante  $(1-4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4 2\pi)$  des états  $\Pi$ . Toutes ces configurations sont données dans la table XXXV. (On notera cependant que ce critère de mono-excitation n'est pas strictement exact puisque les orbitales des états  $\Pi$ , d'une part, et celles des états  $\Sigma$  et  $\Delta$ , d'autre part, ne sont pas identiques ; ce n'est que dans le cas de configurations bâties à partir d'un même ensemble d'orbitales orthogonales que l'on peut définir exactement le critère de mono-excitation).

b) Certaines configurations qui ne seraient pas incluses d'après le critère (a) sont, bien sûr, nécessaires parce qu'elles possèdent un grand élément matriciel du hamiltonien avec la configuration dominante, ou parce qu'elles assurent des produits de dissociation corrects : Ce sont les configurations habituellement utilisés dans les calculs d'interactions de configurations limitées ne visant qu'à minimiser l'énergie.

Pour respecter ces critères, nous avons été amenés à inclure de 50 à 100 configurations selon les états. Les types de configurations formant la base de la CI sont donnés dans la Table XXXVI. Les résultats, donnés pour trois distances internucléaires de chaque état, remplissent la Table XXXVII.

Afin de tester ces fonctions d'onde CI, nous avons étudié avec quelle précision elles permettraient de rendre compte des principales constantes spectroscopiques ( $T_e$ ,  $r_e$ ,  $\omega_e$ ). Les résultats expérimentaux (10) (44) (45) et théoriques sont comparés dans la Table XXXIII. L'accord est meilleur que celui des calculs antérieurs (39) (43) (46). Nous avons également calculé la forme des courbes d'énergie potentielle (Table XXXII et Fig. 20). En les comparant aux courbes RKR expérimentales de Tobias, Fallon et Vanderslice (47), nous trouvons un très bon accord en ce qui concerne la position relative des états (sauf pour  $A^1\Pi$ , qui est rendu un peu trop haut dans nos calculs).

Les résultats de l'interaction de configurations démontrent la grande ressemblance qui existe entre les fonctions d'onde des cinq états de la configuration  $(1-5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ , montrant que la CI est très faible, particulièrement dans les états  $^3\Sigma^+$ ,  $^1\Sigma^-$  et  $^3\Delta$  ; pour les états  $^1\Delta$  et  $^3\Sigma^-$ , une configuration supplémentaire,  $(1-4\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2)$ , importante pour les petites distances internucléaires, modifiera fortement les éléments matriciels des perturbations bien qu'elle n'affecte que très faiblement l'énergie. Enfin, nous noterons que les états  $a^3\Pi$  et  $A^1\Pi$  présentent un fort mélange de configurations, qui varie beaucoup avec R et produit un effet majeur sur l'énergie et, comme nous allons le voir, sur les éléments matriciels de perturbation.

TABLE XXXI Base d'orbitales atomiques utilisée pour l'ensemble des calculs SCF — LCAO — MO effectués sur CO.

Symétrie	Exposants $\xi$		
	$\sigma$	$\pi$	
C	1s	5,37286	
	1s	9,06462	
	2s	1,48456	
	3s	2,85597	
	2p	1,28725	1,27037
	2p	2,04066	1,91484
	2p	5,37394	3,53851
	3d	2,81821	1,81774
O	1s	7,30920	
	1s	11,80975	
	2s	1,90924	
	3s	4,33335	
	2p	1,16514	1,44000
	2p	2,28006	2,84254
	2p	4,71801	5,76153
	3d	2,38893	2,37778



TABLE XXXII Energie CI (Energie HF entre parenthèses) pour les plus bas états de CO (Hartrees)

ETATS	1,8 u.a	2,2 u.a	2,4 u.a	2,6 u.a	2,8 u.a	3,0 u.a	$R_e$
$X^1\Sigma^+$	- 112,74268 (- 112,68550)	- 112,84972 (- 112,77247)	- 112,82144 (- 112,72954)	- 112,78825 (- 112,66765)	- 112,74214 (- 112,59993)	- 112,69111 (- 112,53365)	- 112,85169 (- 112,77788)
$a^3\Pi$	- 112,44527 (- 112,41543)	- 112,62247 (- 112,57523)	- 112,61501 (- 112,56230)	- 112,58500 (- 112,52833)	- 112,55088 (- 112,49265)	- 112,52453 (- 112,46606)	- 112,62373 (- 112,57629)
$A^1\Pi$	- 112,32320 (- 112,28248)	- 112,51952 (- 112,45548)	- 112,52939 (- 112,45669)	-----	-----	- 112,48625 (- 112,43205)	- 112,53043 (- 112,46048)
$a^3\Sigma^+$	- 112,28315 (- 112,25898)	- 112,56198 (- 112,53596)	- 112,59409 (- 112,56706)	- 112,59800 (- 112,56871)	- 112,58837 (- 112,55562)	- 112,57347 (- 112,53584)	- 112,59863 (- 112,57028)
$d^3\Delta$	- 112,24666 (- 112,22684)	- 112,53194 (- 112,51006)	- 112,56794 (- 112,54480)	- 112,57549 (- 112,56871)	- 112,57002 (- 112,54035)	- 112,55883 (- 112,52360)	- 112,57577 (- 112,55046)
$e^3\Sigma^-$	- 112,22981 (- 112,19643)	- 112,51801 (- 112,48640)	- 112,55599 (- 112,52501)	- 112,56583 (- 112,53396)	- 112,56214 (- 112,52756)	- 112,55266 (- 112,51363)	- 112,56595 (- 112,53396)
$I^1\Sigma^-$	- 112,21433 (- 112,19643)	- 112,50512 (- 112,48640)	- 112,54639 (- 112,52501)	- 112,55853 (- 112,53396)	- 112,55697 (- 112,52756)	- 112,54888 (- 112,51363)	- 112,55918 (- 112,53396)
$D^1\Delta$	- 112,21548 (- 112,18720)	- 112,50606 (- 112,47911)	- 112,54610 (- 112,51936)	- 112,55840 (- 112,52991)	- 112,55707 (- 112,52487)	- 112,54984 (- 112,51201)	- 112,55909 (- 112,52998)

112  
112  
112

TABLE XXXIII Constantes spectroscopiques des états de la molécule CO

ETATS	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )			$R_e$ (Å)			$T_e$ (cm <sup>-1</sup> )		
	HF	CI	exp	HF	CI	exp	HF	CI	exp
$X^1\Sigma^+$	2418	1997	2170	1,1178	1,1342	1,1283	0	0	0
$a^3\Pi$	1896	1869	1743	1,1703	1,1915	1,2058	44244	50031	48687
$A^1\Pi$	1838	1802	1516	1,2175	1,2429	1,2352	69661	70508	65075
$a'^3\Sigma^+$	1324	1239	1231	1,3305	1,3454	1,3519	45563	55540	55823
$d^3\Delta$	1270	1152	1153	1,3522	1,3734	1,3700	49913	60557	61154
$e^3\Sigma^-$	1217	1096	1114	1,3756	1,3904	1,3834	53534	62713	64236
$I^1\Sigma^-$	1217	1046	1092	1,3756	1,4110	1,3913	53534	64199	65085
$D^1\Delta$	1196	1029	1080	1,3860	1,4119	1,398	54408	64218	65950

<sup>a</sup> Résultats expérimentaux tirés de Réf 10 : ( $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$ ,  $d^3\Delta$ ,  $e^3\Sigma^-$ ) ; Réf 45 : ( $I^1\Sigma^-$ ) ; Réf 46 : ( $D^1\Delta$ )



CO : Orbitales de l'état  $(1\pi^4 5\sigma^2)^1\Sigma^+$ 

		1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$	4 $\sigma$	5 $\sigma$	6 $\sigma$				
								1 $\pi$	2 $\pi$		
R = 2,2 u.a	C 1s	0,0000	-0,9191	-0,1103	0,1320	-0,1284	-0,0108	C 2p	0,1562	1,2313	
	1s	0,0000	-0,0875	-0,0045	0,0070	-0,0024	0,0135	2p	0,1872	-0,2934	
	2s	0,0010	0,0013	-0,0228	-0,1525	0,8250	2,5491	2p	0,0329	0,1517	
	3s	-0,0001	-0,0046	0,2166	-0,2729	0,0406	-0,7488	3d	0,0610	-0,0296	
	2p	0,0006	0,0009	-0,0666	0,0763	-0,2011	2,0794	2p	0,4415	-0,5641	
	2p	0,0000	-0,0017	0,2151	-0,1405	-0,3403	-0,7486	2p	0,3889	-0,1456	
	2p	0,0000	-0,0013	0,0063	-0,0023	-0,0206	0,0494	2p	0,0428	-0,0468	
	3d	0,0001	-0,0007	0,0269	-0,0130	-0,0212	0,0284	3d	-0,0427	-0,0123	
	1s	0,9217	0,0005	-0,2038	-0,1009	0,0107	0,0382	E	-0,6209	-	
	1s	0,0828	-0,0000	-0,0047	-0,0047	0,0004	0,0187				
	2s	-0,0015	-0,0005	0,5928	0,4308	-0,0490	-1,9529				
	3s	0,0060	-0,0003	0,2694	0,1432	-0,0157	0,1520				
	2p	0,0001	-0,0002	-0,0388	0,1746	0,1284	1,5704				
	2p	0,0006	0,0009	-0,1611	0,4677	0,2669	-0,4464				
	2p	-0,0016	0,0001	-0,0268	0,0972	0,0530	0,0526				
	3d	0,0000	-0,0002	0,0304	-0,0336	-0,0222	-0,0876				
	E	-20,6630	-11,3760	-1,4960	-0,8004	-0,5550	-				
	R = 2,6 u.a	C 1s	0,0000	-0,9192	-0,0823	0,1667	-0,0983	-0,0652	C 2p	0,2162	1,0432
		1s	0,0000	-0,0878	-0,0044	0,0096	-0,0022	0,0085	2p	0,1183	-0,1408
2s		0,0006	0,0009	0,0308	-0,3777	0,6540	1,7122	2p	0,0341	0,1385	
3s		-0,0001	-0,0031	0,1784	-0,3227	0,0237	-0,4205	3d	0,0534	-0,0259	
2p		0,0005	0,0007	-0,0266	0,0720	-0,2282	1,7496	2p	0,4901	-0,4492	
2p		0,0000	-0,0008	0,1518	-0,0667	-0,3388	-0,4892	2p	0,3741	-0,1608	
2p		0,0000	-0,0014	0,0026	0,0025	-0,0185	0,0608	2p	0,0476	-0,0401	
3d		0,0001	-0,0003	0,0195	-0,0080	-0,0219	-0,0165	3d	-0,0336	-0,0100	
1s		0,9218	0,0001	-0,2068	-0,0929	-0,0115	0,0640	E	-0,5468	-	
1s		0,0829	0,0000	-0,0056	-0,0044	-0,0010	0,0121				
2s		-0,0009	-0,0008	0,6410	0,3775	0,0543	-1,3021				
3s		0,0053	0,0000	0,2756	0,1373	0,0232	0,0422				
2p		0,0000	0,0000	-0,0435	0,1441	0,2033	1,2393				
2p		0,0007	0,0006	-0,1016	0,3436	0,3638	-0,1159				
2p		-0,0016	0,0000	-0,0128	0,0705	0,0741	0,0910				
3d		0,0000	-0,0001	0,0242	-0,0277	-0,0301	-0,0439				
E		-20,6573	-11,4584	-1,3684	-0,7898	-0,5589	-				
R = 3,0 u.a		C 1s	0,0000	-0,9192	-0,0631	0,1933	-0,0581	-0,0744	C 2p	0,4947	0,9552
		1s	0,0000	-0,0879	-0,0035	0,0113	-0,0015	-0,0010	2p	0,0631	-0,0629
	2s	0,0004	0,0006	0,0728	-0,5335	0,4225	0,8630	2p	0,0352	0,1316	
	3s	-0,0001	-0,0024	0,1321	-0,3552	0,0029	-0,0574	3d	0,0445	-0,0211	
	2p	0,0004	0,0006	0,0060	0,0689	-0,2986	1,1437	2p	0,5287	-0,3603	
	2p	0,0000	-0,0005	0,0990	-0,0085	-0,3195	-0,0861	2p	0,3738	-0,1571	
	2p	0,0000	-0,0014	0,0016	0,0044	-0,0191	0,0496	2p	0,0520	-0,0338	
	3d	0,0001	-0,0002	0,0140	-0,0044	-0,0211	-0,0295	3d	-0,0256	-0,0080	
	1s	0,9218	0,0000	-0,2130	-0,0775	-0,0268	0,0599	E	-0,4947	-	
	1s	0,0829	0,0000	-0,0062	-0,0036	-0,0021	0,0065				
	2s	-0,0005	-0,0006	0,6731	0,3027	0,1338	-0,7014				
	3s	0,0049	0,0001	0,2881	0,1162	0,0476	-0,0186				
	2p	0,0000	0,0001	-0,0351	0,0958	0,2427	0,8229				
	2p	0,0007	0,0003	-0,0513	0,2100	0,3868	0,1786				
	2p	-0,0015	0,0000	-0,0048	0,0428	0,0826	0,1084				
	3d	-0,0001	-0,0001	0,0162	-0,0196	-0,0319	-0,0092				
	E	-20,6385	-11,5157	-1,2756	-0,7984	-0,5261	-				



CO : Orbitales SCF de l'état  $(1\pi^4 5\sigma 2\pi)^3 \Pi$

		1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ				
								1π	2π		
R = 2,2 u.a	C 1s	-0,0000	-0,9193	-0,1111	0,1175	-0,1426	-0,0181	C 2p	0,1636	0,7574	
	1s	0,0000	-0,0873	-0,0046	0,0064	-0,0065	0,0118	2p	0,2014	0,1811	
	2s	0,0011	0,0025	-0,0123	-0,0625	0,6826	2,5112	2p	0,0363	0,1003	
	3s	0,0000	-0,0058	0,2175	-0,2643	0,1782	-0,6926	3d	0,0501	-0,0933	
	2p	0,0007	-0,0001	-0,0583	0,0404	-0,2395	2,1516	O 2p	0,4369	-0,4567	
	2p	0,0001	-0,0012	0,2142	-0,1884	-0,3556	-0,8264	2p	0,3823	-0,2069	
	2p	-0,0000	0,0007	0,0069	-0,0058	-0,0171	0,0525	2p	0,0427	-0,0411	
	3d	0,0002	-0,0005	0,0239	-0,0117	-0,0034	0,0218	3d	-0,0419	-0,0106	
	O 1s	0,9217	0,0005	-0,2030	-0,0994	0,0205	0,0373	ε	-0,5951	-0,3360	
	1s	0,0828	-0,0000	-0,0046	-0,0048	0,0002	0,0186				
	2s	-0,0018	-0,0002	0,5860	0,4371	-0,0423	-1,9794				
	3s	0,0061	-0,0003	0,2667	0,1391	-0,0311	0,1660				
	2p	0,0001	-0,0000	-0,0360	0,2046	0,0975	1,5163				
	2p	0,0009	0,0008	-0,1574	0,4724	0,1843	-0,3887				
	2p	-0,0021	0,0002	-0,0256	0,1011	0,0392	0,0511				
	3d	-0,0000	-0,0002	0,0298	-0,0399	-0,0188	-0,0868				
	ε	-20,8063	-11,3703	-1,4464	-0,7419	-0,7332	-				
	R = 2,6 u.a	C 1s	-0,0000	-0,9193	-0,0822	0,1488	-0,1252	-0,0668	C 2p	0,1887	0,6290
		1s	0,0000	-0,0875	-0,0042	0,0083	-0,0061	0,0075	2p	0,1239	0,3008
2s		0,0007	0,0020	0,0400	-0,2777	0,5854	1,7333	2p	0,0318	0,0958	
3s		-0,0000	-0,0044	0,1747	-0,3013	0,1608	-0,4011	3d	0,0424	-0,0733	
2p		0,0005	-0,0002	-0,0228	0,0064	-0,2704	1,8012	O 2p	0,4978	-0,3510	
2p		0,0000	-0,0004	0,1447	-0,1462	-0,3596	-0,5822	2p	0,3861	-0,1845	
2p		-0,0000	0,0005	0,0029	-0,0029	-0,0166	0,0620	2p	0,0489	-0,0333	
3d		0,0001	-0,0001	0,0165	-0,0090	-0,0043	-0,0197	3d	-0,0309	-0,0074	
O 1s		0,9218	0,0001	-0,2077	-0,0925	0,0052	0,0610	ε	-0,5364	-0,4178	
1s		0,0829	0,0000	-0,0056	-0,0047	-0,0006	0,0120				
2s		-0,0010	-0,0003	0,6417	0,3982	0,0286	-1,3174				
3s		0,0054	-0,0000	0,2774	0,1353	-0,0071	0,0573				
2p		0,0000	0,0002	-0,0387	0,1876	0,1485	1,2974				
2p		0,0009	0,0006	-0,0918	0,3780	0,2613	-0,1377				
2p		-0,0018	0,0001	-0,0108	0,0793	0,0546	0,0946				
3d		-0,0002	-0,0001	0,0221	-0,0359	-0,0240	-0,0495				
ε		-20,6192	-11,4244	-1,3303	-0,7285	-0,6966	-				
R = 3,0 u.a		C 1s	-0,0000	-0,9193	-0,0598	0,1993	-0,0536	-0,0662	C 2p	0,1445	0,5936
		1s	0,0000	-0,0877	-0,0033	0,0105	-0,0015	-0,0006	2p	0,0623	0,3536
	2s	0,0006	0,0009	0,0648	-0,5849	0,3980	0,8772	2p	0,0220	0,0978	
	3s	-0,0001	-0,0032	0,1259	-0,3408	0,0071	-0,0748	3d	0,0344	-0,0314	
	2p	0,0004	0,0001	-0,0060	0,0598	-0,2798	1,2740	O 2p	0,5506	-0,2471	
	2p	-0,0000	-0,0003	0,0829	-0,0256	-0,3135	-0,1879	2p	0,4083	-0,1328	
	2p	0,0000	-0,0004	0,0009	0,0033	-0,0159	0,0532	2p	0,0544	-0,0237	
	3d	0,0001	-0,0000	0,0115	-0,0024	-0,0202	-0,0254	3d	-0,0195	-0,0079	
	O 1s	0,9218	0,0000	-0,2161	-0,0745	-0,0224	0,0564	ε	-0,5216	-0,4666	
	1s	0,0828	0,0000	-0,0063	-0,0035	-0,0019	0,0068				
	2s	-0,0008	-0,0002	0,6887	0,3103	0,1133	-0,7162				
	3s	0,0053	0,0000	0,2921	0,1065	0,0430	-0,0144				
	2p	0,0002	0,0001	-0,0318	0,0841	0,2393	0,9236				
	2p	0,0002	0,0003	-0,0438	0,1704	0,4241	0,0907				
	2p	-0,0008	0,0000	-0,0042	0,0350	0,0837	0,1080				
	3d	-0,0004	-0,0000	0,0132	-0,0187	-0,0305	-0,0115				
	ε	-20,6209	-11,4505	-1,2675	-0,7599	-0,5784	-				



CO : Orbitales SCF de l'état  $(1\pi^4 5\sigma 2\pi)^1 \Pi$

		1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ				
								1π	2π		
R = 2,2 u.a	C 1s	0,0000	-0,9190	-0,1147	0,1413	-0,1142	-0,0191	C 2p	0,1759	0,9274	
	1s	0,0000	-0,0873	-0,0047	0,0068	-0,0040	0,0115	2p	0,2023	0,0138	
	2s	0,0011	0,0007	0,0111	-0,2105	0,6554	2,5362	2p	0,0376	0,1300	
	3s	0,0001	-0,0059	0,2197	-0,2716	0,0824	-0,6937	3d	0,0498	0,0262	
	2p	0,0006	0,0004	-0,0727	0,0740	-0,2913	2,0978	O 2p	0,4200	-0,5315	
	2p	0,0001	-0,0006	0,1960	-0,1341	-0,3658	-0,8009	2p	0,3908	-0,2227	
	2p	0,0000	0,0005	0,0056	-0,0024	-0,0213	0,0497	2p	0,0415	-0,0454	
	3d	0,0001	-0,0005	0,0230	-0,0103	0,0112	0,0246	3d	-0,0418	-0,0137	
	O 1s	0,9217	0,0004	-0,2044	-0,1002	0,0121	0,0375	ε	0,6167	-0,2223	
	1s	0,0828	0,0000	-0,0048	-0,0050	-0,0006	0,0186				
	2s	-0,0018	0,0000	0,5920	0,4430	0,0574	-1,9558				
	3s	0,0060	-0,0003	0,2727	0,1432	-0,0321	0,1583				
	2p	0,0001	-0,0003	-0,0318	0,1774	0,1122	1,5605				
	2p	0,0010	0,0001	-0,1413	0,4354	0,2563	-0,4094				
	2p	-0,0022	0,0001	-0,0225	0,0923	0,0564	0,0561				
	3d	-0,0001	-0,0001	0,0286	-0,0364	-0,0276	-0,0869				
	ε	-20,6512	-11,3677	-1,4674	-0,7630	-0,5930	-				
	R = 2,4 u.a	C 1s	0,0000	-0,9192	-0,0953	+0,1809	-0,0625	-0,0402	C 2p	0,1301	0,7767
		1s	0,0000	-0,0875	-0,0046	+0,0086	0,0000	0,0112	2p	0,1607	0,1804
		2s	0,0009	0,0003	0,0286	-0,4968	0,6104	2,1621	2p	0,0263	0,1163
3s		0,0000	-0,0043	-0,1947	-0,2988	-0,0585	-0,5890	3d	0,0475	0,0131	
2p		0,0005	0,0005	0,0611	+0,1198	-0,2087	1,9821	O 2p	0,4780	0,4210	
2p		0,0000	-0,0005	0,1517	-0,0292	-0,3582	-0,6961	2p	0,4106	-0,1810	
2p		0,0000	-0,0004	0,0026	+0,0049	-0,0185	0,0573	2p	0,0468	-0,0374	
3d		0,0001	-0,0003	-0,0191	-0,0035	-0,0099	0,0080	3d	-0,0331	-0,0069	
O 1s		0,9217	0,0002	-0,2089	-0,0915	-0,0137	0,0511	ε	-0,6057	-0,3061	
1s		0,0828	0,0000	0,0055	-0,0045	-0,0014	0,0153				
2s		-0,0013	-0,0002	0,6386	+0,4024	0,1006	-1,6283				
3s		0,0058	-0,0002	-0,2812	+0,1308	0,0163	0,1007				
2p		0,0002	+0,0003	+0,0310	+0,1138	0,1884	1,5167				
2p		0,0005	-0,0001	-0,0948	+0,2760	0,4424	-0,3530				
2p		-0,0013	0,0000	0,0120	+0,0582	0,0852	0,0783				
3d		-0,0003	0,0000	0,0232	-0,0245	-0,0328	-0,0690				
ε		-20,6667	-11,3936	-1,4174	+0,7384	-0,5903	-				
R = 3,0 u.a		C 1s	0,0000	-0,9193	-0,0594	0,2066	-0,0158	-0,0634	C 2p	0,1367	0,6026
		1s	0,0000	-0,0877	-0,0033	0,0110	0,0010	-0,0011	2p	0,0643	0,3481
		2s	0,0006	0,0004	0,0598	-0,6641	0,3397	0,8050	2p	0,0210	0,1025
	3s	-0,0002	-0,0028	0,1262	-0,3380	-0,0865	-0,0502	3d	0,0365	-0,0054	
	2p	0,0004	0,0005	-0,0074	0,1146	-0,1885	1,2978	O 2p	0,5563	-0,2614	
	2p	-0,0000	-0,0004	0,0811	0,0371	-0,2418	-0,1468	2p	0,4045	-0,1206	
	2p	-0,0000	-0,0013	0,0007	0,0073	-0,0120	0,0546	2p	0,0545	-0,0250	
	3d	0,0001	0,0000	0,0120	0,0039	-0,0228	-0,0202	3d	-0,0190	0,0027	
	O 1s	0,9218	0,0000	-0,2158	-0,0683	-0,0336	0,0588	ε	-0,5249	-0,4418	
	1s	0,0828	0,0000	-0,0062	-0,0029	-0,0021	0,0069				
	2s	-0,0008	-0,0003	0,6937	0,2860	0,1193	-0,7235				
	3s	0,0055	-0,0000	0,2882	0,0924	0,0644	-0,0198				
	2p	0,0003	-0,0001	-0,0351	0,0162	0,2741	0,8630				
	2p	-0,0000	-0,0001	-0,0515	0,0734	0,5349	0,0494				
	2p	-0,0003	0,0000	-0,0058	0,0150	0,1017	0,0949				
	3d	-0,0003	0,0000	0,0141	-0,0096	-0,0254	-0,0076				
	ε	-20,6113	-11,4677	-1,2697	-0,7550	-0,5972	-				





CO : Orbitales SCF de l'état  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi)^3 \Sigma^+$

		10	20	30	40	50	60			
								1 $\pi$	2 $\pi$	
R = 2,2 u.a	C 1s	0,0000	-0,9192	-0,1045	0,1205	-0,1449	-0,0038	C 2p	0,0750	0,8500
	1s	0,0000	-0,0873	-0,0040	0,0055	-0,0015	0,0126	2p	0,1872	0,1350
	2s	0,0011	0,0012	-0,0595	-0,1013	0,9413	2,5213	2p	0,0218	0,1104
	3s	-0,0001	-0,0058	0,2061	-0,2394	0,0206	-0,7399	3d	0,0506	0,0201
	2p	0,0007	0,0011	-0,0837	0,0504	-0,1577	1,9869	O 2p	0,4473	-0,4202
	2p	0,0000	-0,0025	0,2122	-0,1622	-0,3027	-0,6739	2p	0,4492	-0,2118
	2p	-0,0000	-0,0020	0,0056	-0,0039	-0,0192	0,0456	2p	0,0431	-0,0336
	3d	0,0001	-0,0008	0,0278	-0,0165	-0,0259	0,0395	3d	-0,0414	-0,0196
	O 1s	0,9217	0,0005	-0,2081	-0,0951	0,0192	0,0369	E	-0,7416	-0,3420
	1s	0,0827	0,0000	-0,0052	-0,0046	0,0015	0,0183			
	2s	-0,0019	0,0003	0,6208	0,4148	-0,1450	-1,9019			
	3s	0,0063	-0,0005	0,2806	0,1346	-0,0255	0,1416			
	2p	0,0002	-0,0005	-0,0417	0,1751	0,1219	1,6592			
	2p	0,0008	0,0005	-0,1712	0,5116	0,2476	-0,5327			
	2p	-0,0017	0,0003	-0,0267	0,1026	0,0439	0,0566			
	3d	0,0000	-0,0000	0,0333	-0,0400	-0,0187	-0,0844			
	E	-20,7224	-11,2969	-1,5381	-0,8518	-0,5100	-			
	R = 2,6 u.a	C 1s	-0,0000	-0,9192	-0,0733	0,1476	-0,1331	-0,0593	C 2p	0,1051
1s		0,0000	-0,0876	-0,0037	0,0074	-0,0024	0,0096	2p	0,1200	0,2159
2s		0,0007	0,0012	-0,0085	-0,2861	0,8192	1,7137	2p	0,0188	0,1073
3s		-0,0001	-0,0043	0,1638	-0,2773	0,0394	-0,4493	3d	0,0410	0,0178
2p		0,0005	0,0009	-0,0432	0,0355	-0,1880	1,7728	O 2p	0,5018	-0,3081
2p		0,0000	-0,0014	0,1464	-0,1165	-0,2769	-0,4821	2p	0,4381	-0,1840
2p		-0,0000	-0,0019	0,0016	0,0000	-0,0165	0,0608	2p	0,0485	-0,0267
3d		0,0001	-0,0002	0,0195	-0,0125	-0,0255	-0,0014	3d	-0,0309	-0,0134
O 1s		0,9218	0,0001	-0,2123	-0,0849	0,0062	0,0626	E	-0,6610	-0,4011
1s		0,0828	0,0000	-0,0059	-0,0042	0,0002	0,0123			
2s		-0,0012	-0,0004	0,6703	0,3546	-0,0682	-1,2884			
3s		0,0057	-0,0001	0,2855	0,1258	0,0011	0,0317			
2p		0,0001	-0,0001	-0,0467	0,1762	0,2006	1,2754			
2p		0,0006	0,0004	-0,1083	0,4250	0,3368	-0,1914			
2p		-0,0014	0,0000	-0,0129	0,0846	0,0648	0,0885			
3d		-0,0000	-0,0000	0,0263	-0,0355	-0,0253	-0,0395			
E		-20,6934	-11,3504	-1,4009	-0,8060	-0,5227	-			
R = 3,0 u.a		C 1s	-0,0000	-0,9193	-0,0525	0,1795	-0,1027	-0,0689	C 2p	0,1157
	1s	0,0000	-0,0877	-0,0028	0,0089	-0,0027	0,0002	2p	0,0696	0,2741
	2s	0,0005	0,0009	0,0334	-0,4851	0,6211	0,8271	2p	0,0177	0,1048
	3s	-0,0001	-0,0034	0,1148	-0,3042	0,0439	-0,0774	3d	0,0318	0,0125
	2p	0,0004	0,0007	-0,0094	0,0289	-0,2287	1,2562	O 2p	0,5380	-0,2275
	2p	-0,0000	-0,0008	0,0916	-0,0572	-0,2399	-0,1171	2p	0,4342	-0,1489
	2p	0,0000	-0,0017	0,0006	0,0022	-0,0151	0,0535	2p	0,0526	-0,0206
	3d	0,0001	-0,0000	0,0136	-0,0074	-0,0250	-0,0164	3d	-0,0228	-0,0086
	O 1s	0,9218	0,0000	-0,2181	-0,0701	-0,0070	0,0598	E	-0,6022	-0,4452
	1s	0,0828	0,0000	-0,0064	-0,0034	-0,0007	0,0069			
	2s	-0,0007	-0,0004	0,6982	0,2875	0,0105	-0,7095			
	3s	0,0053	0,0000	0,2954	0,1049	0,0237	-0,0278			
	2p	0,0000	0,0000	-0,0379	0,1408	0,2689	0,7731			
	2p	0,0005	0,0003	-0,0594	0,3012	0,4127	0,1263			
	2p	-0,0012	0,0000	-0,0056	0,0610	0,0859	0,0958			
	3d	-0,0000	-0,0000	0,0185	-0,0261	-0,0288	-0,0029			
	E	-20,6590	-11,3997	-1,3044	-0,7802	-0,5144	-			



CO : Orbitales SCF de l'état  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi)^3 \Delta$

		1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ			
								1π	2π	
R = 2,2 u.a	C 1s	0,0000	-0,9192	-0,1051	+0,1215	-0,1438	-0,0044	C 2p	0,0502	0,8549
	1s	0,0000	-0,0873	-0,0041	0,0056	-0,0015	+0,0128	2p	0,1826	0,1387
	2s	0,0011	0,0012	-0,0590	-0,1050	0,9357	2,5244	2p	0,0193	0,1133
	3s	-0,0001	-0,0057	0,2084	-0,2431	0,0217	-0,7422	3d	0,0495	0,0089
	2p	0,0007	0,0012	-0,0836	+0,0522	-0,1583	1,9981	O 2p	0,4628	-0,4216
	2p	0,0000	-0,0025	0,2143	-0,1621	-0,3060	-0,6796	2p	0,4517	-0,1783
	2p	0,0000	-0,0021	0,0056	-0,0037	-0,0193	0,0461	2p	0,0444	-0,0344
	3d	0,0002	-0,0008	0,0282	-0,0163	-0,0263	0,0386	3d	-0,0413	-0,0186
	O 1s	0,9217	0,0005	-0,2075	-0,0961	0,0183	0,0369	ε	-0,7311	-0,3187
	1s	0,0827	0,0000	-0,0051	-0,0046	0,0014	0,0184			
	2s	-0,0019	0,0003	0,6190	+0,4196	-0,1397	-1,9085			
	3s	0,0064	-0,0005	0,2786	+0,1354	-0,0238	0,1429			
	2p	0,0002	-0,0005	-0,0416	+0,1757	0,1232	1,6475			
	2p	0,0006	0,0005	-0,1728	0,5059	0,2496	-0,5212			
	2p	-0,0018	0,0003	-0,0268	0,1019	0,0444	0,0560			
	3d	0,0000	-0,0000	0,0334	-0,0406	-0,0193	-0,0845			
	ε	-20,7130	-11,3047	-1,5360	-0,8469	-0,5134	-			
R = 2,6 u.a	C 1s	0,0000	-0,9192	-0,0741	0,1497	-0,1303	-0,0597	C 2p	0,0759	0,7338
	1s	0,0000	-0,0875	-0,0038	0,0076	-0,0023	0,0095	2p	0,1125	0,2326
	2s	0,0007	0,0012	-0,0070	-0,2959	+0,8109	1,7104	2p	0,0152	0,1083
	3s	-0,0001	-0,0043	0,1661	-0,2816	+0,0356	-0,4454	3d	0,0395	0,0095
	2p	0,0005	0,0010	-0,0427	0,0380	-0,1907	1,7714	O 2p	0,5163	-0,3018
	2p	0,0000	-0,0014	0,1483	-0,1147	-0,2814	-0,4815	2p	0,4415	-0,1495
	2p	0,0000	-0,0020	0,0017	0,0003	-0,0167	0,0608	2p	0,0499	-0,0266
	3d	0,0001	-0,0002	0,0198	-0,0121	-0,0260	-0,0023	3d	-0,0306	-0,0123
	O 1s	0,9218	0,0001	-0,2115	-0,0862	0,0044	0,0626	ε	-0,6515	-0,3874
	1s	0,0828	0,0000	-0,0058	-0,0042	0,0001	0,0123			
	2s	-0,0012	-0,0004	0,6689	0,3609	-0,0590	-1,2904			
	3s	0,00577	-0,0001	0,2831	0,1268	-0,0041	0,0339			
	2p	0,0001	-0,0001	-0,0467	0,1745	0,2036	1,2695			
	2p	0,0006	0,0004	-0,1101	0,4150	0,3393	-0,1814			
	2p	-0,0015	0,0000	-0,0129	0,0830	0,0655	0,0885			
	3d	0,0000	-0,0000	0,0265	-0,0359	-0,0264	-0,0399			
	ε	-20,6815	-11,3555	-1,3961	-0,8019	-0,5233	-			
R = 3,0 u.a	C 1s	0,0000	-0,9193	-0,0531	0,1812	-0,0995	-0,0691	C 2p	0,0833	0,6655
	1s	0,0000	-0,0877	-0,0028	0,0090	-0,0026	0,0001	2p	0,0607	0,2917
	2s	0,0005	0,0010	0,0349	-0,4926	0,6113	0,8300	2p	0,0134	0,1050
	3s	-0,0001	-0,0035	0,1164	-0,3071	0,0382	-0,0761	3d	0,0301	0,0072
	2p	0,0004	0,0007	-0,0086	0,0310	-0,2346	1,2516	O 2p	0,5493	-0,2145
	2p	0,0000	-0,0009	0,0929	-0,0561	-0,2442	-0,1168	2p	0,4386	-0,1159
	2p	0,0000	-0,0018	0,0006	0,0023	-0,0154	0,0532	2p	0,0538	-0,0198
	3d	0,0001	-0,0000	0,0139	-0,0072	-0,0254	-0,0167	3d	-0,0224	-0,0079
	O 1s	0,9218	0,0000	-0,2176	-0,0709	-0,0088	0,0596	ε	-0,5956	-0,4383
	1s	0,0828	0,0000	-0,0063	-0,0034	-0,0008	0,0069			
	2s	-0,0008	-0,0004	0,6978	0,2918	0,0196	-0,7106			
	3s	0,0054	0,0000	0,2934	0,1053	0,0264	-0,0260			
	2p	0,0000	0,0000	-0,0380	0,1377	0,2709	+0,7794			
	2p	0,0005	0,0003	-0,0607	0,2914	0,4103	0,1293			
	2p	-0,0012	0,0000	-0,0056	0,0592	0,0857	0,0966			
	3d	0,0000	-0,0000	0,0185	-0,0263	-0,0297	-0,0037			
	ε	-20,6487	-11,4016	-1,2993	-0,7788	-0,5115	-			



CO : Orbitales SCF de l'état  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi)^{3,1}\Sigma^-$

		1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ			
								1π	2π	
R = 2,2 u.a	C 1s	0,0000	-0,9192	-0,1057	0,1225	-0,1427	-0,0050	C 2p	0,0255	0,8560
	1s	0,0000	-0,0873	-0,0042	0,0058	-0,0016	0,0129	2p	0,1778	0,1450
	2s	0,0011	0,0012	-0,0585	-0,1089	0,9306	2,5272	2p	0,0167	0,1156
	3s	-0,0001	-0,0057	0,2107	-0,2467	0,0223	-0,7444	3d	0,0484	-0,0021
	2p	0,0007	0,0012	-0,0836	-0,0541	-0,1588	2,0087	O 2p	0,4777	-0,4199
	2p	0,0000	-0,0025	0,2164	-0,1619	-0,3092	-0,6850	2p	0,4540	-0,1470
	2p	0,0000	-0,0021	0,0056	-0,0035	-0,0194	0,0465	2p	0,0457	-0,0349
	3d	0,0002	-0,0008	0,0285	-0,0160	-0,0267	0,0378	3d	-0,0412	-0,0173
	O 1s	0,9217	0,0005	-0,2069	-0,0972	0,0173	0,0370	ε	-0,7208	-0,3009
	1s	0,0827	0,0000	-0,0050	-0,0046	0,0013	0,0184			
	2s	-0,0019	0,0002	0,6173	0,4244	-0,1345	-1,9147			
	3s	0,0064	-0,0005	0,2766	0,1362	-0,0220	0,1442			
	2p	0,0002	-0,0005	-0,0415	0,1764	0,1248	1,6363			
	2p	0,0007	0,0005	-0,1743	0,5001	0,2516	-0,5103			
	2p	-0,0018	0,0003	-0,0268	0,1011	0,0449	0,0554			
	3d	0,0000	-0,0000	0,0336	-0,0412	-0,0199	-0,0846			
	ε		-20,7029	-11,3119	-1,5336	-0,8419	-0,5164			
R = 2,6 u.a	C 1s	0,0000	-0,9192	-0,0748	0,1515	-0,1280	-0,0600	C 2p	0,0494	0,7257
	1s	0,0000	-0,0875	-0,0039	0,0077	-0,0022	0,0094	2p	0,1054	0,2487
	2s	0,0007	0,0013	-0,0059	-0,3042	0,8044	1,7081	2p	0,0120	0,1089
	3s	0,0001	-0,0043	0,1681	-0,2851	0,0318	-0,4425	3d	0,0380	0,0020
	2p	0,0005	0,0010	-0,0422	0,0402	-0,1929	1,7706	O 2p	0,5286	-0,2938
	2p	0,0000	-0,0014	0,1500	-0,1133	-0,2851	-0,4812	2p	0,4445	-0,1196
	2p	0,0000	-0,0020	0,0017	0,0005	-0,0168	0,0608	2p	0,0511	-0,0263
	3d	0,0001	-0,0002	0,0201	-0,0117	-0,0264	-0,0030	3d	-0,0303	-0,0111
	O 1s	0,9218	0,0001	-0,2109	-0,0873	0,0028	0,0625	ε	-0,6429	-0,3790
	1s	0,0828	0,0000	-0,0057	-0,0042	0,0000	0,0122			
	2s	-0,0012	-0,0004	0,6677	0,3662	-0,0511	-1,2922			
	3s	0,0058	-0,0000	0,2810	0,1275	0,0066	0,0357			
	2p	0,0001	-0,0001	-0,0467	0,1732	0,2063	1,2653			
	2p	0,0006	0,0004	-0,1118	0,4064	0,3411	-0,1737			
	2p	-0,0015	0,0000	-0,0130	0,0816	0,0660	0,0885			
	3d	-0,0000	-0,0000	0,0266	-0,0362	-0,0274	-0,0402			
	ε		-20,6708	-11,3590	-1,3919	-0,7984	-0,5235			
R = 3,0 u.a	C 1s	0,0000	-0,9193	-0,0536	0,1822	-0,0973	-0,0692	C 2p	0,0576	0,6571
	1s	0,0000	-0,0877	-0,0029	0,0091	-0,0024	0,0001	2p	0,0538	0,3062
	2s	0,0005	0,0010	0,0358	-0,4976	0,6053	0,8320	2p	0,0101	0,1049
	3s	-0,0001	-0,0035	0,1176	-0,3089	0,0339	-0,0754	3d	0,0286	0,0026
	2p	0,0004	0,0008	-0,0081	0,0323	-0,2386	1,2491	O 2p	0,5574	-0,2032
	2p	-0,0000	-0,0009	0,0939	-0,0555	-0,2469	-0,1170	2p	0,4417	-0,0903
	2p	-0,0000	-0,0018	0,0006	0,0025	-0,0156	0,0531	2p	0,0546	-0,0191
	3d	0,0001	-0,0000	0,0141	-0,0070	-0,0257	-0,0169	3d	-0,0220	-0,0069
	O 1s	0,9218	0,0000	-0,2172	-0,0715	-0,0100	0,0595	ε	-0,5901	-0,4348
	1s	0,0828	0,0000	-0,0063	-0,0034	-0,0009	0,0068			
	2s	-0,0008	-0,0004	0,6976	0,2949	0,0258	-0,7114			
	3s	0,0054	0,0000	0,2919	0,1055	0,0282	-0,0247			
	2p	0,0000	0,0000	-0,0380	0,1356	0,2724	0,7843			
	2p	0,0005	0,0003	-0,0617	0,2847	0,4084	0,1310			
	2p	-0,0013	0,0000	-0,0056	0,0580	0,0854	0,0972			
	3d	-0,0000	-0,0000	0,0186	-0,0264	-0,0305	-0,0043			
	ε		-20,6408	-11,4020	-1,2955	-0,7776	-0,5092			



CO : Orbitales SCF de l'état  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi)^1 \Delta$

		1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	6σ			
								1π	2π	
R = 2,2 u.a	C 1s	0,0000	-0,9192	-0,1061	0,1234	-0,1417	-0,0056	C 2p	0,0024	0,8588
	1s	0,0000	-0,0873	-0,0043	0,0059	-0,0016	0,0131	2p	0,1726	0,1504
	2s	0,0011	0,0012	-0,0580	-0,1127	0,9248	2,5296	2p	0,0141	0,1161
	3s	-0,0001	-0,0056	0,2125	-0,2499	0,0234	-0,7461	3d	0,0487	-0,0054
	2p	0,0007	0,0012	-0,0835	0,0558	-0,1598	2,0178	O 2p	0,4921	-0,4201
	2p	0,0000	-0,0025	0,2181	-0,1614	-0,3122	-0,6899	2p	0,4543	-0,1199
	2p	-0,0000	-0,0021	0,0056	-0,0033	-0,0195	0,0469	2p	0,0469	-0,0350
	3d	0,0002	-0,0008	0,0288	-0,0158	-0,0269	0,0370	3d	-0,0422	-0,0164
	O 1s	0,9217	0,0005	-0,2064	-0,0979	0,0165	0,0371	ε	-0,7158	-0,3014
	1s	0,0827	0,0000	-0,0050	-0,0046	0,0012	0,0184			
	2s	-0,0019	0,0002	0,6167	0,4281	-0,1290	-1,9200			
	3s	0,0064	-0,0005	0,2751	0,1369	-0,0204	0,1453			
	2p	0,0002	-0,0005	-0,0414	0,1767	0,1259	1,6264			
	2p	0,0007	0,0005	-0,1753	0,4952	0,2534	-0,5007			
	2p	-0,0018	0,0003	-0,0269	0,1005	0,0454	0,0549			
	3d	0,0000	-0,0000	0,0337	-0,0415	-0,0203	-0,0846			
	ε	-20,6953	-11,3187	-1,5312	-0,8378	-0,5195	-			
R = 2,6 u.a	C 1s	-0,0000	-0,9192	-0,0753	0,1529	-0,1261	-0,0602	C 2p	0,0276	0,7234
	1s	0,0000	-0,0875	-0,0039	0,0078	-0,0021	0,0093	2p	0,0983	0,2574
	2s	0,0007	0,0013	-0,0051	-0,3107	0,7982	1,7062	2p	0,0093	0,1087
	3s	-0,0001	-0,0043	0,1696	-0,2879	0,0294	-0,4401	3d	0,0378	0,0007
	2p	0,0005	0,0010	-0,0419	0,0419	-0,1948	1,7693	O 2p	0,5394	-0,2877
	2p	0,0000	-0,0014	0,1512	-0,1119	-0,2882	-0,4808	2p	0,4453	-0,0962
	2p	-0,0000	-0,0020	0,0017	0,0007	-0,0169	0,0608	2p	0,0520	-0,0259
	3d	0,0001	-0,0002	0,0204	-0,0114	-0,0266	-0,0036	3d	-0,0308	-0,0105
	O 1s	0,9218	0,0001	-0,2105	-0,0880	0,0016	0,0624	ε	-0,6388	-0,3834
	1s	0,0828	0,0000	-0,0057	-0,0042	-0,0000	0,0122			
	2s	-0,0012	-0,0004	0,6669	0,3699	-0,0446	-1,2933			
	3s	0,0058	-0,0000	0,2796	-0,1279	0,0086	0,0371			
	2p	0,0001	-0,0001	-0,0467	0,1718	0,2081	1,2619			
	2p	0,0006	0,0004	-0,1127	0,3999	0,3426	-0,1676			
	2p	-0,0015	0,0000	-0,0130	0,0805	0,0665	0,0885			
	3d	-0,0000	-0,0000	0,0267	-0,0363	-0,0281	-0,0405			
	ε	-20,6638	-11,3628	-1,3888	-0,7961	-0,5241	-			
R = 3,0 u.a	C 1s	-0,0000	-0,9193	-0,0539	0,1829	-0,0958	-0,0693	C 2p	0,0389	0,6563
	1s	0,0000	-0,0876	-0,0029	0,0091	-0,0023	0,0001	2p	0,0474	0,3109
	2s	0,0005	0,0010	0,0362	-0,5008	0,6005	0,8332	2p	0,0076	0,1047
	3s	-0,0001	-0,0035	0,1183	-0,3102	0,0315	-0,0748	3d	0,0281	0,0027
	2p	0,0004	0,0008	-0,0078	0,0333	-0,2413	1,2466	O 2p	0,5638	-0,1950
	2p	-0,0000	-0,0009	0,0945	-0,0550	-0,2489	-0,1166	2p	0,4427	-0,0721
	2p	-0,0000	-0,0018	0,0006	0,0026	-0,0157	0,0529	2p	0,0552	-0,0184
	3d	0,0001	-0,0000	0,0142	-0,0068	-0,0258	-0,0170	3d	-0,0223	-0,0067
	O 1s	0,9218	0,0000	-0,2170	-0,0718	-0,0108	0,0594	ε	-0,5881	-0,4389
	1s	0,0828	0,0000	-0,0062	-0,0034	-0,0009	0,0068			
	2s	-0,0008	-0,0004	0,6974	0,2965	0,0300	-0,7117			
	3s	0,0054	0,0000	0,2911	0,1056	0,0294	-0,0238			
	2p	0,0000	0,0000	-0,0380	0,1341	0,2730	0,7871			
	2p	0,0005	0,0003	-0,0622	0,2805	0,4072	0,1325			
	2p	-0,0013	0,0000	-0,0056	0,0572	0,0853	0,0976			
	3d	-0,0000	-0,0000	0,0186	-0,0265	-0,0309	-0,0046			
	ε	-20,6367	-11,4032	-1,2933	-0,7772	-0,5081	-			



TABLE XXXV Configurations importantes pour le calcul des éléments matriciels non diagonaux des opérateurs monoélectroniques.

CONFIGURATIONS	ETATS ${}^3\Pi_2$ et ${}^1\Pi_1$		COEFFICIENTS CI POUR R (u.a.) <sup>a</sup>		
	$4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4 2\pi$ (état $\Pi$ )	$4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^3 2\pi$ (états $\Sigma$ et $\Delta$ )	2.2	2.6	3.0
	$4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4 2\pi$	0	$5\sigma \rightarrow 1\pi$	0.964	0.943
$4\sigma 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi$	$4\sigma \rightarrow 5\sigma$	$4\sigma \rightarrow 1\pi$	0.077	0.034	0.113
$4\sigma^2 5\sigma 1\pi^3 2\pi^2$ <sup>b</sup>	$1\pi \rightarrow 2\pi$	$5\sigma \rightarrow 2\pi$	0.109	0.241	0.245
$4\sigma 5\sigma^2 1\pi^3 2\pi^2$ <sup>b</sup>	$4\sigma 1\pi \rightarrow 5\sigma 2\pi$	$4\sigma \rightarrow 2\pi$	0.136	0.123	0.238

CONFIGURATIONS	ETATS ${}^3\Sigma_1^+$ , ${}^3\Delta_3$ , ${}^3\Sigma_1^-$ , ${}^1\Sigma_0^-$ et ${}^1\Delta_2$ <sup>c</sup>		COEFFICIENTS CI POUR R (u.a.) <sup>a</sup>		
	$4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4 2\pi$	$4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^3 2\pi$	2.2	2.6	3.0
$4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^3 2\pi$	$1\pi \rightarrow 5\sigma$	0	0.975	0.978	0.977
$4\sigma^2 5\sigma^0 1\pi^4 2\pi^2$ <sup>d</sup>	$5\sigma \rightarrow 2\pi$	$5\sigma^2 \rightarrow 1\pi 2\pi$	0.134	0.064	0.020

<sup>a</sup> Dans ces colonnes figurent les coefficients CI de l'état  $A^1\Pi$  à 2,2 u.a. (région des r - centroïdes des interactions avec  $A^1\Pi$ ) et de l'état  $a^3\Pi$  à 2,6 et 3,0 u.a. (région des r - centroïdes des interactions avec  $a^3\Pi$ ).

<sup>b</sup> Cette configuration donne quatre états  ${}^3\Pi$  et trois états  ${}^1\Pi$ . Les coefficients CI donnés sont des valeurs globales respectant la normalisation de la fonction d'onde.

<sup>c</sup> Les coefficients donnés sont ceux de l'état  ${}^3\Sigma_1^-$

<sup>d</sup> Cette configuration ne participe qu'à la CI des états  ${}^3\Sigma^-$  et  ${}^1\Delta$ .



TABLE XXXVI Types de configurations à couches ouvertes incluses dans les calculs d'interaction de configurations de CO .

Etats  $^3\Pi$  et  $^1\Pi$

$\pi\sigma$   
 $\pi\sigma\sigma\sigma$   
 $\pi^3\pi^2\sigma$   
 $\pi^3\pi\pi\sigma$   
 $\pi^3\sigma$   
 $\pi^3\sigma\sigma\sigma$

Etats  $^3\Sigma^+$ ,  $^3\Delta$ ,  $^3\Sigma^-$ ,  $^1\Sigma^-$ ,  $^1\Delta$  et  $^1\Sigma^+$

$\pi^3\pi$  (pour toutes symétries)  
 $\pi^2\pi^2$  "  
 $\pi^2\pi\pi$  "  
 $\pi^3\pi^3$  "  
 $\pi^3\pi^3\sigma\sigma$  "  
 $\pi\pi$  "  
 $\pi\pi\sigma\sigma$  "  
 $\pi^2$  (pour  $^3\Sigma^-$ ,  $^1\Delta$  et  $^1\Sigma^+$ )  
 $\sigma\sigma$  (pour  $^3\Sigma^+$  et  $^1\Sigma^+$ )



TABLE XXXVII                      Résultats des calculs d'interaction de  
configurations de CO.

Les tables qui suivent donnent le développement CI des fonctions d'onde des états :

$X^1 \Sigma^+$ ,  $a^3 \Pi$ ,  $A^1 \Pi$ ,  $a^3 \Sigma^+$ ,  $d^3 \Delta$ ,  $e^3 \Sigma^-$ ,  $I^3 \Sigma^-$ ,  $D^1 \Delta$

pour trois distances internucléaires : 2,2 u.a. ; 2,6 u.a. (2,4 u.a.) pour l'état  $A^1 \Pi$  et 3,0 u.a.  
Les orbitales utilisées sont celles qui sont données, pour la symétrie correspondante, dans la  
table XXXIV.

Dans les déterminants, les couches 1 à 3  $\sigma$ , toutes doublement occupées sont sous-entendues. Ne sont répertoriées que les configurations ayant, au moins pour une distance internucléaire comprise entre 2,0 et 3,0 Bohrs, un coefficient dans le développement CI supérieur à 0,05 s'il s'agit d'une configuration doublement excitée par rapport à la configuration dominante, ou supérieur à 0,02 s'il s'agit d'une configuration mono-excitée.

En colonne (1) et (2), les excitations sont repérées par rapport aux orbitales occupées dans la configuration dominante de l'état considéré. Le degré d'excitation est le nombre minimum d'électrons changeant de spin - orbitale pour le (ou les) déterminant donné en colonne (3). Dans cette colonne,  $\sigma_v$  désigne l'opérateur de l'espace des états lié à la transformation géométrique de symétrie par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire. Il intervient dans les fonctions d'onde des états  $\Sigma^+$  et  $\Sigma^-$  pour alléger l'écriture :

$$\text{exemple : } \frac{1}{\sqrt{2}} (I + \sigma_v) | \pi^+ \bar{\pi}^- | \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [ | \pi^+ \bar{\pi}^- | + | \pi^- \bar{\pi}^+ | ]$$

D'autre part,  $P_s$  est l'opérateur qui change simultanément les projections de spin des électrons, appartenant ou non à des couches ouvertes. Cet opérateur sert à simplifier l'écriture des fonctions d'onde d'états singulets :

$$\text{exemple : } \frac{1}{\sqrt{2}} (I - P_s) | \pi^+ \bar{\sigma} | \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [ | \pi^+ \bar{\sigma} | - | \bar{\pi}^+ \sigma | ]$$

.....

Excitations		Configurations	Coefficients CI		
Type	Degré	Déterminants	R = 2.2 u.a.	2.6 u.a.	3.0 u.a.
—	(0)	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi)^4 $	0.9696	0.9493	0.9121
$1\pi \rightarrow 2\pi$	(1) $\frac{1}{2}(1+\sigma_V)(1-P_S)$	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^- $	- 0.0585	- 0.1209	- 0.2203
$1\pi^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2) $\frac{1}{\sqrt{2}}(1+\sigma_V)$	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 \overline{1\pi^+} \overline{1\pi^-} 2\pi^+ 2\pi^- $	0.0758	0.0844	0.0906
"	(2) "	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 \overline{1\pi^+} \overline{1\pi^-} 2\pi^+ 2\pi^- $	0.0269	0.0312	0.0297
"	(2) "	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 \overline{1\pi^+} \overline{1\pi^-} 2\pi^+ 2\pi^- $	- 0.1027	- 0.1156	- 0.1203
"	(2) "	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 (2\pi^-)^2 $	- 0.1146	- 0.1325	- 0.1368
$5\sigma 1\pi \rightarrow 6\sigma 2\pi$	(2) $\frac{1}{2}(1+\sigma_V)(1-P_S)$	$ (4\sigma)^2 \overline{5\sigma} \overline{6\sigma} (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^- $	0.0186	0.0112	- 0.0164
"	(2) "	$ (4\sigma)^2 \overline{5\sigma} \overline{6\sigma} (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^- $	0.0292	0.0603	0.1027
"	(2) "	$ (4\sigma)^2 \overline{5\sigma} \overline{6\sigma} (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^- $	0.0106	0.0491	0.1191
$5\sigma 1\pi \rightarrow 7\sigma 2\pi$	(2) "	$ (4\sigma)^2 \overline{5\sigma} \overline{7\sigma} (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^- $	- 0.0118	- 0.0018	- 0.0152
"	(2) "	$ (4\sigma)^2 \overline{5\sigma} \overline{7\sigma} (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^- $	- 0.0343	0.0541	0.0519
"	(2) "	$ (4\sigma)^2 \overline{5\sigma} \overline{7\sigma} (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^- $	- 0.0225	0.0559	0.0671
$5\sigma^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2) $\frac{1}{\sqrt{2}}(1+\sigma_V)$	$ (4\sigma)^2 (1\pi)^4 \overline{2\pi^+} 2\pi^- $	0.0936	0.0689	0.0443
$4\sigma^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2) "	$ (5\sigma)^2 (1\pi)^4 \overline{2\pi^+} 2\pi^- $	0.0360	0.0644	0.0889
$5\sigma \rightarrow 6\sigma$	(1) $\frac{1}{\sqrt{2}}(1-P_S)$	$ (4\sigma)^2 \overline{5\sigma} \overline{6\sigma} (1\pi)^4 $	- 0.0128	- 0.0242	- 0.0768
$5\sigma^2 \rightarrow 6\sigma^2$	(2) "	$ (4\sigma)^2 (6\sigma)^2 (1\pi)^4 $	- 0.0123	- 0.0259	- 0.0583

Autres excitations moins importantes :

$4\sigma 5\sigma \rightarrow 2\pi^2$	$4\sigma 5\sigma 1\pi \rightarrow 2\pi^3$
$1\pi \rightarrow 3\pi$	$5\sigma^2 \rightarrow 2\pi 3\pi$
$1\pi^3 \rightarrow 2\pi^3$	$4\sigma^2 \rightarrow 2\pi 3\pi$
$4\sigma 1\pi \rightarrow 6\sigma 2\pi$	$5\sigma \rightarrow 7\sigma$
$4\sigma 1\pi \rightarrow 7\sigma 2\pi$	$5\sigma^2 \rightarrow 6\sigma 7\sigma$
$3\sigma 1\pi \rightarrow 6\sigma 2\pi$	





Excitations		Configurations Déterminants	Coefficients CI		
Type	Degré		R=2.2 u.a	2.6 u.a	3.0 u.a
-	(0)	$ (4\sigma)^2 5\sigma(1\pi)^4 2\pi^+ $	0.9660	0.9425	0.9147
$1\pi \rightarrow 2\pi$	(2)	$ (4\sigma)^2 5\sigma(1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	- 0.0847	- 0.0884	- 0.0483
"	(1)	$ (4\sigma)^2 5\sigma(1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^+ 2\pi^- $	0.1419	0.2043	0.2100
"	(2)	$ (4\sigma)^2 5\sigma(1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	- 0.0522	- 0.0820	- 0.0832
"	(1)	$ (4\sigma)^2 5\sigma(1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^+ \overline{2\pi^-} $	- 0.0049	- 0.0338	- 0.0786
"	(1)	$ (4\sigma)^2 5\sigma 1\pi^+(1\pi^-)^2 (2\pi^+)^2 $	0.0259	0.0216	- 0.0197
$1\pi^2 \rightarrow 2\pi^2$	(3)	$ (4\sigma)^2 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.0271	0.0149	0.0037
"	(2)	$ (4\sigma)^2 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- (2\pi^+)^2 \overline{2\pi^-} $	0.0712	0.0530	0.0397
"	(2)	$ (4\sigma)^2 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.0179	0.0347	0.0198
"	(2)	$ (4\sigma)^2 5\sigma 1\pi^+ \overline{1\pi^-} (2\pi^+)^2 2\pi^- $	- 0.1162	- 0.1026	- 0.0632
"	(2)	$ (4\sigma)^2 5\sigma(1\pi^+)^2 2\pi^+(2\pi^-)^2 $	- 0.1131	- 0.1183	- 0.0729
$4\sigma 1\pi \rightarrow 5\sigma 2\pi$	(2)	$ \overline{4\sigma}(5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	0.0179	0.0349	0.0610
"	(2)	$ 4\sigma(5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^+ 2\pi^- $	- 0.0502	<b>0.0988</b>	- 0.1990
"	(3)	$ 4\sigma(5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 1\pi^- \overline{2\pi^+} 2\pi^- $	0.0037	0.0144	0.0482
"	(2)	$ 4\sigma(5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^+ \overline{2\pi^-} $	0.0286	0.0495	0.0899
"	(2)	$ 4\sigma(5\sigma)^2 1\pi^+(1\pi^-)^2 (2\pi^+)^2 $	0.0256	0.0378	0.0519
$4\sigma \rightarrow 5\sigma$	(1)	$ 4\sigma(5\sigma)^2 (1\pi)^4 2\pi^+ $	0.0335	0.0336	- 0.1134
$4\sigma^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2)	$ 5\sigma(1\pi)^4 (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.0238	0.0403	0.0908
$4\sigma \rightarrow 6\sigma$	(1)	$ \overline{4\sigma}5\sigma 6\sigma(1\pi)^4 2\pi^+ $	- 0.0027	0.0163	0.0355
"	(2)	$ 4\sigma\overline{5\sigma}6\sigma(1\pi)^4 2\pi^+ $	- 0.0122	- 0.0427	- 0.0846
"	(1)	$ 4\sigma 5\sigma\overline{6\sigma}(1\pi)^4 2\pi^+ $	- 0.0003	- 0.0007	0.0087
"	(2)	$ 4\sigma 5\sigma 6\sigma(1\pi)^4 \overline{2\pi^+} $	0.0153	0.0270	0.0404
$4\sigma 5\sigma \rightarrow 2\pi^2$	(2)	$ 4\sigma(1\pi)^4 (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.0335	0.0530	0.0464



CO A<sup>1</sup>Π<sub>1</sub>      RESULTATS DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

Excitations		Configurations		Coefficients CI		
Type	Degré	Déterminants	R=2.2 u.a	2.4 u.a	3.0 u.a	
-	(0)	$\frac{1}{\sqrt{2}} (1-P_S)$ $ (4\sigma)^2 \bar{5}\sigma(1\pi)^4 2\pi^+ $	0.9638	0.9500	0.9467	
1π → 2π	(1)	$ (4\sigma)^2 \bar{5}\sigma(1\pi^+)^2 \bar{1}\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	- 0.0161	0.0712	0.1312	
"	(2)	$ (4\sigma)^2 \bar{5}\sigma(1\pi^+)^2 1\pi^- \bar{2}\pi^+ 2\pi^- $	0.0380	0.0005	- 0.0631	
"	(1)	$ (4\sigma)^2 \bar{5}\sigma(1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^+ \bar{2}\pi^- $	- 0.0218	- 0.0617	- 0.0681	
"	(1)	$ (4\sigma)^2 \bar{5}\sigma 1\pi^+ (1\pi^-)^2 (2\pi^+)^2 $	- 0.0981	- 0.1050	- 0.0380	
1π <sup>2</sup> → 2π <sup>2</sup>	(2)	$ (4\sigma)^2 \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^- (2\pi^+)^2 \bar{2}\pi^- $	0.0712	0.0491	0.0378	
"	(3)	$ (4\sigma)^2 \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^- (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.0254	0.0243	0.0187	
"	(2)	$ (4\sigma)^2 \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^- (2\pi^+)^2 2\pi^- $	- 0.0966	- 0.0735	- 0.0565	
"	(2)	$ (4\sigma)^2 \bar{5}\sigma (1\pi^+)^2 2\pi^+ (2\pi^-)^2 $	- 0.0954	- 0.0789	- 0.0651	
4σ1π → 5σ2π	(2)	$ \bar{4}\sigma(5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 \bar{1}\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	- 0.0374	- 0.0613	- 0.0740	
"	(3)	$ \bar{4}\sigma(5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 1\pi^- \bar{2}\pi^+ 2\pi^- $	- 0.0314	- 0.0402	- 0.0035	
"	(2)	$ \bar{4}\sigma(5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^+ \bar{2}\pi^- $	0.0688	0.1015	0.0774	
"	(2)	$ \bar{4}\sigma(5\sigma)^2 1\pi^+ (1\pi^-)^2 (2\pi^+)^2 $	0.1061	0.1628	0.1070	
4σ → 5σ	(1)	$ \bar{4}\sigma(5\sigma)^2 (1\pi)^4 2\pi^+ $	0.0768	- 0.0664	- 0.1088	
4σ <sup>2</sup> → 2π <sup>2</sup>	(2)	$ \bar{5}\sigma(1\pi)^4 (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.0336	0.0707	0.1147	
4σ → 6σ	(1)	$ \bar{4}\sigma\bar{5}\sigma\bar{6}\sigma(1\pi)^4 2\pi^+ $	- 0.0277	- 0.0268	- 0.0384	
"	(1)	$ 4\sigma\bar{5}\sigma\bar{6}\sigma(1\pi)^4 2\pi^+ $	- 0.0182	- 0.0292	- 0.0518	
"	(2)	$ 4\sigma\bar{5}\sigma\bar{6}\sigma(1\pi)^4 \bar{2}\pi^+ $	0.0459	0.0561	0.0903	
4σ5σ → 2π <sup>2</sup>	(2)	$ \bar{4}\sigma(1\pi)^4 (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.0747	0.0407	0.0289	
1π2π → 5σ6σ	(2)	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 \bar{1}\pi^- \bar{6}\sigma $	- 0.0398	- 0.0382	- 0.0234	



CO  $a^3 \Sigma_1^+$

RESULTATS DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

Excitations		Configurations		Coefficients CI		
Type	Degré	Déterminants	R = 2.2u.a	2.6 u.a	3,0 u.a	
-	(0)	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \sigma_V)  (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^- $	0.9873	0.9832		0.9771
$5\sigma^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2)	" $ (4\sigma)^2 (1\pi^+)^2 1\pi^- (2\pi^-)^2 2\pi^+ $	0.0971	0.0947		0.0667
$4\sigma^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2)	" $ (5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 1\pi^- (2\pi^-)^2 2\pi^+ $	0.0210	0.0389		0.0746
$4\sigma 5\sigma \rightarrow 2\pi^2$	(2)	" $ \sqrt{4\sigma} 5\sigma (1\pi^+)^2 1\pi^- (2\pi^-)^2 2\pi^+ $	- 0.0294	- 0.0487		- 0.0615
"	(2)	" $ 4\sigma \sqrt{5\sigma} (1\pi^+)^2 1\pi^- (2\pi^-)^2 2\pi^+ $	0.0318	0.0527		0.0663
"	(3)	" $ 4\sigma 5\sigma (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} (2\pi^-)^2 2\pi^+ $	- 0.0008	- 0.0013		- 0.0021
"	(3)	" $ 4\sigma 5\sigma (1\pi^+)^2 1\pi^- (2\pi^-)^2 \overline{2\pi^+} $	- 0.0015	- 0.0026		- 0.0027
$5\sigma^2 \rightarrow 6\sigma^2$	(2)	" $ (4\sigma)^2 (6\sigma)^2 (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^- $	- 0.0134	- 0.0376		- 0.0956
$1\pi^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2)	" $ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 1\pi^- (2\pi^+)^2 2\pi^- $	- 0.0893	- 0.0837		- 0.0639
$5\sigma \rightarrow 6\sigma$	(1)	" $ (4\sigma)^2 \sqrt{5\sigma} 6\sigma (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^- $	- 0.0161	- 0.0267		- 0.0258
"	(1)	" $ (4\sigma)^2 5\sigma \sqrt{6\sigma} (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^- $	- 0.0095	- 0.0097		- 0.0121
"	(2)	" $ (4\sigma)^2 5\sigma 6\sigma (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^- $	0.0072	0.0148		0.0359
"	(2)	" $ (4\sigma)^2 5\sigma 6\sigma (1\pi^+)^2 1\pi^- \overline{2\pi^-} $	0.0185	0.0216		0.0020
$4\sigma \rightarrow 6\sigma$	(1)	" $ \sqrt{4\sigma} (5\sigma)^2 6\sigma (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^- $	0.0133	0.0200		0.0344
"	(1)	" $ 4\sigma (5\sigma)^2 \sqrt{6\sigma} (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^- $	0.0158	0.0187		0.0091
"	(2)	" $ 4\sigma (5\sigma)^2 6\sigma (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^- $	- 0.0139	- 0.0112		- 0.0047
"	(2)	" $ 4\sigma (5\sigma)^2 6\sigma (1\pi^+)^2 1\pi^- \overline{2\pi^-} $	- 0.0152	- 0.0275		- 0.0388
$1\pi \rightarrow 2\pi$	(1)	" $ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 1\pi^+ 1\pi^- \overline{2\pi^+} 2\pi^- $	- 0.0050	- 0.0291		- 0.0263
"	(1)	" $ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	0.0050	0.0291		0.0263
$2\pi 5\sigma \rightarrow 1\pi 6\sigma$	(2)	" $ (4\sigma)^2 5\sigma 6\sigma (1\pi)^4 $	0.0141	0.0019		0.0365
$2\pi 4\sigma \rightarrow 1\pi 6\sigma$	(2)	" $ 4\sigma (5\sigma)^2 6\sigma (1\pi)^4 $	0.0033	0.0213		0.0337



CO  $d^3\Delta_3$ 

## RESULTATS DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

Excitations		Configurations	Coefficients CI		
Type	Degré	Déterminants	R=2.2 u.a	2.6 u.a	3.0 u.a
-	(0)	$ (4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi^+)^2(1\pi^-)2\pi^+ $	0.9884	0.9848	0.9790
$5\sigma^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2)	$ (4\sigma)^2(1\pi^+)^2(1\pi^-(2\pi^+)^2)2\pi^- $	0.1098	0.1045	0.0705
$4\sigma^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2)	$ (5\sigma)^2(1\pi^+)^2(1\pi^-(2\pi^+)^2)2\pi^- $	0.0217	0.0430	0.0815
$4\sigma 5\sigma \rightarrow 2\pi^2$	(2)	$ \overline{4\sigma}5\sigma(1\pi^+)^2(1\pi^-(2\pi^+)^2)2\pi^- $	- 0.0327	- 0.0546	- 0.0660
"	(2)	$ 4\sigma\overline{5\sigma}(1\pi^+)^2(1\pi^-(2\pi^+)^2)2\pi^- $	0.0354	0.0589	0.0710
"	(3)	$ 4\sigma 5\sigma(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-(2\pi^+)^2}2\pi^- $	- 0.0010	- 0.0016	- 0.0024
"	(3)	$ 4\sigma 5\sigma(1\pi^+)^2(1\pi^-(2\pi^+)^2)\overline{2\pi^-} $	- 0.0017	- 0.0027	- 0.0026
$5\sigma^2 \rightarrow 6\sigma^2$	(2)	$ (4\sigma)^2(6\sigma)^2(1\pi^+)^2(1\pi^-)2\pi^+ $	- 0.0133	- 0.0377	- 0.0979
$1\pi^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2)	$ (4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi^+(2\pi^+)^2)2\pi^- $	- 0.0609	- 0.0508	- 0.0339
$5\sigma \rightarrow 6\sigma$	(1)	$ (4\sigma)^2\overline{5\sigma}6\sigma(1\pi^+)^2(1\pi^-)2\pi^+ $	- 0.0159	- 0.0248	- 0.0223
"	(1)	$ (4\sigma)^25\sigma\overline{6\sigma}(1\pi^+)^2(1\pi^-)2\pi^+ $	- 0.0096	- 0.0108	- 0.0149
"	(2)	$ (4\sigma)^25\sigma 6\sigma(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}2\pi^+ $	0.0097	0.0165	0.0375
"	(2)	$ (4\sigma)^25\sigma 6\sigma(1\pi^+)^2(1\pi^-)\overline{2\pi^+} $	0.0157	0.0191	0.0003
$4\sigma \rightarrow 6\sigma$	(1)	$ \overline{4\sigma}(5\sigma)^26\sigma(1\pi^+)^2(1\pi^-)2\pi^+ $	0.0134	0.0212	0.0360
"	(1)	$ 4\sigma(5\sigma)^2\overline{6\sigma}(1\pi^+)^2(1\pi^-)2\pi^+ $	0.0161	0.0177	0.0071
"	(2)	$ 4\sigma(5\sigma)^26\sigma(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}2\pi^+ $	- 0.0140	- 0.0103	- 0.0023
"	(2)	$ 4\sigma(5\sigma)^26\sigma(1\pi^+)^2(1\pi^-)\overline{2\pi^+} $	- 0.0156	- 0.0286	- 0.0408
$1\pi \rightarrow 2\pi$	(1)	$ (4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi^+)^2(2\pi^+)2\pi^- $	- 0.0019	- 0.0022	0.0042
"	(1)	$ (4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi^+(1\pi^-(2\pi^+)^2)) $	0.0197	0.0215	0.0172



CO e<sup>3</sup> Σ<sub>1</sub><sup>-</sup>

RESULTATS DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

Excitations		Configurations		Coefficients CI		
Type	Degré	Déterminants	R = 2.2u.a.	2.6u.a.	3.0u.a.	
-	(0)	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1-\sigma_v)  (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi^+)^2   1\pi^- 2\pi^-  $	0.9746	0.9784	0.9773	
5σ <sup>2</sup> →1π2π	(2)	"  (4σ) <sup>2</sup> (1π) <sup>4</sup> 2π <sup>+</sup> 2π <sup>-</sup>	0.1337	0.0640	0.0197	
5σ <sup>2</sup> →2π <sup>2</sup>	(2)	"  (4σ) <sup>2</sup> (1π <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> 1π <sup>-</sup> (2π <sup>-</sup> ) <sup>2</sup> 2π <sup>+</sup>	0.1447	0.1181	0.0702	
4σ <sup>2</sup> →2π <sup>2</sup>	(2)	"  (5σ) <sup>2</sup> (1π <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> 1π <sup>-</sup> (2π <sup>-</sup> ) <sup>2</sup> 2π <sup>+</sup>	0.0242	0.0494	0.0846	
4σ5σ→2π <sup>2</sup>	(2)	"   $\overline{4\sigma}5\sigma(1\pi^+)^2   1\pi^- (2\pi^-)^2 2\pi^+  $	- 0.0390	- 0.0623	- 0.0685	
"	(2)	"  4σ $\overline{5\sigma}(1\pi^+)^2   1\pi^- (2\pi^-)^2 2\pi^+  $	0.0392	0.0651	0.0738	
"	(3)	"  4σ5σ(1π <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> $\overline{1\pi^-} (2\pi^-)^2 2\pi^+  $	0.0030	0.0012	- 0.0026	
"	(3)	"  4σ5σ(1π <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> 1π <sup>-</sup> (2π <sup>-</sup> ) <sup>2</sup> $\overline{2\pi^+}  $	- 0.0032	- 0.0040	- 0.0028	
5σ <sup>2</sup> →6σ <sup>2</sup>	(2)	"  (4σ) <sup>2</sup> (6σ) <sup>2</sup> (1π <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> 1π <sup>-</sup> 2π <sup>-</sup>	- 0.0130	- 0.0370	- 0.0987	
1π <sup>2</sup> →2π <sup>2</sup>	(2)	"  (4σ) <sup>2</sup> (5σ) <sup>2</sup> 1π <sup>-</sup> (2π <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> 2π <sup>+</sup>	- 0.0438	- 0.0346	- 0.0222	
5σ→6σ	(1)	"  (4σ) <sup>2</sup> $\overline{5\sigma}6\sigma(1\pi^+)^2   1\pi^- 2\pi^-  $	- 0.0164	- 0.0239	- 0.0214	
"	(1)	"  (4σ) <sup>2</sup> 5σ $\overline{6\sigma}(1\pi^+)^2   1\pi^- 2\pi^-  $	- 0.0054	- 0.0082	- 0.0139	
"	(2)	"  (4σ) <sup>2</sup> 5σ6σ(1π <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> $\overline{1\pi^-} 2\pi^-  $	0.0066	0.0140	0.0386	
"	(2)	"  (4σ) <sup>2</sup> 5σ6σ(1π <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> 1π <sup>-</sup> $\overline{2\pi^-}  $	0.0152	0.0181	- 0.0034	
4σ→6σ	(1)	"   $\overline{4\sigma}(5\sigma)^2 6\sigma(1\pi^+)^2   1\pi^- 2\pi^-  $	0.0131	0.0209	0.0362	
"	(1)	"  4σ(5σ) <sup>2</sup> $\overline{6\sigma}(1\pi^+)^2   1\pi^- 2\pi^-  $	0.0156	0.0172	0.0061	
"	(2)	"  4σ(5σ) <sup>2</sup> 6σ(1π <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> $\overline{1\pi^-} 2\pi^-  $	- 0.0138	- 0.0047	- 0.0007	
"	(2)	"  4σ(5σ) <sup>2</sup> 6σ(1π <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> 1π <sup>-</sup> $\overline{2\pi^-}  $	- 0.0148	- 0.0371	- 0.0416	
1π→2π	(1)	"  (4σ) <sup>2</sup> (5σ) <sup>2</sup> 1π <sup>+</sup> 1π <sup>-</sup> $\overline{2\pi^+} 2\pi^-  $	- 0.0306	- 0.0331	- 0.0286	
"	(1)	"  (4σ) <sup>2</sup> (5σ) <sup>2</sup> $\overline{1\pi^+} 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^-  $	- 0.0062	- 0.0077	- 0.0097	



CO  $1^1 \Sigma^+$ <sub>o</sub>

RESULTATS DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

Excitations		Configurations		Coefficients CI		
Type	Degré	Déterminants	R = 2.2 u.a	2.6 u.a.	3.0 u.a.	
-	(0)	$\frac{1}{2}(1-\sigma_V)(1-P_S)  (4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}2\pi^- $	0.9888	0.9854	0.9787	
$5\sigma^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2)	" $ (4\sigma)^2(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}(2\pi^-)^2 2\pi^+ $	0.1225	0.1126	0.0731	
$4\sigma^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2)	" $ (5\sigma)^2(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}(2\pi^-)^2 2\pi^+ $	0.0224	0.0465	0.0860	
$4\sigma 5\sigma \rightarrow 2\pi^2$	(2)	" $ \overline{4\sigma}5\sigma(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}(2\pi^-)^2 2\pi^+ $	- 0.0368	- 0.0609	- 0.0708	
"	(2)	" $ \overline{4\sigma}5\sigma(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}(2\pi^-)^2 2\pi^+ $	0.0380	0.0629	0.0723	
"	(3)	" $ \overline{4\sigma}5\sigma(1\pi^+)^2 1\pi^-(2\pi^-)^2 2\pi^+ $	0.0012	- 0.0020	- 0.0015	
$5\sigma^2 \rightarrow 6\sigma^2$	(2)	" $ (4\sigma)^2(6\sigma)^2(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}2\pi^- $	- 0.0132	- 0.0374	- 0.0989	
$1\pi^2 \rightarrow 2\pi^2$	(2)	" $ (4\sigma)^2(5\sigma)^2\overline{1\pi^-}(2\pi^+)^2 2\pi^- $	- 0.0387	- 0.0293	0.0181	
$5\sigma \rightarrow 6\sigma$	(1)	" $ (4\sigma)^2\overline{5\sigma}6\sigma(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}2\pi^- $	- 0.0081	- 0.0093	0.0124	
"	(1)	" $ (4\sigma)^2\overline{5\sigma}6\sigma(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}2\pi^- $	- 0.0008	0.0025	0.0151	
"	(2)	" $ (4\sigma)^2\overline{5\sigma}6\sigma(1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^- $	0.0090	0.0067	0.0275	
$4\sigma \rightarrow 6\sigma$	(1)	" $ \overline{4\sigma}(5\sigma)^2 6\sigma(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}2\pi^- $	0.0000	0.0128	0.0359	
"	(1)	" $ \overline{4\sigma}(5\sigma)^2\overline{6\sigma}(1\pi^+)^2\overline{1\pi^-}2\pi^- $	0.0010	0.0063	0.0032	
"	(2)	" $ \overline{4\sigma}(5\sigma)^2\overline{6\sigma}(1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^- $	- 0.0010	- 0.0191	- 0.0391	
$1\pi \rightarrow 2\pi$	(1)	" $ (4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi^+)^2(2\pi^-)^2 $	- 0.0042	- 0.0010	0.0035	



Excitations		Configurations		Coefficients CI		
Type	Degré		Déterminants	R = 2.2 u.a	2.6 u.a	3.0 u.a
-	(0)	$\frac{1}{\sqrt{2}} (1-P_S)$	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^+ $	0.9791	0.9809	0.9769
5σ <sup>2</sup> →1π2π	(2)		$ (4\sigma)^2 (1\pi^+)^4 (2\pi^+)^2 $	- 0.1007	- 0.0511	- 0.0130
5σ <sup>2</sup> →2π <sup>2</sup>	(2)	$\frac{1}{\sqrt{2}} (1-P_S)$	$ (4\sigma)^2 (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.1450	0.1176	0.0692
4σ <sup>2</sup> →2π <sup>2</sup>	(2)	"	$ (5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.0227	0.0456	0.0863
4σ5σ→2π <sup>2</sup>	(2)	"	$ \overline{4\sigma} 5\sigma (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} (2\pi^+)^2 2\pi^- $	- 0.0366	- 0.0616	- 0.0698
"	(2)	"	$ 4\sigma \overline{5\sigma} (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.0415	0.0657	0.0709
"	(3)	"	$ \overline{4\sigma} \overline{5\sigma} (1\pi^+)^2 1\pi^- (2\pi^+)^2 2\pi^- $	- 0.0049	- 0.0041	- 0.0011
5σ <sup>2</sup> →6σ <sup>2</sup>	(2)	"	$ (4\sigma)^2 (6\sigma)^2 (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^+ $	- 0.0130	- 0.0370	- 0.0996
1π <sup>2</sup> →2π <sup>2</sup>	(2)	"	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 \overline{1\pi^-} (2\pi^+)^2 2\pi^- $	0.0266	0.0198	0.0123
5σ→6σ	(1)	"	$ (4\sigma)^2 \overline{5\sigma} 6\sigma (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^+ $	- 0.0110	- 0.0103	0.0131
"	(1)	"	$ (4\sigma)^2 5\sigma \overline{6\sigma} (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^+ $	- 0.0002	0.0025	0.0163
"	(2)	"	$ (4\sigma)^2 \overline{5\sigma} \overline{6\sigma} (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^+ $	0.0112	0.0078	- 0.0294
4σ→6σ	(1)	"	$ \overline{4\sigma} (5\sigma)^2 6\sigma (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^+ $	- 0.0003	0.0130	0.0366
"	(1)	"	$ 4\sigma (5\sigma)^2 \overline{6\sigma} (1\pi^+)^2 \overline{1\pi^-} 2\pi^+ $	0.0009	0.0071	0.0039
"	(2)	"	$ \overline{4\sigma} (5\sigma)^2 \overline{6\sigma} (1\pi^+)^2 1\pi^- 2\pi^+ $	- 0.0006	- 0.0201	0.0405
1π→2π	(1)	"	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi^+)^2 \overline{2\pi^+} 2\pi^- $	0.0155	0.0142	0.0100
"	(1)	"	$ (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 \overline{1\pi^-} 1\pi^- (2\pi^+)^2 $	0.0023	0.0047	0.0062



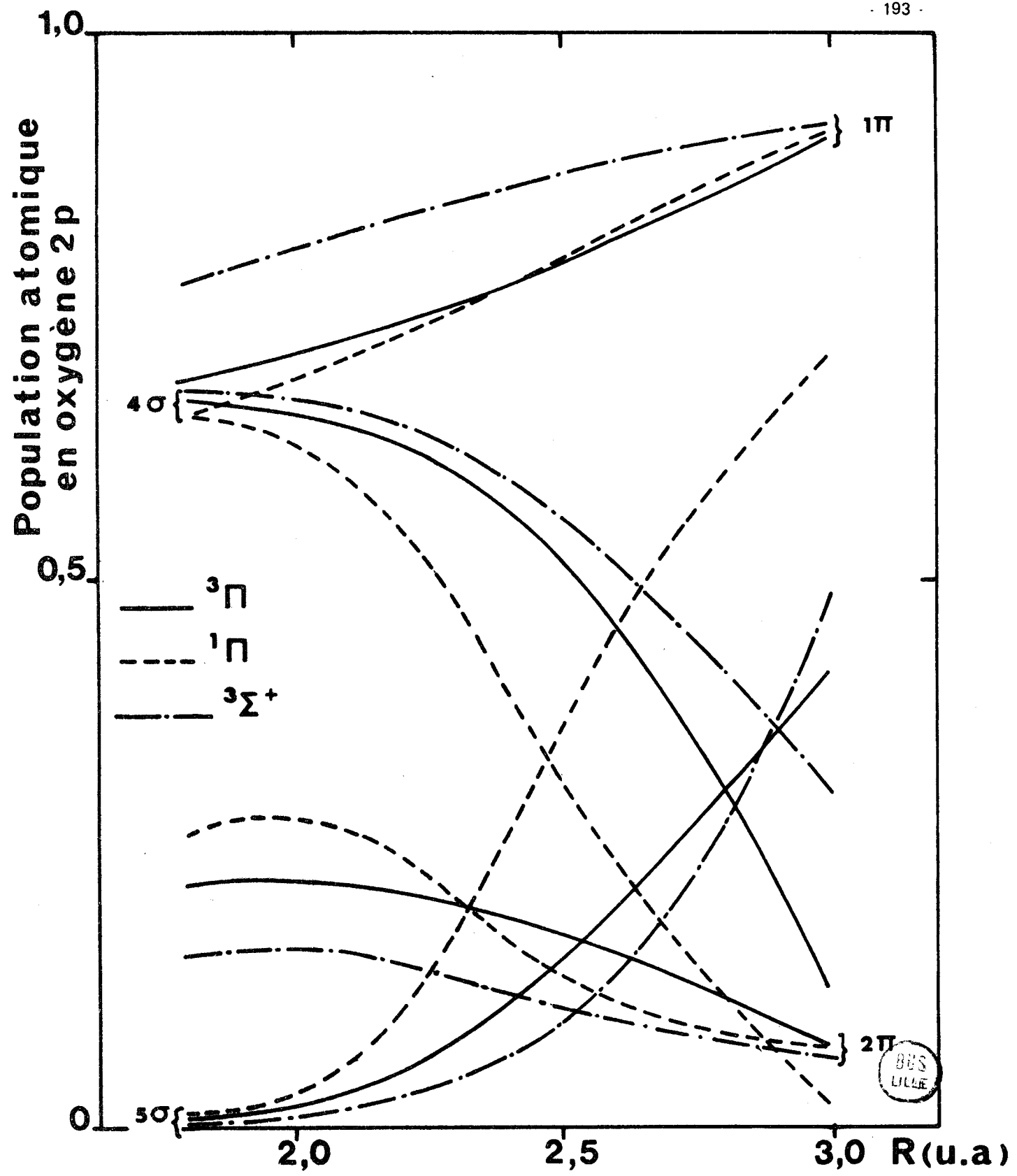


Figure 18 Evolution avec R de la population atomique en oxygène 2p dans les orbitales Hartree - Fock pour différents états excités de CO (N.B. Les orbitales de  $^3\Sigma^+$  sont pratiquement identiques pour tous les états de sa configuration ).



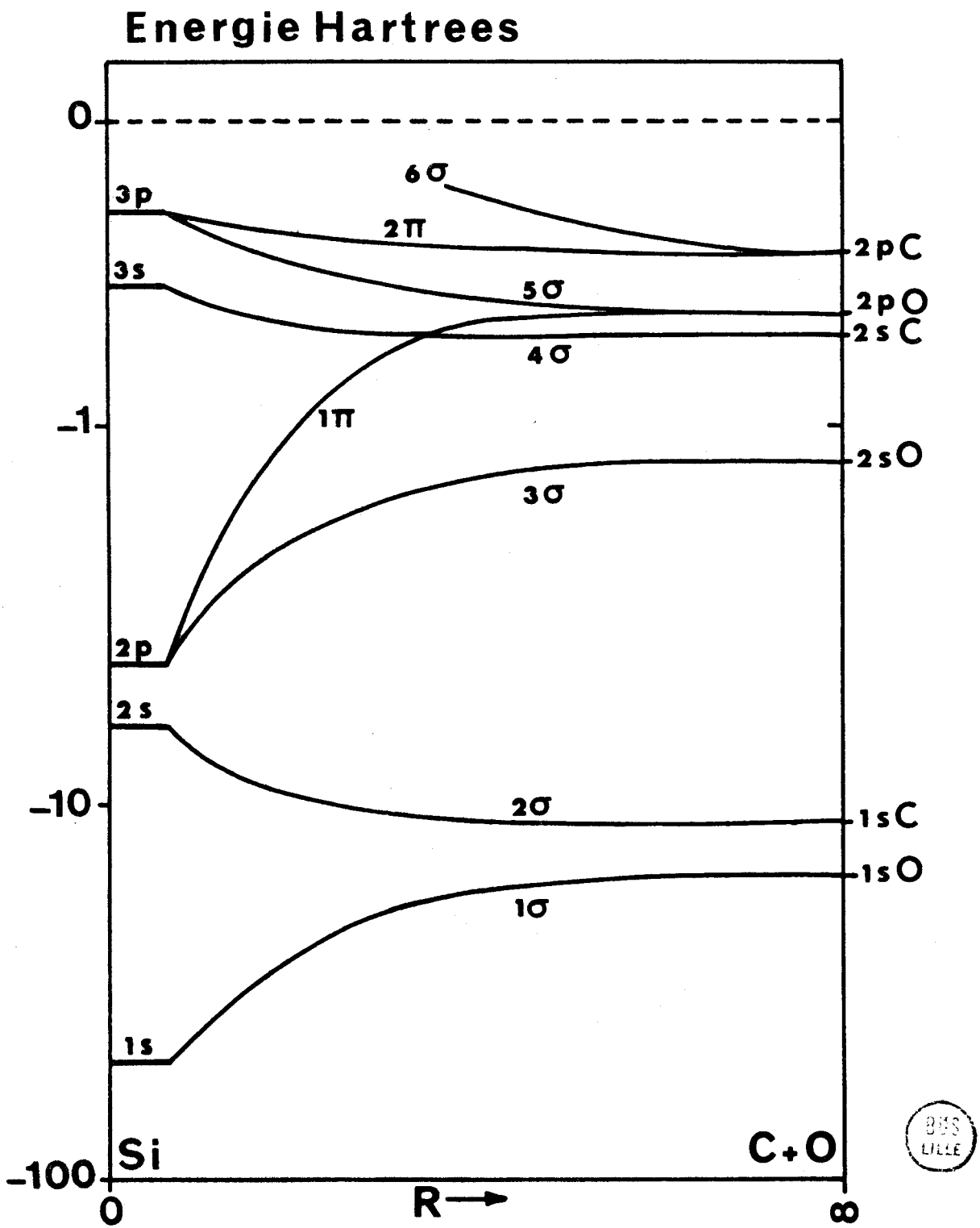


Figure 19 Diagramme de corrélation des orbitales de CO



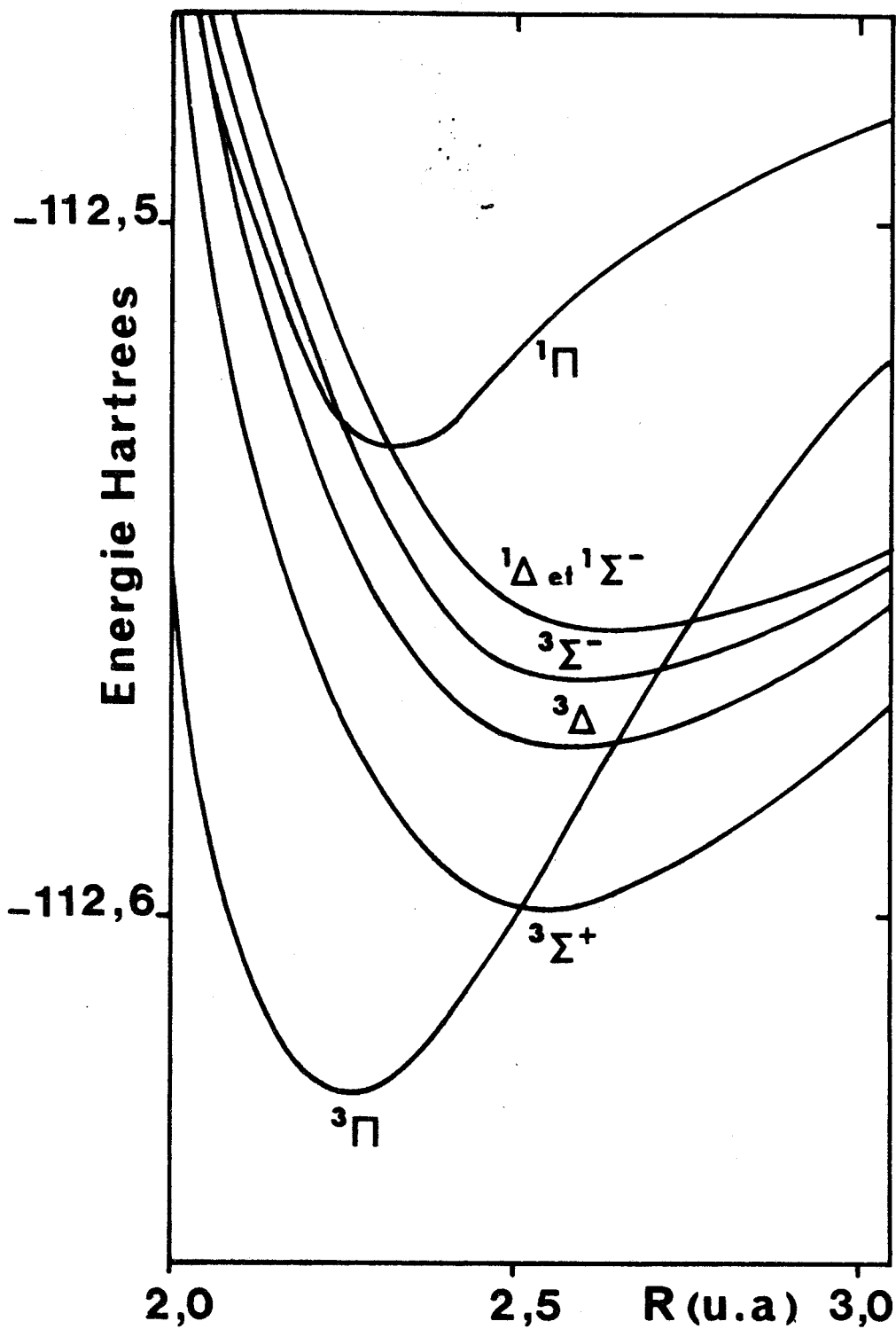


Figure 20 Courbes d'énergie potentielle après interaction de configurations pour les plus bas états excités de CO.



## CHAPITRE VI

---

ÉTUDE DES PERTURBATIONS LIÉES AU COUPLAGE SPIN - ORBITE

## A - CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES PERTURBATIONS

### D'ORIGINE SPIN - ORBITE

#### 1) RAPPELS THÉORIQUES

##### 1 - 1 L'opérateur spin - orbite

Dans le cadre de l'approximation de Born - Oppenheimer non relativiste, les interactions dues au spin n'apparaissent pas. Pour les introduire sans passer par le problème relativiste actuellement non résolu, on peut utiliser le hamiltonien phénoménologique de Breit et Pauli (49) qui se met sous la forme bien connue :

$$H_{\text{rel.}} = H_{\text{so}} + H_{\text{sr}} + H_{\text{ss}}$$

Seule nous intéresse ici la partie spin - orbite  $H_{\text{so}}$  de ce hamiltonien (49) pour une molécule diatomique. Le hamiltonien  $H_{\text{so}}$  se décompose en une partie spin - orbite direct et une partie spin - autre orbite :

$$H_{\text{so}} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \left( \frac{Z_A}{r_{iA}^3} \vec{\ell}_{iA} \cdot \vec{s}_i + \frac{Z_B}{r_{iB}^3} \vec{\ell}_{iB} \cdot \vec{s}_i \right) - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{(\vec{r}_{ij} \wedge \vec{p}_i) \cdot (\vec{s}_i + 2 \vec{s}_j)}{r_{ij}^3}$$

(où  $\alpha$  est la constante de structure fine).

On peut montrer que si on accepte de négliger les interactions spin - autre orbite entre électrons impairs (le reste de l'interaction spin - autre orbite, étant proportionnel à  $\vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$  joue un effet d'écran dû aux couches complètes (50) ), on peut écrire ce hamiltonien comme une somme d'opérateurs monoélectroniques (51) :

$$H_{\text{so}} \approx \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \left( \frac{Z_{A, \text{eff}}}{r_{iA}^3} \vec{\ell}_{iA} \cdot \vec{s}_{iA} + \frac{Z_{B, \text{eff}}}{r_{iB}^3} \vec{\ell}_{iB} \cdot \vec{s}_{iB} \right)$$

En repérant cette fois les électrons par rapport au centre de masse de la molécule, on peut écrire  $H_{\text{so}}$  sous la forme effective (52) :

$$H_{so} = \sum_{i,j} a_{ij} \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_j$$

(Pour plus de détails, voir réf. 4, page 29, formule (5) ),

qui, avec une très bonne approximation, peut se ramener à la forme monoélectronique :

$$H_{so} \simeq \sum_i a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$$

Le point important qu'il importe de mettre en évidence est le fait que, dans ces expressions, les coefficients des produits  $\vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$  dépendent, d'une manière d'ailleurs assez compliquée (4), de la distance internucléaire. Nous reviendrons plus tard sur cette remarque (voir IV B 2).

### 1 - 2 Règles de sélection

Si, dans l'expression de  $H_{so}$ , on développe les produits scalaires  $\vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$ , on obtient :

$$H_{so} \simeq \sum_i a_i \left( \ell_{zi} s_{zi} + \frac{1}{2} \ell_i^+ s_i^- + \frac{1}{2} \ell_i^- s_i^+ \right)$$

Cette expression montre que l'opérateur spin - orbite obéit à la règle de sélection  $\Delta\Omega = 0$  (perturbations homogènes) et qu'il peut avoir des éléments non diagonaux non nuls :

- a) entre deux états tels que  $\Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0$  et  $\Delta S = 0, \pm 1$  (par exemple le  $^3\Pi$  et le  $^1\Pi$  d'une configuration  $\pi\sigma$ ),
- b) entre deux états tels que  $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$  et  $\Delta S = 0, \pm 1$  ; c'est dans cette catégorie que se rangent les perturbations spin - orbite de CO que nous étudions dans la suite.

### 2 ) MODE DE CALCUL DES PARAMETRES

Le programme qui nous a permis de calculer les éléments matriciels non diagonaux de l'opérateur spin - orbite et, dans le chapitre suivant, de l'opérateur  $L^+$ , a été écrit par J.A. Hall (53), (54). Nous allons en donner les caractéristiques principales.

Ce programme, déjà utilisé pour ALO (voir III C 3), permet de calculer les éléments matriciels des opérateurs  $(\sum_{ij} \rho_i^+ s_j^-)$  et  $(\sum_i a_i \rho_i^+ s_i^-)$  entre deux déterminants de Slater bâtis sur des orbitales moléculaires STO - LCAO. Les orbitales des deux déterminants peuvent appartenir à des ensembles d'orbitales orthogonales différents, si bien que l'orbitale  $n\lambda$  d'un déterminant ne sera pas, en général, identique à l'orbitale correspondante  $n\lambda$  de l'autre déterminant : nous dirons dans ce cas que le calcul est fait " en orbitales non orthogonales " par opposition au cas où les ensembles d'orbitales sont les mêmes dans les deux déterminants ( " orbitales orthogonales " ). La possibilité qu'offre le programme d'effectuer des calculs en orbitales non orthogonales a posé de sérieux problèmes d'analyse qu'ont permis de résoudre les travaux de Prosser et Hagstrom (55).

D'autre part, si toutes les intégrales atomiques de l'opérateur  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  ont été calculées, l'évaluation des éléments matriciels de  $H_{SO}$  a été soumise à une importante restriction : seules sont calculées les intégrales liées à des orbitales centrées toutes à la fois sur le même atome. Cette simplification, qui peut sembler à première vue très empirique, est justifiée cependant par la décroissance rapide en  $r_{iA}^3$  de l'opérateur spin - orbite quand on s'écarte du centre A et par le fait, observé dans des calculs de constantes diagonales (56), que la contribution due aux intégrales biélectroniques à deux centres et celle due aux intégrales monoélectroniques à deux centres ont tendance à se compenser assez exactement. Cependant, cette observation a été quelque peu critiquée (57) et afin de pouvoir vérifier, sur chaque calcul, dans quelle mesure elle s'applique, le programme calcule la contribution des intégrales monoélectroniques à deux centres selon la méthode due à Matcha et coll. (58), ce qui donne une limite supérieure de l'erreur commise en négligeant les intégrales à deux centres. Dans CO, cette limite supérieure de l'erreur n'a jamais dépassé 10 % de la valeur calculée, sauf pour certains termes de la CI (peu importants en contribution absolue dans la valeur totale) dont il sera question par la suite. En conséquence, nous considérons que l'utilisation de l'approximation à un centre pour  $H_{SO}$  ne peut pas avoir mené à de sérieuses erreurs dans nos calculs.



## B – CALCUL DES CONSTANTES DE COUPLAGE SPIN – ORBITE DANS LES

### ÉTATS $a^3\Pi$ ET $d^3\Delta$ DE CO .

Les constantes de couplage spin - orbite des états  $a^3\Pi$  et  $d^3\Delta$ , et leur variation avec  $v$  et  $J$ , fournissent un bon test de la précision de nos fonctions d'onde en vue de leur utilisation pour les calculs des paramètres de perturbation. Ces calculs, étant a priori beaucoup plus incertains, ne peuvent être entrepris qu'avec des fonctions d'onde bien adaptées dont la validité ne puisse être mise en cause. Etant donné qu'elles ne concernent qu'un seul état à la fois, les constantes de couplage spin - orbite sont en principe beaucoup plus faciles à calculer que les éléments matriciels non diagonaux qui sont à l'origine des perturbations.

#### 1 ) LES CONSTANTES DE COUPLAGE A

Nous avons calculé les constantes de couplage spin - orbite des états  $a^3\Pi$  et  $d^3\Delta$  pour six valeurs de la distance internucléaire (les mêmes que dans la table XXXII). Pour trois d'entre elles, les orbitales utilisées figurent dans la table XXXIV et les configurations de la CI dans la table XXXVII. Pour effectuer le calcul des éléments matriciels de l'opérateur  $H_{SO}$ , nous n'avons tenu compte que des intégrales à un centre. Le calcul des intégrales mono-électroniques à deux centres indique que l'erreur commise en adoptant cette approximation est inférieure à 5 %. Nous présentons les résultats obtenus sous forme de courbes  $A = f(R)$  dans la figure 21.

L'approximation Hartree - Fock s'avère suffisante pour obtenir une bonne valeur de  $A_e$  ( $d^3\Delta$ ). La valeur calculée est égale à  $-16,3 \text{ cm}^{-1}$  alors que la valeur observée est égale à  $-16,0 \text{ cm}^{-1}$  (9). C'est là une conséquence de la très large prédominance de la configuration  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi)$  dans la fonction d'onde de l'état  $d^3\Delta$ .

Par contre, la constante  $A_e$  de l'état  $a^3\Pi$  est relativement mal représentée lorsqu'on se limite à l'approximation Hartree - Fock puisqu'on trouve alors  $36 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de la valeur expérimentale déperturbée  $41,51 \text{ cm}^{-1}$  (9). En introduisant l'interaction de configurations, on obtient un accord nettement meilleur ( $A_e = 39,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Remarquons qu'à la distance internucléaire d'équilibre de l'état  $a^3\Pi$  ( $r_e = 2,2853 \text{ Bohrs}$ ) la participation globale à la fonction d'onde des configurations autres que  $(1\pi^4 5\sigma 2\pi)$  est d'environ 8 % et que la correction qu'elles amènent sur  $A_e$  est du même ordre de grandeur (environ 10 %). Lorsque la distance internucléaire augmente, l'écart entre les valeurs HF et CI du paramètre diagonal  $A$  ( $a^3\Pi$ ) reste sensiblement constant alors que la participation des configurations secondaires à la fonction d'onde augmente fortement. Parmi ces configurations, celles qui contribuent de façon non négligeable à la valeur de  $A$  sont (Table XXXVIII) :

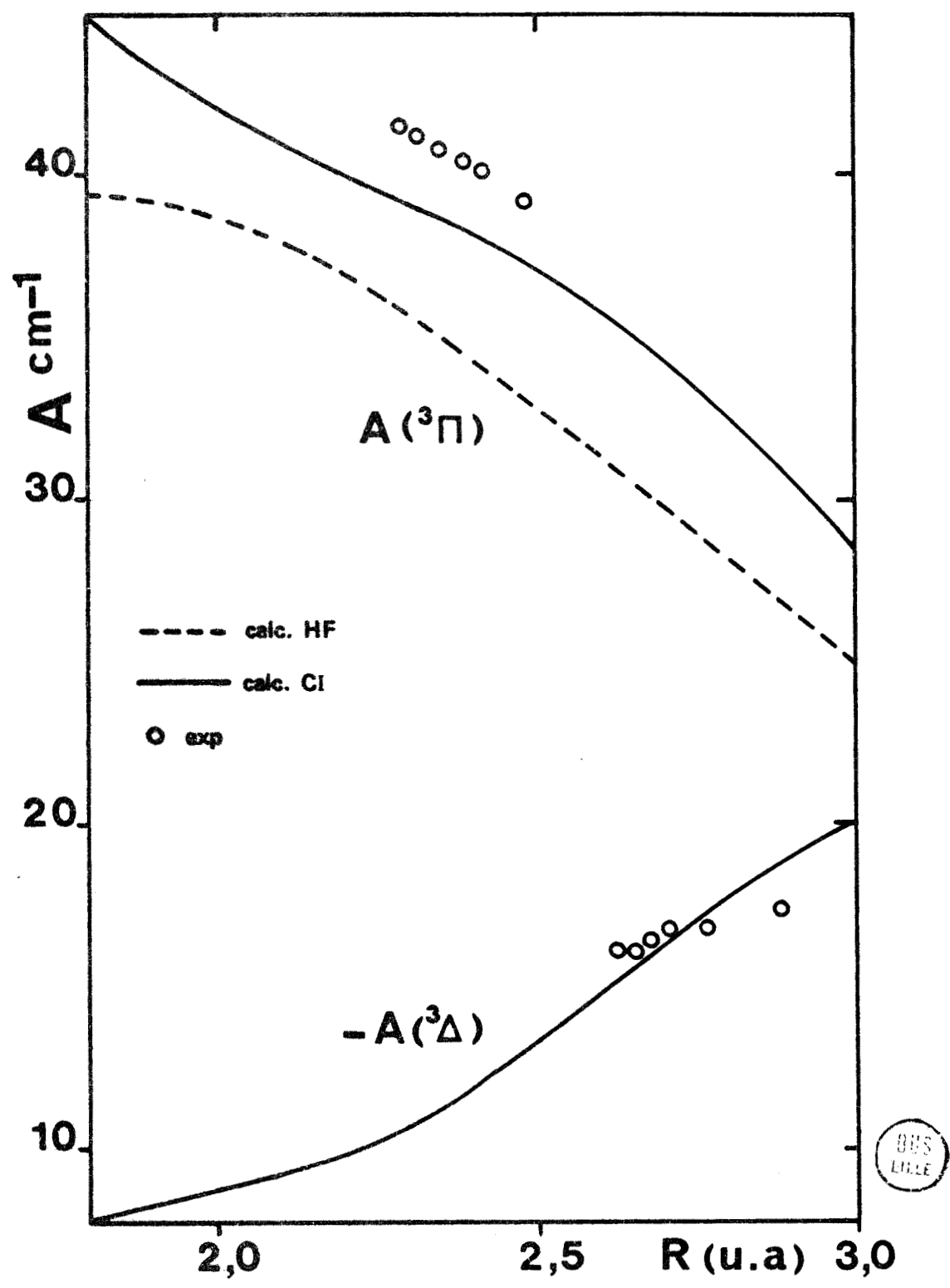


Figure 21 Constantes de couplage spin - orbite diagonales dans les états  ${}^3\Pi$  et  ${}^3\Delta$  de  $\text{CO}$ .



TABLE XXXVIII

Calcul de la constante de couplage spin - orbite diagonale<sup>a</sup>  
de l'état  $a^3\Pi$ 

	2,2 Bohrs	2,6 Bohrs	3,0 Bohrs
$\langle 2\pi   H_{so}   2\pi \rangle^b$	36,9	31,3	25,0
$C_{2\pi}$	0,931	0,885	0,856
Contribution	34,4	27,7	21,4
$\langle 1\pi   H_{so}   2\pi \rangle$	25	24	19
$C_{1\pi 2\pi}$	0,214	0,280	0,276
Contribution	5,4	6,8	5,2
$\langle 1\pi   H_{so}   1\pi \rangle$	48	53	62
$C_{1\pi}$	0,011	0,027	0,029
Contribution	0,5	1,4	1,8
A total	40,3	35,9	28,4

<sup>a</sup> Les éléments matriciels sont en  $\text{cm}^{-1}$ <sup>b</sup>  $\langle 2\pi | H_{so} | 2\pi \rangle$  est aussi la valeur Hartree - Fock de A.

- essentiellement l'excitation  $1\pi \rightarrow 2\pi$  (par rapport à la configuration dominante  $1\pi^4 5\sigma 2\pi$ ) qui intervient à la fois par des termes croisés  $\langle 1\pi | H_{SO} | 2\pi \rangle$  et par des termes diagonaux  $\langle 1\pi | H_{SO} | 1\pi \rangle$  et  $\langle 2\pi | H_{SO} | 2\pi \rangle$  (ces derniers s'ajoutant à la contribution de la configuration dominante),

- à un degré moindre les excitations  $5\sigma \rightarrow 6\sigma$ ,  $4\sigma \rightarrow 5\sigma$  et  $4\sigma \rightarrow 6\sigma$  qui fournissent une contribution diagonale  $\langle 2\pi | H_{SO} | 2\pi \rangle$ , surtout importante lorsque la distance internucléaire est grande (contribution totale pratiquement nulle à la distance d'équilibre  $r_e$  mais égale à  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  à  $R = 3 \text{ Bohrs}$ ).

## 2 ) LES PARAMETRES DE DISTORSION CENTRIFUGE DE L'INTERACTION SPIN - ORBITE

---

### 2 - 1 Définition et valeurs expérimentales des paramètres

---

L'influence de la force centrifuge due à la rotation de la molécule sur le couplage spin - orbite est généralement caractérisée par deux constantes (59).

La première, généralement notée  $\alpha_A$ , définit l'évolution de la constante A avec le nombre quantique de vibration  $v$  selon la formule :

$$A_v = A_e - \alpha_A \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

Sous cette forme, on voit que  $\alpha_A$  traduit, pour l'effet spin - orbite, le même phénomène (la dépendance en  $v$ ) que  $\alpha_e$  pour la constante de rotation B ou  $\beta_e$  pour la constante de distorsion centrifuge de l'énergie de rotation D. A partir des valeurs de  $A_v$  données par Field (9) et matérialisées sur la figure 20 par des cercles situés à la distance d'équilibre moyenne  $\langle v | R | v \rangle$  de chaque niveau  $v$ , nous avons pu déduire pour  $\alpha_A$  les valeurs portées dans la troisième colonne de la table XXXIX.

La seconde constante, notée  $A_{J,v}$  caractérise, dans chaque niveau  $v$ , l'évolution de la constante  $A_v$  en fonction du nombre quantique de rotation J selon la formule

$$A_v(J) = A_v(0) + A_{J,v} J(J+1)$$

avec 
$$A_{J,v} = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle v | B(R) | v' \rangle \langle v' | A(R) | v \rangle}{E_v - E_{v'}}$$

Cette constante  $A_{J,v}$  est beaucoup plus faible que  $\alpha_A$  (voir Table XXXIX). De plus, elle est difficile à obtenir à partir des résultats expérimentaux car, du point de vue du traitement des données effectué par la

TABLE XXXIX

Constantes calculées et observées ( $\text{cm}^{-1}$ ) relatives  
à la dépendance de A par rapport à R

Etat	$\alpha_A$ calc.	$\alpha_A$ exp. <sup>a</sup>	$A_J \times 10^5$ calc.	$A_J \times 10^5$ exp. <sup>b</sup>
$^3\Pi$	0.22	0.23	- 4.9	- 20.7
$^3\Delta$	0.23	0.15	- 4.3	- 15.

a - Calculés à partir des points expérimentaux jusqu'à  $v = 10$  donnés dans la référence : 8

b - Référence : 15.



méthode des moindres carrés non linéaire (9),  $A_J$  est fortement corrélée avec d'autres constantes. Ceci explique certainement la dispersion assez considérable obtenue par Field pour ses paramètres  $A_J$  en fonction de  $v$  et nous amène à mettre en doute leur fiabilité.

## 2 - 2 Calcul des paramètres

---

Veseth (60) a montré que, dans le cas où on suppose que le potentiel de vibration est harmonique, les constantes  $A_J$  et  $\alpha_A$  sont reliées à la pente  $(\partial A/\partial R)_e$  des courbes de la figure 20 au voisinage de la distance d'équilibre par les relations :

$$A_J = 2 \left( \frac{dA}{dR} \right) r_e \left( \frac{B_e}{\omega_e} \right)^2$$

et

$$\alpha_A = - \frac{A_J}{D_e} \left( \alpha_e + 6 \frac{B_e^2}{\omega_e} \right)$$

En substituant dans ces formules les valeurs spectroscopiques de  $B_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\alpha_e$ , et  $D_e$  (la constante de distorsion centrifuge, à ne pas confondre avec l'énergie de dissociation pour laquelle nous avons utilisé le même symbole dans la première partie de ce travail), nous avons obtenu les résultats donnés dans la quatrième colonne de la Table XXXIX.

On peut noter que les relations ci-dessus établissent un lien entre  $A_J$  et  $\alpha_A$ . Cependant, les valeurs expérimentales de  $A_J$  et  $\alpha_A$  ne sont pas cohérentes de ce point de vue. Nous avons expliqué plus haut pourquoi nous avons beaucoup plus confiance dans la valeur expérimentale de  $\alpha_A$  que dans celle de  $A_J$ . D'ailleurs, la Table XXXIX met en évidence l'excellent accord (surtout pour  $a^3\Pi$ ) qui existe entre les valeurs calculées et observées des constantes  $\alpha_A$ . Ceci nous fait penser que nos valeurs  $\frac{\partial A}{\partial R}$  sont relativement correctes et ceci est corroboré par la figure 21 (cercles blancs).

## 3 ) RELATIONS AVEC LE COMPORTEMENT DES ORBITALES

---

Il est intéressant de remarquer que les valeurs de  $A$  et de  $\frac{\partial A}{\partial R}$  sont tout à fait en accord avec ce qu'on était en droit d'attendre à partir de raisonnements simples portant sur le comportement des orbitales lorsque la distance internucléaire varie.

Du point de vue semi-empirique de Ishiguro et Kobori (36), on a en effet (voir A I et ch. II C 3.3) :

$$A(a^3\Pi) = a_{2\pi}$$

et

$$A(d^3\Delta) = \frac{1}{2} (a_{2\pi} - a_{1\pi})$$

D'après la figure 17, l'orbitale  $1\pi$  est centrée sur l'oxygène tandis que l'orbitale  $2\pi$  est sur le carbone. L'effet spin - orbite des couches de valence  $2p$  étant nettement plus fort dans l'oxygène que dans le carbone ( $\xi_{\text{O}} = 151 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\xi_{\text{C}} = 32 \text{ cm}^{-1}$ ), on en déduit que  $A (d^3 \Delta)$  doit être négatif alors que  $A (a^3 \Pi)$  doit être positif et plus grand que la valeur absolue de  $A (d^3 \Delta)$ .

En ce qui concerne l'évolution de  $A$  avec  $R$ , il faut remarquer que lorsque la distance internucléaire augmente, l'orbitale  $2\pi$  se localise de plus en plus fortement sur le carbone et perd ainsi progressivement le faible caractère  $2p$  (O), générateur d'effets spin - orbite plus importants, qu'elle avait pour de plus petites séparations des noyaux : par conséquent  $a_{2\pi}$  décroît lorsque  $R$  croît et  $\frac{\partial A}{\partial R}$  est négatif pour l'état  $a^3 \Pi$ . En revanche l'orbitale  $1\pi$  accroît sa localisation sur l'oxygène quand  $R$  augmente et il en résulte que la valeur de  $a_{1\pi}$  varie dans le même sens que  $R$ . Par conséquent, la différence  $(a_{2\pi} - a_{1\pi})$  doit décroître lorsque la distance internucléaire croît, ce qui signifie que  $\frac{\partial A}{\partial R}$  est également négatif pour l'état  $d^3 \Delta$ .

Les bons résultats que nous avons ainsi obtenus pour  $A$  sur des bases simples nous invitent à reprendre le raisonnement analogue effectué précédemment pour les interactions non diagonales. Nous avons vu (ch. IV C.2) que ce raisonnement prévoyait une variation importante du paramètre  $a_{1\pi 5\sigma}$  contrairement aux résultats expérimentaux de Field et coll.(1). Nous allons maintenant chercher la cause de cet apparent désaccord.

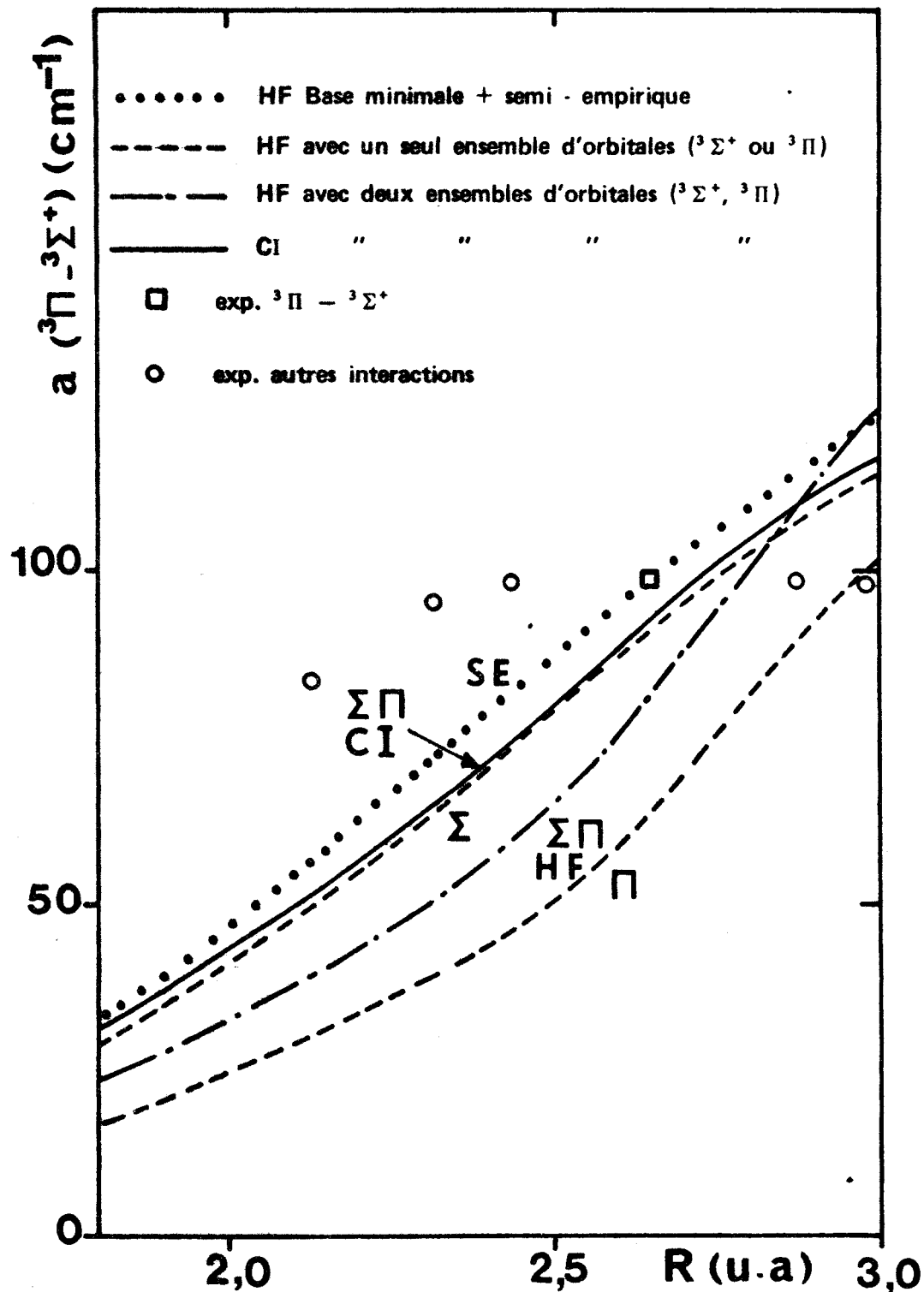


Figure 22 Paramètre d'interaction spin - orbite  ${}^3\Pi_1 - {}^3\Sigma_1^+$  calculé à divers degrés d'approximation.



## C – CALCUL DES PARAMETRES DE PERTURBATION LIES A L'INTERACTION

---

### SPIN – ORBITE

---

#### 1 ) PLURALITE DES PARAMETRES DE PERTURBATION SPIN-ORBITE.

---

##### 1 - 1 Insuffisance des calculs en orbitales orthogonales

---

L'une des hypothèses de Field et coll. (1) était, nous l'avons dit, de considérer que toutes les perturbations d'origine spin-orbite observées pouvaient être exprimées en fonction d'un élément matriciel monoélectronique  $\underline{a}$  défini de manière unique et égal à  $\langle 1\pi | a\lambda^+ | 5\sigma \rangle$ . Cette hypothèse revenait à supposer que la forme des orbitales est exactement la même dans tous les états électroniques mis en jeu dans ces perturbations. Pour étudier la légitimité de cette hypothèse nous avons effectué un certain nombre de calculs du paramètre  $\underline{a}$  dans les conditions suivantes:

- 1 - Soit en utilisant uniquement les orbitales Hartree-Fock résultant du calcul variationnel de l'état  $(1\pi^4 5\sigma 2\pi) {}^3\Pi$ .
- 2 - Soit en utilisant les orbitales Hartree-Fock résultant du calcul variationnel de l'état  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi) {}^3\Sigma^+$ .

Les résultats de ces calculs sont représentés dans la figure 22 par les courbes notées  $\Pi$  et  $\Sigma$  respectivement. On peut se rendre compte immédiatement que ces deux courbes ne sont nullement confondues: au r-centroïde de l'interaction  ${}^3\Pi - {}^3\Sigma^+$  ( $R=2,64$  Bohrs) les résultats pour  $\underline{a}$  diffèrent de  $30 \text{ cm}^{-1}$ , c'est à dire 30 % de la valeur expérimentale.

##### 1 - 2 Existence d'un paramètre de perturbation différent pour chaque paire d'états en interaction.

---

Le résultat précédent indique qu'on ne peut pas choisir d'utiliser les orbitales d'un état électronique plutôt que celle d'un autre pour calculer  $\underline{a}$ . Nous avons donc décidé d'effectuer le calcul de  $\underline{a}$  en orbitales non orthogonales ( voir les détails plus loin) mais d'abord en supposant simplement que les deux états de la configuration  $(1\pi^4 5\sigma^2 2\pi)$  avaient les mêmes orbitales (nous avons choisi celles de  ${}^3\Pi$ ) et que tous les états de la configuration  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi)$  avaient des orbitales identiques entre elles (nous avons choisi celles de  ${}^3\Sigma^+$ ) mais différentes de

celle de  ${}^3\Pi$ .

Le résultat de ce calcul de l'interaction spin-orbite  ${}^3\Pi - {}^3\Sigma^+$  est donné dans la figure 22, dans l'approximation Hartree-Fock ( $\Sigma\Pi HF$ ) d'une part, et en incluant l'interaction de configurations ( $\Sigma\Pi CI$ ) d'autre part. On peut remarquer que la courbe Hartree-Fock en orbitales non orthogonales de  ${}^3\Pi$  et  ${}^3\Sigma^+$  ne suit ni les courbes Hartree-Fock pour les orbitales de  ${}^3\Pi$  ou de  ${}^3\Sigma^+$ , ni même une courbe moyenne et que, par conséquent, elle ne peut se déduire des résultats des calculs en orbitales orthogonales.

Nous reviendrons plus tard, lors de l'étude générale, sur les effets de l'introduction de l'interaction de configurations dans le calcul de  $\underline{a}$ . Le point que nous désirons mettre ici en évidence est le fait que, quel que soit le degré d'approximation utilisé, le paramètre  $\underline{a}$ , calculé ici pour l'interaction  ${}^3\Pi - {}^3\Sigma^+$ , varie nettement avec R, contrairement aux observations expérimentales de Field et coll. (1). Afin d'obtenir un accord avec leurs résultats, nous allons devoir encore améliorer la précision des calculs de  $\underline{a}$  en tenant compte des différences, même faibles, qui existent entre les fonctions d'onde des états électroniques. Dans ces conditions, nous sommes obligés de considérer un paramètre  $\underline{a}$  pour chaque paire d'états électroniques en interaction. Ce paramètre  $\underline{a}$  est défini par les relations de la Table XXIX. Ainsi, par exemple:

$$\underline{a}({}^3\Pi_1 - {}^3\Sigma_1^+) = 4 \langle {}^3\Pi_1 | H_{SO} | {}^3\Sigma_1^+ \rangle$$

$$\underline{a}({}^3\Pi_0 - {}^3\Sigma_0^+) = 2\sqrt{2} \langle {}^3\Pi_0 | H_{SO} | {}^3\Sigma_0^- \rangle$$

Ce n'est que dans l'approximation SCF et lorsqu'on suppose de plus que tous les états ont les mêmes orbitales, que l'on peut, pour chaque valeur de R, écrire comme l'a fait Field:

$$\underline{a}({}^3\Pi - {}^3\Sigma^+) = \underline{a}({}^3\Pi - {}^1\Sigma^-) = \langle 1\pi | a\lambda^+ | 5\sigma \rangle$$

## 2 ) CALCUL DES PARAMETRES DE PERTURBATION SPIN-ORBITE EN ORBITALES

### NON-ORTHOGONALES.

#### 2 - 1 Présentation des calculs

Le calcul des paramètres  $\underline{a}$  en orbitales non orthogonales représente un travail beaucoup plus délicat que lorsque les orbitales sont orthogonales. Dans le second cas,



en effet, les seuls éléments non nuls de l'opérateur spin-orbite, considéré comme un opérateur essentiellement monoélectronique, sont ceux qui apparaissent entre déterminants ne différant que par une seule spin-orbitale. Par contre, lorsqu'on utilise des ensembles d'orbitales différents pour représenter chacun des deux états en interaction, on doit garder en mémoire que les spin-orbitales de même numéro et de même symétrie ne sont pas identiques dans les déterminants couplés et que le recouvrement de deux spin-orbitales de même symétrie et de même spin mais de numéro différent et provenant de chacun des deux ensembles n'est pas strictement égal à zéro, comme ce serait le cas dans l'approximation des orbitales orthogonales.

### 2.2 Exemples et notations

Nous avons donc établi les formules nécessaires au calcul des paramètres  $a$  en orbitales non orthogonales et nous les avons réunies dans la Table XL. Pour présenter les notations de cette table et mettre en lumière les nuances introduites par ce genre de calcul, nous allons traiter un exemple simple relatif à deux interactions entre déterminants appartenant à la configuration prédominante de l'état  $^3\Sigma_1^+$  (ou  $^3\Sigma_1^-$ ) et à la configuration secondaire la plus importante,  $(1\pi^3 5\sigma 2\pi^2)$ ; de l'état  $^3\Pi_1$  (ou  $^1\Pi_1$ ). Nous allons en effet comparer les interactions (entre déterminants de Slater):

$$\langle \bar{5}\sigma \ 1\pi^+ \ \bar{1}\pi^+ \ 1\pi^- \ \bar{2}\pi^+ \ 2\pi^- \mid \sum_i \frac{1}{2} a_i \ell_i^+ s_i^- \mid 5\sigma \ \bar{5}\sigma \ 1\pi^+ \ \bar{1}\pi^+ \ 1\pi^- \ 2\pi^- \rangle$$

et  $\langle \bar{5}\sigma \ 1\pi^+ \ 1\pi^- \ \bar{1}\pi^- \ 2\pi^+ \ 2\pi^+ \mid \sum_i \frac{1}{2} a_i \ell_i^+ s_i^- \mid 5\sigma \ \bar{5}\sigma \ 1\pi^+ \ 1\pi^- \ \bar{1}\pi^- \ 2\pi^+ \rangle$

En orbitales orthogonales, ces deux éléments matriciels sont égaux au signe près et valent tous deux  $\langle 5\sigma \mid \frac{1}{2} a \ell^+ s^- \mid 2\pi^+ \rangle$ . Par contre, si on utilise des orbitales non orthogonales entre les deux états, il n'en est plus exactement de même. En effet:

- pour la première interaction, qui fait intervenir, outre le produit S des recouvrements partiels des autres symétries, des éléments de matrice de l'opérateur spin-orbite entre déterminants des orbitales  $\bar{\pi}^+$  et  $\sigma$  du type 2x2

$$\int \begin{vmatrix} \bar{1}\pi^+(1) & \bar{2}\pi^+(1) \\ \bar{1}\pi^+(2) & \bar{2}\pi^+(2) \end{vmatrix}^* \left( \frac{1}{2} \ell_1^+ s_1^- + \frac{1}{2} \ell_2^+ s_2^- \right) \begin{vmatrix} \bar{1}\pi^+(1) & i\sigma(1) \\ \bar{1}\pi^+(2) & i\sigma(2) \end{vmatrix} dv_1 dv_2$$

nous écrirons le résultat total sous la forme:

$$\frac{5\sigma}{2\pi^+} - \frac{5\sigma}{1\pi^+} \frac{\bar{1}\pi^+}{2\pi^+}$$

- pour la seconde interaction qui ne fait intervenir, outre la même quantité S que précédemment, que des éléments monoélectroniques du type

$$\int \bar{2}\pi^+(1)^* \left( \frac{1}{2} a_1 \ell_1^+ s_1^- \right) i\sigma(1) dv_1 \cdot \int 1\pi^-(2) 1\pi^-(2) dv_2$$

nous aurons simplement le résultat:

$$\frac{5\sigma}{2\pi^+}$$

TABLE XL — Éléments matriciels des perturbations produites par le hamiltonien  $H_{SO}$  d'interaction spin-orbite entre états décrits par des orbitales non orthogonales.

(La notation est précisée dans le texte, ch. VI C 2. Les coefficients de normalisation (hors CI) donnés ne sont pris en compte que dans les colonnes « total » .

\* Pour les interactions avec  $^1\Sigma_0^-$ , multiplier le résultat donné dans ces tables par le facteur  $\sqrt{2}$  pour tenir compte de la symétrisation de Kramers de  $^3\Pi$  et  $^1\Pi$ . Pour plus de détails se reporter au texte).

1 - Entre configurations dominantes de la CI

$$a) \langle (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi) ^3\Sigma_1^\pm | \frac{1}{2} \sum_i a_i \ell_i^- s_i^\pm | (5\sigma 1\pi^4 2\pi) ^3,^1\Pi_1 \rangle$$

$^3,^1\Pi_1$ \ $^3\Sigma_1^\pm$	$\frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma\bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^- $	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma\bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	Total	
			$^3,^1\Pi_1 - ^3\Sigma_1^+$	$^3,^1\Pi_1 - ^3\Sigma_1^-$
$\frac{1}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	$+ \frac{5\sigma}{1\pi^+}$	$+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^+}$	$-\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^+}$
$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	—		

$$b) \langle (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi) ^3\Delta_1 | \frac{1}{2} \sum_i a_i \ell_i^- s_i^- | (5\sigma 1\pi^4 2\pi) ^3,^1\Pi_1 \rangle$$

$^3,^1\Pi_1$ \ $^3\Delta_1$	$ 5\sigma\bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ $	Total
$\frac{1}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{5\sigma}{1\pi^-}$
$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	$+ \frac{5\sigma}{1\pi^-}$	



$$c) < (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi) \ ^1\Sigma_0^- \mid \frac{1}{2} \sum a_i (\varrho_i^- s_i^- + \varrho_i^+ s_i^+) \mid (5\sigma 1\pi^4 2\pi) \ ^3\Pi_{0+} >$$

$\begin{matrix} \ ^1\Sigma_0^- \\ \hline \ ^3\Pi_{0+} \end{matrix}$	$\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- \mid$	$-\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- \mid$	$-\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$+\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	Total
$\mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$+\frac{5\sigma 2\pi^-}{2\pi^+ 1\pi^-}$	$-\frac{5\sigma 2\pi^-}{2\pi^+ 1\pi^-}$	$+\frac{5\sigma 2\pi^+}{2\pi^+ 1\pi^+}$	$+\frac{5\sigma}{1\pi^+} - \frac{5\sigma 2\pi^+}{2\pi^+ 1\pi^+}$	$+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^+}$

2 - Entre une configuration dominante et une configuration secondaire de la CI

$$a) < (1\pi^4 2\pi^2) \ ^3\Sigma_1^- \mid \frac{1}{2} \sum a_i (\varrho_i^- s_i^- + \varrho_i^+ s_i^+) \mid (5\sigma 1\pi^4 2\pi) \ ^3\Pi_{1+} >$$

$\begin{matrix} \ ^3\Pi_{1+} \\ \hline \ ^3\Sigma_1^- \end{matrix}$	$\mid 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$\mid 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	Total
$\cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$-\frac{2\pi^-}{5\sigma} + \frac{1\pi^- 2\pi^-}{5\sigma 1\pi^-}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{2\pi^-}{5\sigma} - \frac{1\pi^- 2\pi^-}{5\sigma 1\pi^-} \right]$	
$\pm \frac{1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	—		



b)  $\langle (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)^3 \Sigma^\pm | \frac{1}{2} \sum_i a_i \zeta_i^\pm | (5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)^3 \cdot 1 \Pi_1 \rangle$

	${}^3 \Sigma_1^-$	$\frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^- $	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	Total	
				${}^3 \cdot 1 \Pi_1 - {}^3 \Sigma^+$	${}^3 \cdot 1 \Pi_1 - {}^3 \Sigma^-$
$\frac{c_1}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	—	$+$ $\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$+$ $\frac{c_1}{2} \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{c_1}{2} \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$
$\frac{c_2}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	—	—	—	—
$\frac{c_3}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	$+$ $\frac{5\sigma}{2\pi^+} - \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+}$	—	—	$+$ $\frac{c_3}{2} [ \frac{5\sigma}{2\pi^+} + \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$+\frac{c_3}{2} \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+}$
$\frac{c_4}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	—	—	—	—
$\frac{c_5}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	—	$-$ $\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{c_5}{2} \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$+\frac{c_5}{2} \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$
$\frac{c_6}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	—	—	—	—
$\frac{c_7}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	—	$-$ $\frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$-\frac{c_7}{2} \frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$+\frac{c_7}{2} \frac{5\sigma}{2\pi^+}$
$\frac{c_8}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	—	—	—	—

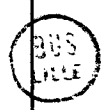


Table XL (suite)

$$c) < (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi) \quad {}^1\Sigma_0^- \mid \frac{1}{2} \sum_i a_i \xi_i \mid (5\sigma 1\pi^3 2\pi^2) \quad {}^3\Pi_{0+} >$$

${}^3\Pi_{0+}$	${}^1\Sigma_0^-$	$\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- \mid$	$-\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- \mid$	$-\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$+\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	Total
$-k_1$	$\mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	—	—	—	—	0
$-k_2$	$\mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	—	$+\frac{5\sigma}{2\pi^+} - \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	—	$-\frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$+\frac{k_2}{2} \frac{5\sigma}{2\pi^+}$
$-k_3$	$\mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	—	—	—	—	0
$-k_4$	$\mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$+\frac{5\sigma}{2\pi^+} - \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	—	—	$+\frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{k_4}{2} \frac{5\sigma}{2\pi^+}$
$+k_5$	$\mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	—	—	$-\frac{5\sigma}{2\pi^+} + \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$-\frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$+\frac{k_5}{2} \left[ \frac{5\sigma}{2\pi^+} - 2 \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+} \right]$



Table XL (suite)  
 $d) < (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi) \Delta_1 \mid \frac{1}{2} \sum a_i c_i^+ s_i^- \mid (5\sigma 1\pi^3 2\pi^2) \Delta_1 \Pi_1 >$

$\Delta_1$	$\Delta_1$	Total
$\frac{c_1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^3 2\pi \mid$	$\mid 5\sigma 1\pi^3 2\pi \mid$	$\pm \frac{c_1}{\sqrt{2}} \frac{5\sigma 1\pi^3}{1\pi^2 2\pi}$
$\pm \frac{c_2}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	$-\frac{5\sigma 1\pi^3}{1\pi^2 2\pi}$	
$+\frac{c_3}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	$\mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	0
$\pm \frac{c_4}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	$\mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	
$+\frac{c_5}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	$\mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	
$\pm \frac{c_6}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	$+\frac{5\sigma}{2\pi}$	$\mp \frac{c_6}{\sqrt{2}} \frac{5\sigma}{2\pi}$
$+\frac{c_7}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	$\mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	
$\pm \frac{c_8}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^3 1\pi^2 2\pi \mid$	$-\frac{5\sigma 1\pi^3}{1\pi^2 2\pi}$	$\mp \frac{c_8}{\sqrt{2}} \frac{5\sigma 1\pi^3}{1\pi^2 2\pi}$



En pratique, la notation entre crochets que nous utiliserons s'obtient pour chaque interaction en écrivant l'un au-dessus de l'autre les déterminants couplés et en supprimant les orbitales semblables des symétries non connectées par les opérateurs spin-orbite non-diagonaux en  $\ell^+s^-$  (si  $\Delta\Lambda = +1$ ) ou  $\ell^-s^+$  (si  $\Delta\Lambda = -1$ ). On effectue ensuite, s'il y a lieu, le développement des déterminants partiels connectés par ces opérateurs, faisant ainsi apparaître des recouvrements que l'on élimine de la notation s'ils correspondent au même numéro de spin-orbitale.

### 2 - 3 Simplification des formules

---

Le dernier problème dont nous parlerons dans ce paragraphe est celui de savoir si la valeur d'une interaction spin-orbite non-diagonale dépend des signes et des spins des spin-orbitales couplées. Ce problème ne se posera jamais pour les couplages simples qui seront toujours du type  $[\frac{5\sigma}{2\pi^+}]$  pour les interactions  $\Sigma - \Pi$  et du type  $[\frac{5\sigma}{2\pi^-}]$  pour les interactions  $\Delta - \Pi$ . Il n'apparaît que dans le cas des couplages doubles du type  $[\frac{5\sigma}{1\pi^+} \frac{1\pi^-}{2\pi^-}]$  ou  $[\frac{5\sigma}{1\pi^+} \frac{1\pi^-}{2\pi^+}]$ . En effectuant le développement complet de ces interactions, on peut vérifier qu'elles sont exactement égales. Nous pouvons donc conclure que les termes de couplage doubles de l'interaction spin - orbite ne dépendent que des orbitales connectées (et non des spin - orbitales).

## 4 ) RESULTATS DES CALCULS EN ORBITALES NON - ORTHOGONALES

---

### 4 - 1 Approximation Hartree - Fock

---

Dans l'approximation Hartree - Fock, chaque état est décrit par ses propres orbitales moléculaires déduites d'un calcul SCF indépendant. La valeur Hartree - Fock des éléments matriciels d'interaction spin - orbite entre les différents états se trouve dans la Table XLI, dans la première case en haut à gauche (ligne  $\langle H_{so} \rangle$ , colonne de l'interaction  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi) - (1\pi^4 5\sigma 2\pi)$ ) pour trois distances ( $R = 2,2$  Bohrs ;  $2,6$  Bohrs ;  $3,0$  Bohrs pour les interactions avec l'état  $^3\Pi$  et  $R = 2,2$  Bohrs ;  $2,4$  Bohrs ;  $3,0$  Bohrs pour les interactions avec l'état  $^1\Pi$ ) de chaque interaction mettant en jeu les composantes  $\Omega = 1$  de ces états. En multipliant l'élément matriciel  $\langle H_{so} \rangle$  par un facteur simple et adéquat donné par exemple dans la Table XXIX, on en déduit la valeur du paramètre  $a$  pour l'interaction considérée. Cette valeur est donnée entre parenthèses dans la Table XLII.

A partir des calculs faits, non seulement pour les trois distances données ci - dessus, mais également pour d'autres distances internucléaires, nous avons tracé les courbes représentant l'évolution des paramètres  $a$  avec  $R$  (Figure 23). Ces courbes sont différentes pour chaque paire d'états en interaction. Elles se groupent en deux faisceaux, l'un correspondant aux interactions avec l'état  $^3\Pi$  et

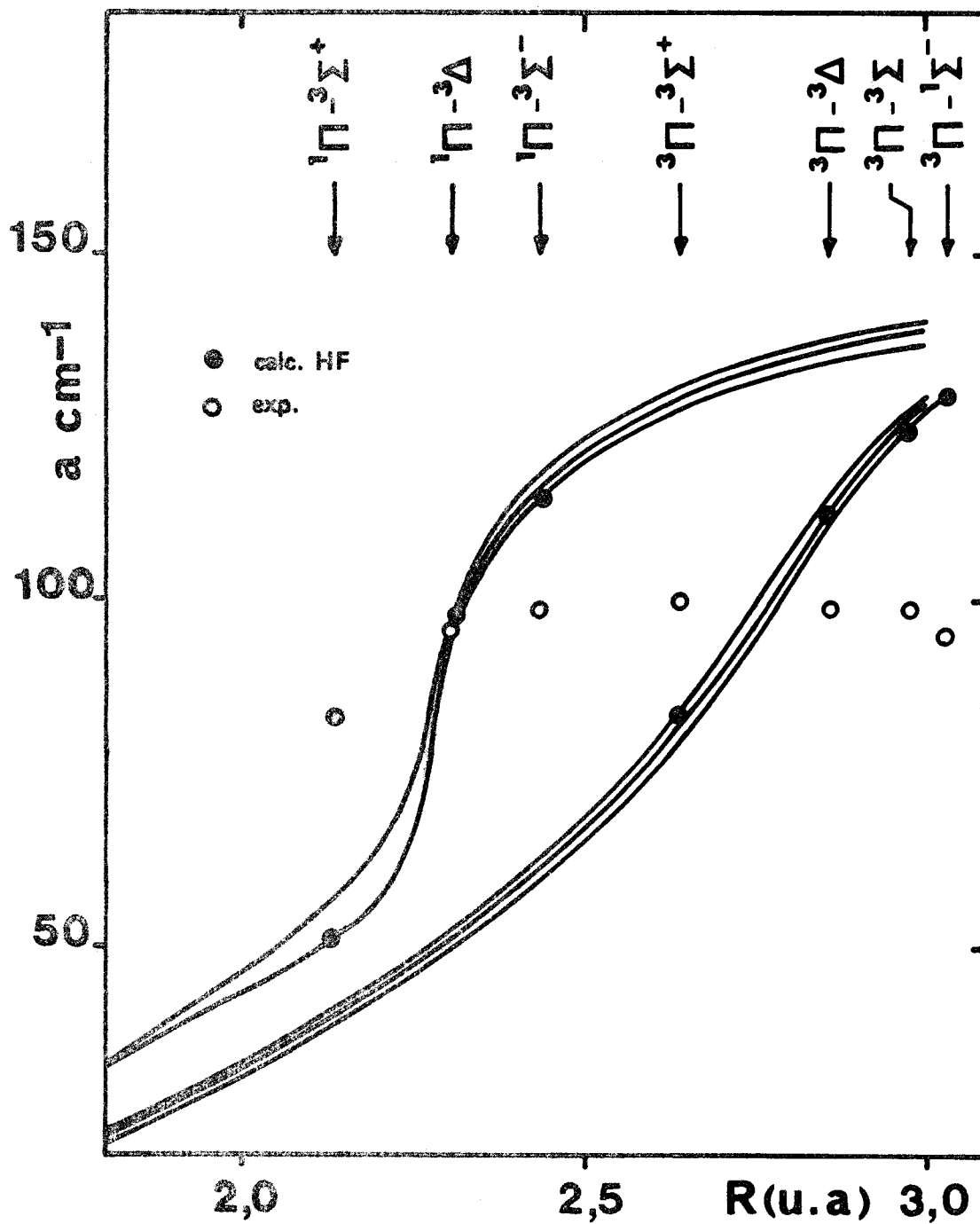


Figure 23 Valeurs Hartree - Fock calculées du paramètre de perturbation spin - orbite  $\underline{a}$  et comparaison avec les valeurs expérimentales ( Les courbes pour  $\underline{a}$  ( $^3\Pi - ^3\Sigma^-$ ) et  $\underline{a}$  ( $^3\Pi - ^1\Sigma^-$ ) sont identiques à ce degré d'approximation).





l'autre, qui fournit, pour R donné, des valeurs de  $\underline{a}$  plus élevées, aux interactions avec l'état  $^1\Pi$ .

Comme nous l'avions prévu précédemment sur des bases qualitatives, les paramètres  $\underline{a}$  varient largement avec la distance internucléaire, ce qui peut être relié à l'évolution de la population 2p (O) des orbitales moléculaires (voir Fig. 18). D'autre part, si on compare, au r - centroïde de chaque interaction, la valeur de  $\underline{a}$  que nous avons calculée (cercles noirs) à la valeur de  $\underline{a}$  expérimentale (cercles blancs) donnée par Field et coll. (1), nous obtenons des erreurs relatives pouvant aller jusqu'à 40 %. Pour améliorer les résultats, nous avons donc effectué le calcul des paramètres  $\underline{a}$  en utilisant les fonctions d'onde CI de la Table XXXVII.

#### 4 - 2 Introduction de l'interaction de configurations

---

La prise en considération de l'interaction de configurations dans les fonctions d'onde provoque d'importants changements dans la valeur des paramètres. Par rapport aux calculs Hartree - Fock, l'effet global de cette nouvelle représentation des fonctions d'onde est d'augmenter le paramètre  $\underline{a}$  pour les faibles distances internucléaires et de le diminuer pour les plus grandes valeurs de R.

Le détail de l'apport des configurations secondaires dans la valeur du paramètre  $\underline{a}$  est donné pour chaque interaction dans la Table XLI. En la consultant, on peut se rendre compte que c'est surtout l'amélioration des fonctions d'onde des états  $a^3\Pi$  et  $A^1\Pi$  qui est responsable du changement observé sur la valeur des paramètres  $\underline{a}$ .

Il faut en effet rappeler que les états  $^3\Sigma^+$ ,  $^3\Delta$  et  $^1\Sigma^-$  sont déjà bien représentés par une seule configuration,  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi)$ , dont le coefficient dans le développement CI est d'environ 0,98 ; en conséquence, les autres configurations (parmi lesquelles les plus importantes sont celles qui sont formellement mono - excitées par rapport aux états  $\Pi$ ) ne fournissent que de très faibles contributions dont le total peut être estimé à environ 2 % de la valeur HF de  $\underline{a}$ . En fait, la contribution exacte de ces éléments matriciels d'interaction spin - orbite liés aux configurations secondaires des états  $^3\Sigma$ ,  $^3\Delta$  et  $^1\Sigma^-$  est difficile à calculer car il semble que, dans ce cas seulement, les intégrales à deux centres ne soient pas réellement négligeables. Il est donc heureux, pour la précision de nos calculs, que cette contribution soit faible.

Comme nous l'avons déjà mentionné (ch.V.3), la situation est quelque peu différente dans le cas des états  $^3\Sigma^-$  et  $^1\Delta$  qui ont une contribution spécifique relativement importante de la configuration  $(1 - 4\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2)$ , surtout pour les faibles valeurs de R. Cette contribution a été incluse dans la détermination des paramètres  $\underline{a}$  correspondants tandis que partout ailleurs, nous n'avons pris en considération que les effets dus à l'interaction de configurations dans les états  $\Pi$ .

La configuration secondaire des états  $\Pi$  la plus importante pour le calcul des paramètres  $\underline{a}$  s'est avérée être la configuration  $(1 - 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma 2\pi^2)$  parce qu'elle est mono - excitée par rapport à la configuration prédominante des états  $\Sigma$  et  $\Delta$  et parce qu'elle possède en même temps un assez fort

coefficient dans le développement CI des états  $\Pi$ . L'un des effets les plus remarquables produits par cette configuration secondaire est l'apparition de contributions de signes opposés pour les paramètres  $\underline{a}$  des interactions  $\Pi - \Sigma^+$  et  $\Pi - \Sigma^-$ . Ce phénomène est responsable d'un net écartement des courbes  $\underline{a} = f(R)$  dans les calculs avec CI par rapport à l'approximation HF.

Afin de mieux comprendre l'influence des corrections apportées par l'interaction de configurations, nous avons tracé, dans la Figure 24, des courbes montrant l'évolution avec R des éléments matriciels qui couplent les principaux déterminants de la CI. Grâce à la figure 18, il est aisé de comprendre certains aspects de ces courbes : ainsi, la rapide décroissance avec R des éléments  $\begin{bmatrix} 4\sigma \\ 1\pi \end{bmatrix}$  et  $\begin{bmatrix} 4\sigma \\ 2\pi \end{bmatrix}$  (pris en valeur absolue) est liée au passage de l'orbitale  $4\sigma$  de l'oxygène vers le carbone. (Cependant, la grande valeur de l'élément  $\begin{bmatrix} 4\sigma \\ 2\pi \end{bmatrix}$  pour les petits R est difficile à expliquer puisque l'orbitale  $2\pi$  est centrée sur le carbone) ; d'autre part la croissance avec R de l'élément  $\begin{bmatrix} 5\sigma \\ 1\pi \end{bmatrix}$  (qui donne l'essentiel de la valeur des paramètres spin-orbite puisque, formellement, il correspond à l'interaction entre les configurations dominantes) s'explique par le fait que l'orbitale  $5\sigma$  rejoint progressivement l'orbitale  $1\pi$  sur l'oxygène (ce dernier phénomène se produisant plus vite dans l'état  $^1\Pi$  que dans l'état  $^3\Pi$ , il est normal que l'élément  $\begin{bmatrix} 5\sigma \\ 1\pi \end{bmatrix}$  soit plus grand dans l'interaction  $^1\Pi - ^3\Sigma^+$  que dans l'interaction  $^3\Pi - ^3\Sigma^+$ ) ; enfin, l'invariance relative du paramètre  $\begin{bmatrix} 5\sigma \\ 2\pi \end{bmatrix}$  est due au fait que, lorsque R croît, l'orbitale  $5\sigma$  passe peu à peu sur l'oxygène alors que l'orbitale  $2\pi$  accentue progressivement sa localisation sur le carbone.

Les résultats des calculs incluant l'interaction de configurations sont donnés dans la Table XLI (calcul des éléments  $\langle H_{50} \rangle$  proportionnels à  $\underline{a}$  pour chaque interaction) avec le détail de l'apport de la CI. Les paramètres  $\underline{a}$  correspondants sont regroupés pour toutes les interactions dans la table XLII (nombre sans parenthèses). Leur évolution avec R est mise en évidence dans les courbes de la figure 25. Par rapport aux courbes Hartree-Fock correspondantes (figure 23), le résultat de l'inclusion de l'interaction de configurations dans les fonctions d'onde est de faire disparaître la séparation nette en deux groupes d'interactions (celles du  $^1\Pi$  et celles du  $^3\Pi$ ) en éparpillant les courbes de chaque faisceau. Cependant, les interactions mettant en jeu l'état  $^1\Pi$  restent celles qui ont les plus forts paramètres  $\underline{a}$ .

Nos résultats théoriques peuvent être comparés aux données expérimentales au r-centroïde de chaque interaction. Les paramètres  $\underline{a}$  calculés indépendamment pour chaque paire d'états électroniques et en incluant la CI des fonctions d'onde, diffèrent de moins de 10 % de la valeur expérimentale pour les interactions mettant en jeu  $^3\Pi$  et de moins de 20 % pour celles relatives à  $^1\Pi$ .

## 5) CONCLUSION

---

### 5 - 1 Validité de l'approximation r-centroïde

---

En dépit de la différence entre les courbes des figures 23 et 25, il est clair que le paramètre  $\underline{a}$  de chaque interaction varie fortement avec R. Dans ces conditions, il s'avère que la première

TABLE XLI.1 INTERACTION  ${}^3\Sigma_1^+ - {}^3\Pi_1$  (PARTIE SPIN - ORBITE)

Configurations connectées	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$				$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$				$\frac{1}{4} a$ Total
	$(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(4\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$				$(4\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$				
Déterminants connectés	$+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^+}$	$+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi^+}$	$+\frac{1}{2} \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$-\frac{1}{2} \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$+\frac{1}{2} \frac{4\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{2\pi^+}$	$-\frac{1}{2} \frac{4\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{2\pi^+}$	

R = 2,2 u.a

$\langle H_{so} \rangle$	11,09	29,81	- 1,82	- 14,78	1,82	16,60	- 3,63	- 21,00	3,63	24,63	
Coefficient	0,954	0,033	0,056	- 0,135	- 0,088	0,026	- 0,032	0,021	0,046	0,025	R = 2,2 u.a
Contribution	+ 10,58	+ 0,98	- 0,10	+ 2,00	- 0,16	+ 0,43	+ 0,12	- 0,44	+ 0,17	+ 0,62	+ 14,20 cm <sup>-1</sup>

R = 2,6 u.a

$\langle H_{so} \rangle$	19,43	26,72	- 2,38	- 16,46	2,38	18,84	- 2,61	- 14,40	2,61	17,01	
Coefficient	0,927	0,033	0,114	- 0,168	- 0,120	0,021	- 0,063	0,048	0,083	0,037	R = 2,6 u.a
Contribution	+ 18,01	+ 0,88	- 0,27	+ 2,77	- 0,29	+ 0,40	+ 0,16	- 0,69	+ 0,22	+ 0,63	+ 21,82 cm <sup>-1</sup>

R = 3,0 u.a

$\langle H_{so} \rangle$	32,47	14,31	- 1,16	- 17,92	1,16	19,08	- 0,16	- 4,21	0,16	4,37	
Coefficient	0,894	- 0,111	0,158	- 0,128	- 0,124	- 0,019	- 0,135	0,107	0,147	0,051	R = 3,0 u.a
Contribution	+ 29,03	- 1,59	- 0,18	+ 2,29	- 0,14	- 0,36	+ 0,02	- 0,45	+ 0,02	+ 0,22	+ 28,86 cm <sup>-1</sup>

Les éléments matriciels et leurs contributions sont en cm<sup>-1</sup>.

TABLE XL1.2 INTERACTION  $^3\Sigma_1^- - ^3\Pi_1$  (PARTIE SPIN - ORBITE)

Configurations connectées	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^4 2\pi)$		$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$		$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$			$(1\pi^4 2\pi^2)$ $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$-\frac{1}{4} a$ Total			
	$-\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi}$	$-\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi}$	$-\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi}$ $+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{2\pi}$	$-\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi}$ $+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{2\pi}$	$-\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi}$ $+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{2\pi}$	$-\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi}$ $+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{2\pi}$	$-\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi}$ $+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{2\pi}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{2\pi}{5\sigma}$ $+\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1\pi}{5\sigma}$				
$\langle H_{so} \rangle$	-10,77	-29,09	2,45	-13,89	-2,45	-16,34	5,89	-18,27	-5,89	-24,16	23,09	
Coefficient	0,941	0,033	0,056	-0,133	-0,087	0,025	-0,031	0,021	0,045	0,025	0,129	$R = 2,2 \text{ u.a.}$
Contribution	-10,13	-0,96	+0,14	+1,85	+0,21	-0,41	-0,18	-0,38	-0,27	-0,60	+2,98	-7,75 $\text{cm}^{-1}$
$R = 2,2 \text{ u.a.}$												
$\langle H_{so} \rangle$	-18,67	-25,87	3,69	-14,75	-3,69	-18,44	4,39	-12,21	-4,39	-16,61	25,67	
Coefficient	0,922	0,033	0,113	-0,167	-0,120	0,021	-0,063	0,048	0,083	0,037	0,060	$R = 2,6 \text{ u.a.}$
Contribution	-17,21	-0,85	+0,42	+2,46	+0,44	-0,39	-0,28	-0,59	-0,36	-0,61	+1,54	-15,43 $\text{cm}^{-1}$
$R = 3,0 \text{ u.a.}$												
$\langle H_{so} \rangle$	-31,85	-14,19	3,70	-15,45	-3,70	-19,15	1,27	-3,10	-1,27	-4,37	24,16	
Coefficient	0,894	-0,111	0,158	-0,128	-0,124	-0,019	-0,135	0,107	0,147	0,051	0,018	$R = 3,0 \text{ u.a.}$
Contribution	-28,47	+1,58	+0,58	+1,98	+0,46	+0,36	-0,17	-0,33	-0,19	-0,22	+0,43	-23,99 $\text{cm}^{-1}$



Les éléments matriciels et leurs contributions sont en  $\text{cm}^{-1}$

TABLE XLI.3 INTERACTION  $^3\Delta_1 - ^1\Pi_1$

Configurations connectées	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$		$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$		$-\frac{\sqrt{2}}{4} a$
Déterminants connectés	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{5\sigma}{1\pi}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{4\sigma}{1\pi}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{5\sigma 1\pi}{1\pi 2\pi}$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{5\sigma}{2\pi}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{4\sigma 1\pi}{1\pi 2\pi}$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{4\sigma}{2\pi}$	Total

R = 2,2 u.a

$\langle H_{SO} \rangle$	- 22,42	- 37,59	3,86	- 29,98	- 3,86	6,33	- 32,39	- 6,33
Coefficient	0,953	0,076	- 0,016	- 0,022	- 0,097	- 0,037	0,068	0,105
Contribution	- 21,37	- 2,86	- 0,06	+ 0,66	+ 0,37	- 0,23	- 2,20	- 0,66
								R = 2,2 u.a
								- 26,35 cm <sup>-1</sup>

R = 2,4 u.a

$\langle H_{SO} \rangle$	- 39,99	- 28,46	3,83	- 35,09	- 3,83	2,67	- 15,41	- 2,67
Coefficient	0,937	- 0,066	0,070	- 0,061	- 0,104	- 0,060	0,100	0,161
Contribution	- 37,47	+ 1,88	+ 0,27	+ 2,14	+ 0,40	- 0,16	- 1,54	- 0,43
								R = 2,4 u.a
								- 34,91 cm <sup>-1</sup>

R = 3,0 u.a

$\langle H_{SO} \rangle$	- 49,24	- 9,41	3,42	- 26,91	- 3,42	0,06	- 0,08	- 0,06
Coefficient	0,927	- 0,107	0,128	- 0,067	- 0,037	- 0,072	0,076	0,105
Contribution	- 45,65	+ 1,01	+ 0,44	+ 1,80	+ 0,13	- 0,00	- 0,01	- 0,01
								R = 3,0 u.a
								- 42,29 cm <sup>-1</sup>

Les éléments matriciels et leurs contributions sont en cm<sup>-1</sup>



Configurations connectées	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$		$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$			$\frac{1}{4} a$ Total
	$+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^2}$	$+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi^2}$	$+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{2\pi^2}$ $-\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^2}$	$-\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^2}$ $-\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^2}$	$+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{2\pi^2}$ $-\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi^2}$	$+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi^2}$ $-\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi^2}$	$-\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{2\pi^2}$	

R = 2,2 u.a

$\langle H_{so} \rangle$	16,33	27,52	2,18	-24,58	-2,18	22,40	-3,61	-20,17	3,61	23,78
Coefficient	0,952	0,076	-0,016	0,038	-0,022	-0,097	-0,037	-0,031	0,068	0,105
Contribution	+ 15,55	+ 2,09	- 0,03	- 0,93	+ 0,05	- 2,17	+ 0,13	+ 0,63	+ 0,25	+ 2,50
										R = 2,2 u.a + 18,07 cm <sup>-1</sup>

R = 2,4 u.a

$\langle H_{so} \rangle$	28,94	20,67	-1,93	-24,03	1,93	25,96	-0,85	-10,22	0,85	11,07
Coefficient	0,936	-0,065	0,070	0,001	-0,061	-0,103	-0,060	-0,040	0,100	0,160
Contribution	+ 27,09	- 1,34	- 0,14	+ 0,02	- 0,12	- 2,67	+ 0,01	* 0,41	+ 0,09	+ 1,77
										R = 2,4 u.a + 25,12 cm <sup>-1</sup>

R = 3,0 u.a

$\langle H_{so} \rangle$	35,08	6,69	-0,97	-18,62	0,97	19,59	0,14	0,01	-0,14	-0,15
Coefficient	0,925	-0,106	0,128	-0,062	-0,067	-0,037	-0,072	-0,003	0,076	0,105
Contribution	+ 32,45	- 0,71	- 0,12	+ 1,15	- 0,06	- 0,72	- 0,01	- 0,00	- 0,01	- 0,02
										R = 3,0 u.a + 31,95 cm <sup>-1</sup>

Les éléments matriciels et leurs contributions sont en cm<sup>-1</sup>



TABLE XLI.5 INTERACTION  ${}^3\Sigma_1^- - {}^1\Pi_1$

Configurations connectées	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^2 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$				$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$				$(1\pi^4 2\pi^2)$ $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	- $\frac{1}{4}$ a  Total
Déterminants connectés	$-\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^+}$	$-\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi^+}$	$-\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^+} \frac{1\pi^-}{2\pi^-}$	$+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{1\pi^+} \frac{1\pi^-}{2\pi^-}$	$+\frac{1}{2} \frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$-\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi^+} \frac{1\pi^-}{2\pi^-}$	$+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{2\pi^+}$	$+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{1\pi^+} \frac{1\pi^-}{2\pi^-}$	$+\frac{1}{2} \frac{4\sigma}{2\pi^+}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{2\pi^-}{5\sigma}$	

R = 2,2 u.a

$\langle H_{SO} \rangle$	- 15,73	- 26,75	3,48	- 18,43	- 3,48	- 21,91	- 4,99	- 18,20	- 4,99	- 23,19	22,63	R = 2,2 u.a  - 14,77 cm <sup>-1</sup>
Coefficient	0,939	0,075	- 0,016	0,037	- 0,021	- 0,096	- 0,036	- 0,031	0,067	0,103	0,129	
Contribution	- 14,77	- 2,01	- 0,06	- 0,68	+ 0,07	+ 2,10	- 0,18	+ 0,56	- 0,33	- 2,39	+ 2,92	

R = 2,4 u.a

$\langle H_{SO} \rangle$	- 28,09	- 20,24	3,74	- 21,82	- 3,74	- 25,56	2,12	- 8,73	- 2,12	- 10,85	22,61	R = 2,4 u.a  - 21,45 cm <sup>-1</sup>
Coefficient	0,928	- 0,065	0,070	0,001	- 0,060	- 0,103	- 0,060	- 0,039	0,099	0,159	0,086	
Contribution	- 26,07	+ 1,32	+ 0,26	- 0,02	+ 0,22	+ 2,63	- 0,13	+ 0,34	- 0,21	- 1,73	+ 1,94	

R = 3,0 u.a

$\langle H_{SO} \rangle$	- 34,38	- 6,69	3,72	- 15,91	- 3,72	- 19,63	0,36	0,53	- 0,36	0,17	22,73	R = 3,0 u.a  - 28,48 cm <sup>-1</sup>
Coefficient	0,925	- 0,106	0,128	- 0,062	- 0,066	- 0,037	- 0,072	- 0,003	0,076	0,105	0,019	
Contribution	- 31,80	+ 0,71	+ 0,48	+ 0,99	+ 0,25	+ 0,73	- 0,26	- 0,00	- 0,03	+ 0,02	+ 0,43	

Les éléments matriciels et leurs contributions sont en cm<sup>-1</sup>.



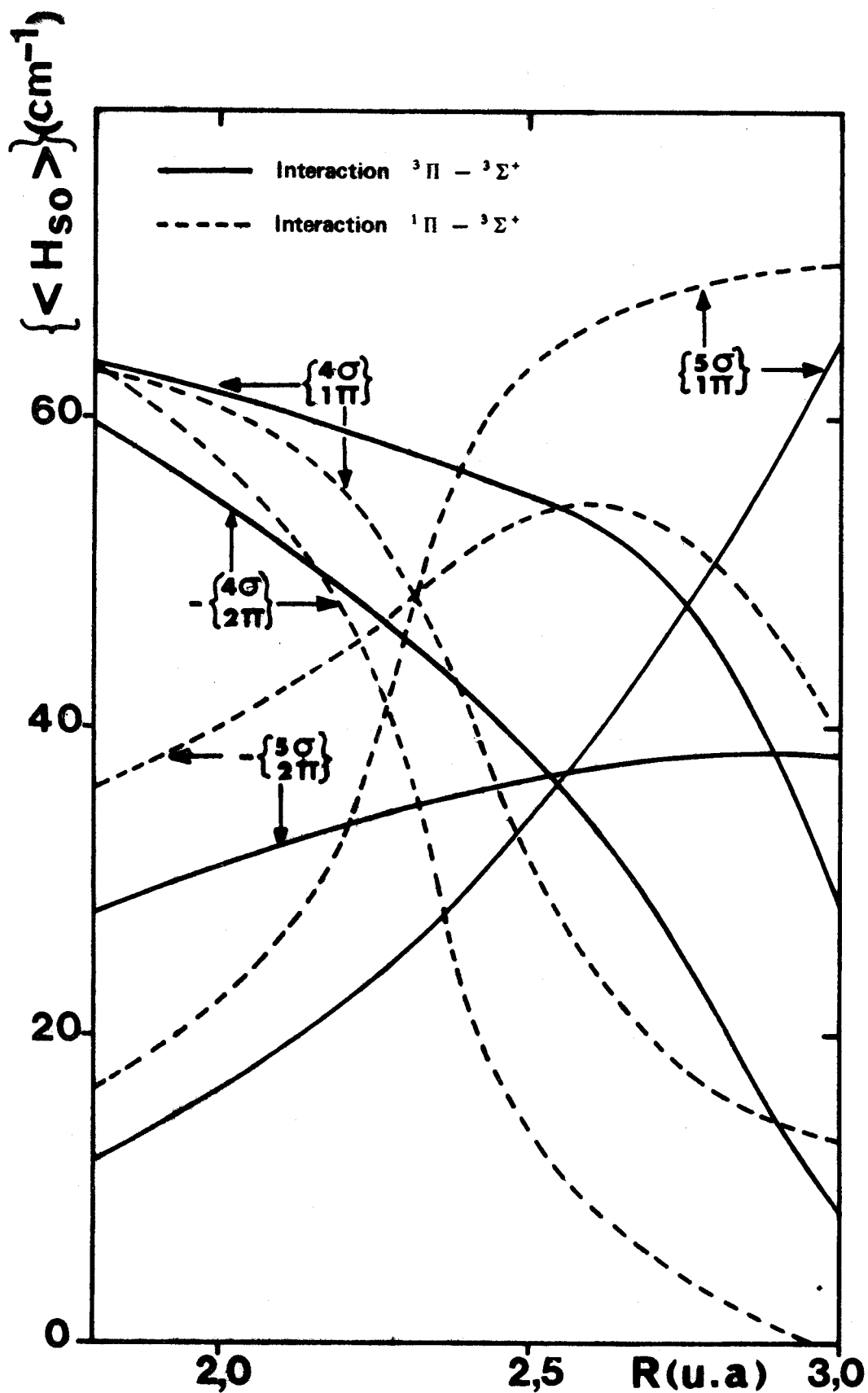


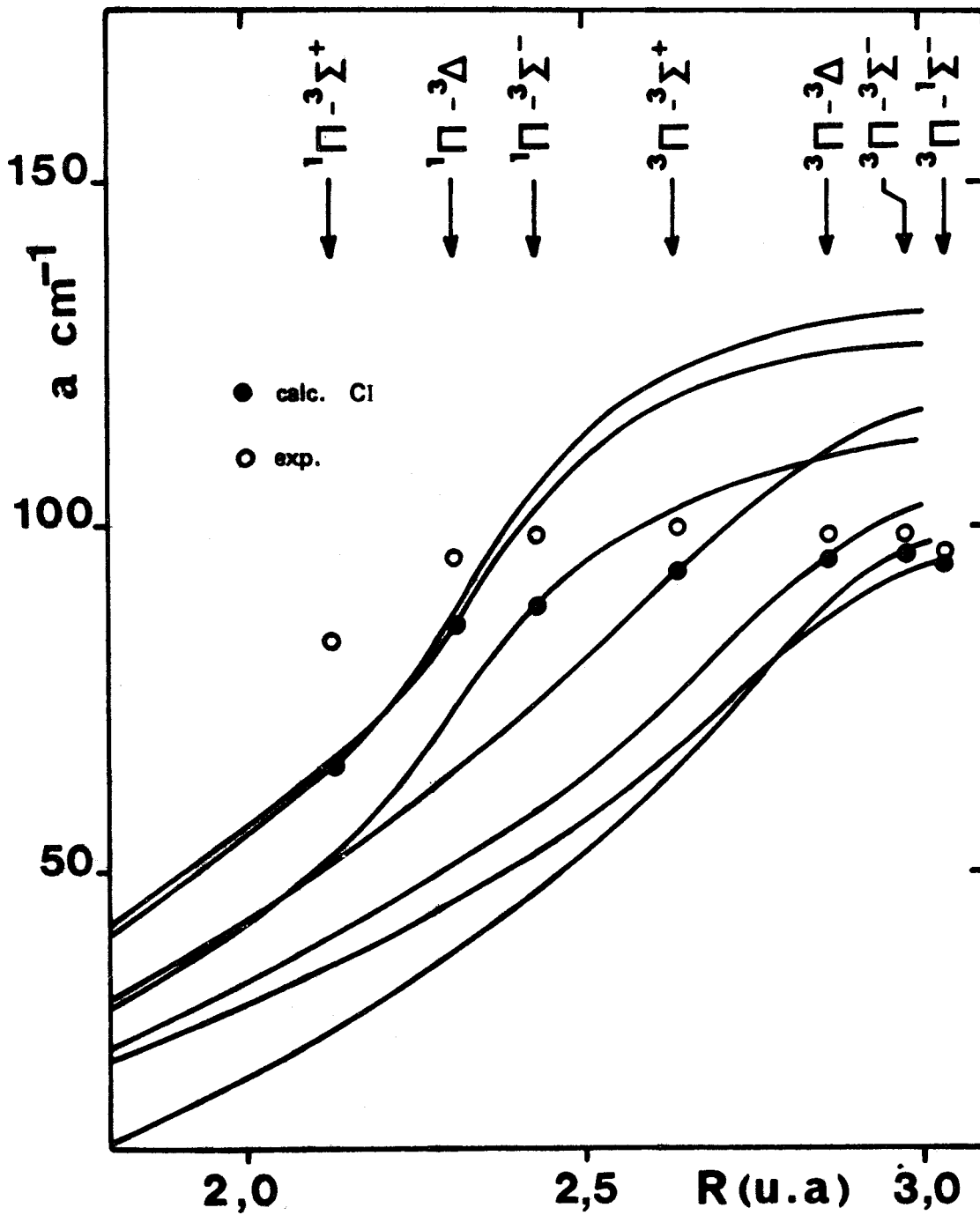
Figure 24 Evolution avec  $R$  des éléments matriciels de l'opérateur spin-orbite entre déterminants construits en orbitales non-orthogonales.





TABLE XLII Valeurs calculées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du paramètre  $a$  d'interaction spin - orbite non diagonale dans l'approximation Hartree - Fock (entre parenthèses) et en incluant l'interaction de configurations (sans parenthèses).

Perturbation	1,8 u.a	2,2 u.a	2,4 u.a	2,6 u.a	2,8 u.a	3,0 u.a
$^1\Pi_1 - ^3\Sigma_1^+$	40,6 (33,4)	72,3 (65,3)	100,5 (115,8)	—	—	127,8 (140,3)
$^1\Pi_1 - ^3\Delta_1$	44,1 (32,7)	74,5 (63,4)	98,7 (113,1)	—	—	119,6 (139,3)
$^1\Pi_1 - ^3\Sigma_1^-$	29,8 (32,6)	59,1 (62,9)	85,8 (112,4)	—	—	113,9 (137,5)
$^3\Pi_1 - ^3\Sigma_1^+$	31,2 (23,6)	56,8 (44,4)	72,3 (58,8)	87,3 (77,7)	105,4 (105,9)	115,4 (129,9)
$^3\Pi_1 - ^3\Delta_1$	24,6 (23,3)	45,3 (43,7)	57,6 (57,3)	72,2 (76,0)	91,4 (103,6)	103,6 (129,0)
$^3\Pi_1 - ^3\Sigma_1^-$	10,8 (23,0)	31,0 (43,1)	45,0 (56,3)	61,7 (74,7)	82,3 (102,0)	96,0 (127,4)
$^3\Pi_0 - ^1\Sigma_0^-$	22,4 (23,0)	41,1 (43,1)	50,9 (56,3)	64,0 (74,7)	82,2 (102,0)	93,6 (127,4)



BUS  
LILLE

Figure 25 Valeurs du paramètre de perturbation spin - orbite  $a$  calculées avec interaction de configurations et comparaison avec les résultats expérimentaux.

hypothèse de Field (ch. IV A 2.2) qui suppose que l'interaction peut être écrite comme le produit d'un facteur vibrationnel et d'un facteur électronique constant par rapport à R, n'est pas correcte.

Nous avons cependant dit que l'approximation r - centroïde restait valable si la variation de chaque paramètre restait linéaire par rapport à R. Pour tester cette approximation nous avons cherché, pour nos courbes théoriques, des représentations polynomiales en R et effectué une intégration numérique explicite entre chaque paire de niveaux vibrationnels. Les fonctions d'onde de vibration sont des fonctions RKR calculées à partir des travaux expérimentaux (1) en utilisant un programme écrit par G.H. Redman du Laboratoire de Calcul de l'Université d'Oxford. Les résultats obtenus pour les éléments matriciels d'interaction vibroniques figurent, en même temps que les résultats HF, CI et expérimentaux, dans la Table XLIII. Les incertitudes expérimentales citées entre parenthèses sont celles données par Field et coll. (1).

Il ressort de ces résultats que l'approximation r - centroïde donne des valeurs très proches de celles obtenues par une intégration numérique complète: Nous pouvions d'ailleurs nous attendre à un tel résultat car on sait que, dans certains cas de croisement de courbes de potentiel, l'approximation r - centroïde reste encore valable même lorsqu'on effectue un développement quadratique de l'opérateur de couplage autour du r - centroïde car on a  $\langle v | R^2 | v' \rangle \approx \langle v | R | v' \rangle^2$ . Ainsi, nous pouvons conclure que l'approximation qui consiste à séparer, pour chaque r - centroïde et pour chaque interaction, les facteurs vibrationnel et électronique (première hypothèse de Field) est bien justifiée.

### 5 - 2 Explication de l'invariance apparente du paramètre $\underline{a}$ expérimental

---

Etant donné la difficulté de ce genre de calcul, les valeurs que nous avons obtenues pour les paramètres d'interaction spin - orbite  $\underline{a}$  dans notre modèle le plus raffiné peuvent être considérées comme satisfaisantes.

Nos résultats sont en contradiction avec la seconde hypothèse de Field (voir ch.IV A 2.2). Ils montrent en effet qu'on ne peut pas expliquer les phénomènes expérimentaux de perturbation spin - orbite avec un seul paramètre  $\underline{a}$  mais qu'il faut considérer un paramètre  $\underline{a}$  pour chaque paire d'états électroniques en interaction. Pour une distance internucléaire donnée, tous les paramètres  $\underline{a}$  ont des valeurs différentes. Nous avons de plus trouvé que chacun de ces paramètres variait fortement avec la distance internucléaire.

Nous sommes maintenant en mesure d'expliquer pourquoi Field a trouvé expérimentalement que le paramètre unique  $\underline{a}$  qu'il avait défini ne variait pas avec R. Notre analyse théorique éclaire en effet ce phénomène sous un angle nouveau : Il serait plus exact de dire que, mise à part l'exception des perturbations  $^1\Pi - ^3\Sigma^+$ , Field a trouvé des valeurs égales pour les paramètres  $\underline{a}$  de chaque paire d'états en interaction, aux r - centroïdes correspondants. Ainsi, comme le montre la figure 25, la croissance rapide de ces paramètres avec R est expérimentalement masquée par des différences entre les diverses interactions. En particulier, les interactions mettant en jeu l'état  $^1\Pi$  sont plus fortes que celles qui se rapportent à l'état  $^3\Pi$  mais ont de plus petits

TABLE XLIII

Perturbations d'origine spin - orbite entre états vibroniques de CO calculées <sup>a</sup> à différents degrés d'approximation.

	v		v'	APPROXIMATION R - CENTROIDE			Intégration	Exp. b
				R-Centroid (u.a.)	HF	CI	complète	
a <sup>3</sup> Π	4	a' <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup>	0	2,6371	8,70	9,58	9,78	10,57 (1)
	7		4	2,6388	- 6,65	- 7,32	- 7,48	- 7,92 (2)
	11	e <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	2	2,9781	- 6,99	- 5,42	- 5,43	- 5,59 (5)
	9	d <sup>3</sup> Δ	2	2,8577	14,30	12,55	12,27	13,09 (5)
	12		6	2,7940	- 2,83	- 2,57	- 2,44	- 2,62 (8)
	13	I <sup>1</sup> Σ <sup>-</sup>	4	3,0092	18,2	13,3	13,6	13,97 (50)
	14	/	5	3,0321	18,6	13,5	13,9	13,32 (14)
A <sup>1</sup> Π	1	a' <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup>	10	2,1349	- 1,99	- 2,29	- 2,49	- 2,89 (3)
	3		13	2,1345	2,89	3,32	3,60	4,06 (4)
	6		17	2,1481	- 2,91	- 3,32	- 3,58	- 4,00 (1)
	8		20	2,1507	2,26	2,58	2,79	3,08 (2)
	10		23	2,1545	- 1,55	- 1,78	- 1,92	- 2,06 (4)
	0	e <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	1	2,4359	10,0	7,84	7,31	8,71 (1)
	2		4	2,4217	8,4	6,54	6,18	7,42 (3)
	5		8	2,5519	- 0,63	- 0,50	- 0,45	- 0,47 (3)
	10		15	2,4266	4,86	3,77		4,33 (3)
	15		22	2,4599	2,6	2,1		2,15 (3)
	17		25	2,4809	- 1,5	- 1,2		- 1,24 (5)
	0	d <sup>3</sup> Δ	4	2,3055	-12,92	-11,81		- 12,44 (3)
	1		5	2,3240	-10,26	- 9,34		- 9,77 (4)
	3		8	2,4555	0,77	0,68		0,53 (6)
	6		12	2,3106	6,49	5,93		6,34 (1)
	8		15	2,3095	- 6,34	- 5,80		- 6,07 (4)
11		19	2,3225	3,91	3,56		3,55 (2)	
13		22	2,3261	- 2,18	- 1,97		- 2,23 (7)	

a - Unités : cm<sup>-1</sup>

b - Les signes sont pris en accord avec les définitions des Tables IV et V de la référence 1.

Le nombre donné entre parenthèses est l'incertitude absolue sur le dernier chiffre significatif.



r - centroïdes : la disposition des courbes de la figure 25 est en quelque sorte compensée par celle des courbes de potentiel (fig:16) pour mener en définitive à la même valeur des paramètres  $\underline{a}$  au r - centroïde de chaque interaction.

En ce qui concerne les perturbations entre les états  $^1\Pi$  et  $^3\Sigma^*$ , nos calculs indiquent bien qu'on doit s'attendre à une valeur de  $\underline{a}$  plus faible que pour les autres interactions. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de rechercher une explication particulière telle que l'interaction avec des états de Rydberg pour justifier cette soi - disant anomalie.

Sur le plan théorique, la distinction entre plusieurs paramètres  $\underline{a}$  est fondamentale et a permis d'interpréter l'invariance avec R des valeurs données par Field: Par contre, sur le plan de l'analyse expérimentale où les données restent confinées aux r - centroïdes des interactions et où on ne peut donc pas suivre l'évolution continue de chaque paramètre, cette distinction n'a généralement pas lieu d'être faite et, en ce sens, Field pouvait effectivement parler d'un paramètre  $\underline{a}$  unique dans son travail sur CO. Cependant, si deux paires différentes d'états électroniques avaient eu le même r - centroïde, il faut remarquer que son modèle aurait dû être modifié car les deux paramètres  $\underline{a}$  correspondants n'auraient eu aucune raison d'être égaux.

### 5 - 3 La correction de distorsion centrifuge des paramètres de perturbation

#### ----- spin - orbite -----

Sur un plan général, notre travail a montré que, au même titre que les constantes diagonales A d'interaction spin - orbite (voir ch. VI. B.2.1), les paramètres non diagonaux  $\underline{a}$  varient avec R. Cette variation est donc un argument pour l'introduction d'un terme de correction de distorsion centrifuge des paramètres d'interaction vibroniques  $\tilde{\underline{a}} = \underline{a} \langle v | v' \rangle$  sous la forme, valable dans l'approximation r - centroïde, d'une dépendance en J donnée (61) par des paramètres  $\tilde{\underline{a}}_J$  caractéristiques de chaque paire d'états vibroniques ( $| \Lambda\Sigma v \rangle, | \Lambda'\Sigma'v' \rangle$ )

$$\tilde{\underline{a}} = \tilde{\underline{a}}_v + \tilde{\underline{a}}_J (J + 1)$$

Veseth (62) a montré que, dans le cas de potentiels de vibration harmoniques identiques, on pouvait obtenir pour  $\tilde{\underline{a}}_J$  une expression du même type que pour  $A_J$  (voir ch. VI B.2.2), donnant, dans le cas de la pure précession, la relation :

$$\tilde{\underline{a}}_J \simeq 2 \frac{A_J}{A} \underline{\tilde{a}}$$

Dans la molécule CO, le coefficient  $\tilde{\underline{a}}_J$  est certainement très petit (calculé par cette formule, on le trouve toutefois plus grand que le coefficient  $A_J$ , c'est - à - dire de l'ordre de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  mais il faut rappeler que l'hypothèse de pure précession est très mal vérifiée dans CO).

## **CHAPITRE VII**

---

### **ÉTUDE DES PERTURBATIONS LIÉES AU HAMILTONIEN DE ROTATION**

## A – CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES PERTURBATIONS DUES AU

### HAMILTONIEN DE ROTATION

#### 1 ) RAPPELS THEORIQUES

##### 1 - 1 Le hamiltonien de rotation

Si on désigne par  $\vec{R}$  le moment cinétique de rotation de la molécule, le hamiltonien de rotation sans distorsion centrifuge s'écrit simplement :

$$H_{\text{rot}} = \frac{R^2}{2\mu R^2} = B R^2$$

$$\text{ou } \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \text{ est la masse réduite de la molécule.}$$

En vue de calculs d'éléments matriciels dans la base des vecteurs d'états  $|\Lambda S \Sigma ; \Omega JM \rangle$  du cas (a), il est commode (6) d'exprimer  $\vec{R}$  sous la forme :

$$(\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}) \text{ et de transformer ainsi } H_{\text{rot}} \text{ en :}$$

$$H_{\text{rot}} = B (J^2 - J_z^2) + B (L^2 - L_z^2) + B (S^2 - S_z^2) \\ + B (L^+ S^- + L^- S^+) - B (J^+ L^- + J^- L^+) - B (J^+ S^- + J^- S^+)$$

avec les notations habituelles :

$$L^\pm = L_x \pm iL_y ; J^\pm = J_x \pm iJ_y ; S^\pm = S_x \pm iS_y$$

A l'occasion de ces rappels, soulignons le fait que le référentiel lié à la molécule peut être considéré comme galiléen pour les composantes des moments cinétiques électroniques  $\vec{L}$  (moment orbital en général non conservatif) et  $\vec{S}$  (spin) et que ces composantes satisfont par conséquent aux règles de commutation habituelles des opérateurs de moment cinétique, du type  $[L_x, L_y] = iL_z$  et  $[S_x, S_y] = iS_z$ . Les opérateurs échelles correspondants ont donc les éléments matriciels non nuls suivants :

$\langle (L), \Lambda \pm 1 | L^\pm | (L), \Lambda \rangle$  dont le calcul est en général délicat car  $L$  est rarement un bon nombre quantique.

$$\langle S, \Sigma \pm 1 | S^\pm | S, \Sigma \rangle = \hbar \sqrt{(S \mp \Sigma)(S \pm \Sigma + 1)}$$

Par contre, pour le moment cinétique total  $\vec{J}$ , qui inclut le mouvement des noyaux, le repère lié à la molécule n'est pas galiléen et les composantes de  $\vec{J}$  dans ce système satisfont à des relations de commutation du type  $[J_x, J_y] = -i J_z$ , c'est - à - dire des relations habituelles mais avec changement du signe de  $i$ . On en déduit que les éléments non nuls de  $J_+$  et  $J_-$  ont un comportement particulier :

$$\langle J, \Omega \pm 1 | J_{\mp} | J, \Omega \rangle = \hbar \sqrt{(J \mp \Omega)(J \pm \Omega + 1)}$$

Pour nos calculs, nous avons adopté les méthodes recommandées par Hougen (6) et fondées sur l'emploi des formules précédentes. Le point de vue est différent de celui de Van Vleck (49) qui introduit des opérateurs de moments cinétiques inversés  $\vec{L}^{\pm} = -\vec{L}^{\pm}$  et  $\vec{S}^{\pm} = -\vec{S}^{\pm}$  obéissant au même type de relations de commutation que  $\vec{J}$ . Cependant les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats, ce qu'on peut vérifier aisément.

### 1 - 2 Les différents types de perturbations induites par le hamiltonien de rotation

---

Les perturbations causées par le hamiltonien de rotation peuvent être dues aux trois termes faisant intervenir les opérateurs échelles  $J^{\pm}$ ,  $S^{\pm}$ ,  $L^{\pm}$ .

Le terme  $B(L^+S^- + L^-S^+)$  produit des perturbations homogènes ( $\Delta\Omega = 0$ ) obéissant aux règles de sélection  $\Delta S = 0, \Delta\Sigma = \Delta\Lambda = \pm 1$ . Du point de vue expérimental, ces perturbations sont très difficiles à différencier des perturbations spin - orbite qu'elles accompagnent.

Le terme  $B(J^+L^- + J^-L^+)$ , par ailleurs responsable du découplage du moment orbital avec la rotation, produit des perturbations hétérogènes ( $\Delta\Omega = \pm 1$ ) dont l'intensité est à peu près proportionnelle à  $\sqrt{J(J+1)}$  (pour  $J \gg \Omega$ ) et au facteur vibrationnel  $\langle v | \frac{1}{2\mu R^2} | v' \rangle$  souvent noté  $B_{vv'}$ . Les autres règles de sélection sont  $\Delta S = 0, \Delta\Sigma = 0, \Delta\Lambda = \pm 1$ .

Enfin, le terme  $B(J^+S^- + J^-S^+)$ , qui est à l'origine du découplage du spin électronique avec la rotation, produit également des perturbations hétérogènes ( $\Delta\Omega = \pm 1$ ) obéissant aux règles de sélection  $\Delta S = 0, \Delta\Sigma = \pm 1, \Delta\Lambda = 0$ . Il ne peut coupler que des états de même symétrie ( $\Lambda, S$ ) et comme en général l'interaction de configurations empêche le croisement de tels états, les exemples de perturbations dues à l'opérateur  $\vec{J}\vec{S}$  sont très rares (pour un exemple, voir la référence 63). En particulier, cet opérateur ne joue aucun rôle dans les perturbations de CO.

## 2 ) MODE DE CALCUL DES ELEMENTS MATRICIELS

---

Nous n'avons donc à nous occuper dans CO que des opérateurs  $BL^+S^-$  (ou  $BL^-S^+$ ) et  $BL^+J^-$  (ou  $BL^-J^+$ ). Puisque  $S$  et  $\Sigma$  d'une part et  $J$  et  $\Omega$  d'autre part sont de bons nombres



quantiques pour les vecteurs d'états du cas (a) de Hund  $|\Lambda S \Sigma ; \Omega J M ; v\rangle$ , l'action des opérateurs  $S^-$  et  $J^-$  sur de tels vecteurs s'exprime sous forme analytique (voir VI A.1.1) et ne pose pas de problème de calcul.

Par contre,  $L$  n'étant généralement pas un bon nombre quantique, l'action de l'opérateur  $BL^+$  sur les vecteurs d'états vibroniques ne s'exprime pas sous une forme simple. Pour calculer les éléments matriciels de l'opérateur  $BL^+$ , nous utiliserons une approximation qui consiste à les écrire comme le produit d'une partie vibrationnelle par une partie électronique (ce qui suppose que les fonctions d'onde varient peu avec  $R$  dans la zone de recouvrement des fonctions de vibration, c'est-à-dire, en pratique, au voisinage du  $r$  - centroïde) :

$$\langle \Lambda ; v | BL^+ | \Lambda - 1 ; v' \rangle \approx \langle \Lambda | L^+ | \Lambda - 1 \rangle \langle v | B | v' \rangle$$

Pour alléger l'écriture, nous ne donnons dans les vecteurs que les nombres quantiques concernés par les opérateurs de couplage).

Dans cette expression, la partie vibrationnelle  $B_{vv'}$  sera calculée à l'aide de courbes RKR construites à partir des données expérimentales (1) (voir VI C. 5.1). Quant à la partie électronique qui peut s'exprimer dans CO en fonction de paramètres  $\underline{b}$  définis dans la Table XXIX ( $\underline{b} = \langle 1\pi | \mathcal{L}^+ | 5\sigma \rangle$  dans l'approximation Hartree - Fock), elle sera calculée à l'aide du programme écrit par J.A. Hall (voir VI A.2 et, pour plus de détails, les références 53 et 54). Rappelons que dans le calcul des éléments matriciels moléculaires de  $L^+$ , toutes les intégrales entre orbitales atomiques de la base SCF sont prises en ligne de compte contrairement au cas du calcul de l'opérateur  $aL^+$  pour lequel les intégrales à deux centres avaient été négligées.

### 3 ) ETUDE CRITIQUE DES APPROXIMATIONS UTILISEES

---

#### 3 - 1 Expression de l'opérateur $BL^+$

---

L'opérateur  $BL^+$  peut s'exprimer en fonction d'opérateurs monoélectroniques  $B\mathcal{L}^+(i)$  par la formule :

$$BL^+ = \sum_i B\mathcal{L}^+(i) = \sum_i \frac{\mathcal{L}^+(i)}{2\mu R^2}$$

Dans ce qui suit, nous étudions la forme de l'un quelconque de ces opérateurs monoélectroniques  $B\mathcal{L}^+$ .

L'opérateur  $\mathcal{L}^+$  du moment orbital monoélectronique est défini par rapport au centre de masse de la molécule (assimilé au centre de gravité  $G$  des noyaux) par la relation :

$$\vec{\ell}_G = \vec{r}_G \wedge \vec{p}_G$$

où  $\vec{r}_G$  est le rayon-vecteur de l'électron par rapport à G et  $\vec{p}_G$  l'impulsion de l'électron également par rapport à G.

Si maintenant on désire repérer  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$  par rapport au noyau A, et si on néglige la vitesse des noyaux vis-à-vis de celle des électrons (approximation analogue à celle qui consiste à considérer que le repère lié à la molécule est galiléen pour les électrons), on peut transformer  $\vec{\ell}_G$  en :

$$\vec{\ell}_G = \vec{\ell}_A - \frac{M_B}{M_A + M_B} \vec{R} \wedge \vec{p}_A$$

Le premier terme de cette expression est le moment orbital atomique de l'électron ; il est donc indépendant de R. Le second terme est un vecteur orthogonal à l'axe internucléaire Gz ( $\vec{R}$  est orienté de A vers B). On en déduit une expression de  $\ell_G^+$  :

$$\ell_G^+ = \ell_A^+ + \frac{M_B}{M_A + M_B} R (p_y - i p_x)$$

Cette expression met clairement en évidence le fait que l'opérateur de moment orbital moléculaire  $\ell^+$  dépend de la distance internucléaire. Ainsi, en toute rigueur, la séparation des éléments matriciels de l'opérateur  $BL^+$  en une partie vibrationnelle  $B_{vv}$ , et une partie électronique  $\langle \Lambda | L^+ | \Lambda - 1 \rangle$  ne semble pas justifiée, même si on suppose que la fonction d'onde ne varie pas sensiblement avec R. La seule séparation qui soit exacte (dans l'approximation d'un repère moléculaire galiléen pour les électrons) est :

$$\begin{aligned} \langle \Lambda ; v | BL^+ | \Lambda - 1 ; v' \rangle &= \frac{1}{2\mu} \langle v | \{ R^{-2} \langle \Lambda | L_A^+ | \Lambda - 1 \rangle \} | v' \rangle \\ &+ \frac{1}{2M_A} \langle v | \{ R^{-1} \langle \Lambda | \sum_j [ p_y(j) - i p_x(j) ] | \Lambda - 1 \rangle \} | v' \rangle \end{aligned}$$

### 3 - 2 *Domaine de validité de la séparation utilisée dans nos calculs*

---

Nous allons ici chercher à définir l'ordre de grandeur de l'erreur commise en effectuant la séparation des éléments matriciels de  $BL^+$  telle que nous l'avons utilisée (voir VII A. 2) et à voir dans quelle mesure cette erreur peut être négligée. D'après l'expression exacte qui vient d'être établie,

nous voyons que notre séparation approximative des éléments matriciels de l'opérateur  $BL^+$  en  $B_{VV'}$  et  $\langle \Lambda | L^+ | \Lambda - 1 \rangle$  introduit essentiellement deux types d'erreur :

La première cause d'erreur provient de la variation avec  $R$  des éléments matriciels  $\langle \Lambda | L^+ | \Lambda - 1 \rangle$  et  $\langle \Lambda | \sum_j [ p_y(j) - i p_x(j) ] | \Lambda - 1 \rangle$  (que nous noterons en abrégé  $\langle L^+ \rangle_A$

et  $\langle -i P^+ \rangle_A$  respectivement) et qui est due au fait déjà signalé que la forme des orbitales change

avec  $R$ . Nous effectuerons les développements autour du  $r$ -centroïde jusqu'au premier ordre en  $R$  :

$$\langle L^+ \rangle_A = \langle L^+ \rangle_{R=\bar{r}_{VV'}} + \left( \frac{d}{dR} \langle L^+ \rangle_A \right)_{R=\bar{r}_{VV'}} (R - \bar{r}_{VV'})$$

$$\langle -i P^+ \rangle_A = \langle -i P^+ \rangle_{R=\bar{r}_{VV'}} + \left( \frac{d}{dR} \langle -i P^+ \rangle_A \right)_{R=\bar{r}_{VV'}} (R - \bar{r}_{VV'})$$

A cet ordre du développement, l'erreur commise sur le premier terme (celui qui contient  $\langle L^+ \rangle_A$ ) de l'expression exacte lorsque nous effectuons la séparation  $\langle B \rangle \langle L^+ \rangle$  est :

$$\Delta_1 = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{d}{dR} \langle L^+ \rangle_A \right)_{R=\bar{r}_{VV'}} (\bar{r}_{VV'} \langle v | R^{-2} | v' \rangle - \langle v | R^{-1} | v' \rangle)$$

L'erreur commise sur le deuxième terme (celui qui contient  $\langle -i P^+ \rangle_A$ ) aurait une forme analogue si la seule cause d'erreur était celle de la variation des fonctions d'onde. Mais sur ce second terme s'introduit une autre cause d'erreur qui est sa variation avec  $R$  différente de celle du premier terme. L'erreur sur le second terme est donc :

$$\Delta_2 = \frac{1}{2M_A} \langle -i P^+ \rangle_{R=\bar{r}_{VV'}} (\bar{r}_{VV'} \langle v | R^{-2} | v' \rangle - \langle v | R^{-1} | v' \rangle)$$

$$+ \frac{1}{2M_A} \left( \frac{d}{dR} \langle -i P^+ \rangle_A \right)_{R=\bar{r}_{VV'}} (\bar{r}_{VV'} \langle v | R^{-1} | v' \rangle - \langle v | v' \rangle)$$

L'erreur totale  $\Delta$  s'obtient en additionnant  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ . On peut en obtenir une expression approchée en développant  $R$  autour du  $r$ -centroïde  $\bar{r}_{VV'}$ , dans les éléments de matrice vibrationnels. Compte-tenu des simplifications liées à la définition du  $r$ -centroïde, on obtient :

$$\Delta \simeq \left[ \frac{1}{2\mu} \left( \frac{d}{dR} \langle L^+ \rangle_A \right)_{R=\bar{r}_{VV'}} + \frac{1}{2M_A} \langle -i P^+ \rangle_{R=\bar{r}_{VV'}} + \frac{1}{4M_A} \left( \frac{d}{dR} \langle -i P^+ \rangle_A \right)_{R=\bar{r}_{VV'}} \bar{r}_{VV'} \right] \times$$

$$4 \frac{\langle v | (R - \bar{r}_{VV'})^2 | v' \rangle}{\bar{r}_{VV'}^3}$$

L'élément matriciel  $\frac{\langle v | (R - \bar{r}_{VV'})^2 | v' \rangle}{\bar{r}_{VV'}^3}$  peut être considéré comme un

infiniment petit du second ordre. Il est même nul lorsque l'approximation  $r$  - centroïde est exactement vérifiée puisque dans ce cas, on a la relation (20), (21), (22) :

$$\langle v | (R - \bar{r}_{VV'})^2 | v' \rangle = \frac{(\langle v | (R - \bar{r}_{VV'}) | v' \rangle)^2}{\langle v | v' \rangle} = 0$$

Nous concluons donc que la séparation des éléments matriciels de perturbation  $\langle BL^+ \rangle$  en  $\langle B \rangle \langle L^+ \rangle$  est une bonne approximation et que notre mode de calcul de ces éléments, qui utilise cette simplification, est justifié. Il en est d'ailleurs certainement de même pour le cas de l'opérateur spin - orbite (voir chapitre précédent) dont la forme complexe nous a empêchés d'approfondir comme pour  $BL^+$  l'effet de la séparation des éléments de matrice en parties vibrationnelle et électronique.

## B – CALCUL DES PARAMETRES DE PERTURBATION LIES AU HAMILTONIEN DE ROTATION

### 1 ) PLURALITÉ DES PARAMETRES DE PERTURBATION $\underline{b}$

Field et coll. (1) ont caractérisé les perturbations dues au hamiltonien de rotation par un paramètre  $\underline{b}$  sans dimensions égal, dans leur modèle simplifié, à l'élément de matrice  $\langle 1\pi | \mathcal{L}^+ | 5\sigma \rangle$ . En réalité, il s'est avéré nécessaire dans nos calculs de considérer un paramètre  $\underline{b}$  pour chaque paire d'états électroniques en interaction, ce paramètre  $\underline{b}$  étant défini par les relations de la table XXIX.

Nous sommes arrivés à cette conclusion à la suite de considérations tout à fait parallèles à celles qui nous avaient amenés à considérer l'existence de plusieurs paramètres  $\underline{a}$  dans le cas des perturbations spin - orbite. Nous avons d'abord constaté l'insuffisance des calculs du paramètre  $\underline{b}$  en orbitales orthogonales (voir VI C 1 - 1) : un calcul a été fait avec les orbitales HF de l'état  $(1\pi^4 5\sigma 2\pi)^3 \Pi$  et un autre avec celles de l'état  $(1\pi^3 5\sigma^2 2\pi)^3 \Sigma^+$  (voir figure 26, courbes  $\Pi$  et  $\Sigma$  respectivement). Les deux courbes étant très séparées, nous en avons déduit qu'il était indispensable d'effectuer les calculs de  $\underline{b}$  en orbitales non orthogonales (c'est-à-dire avec des ensembles d'orbitales différents pour  $^3 \Pi$  et  $^3 \Sigma^+$ ). Mais, même dans ce cas, les courbes obtenues soit dans l'approximation Hartree - Fock ( $\Sigma \Pi \text{HF}$ ), soit en incluant l'interaction de configurations ( $\Sigma \Pi \text{CI}$ ) présentaient une nette variation avec R incompatible avec les données expérimentales qui indiquaient au contraire, une indépendance de  $\underline{b}$  vis à vis de R. Le seul sujet de satisfaction était la bonne valeur de  $\underline{b}$  que nous obtenions dans le modèle le plus raffiné ( $\Sigma \Pi \text{CI}$ ) lorsque nous ne nous intéressions qu'à la région des r - centroïdes des interactions  $^3 \Pi - ^3 \Sigma^+$ . Afin de voir si un tel accord existait également pour les autres perturbations, nous avons fait un calcul de  $\underline{b}$  indépendant pour chaque paire d'états en interaction.

### 2 ) CALCUL DES PARAMETRES $\underline{b}$ EN ORBITALES NON - ORTHOGONALES

#### 2 - 1 Présentation des calculs

Les deux opérateurs que nous aurons à considérer dans les perturbations dues au hamiltonien de rotation sont  $BL^*S^-$  (ou  $BL^- S^+$ ) et  $BL^+J^-$  (ou  $BL^- J^+$ ).

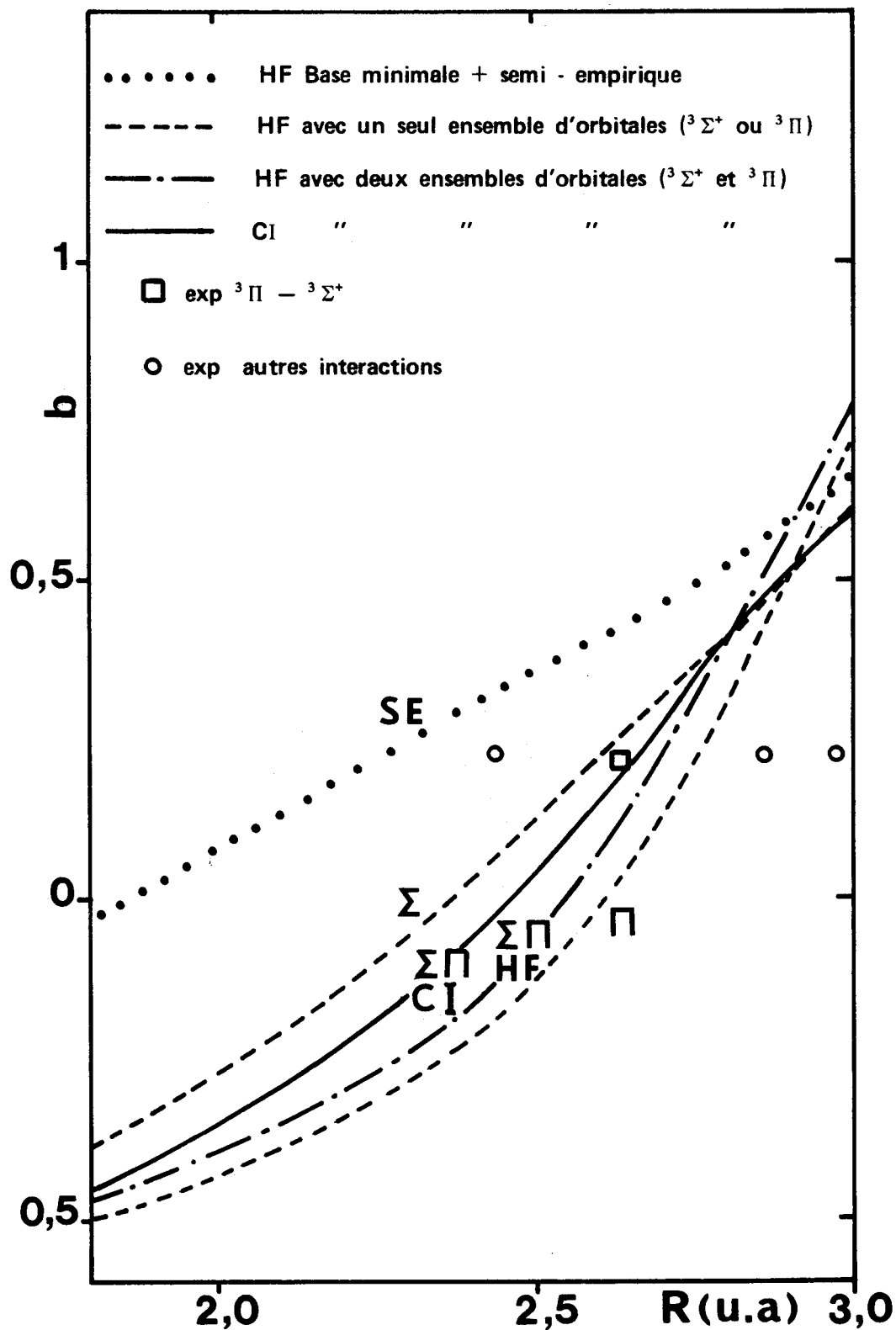


Figure 26 Paramètre d'interaction  $\langle {}^3\Pi_1 | L^+ | {}^3\Sigma_1^+ \rangle$  calculé à divers degrés d'approximation.

Le premier point qu'il importe de remarquer lorsqu'on compare l'opérateur  $BL^+S^-$  à l'opérateur spin - orbite est que, à la différence de ce dernier, l'opérateur  $BL^+S^-$  contient une partie biélectronique importante. En effet, il s'écrit (15) :

$$BL^+S^- = B \sum_{i,j} \varrho_i^+ s_j^- = B \left( \sum_i \varrho_i^+ s_i^- + \sum_{i \neq j} \varrho_i^+ s_j^- \right)$$

alors que la partie correspondante de l'opérateur spin - orbite est simplement  $\frac{1}{2} \sum_i a_i \varrho_i^+ s_i^-$  à une très faible partie biélectronique de l'opérateur spin - autre orbite près ( A ce propos, nous soulignons que la forme phénoménologique  $A \vec{L} \cdot \vec{S}$  de l'opérateur spin - orbite introduit une partie biélectronique très exagérée et n'est justifiée que pour définir la constante de couplage A ou lorsqu'il n'existe qu'un seul électron non apparié). Par conséquent, l'opérateur  $BL^+S^-$  couple non seulement des déterminants qui ont des orbitales de même symétrie sauf une qui est  $\pi^+$  dans l'un et  $\sigma$  dans l'autre (voir VI C 2 - 1) mais aussi des déterminants qui diffèrent par deux spin - orbitales.

Par contre, pour ce qui est de l'opérateur  $BL^+J^-$ , les calculs sont beaucoup plus simples puisqu'il s'agit d'un opérateur monoélectronique (qu'on peut aussi écrire  $BJ^- \sum_i \varrho_i^+$ ),  $J^-$  n'agissant que sur la partie rotation des vecteurs d'état. De ce point de vue, le problème est le même que dans le cas de l'opérateur spin - orbite mais, bien sûr, avec des règles de sélection différentes.

## 2 - 2 Exemples et notations

---

Les formules nécessaires au calcul des paramètres  $b$  en orbitales non orthogonales, sont réunies dans la table XLIV. Nous avons utilisé les mêmes notations simplifiées que dans le cas des paramètres de couplage spin - orbite  $a$ , étant bien entendu que l'opérateur de couplage est maintenant  $L^+$  et non  $L^-$ . Nous renvoyons donc au paragraphe VI C 2 - 2 pour plus de détails.

## 2 - 3 Simplification des formules

---

Nous avons vu que, dans le cas du calcul des éléments matriciels de l'opérateur spin - orbite, le spin et le signe des spin - orbitales couplées n'influaient pas sur la valeur de l'élément matriciel qui ne dépendait que des orbitales en interaction. Cette remarque s'applique aussi au calcul des éléments matriciels de  $BL^+J^-$  et  $BL^+S^-$ . Elle a été utilisée dans la table XLIV pour simplifier les résultats globaux (dernière colonne).

**TABLE XLIV.1** Éléments des perturbations produites par la partie B ( $L_+ S_- + L_- S_+$ ) du hamiltonien de rotation entre états décrits par des orbitales non orthogonales.

(La notation est précisée dans le texte, ch. VII B 2. Les coefficients de normalisation (hors CI) donnés ne sont pris en compte que dans les colonnes « total »).

1 – Entre configurations dominantes de la CI

$$a) \langle (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)^3 \Sigma_1^\pm | \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} \rho_i^- s_j^+ | (5\sigma 1\pi^4 2\pi)^3 \Pi_1 \rangle$$

${}^3 \Sigma_1^\pm$ ${}^3 \Pi_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- $	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	Total	
			${}^3 \Pi_1 - {}^3 \Sigma_1^+$	${}^3 \Pi_1 - {}^3 \Sigma_1^-$
$\frac{1}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	$\frac{5\sigma}{1\pi^+} - \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 1\pi^+} - \frac{5\sigma \bar{5}\sigma}{\bar{5}\sigma 1\pi^+}$	$-\frac{5\sigma}{1\pi^+}$	$+\frac{5\sigma}{1\pi^+}$
$+\frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	—	$-\frac{\bar{5}\sigma 2\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$		

$$b) \langle (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)^3 \Delta_1 | \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} \rho_i^+ s_j^- | (5\sigma 1\pi^4 2\pi)^3 \Pi_1 \rangle$$

${}^3 \Pi_1$ ${}^3 \Delta_1$	$ 5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ $	Total
$+\frac{1}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	$-\frac{5\sigma 2\pi^+}{1\pi^- 2\pi^+}$	$-\sqrt{2} \frac{5\sigma}{1\pi^-}$
$+\frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	$\frac{\bar{5}\sigma}{1\pi^-} - \frac{5\sigma \bar{5}\sigma}{1\pi^- 5\sigma} - \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^- 1\pi^-}$	





a)  $\langle (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)^3 \Sigma_1^\pm | \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} \sigma_i^\pm \sigma_j^\pm | (5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)^3 \Pi_1 \rangle$

${}^3\Pi_1$	${}^3\Sigma_1^\pm$	$\frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^- $	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $	Total	
				${}^3\Pi_1 - {}^3\Sigma_1^+$	${}^3\Pi_1 - {}^3\Sigma_1^-$
$\frac{c_1}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	$\frac{c_1}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^- 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 1\pi^- $	$\frac{5\sigma 1\pi^-}{2\pi^+ 1\pi^-} + \frac{5\sigma 1\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+ 1\pi^-}$	$\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-} - \frac{5\sigma 1\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 1\pi^+ 2\pi^-} - \frac{5\sigma 5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 5\sigma 2\pi^-}$	$+ c_1 \frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$+ c_1 \frac{5\sigma}{2\pi^+}$
$-\frac{c_1}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	$-\frac{c_1}{\sqrt{2}}  5\sigma 2\pi^- + \frac{5\sigma 1\pi^+ 2\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^-} $	$-\frac{5\sigma 2\pi^-}{2\pi^+ 2\pi^-} + \frac{5\sigma 1\pi^+ 2\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^-}$	$+\frac{5\sigma 2\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^-}$	$-2c_1 \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	
$+\frac{c_2}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	$+\frac{c_2}{\sqrt{2}}  5\sigma + \frac{5\sigma 5\sigma}{2\pi^+ 5\sigma} + \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+} $	$-\frac{5\sigma}{2\pi^+} + \frac{5\sigma 5\sigma}{2\pi^+ 5\sigma} + \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$			
$-\frac{c_2}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	$+\frac{c_2}{\sqrt{2}}  5\sigma 5\sigma 1\pi^+ + \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 5\sigma 2\pi^+} + \frac{5\sigma 1\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 1\pi^+ 2\pi^+} $	$+\frac{5\sigma 5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 5\sigma 2\pi^+} + \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+} - \frac{5\sigma 1\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 1\pi^+ 2\pi^+}$	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-} + \frac{5\sigma 1\pi^- 1\pi^-}{1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^-}$	0	0
$+\frac{c_3}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	$+\frac{c_3}{\sqrt{2}}  5\sigma 2\pi^- - \frac{5\sigma 1\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+ 1\pi^-} $	$+\frac{5\sigma 2\pi^-}{2\pi^+ 2\pi^-} - \frac{5\sigma 1\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+ 1\pi^-}$	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-} + \frac{5\sigma 1\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 1\pi^+ 2\pi^-} + \frac{5\sigma 5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 5\sigma 2\pi^-}$	$+ c_3 \frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$+ c_3 \frac{5\sigma}{2\pi^+}$
$+\frac{c_3}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	$+\frac{c_3}{\sqrt{2}}  5\sigma 2\pi^- + \frac{5\sigma 1\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+ 1\pi^-} $	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{2\pi^+ 1\pi^-} + \frac{5\sigma 1\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+ 1\pi^-}$	$-\frac{5\sigma 2\pi^+ 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^-}$	$+ c_3 \frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$-2c_3 \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$
$+\frac{c_4}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	$+\frac{c_4}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $		$-\frac{5\sigma}{2\pi^+} + \frac{5\sigma 5\sigma}{2\pi^+ 5\sigma} + \frac{5\sigma 2\pi^+}{2\pi^+ 2\pi^+}$	$+ c_4 \frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$-c_4 \frac{5\sigma}{2\pi^+}$
$+\frac{c_4}{\sqrt{2}}  5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $			$+\frac{5\sigma 1\pi^+}{2\pi^+ 1\pi^+}$	$+ c_4 \frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$-c_4 \frac{5\sigma}{2\pi^+}$

1993  
LEAS

$$b) \langle (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi) {}^3\Delta_1 | \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} \rho_i^+ s_j^- | (5\sigma 1\pi^3 2\pi^2) {}^3\Pi_1 \rangle$$

${}^3\Pi_1 \backslash {}^3\Delta_1$	$ 5\sigma\bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ $	Total
$\frac{c_1}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ \bar{2}\pi^- $	$-\frac{5\sigma \bar{2}\pi^+}{2\pi^- \bar{2}\pi^+}$	$-c_1 \sqrt{2} \frac{\bar{5}\sigma}{2\pi^-}$
$-\frac{c_1}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ \bar{2}\pi^- $	$-\frac{\bar{5}\sigma \bar{1}\pi^-}{1\pi^- \bar{2}\pi^-} + \frac{5\sigma \bar{5}\sigma \bar{1}\pi^-}{1\pi^- \bar{5}\sigma \bar{2}\pi^-} + \frac{\bar{5}\sigma \bar{1}\pi^-}{2\pi^- \bar{1}\pi^-}$	
$+\frac{c_2}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ \bar{2}\pi^- $	$+\frac{5\sigma \bar{1}\pi^-}{1\pi^- \bar{2}\pi^-} - \frac{5\sigma \bar{1}\pi^-}{2\pi^- \bar{1}\pi^-}$	$-c_2 \sqrt{2} \left[ \frac{\bar{5}\sigma}{2\pi^-} - \frac{\bar{5}\sigma \bar{1}\pi^-}{1\pi^- \bar{2}\pi^-} \right]$
$-\frac{c_2}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ \bar{2}\pi^- $	$+\frac{\bar{5}\sigma \bar{2}\pi^+}{2\pi^- \bar{2}\pi^+} - \frac{\bar{5}\sigma \bar{2}\pi^+ \bar{1}\pi^-}{1\pi^- \bar{2}\pi^+ \bar{2}\pi^-}$	
$+\frac{c_3}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ \bar{2}\pi^- $	$+\frac{5\sigma \bar{2}\pi^+ \bar{1}\pi^-}{1\pi^- \bar{2}\pi^+ \bar{2}\pi^-}$	$+c_3 \sqrt{2} \frac{\bar{5}\sigma \bar{1}\pi^-}{1\pi^- \bar{2}\pi^-}$
$-\frac{c_3}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ \bar{2}\pi^- $	$+\frac{\bar{5}\sigma}{2\pi^-} - \frac{\bar{5}\sigma \bar{1}\pi^-}{1\pi^- \bar{2}\pi^-} - \frac{5\sigma \bar{5}\sigma}{2\pi^- \bar{5}\sigma}$	
$+\frac{c_4}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ \bar{2}\pi^+ $	$-\frac{5\sigma \bar{1}\pi^+}{1\pi^- \bar{2}\pi^+}$	$-c_4 \sqrt{2} \frac{\bar{5}\sigma \bar{1}\pi^-}{1\pi^- \bar{2}\pi^-}$
$+\frac{c_4}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ \bar{2}\pi^+ $	$-\frac{\bar{5}\sigma \bar{1}\pi^+}{1\pi^- \bar{2}\pi^+}$	

MS  
FILE

TABLE XLIV.1 (suite)

$$c) < (1\pi^4 2\pi^2) {}^3\Sigma_1^- | \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} Q_{ij}^- s_i^+ | (501\pi^4 2\pi) {}^3\Pi_1 >$$

${}^3\Sigma_1^-$	$ 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- $	Total
${}^3\Pi_1$		
$\frac{1}{\sqrt{2}}  501\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ $	$-\frac{2\pi^-}{50} + \frac{1\pi^- 2\pi^-}{50 1\pi^-} + \frac{\bar{1}\pi^- 2\pi^-}{50 1\pi^-}$	$+\frac{3\sqrt{2}}{2} \frac{1\pi^- 2\pi^-}{50 1\pi^-}$
$+\frac{1}{\sqrt{2}}  501\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ $	$-\frac{2\pi^- 2\pi^+}{50 2\pi^+} + \frac{1\pi^- 2\pi^- 2\pi^+}{50 1\pi^- 2\pi^+}$	$-\sqrt{2} \frac{2\pi^-}{50}$



TABLE XLIV.2 Éléments matriciels des perturbations produites par la partie - B ( $L_+ J_- + L_- J_+$ ) du hamiltonien de rotation entre états décrits par des orbitales non orthogonales.

(La notation est précisée dans le texte, ch. VII. B 2. Les coefficients de normalisation (hors CI) donnés ne sont pris en compte que dans les colonnes « total »).

1 - Entre configurations dominantes de la CI

$$a) \langle (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi) {}^1\Sigma_0^- | \frac{L^- J^+}{\sqrt{J(J+1)}} | (5\sigma 1\pi^4 2\pi) {}^1\Pi_1 \rangle$$

${}^1\Pi_1 \backslash {}^1\Sigma_0^-$	$\frac{1}{2}  5\sigma\bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- 2\pi^- $	$-\frac{1}{2}  5\sigma\bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{2}\pi^- $	$-\frac{1}{2}  5\sigma\bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^- 1\pi^- \bar{2}\pi^+ $	$+\frac{1}{2}  5\sigma\bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^- \bar{1}\pi^- \bar{2}\pi^+ $	Total
$\frac{1}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ $	$+ \frac{5\sigma 2\pi^-}{2\pi^+ 1\pi^-}$	$-\frac{5\sigma 2\pi^-}{2\pi^+ 1\pi^-}$	$-\frac{5\sigma}{1\pi^+} + \frac{5\sigma 2\pi^+}{2\pi^+ 1\pi^+}$	$-\frac{5\sigma 2\pi^+}{2\pi^+ 1\pi^+}$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{5\sigma}{1\pi^+}$
$-\frac{1}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ $	$-\frac{\bar{5}\sigma 2\pi^-}{2\pi^+ 1\pi^-}$	$+\frac{5\sigma 2\pi^-}{2\pi^+ 1\pi^-}$	$-\frac{\bar{5}\sigma 2\pi^+}{2\pi^+ 1\pi^+}$	$-\frac{\bar{5}\sigma}{1\pi^+} + \frac{5\sigma 2\pi^+}{2\pi^+ 1\pi^+}$	

$$b) \langle (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi) {}^1\Delta_2 | \frac{L^+ J^-}{\sqrt{J(J+1)-2}} | (5\sigma 1\pi^4 2\pi) {}^1\Pi_1 \rangle$$

${}^1\Pi_1 \backslash {}^1\Delta_2$	$\frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma\bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- 2\pi^+ $	$-\frac{1}{\sqrt{2}}  5\sigma\bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{2}\pi^+ $	Total
$\frac{1}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ $	$-\frac{5\sigma}{1\pi^-}$	—	$-\frac{5\sigma}{1\pi^-}$
$-\frac{1}{\sqrt{2}}  \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+ $	—	$-\frac{\bar{5}\sigma}{1\pi^-}$	



TABLE XLIV.2 (suite)

2 - Entre une configuration dominante et une configuration secondaire de la CI

$$a) < (1\pi^4 2\pi^2) \ ^1\Delta_2 \mid \frac{L^+ J^-}{\sqrt{J(J+1)-2}} \mid (501\pi^4 2\pi) \ ^1\Pi_1 >$$

$\ ^1\Pi_1$	$\ ^1\Delta_2$	$ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^+ $	Total
$\frac{1}{\sqrt{2}}  501\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $		$-\frac{2\pi^+}{50} + \frac{1\pi^+ 2\pi^+}{50 1\pi^+}$	$-\sqrt{2} \left[ \frac{2\pi^+}{50} - \frac{1\pi^+ 2\pi^+}{50 1\pi^+} \right]$
$-\frac{1}{\sqrt{2}}  501\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $		$+\frac{2\pi^+}{50} - \frac{1\pi^+ 2\pi^+}{50 1\pi^+}$	

$$b) < (1\pi^3 2\pi^3) \ ^1\Sigma_0^- \mid \frac{L^- J^+}{\sqrt{J(J+1)}} \mid (501\pi^4 2\pi) \ ^1\Pi_1 >$$

$\ ^1\Pi_1$	$\ ^1\Sigma_0^-$	$\frac{1}{2}  1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- 2\pi^- $	$-\frac{1}{2}  1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- 2\pi^- $	$-\frac{1}{2}  1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- 2\pi^- $	$+\frac{1}{2}  1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- 2\pi^- $	Total
$\frac{1}{\sqrt{2}}  501\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $		$-\frac{2\pi^- 2\pi^-}{50 1\pi^-}$			$+\frac{2\pi^- 2\pi^-}{50 1\pi^-}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{2\pi^- 2\pi^-}{50 1\pi^-}$
$-\frac{1}{\sqrt{2}}  501\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ $			$-\frac{2\pi^- 2\pi^-}{50 1\pi^-}$	$-\frac{2\pi^- 2\pi^-}{50 1\pi^-}$		

303  
MILE

TABLE XLIV.2 (suite)

$$c) \langle (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi) \ ^1\Sigma_0^- \mid \frac{L^- J^+}{\sqrt{J(J+1)}} \mid (5\sigma 1\pi^3 2\pi^2) \ ^1\Pi_1 \rangle$$

$^1\Pi_1$	$^1\Sigma_0^-$	$\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- \mid$	$-\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- \mid$	$-\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- \mid$	$+\frac{1}{2} \mid 5\sigma 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^- \mid$	Total
$\frac{c_1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- \mid$	$+\frac{5\sigma}{2\pi^+} - \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$+\frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$+\frac{c_1}{\sqrt{2}} \frac{5\sigma}{2\pi^+}$
$+\frac{c_1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- \mid$	$-\frac{5\sigma}{2\pi^+} + \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$-\frac{5\sigma}{2\pi^+} + \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$+\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$0$
$+\frac{c_2}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- \mid$	$-\frac{5\sigma}{2\pi^+} - \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$+\frac{5\sigma}{2\pi^+} - \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$+\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$+\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{c_3}{\sqrt{2}} \frac{5\sigma}{2\pi^+}$
$+\frac{c_3}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- \mid$	$-\frac{5\sigma}{2\pi^+} + \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$-\frac{5\sigma}{2\pi^+} + \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$+\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$+\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^+ 2\pi^-}$	$+\frac{c_4}{\sqrt{2}} \left[ \frac{5\sigma}{2\pi^+} - 2 \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+} \right]$



$$d) < (5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)^1 \Delta_2 \mid \frac{L^+ J^-}{\sqrt{J(J+1)-2}} \mid (5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)^1 \Pi_1 >$$

$^1 \Pi_1$	$^1 \Delta_2$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	Total
$\frac{c_1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$-\frac{5\sigma}{2\pi^-}$	$-\frac{5\sigma}{2\pi^-}$	—	$-c_1 \frac{5\sigma}{2\pi^-}$
$+\frac{c_1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	—	$+\frac{5\sigma}{2\pi^-}$	—	
$+\frac{c_2}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$+\frac{5\sigma}{2\pi^-} - \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^- 2\pi^-}$	—	—	$+c_2 \left[ \frac{5\sigma}{2\pi^-} - \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^- 2\pi^-} \right]$
$+\frac{c_2}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	—	$-\frac{5\sigma}{2\pi^-} + \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^- 2\pi^-}$	—	
$+\frac{c_3}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	—	—	$-\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^- 2\pi^-}$	$+c_3 \frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^- 2\pi^-}$
$+\frac{c_3}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$+\frac{5\sigma 1\pi^-}{1\pi^- 2\pi^-}$	—	—	
$+\frac{c_4}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$+\frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^- 2\pi^+}$	—	—	$+c_4 \frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^- 2\pi^+}$
$-\frac{c_4}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	—	$+\frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^- 2\pi^+}$	—	



TABLE XLIV.2 (suite)

$$e) \langle (1\pi^3 2\pi^3) \ ^1\Delta_2 \mid \frac{L^+ J^-}{\sqrt{J(J+1)-2}} \mid (5\sigma 1\pi^4 2\pi) \ ^1\Pi_1 \rangle$$

$\ ^1\Pi_1$	$\ ^1\Delta_2$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \mid 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- \mid$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \mid 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- \mid$	Total
$\frac{1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \mid 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+ 2\pi^- \mid$	$+\frac{2\pi^+ 2\pi^-}{5\sigma 1\pi^-}$	$-\frac{2\pi^+ 2\pi^-}{5\sigma 1\pi^-}$	$+ 2 \frac{2\pi^+ 2\pi^-}{5\sigma 1\pi^-}$
$-\frac{1}{\sqrt{2}} \mid 5\sigma 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 1\pi^- 2\pi^+ \mid$	$-\frac{2\pi^+ 2\pi^-}{5\sigma 1\pi^-}$	$+\frac{2\pi^+ 2\pi^-}{5\sigma 1\pi^-}$	$+\frac{2\pi^+ 2\pi^-}{5\sigma 1\pi^-}$	





### 3 ) RÉSULTATS DES CALCULS EN ORBITALES NON - ORTHOGONALES

---

Nous avons repris pour les paramètres  $\underline{b}$  l'étude faite précédemment sur les paramètres  $\underline{a}$  (voir IV C 4). Nous donnerons donc ici plus succinctement les résultats obtenus pour  $\underline{b}$ , les détails pouvant être trouvés dans l'étude sur  $\underline{a}$ .

#### 3 - 1 Approximation Hartree - Fock

---

Les résultats obtenus pour  $\underline{b}$  avec les fonctions d'onde Hartree - Fock sont donnés table XLV et l'évolution des paramètres avec R dans cette approximation est mise en évidence dans la figure 27 (courbes en pointillés). Etant donné que ce modèle s'est révélé insuffisant pour expliquer les données expérimentales, nous passerons directement aux résultats obtenus en incluant l'interaction de configurations dans les fonctions d'onde.

#### 3 - 2 Introduction de l'interaction de configurations

---

Le détail des calculs des paramètres  $\underline{b}$  en incluant l'interaction de configurations figure dans les tables XLVI. L'importance relative de la contribution à  $\underline{b}$  des configurations secondaires est beaucoup plus grande que dans le cas des paramètres  $\underline{a}$ .

Pour bien comprendre ce phénomène (qui fait parfois changer le signe de  $\underline{b}$ ), il faut remarquer que la valeur maximum que peut prendre  $\underline{b}$  est égale à  $\sqrt{2}$  (cas où les orbitales couplées sont en relation de pure précession). La valeur expérimentale de  $\underline{b}$  est beaucoup plus faible ( de l'ordre de 0,2 ). L'hypothèse de pure précession n'est donc pas vérifiée dans C0 et ceci se comprend aisément lorsqu'on considère les populations atomiques des orbitales  $1\pi$  et  $5\sigma$  (Figure 18) qui sont sur des atomes différents, surtout pour les faibles distances internucléaires : il est donc normal que la partie Hartree - Fock des interactions dues au hamiltonien de rotation (c'est-à-dire  $\langle 1\pi | B\mathcal{L}^+ | 5\sigma \rangle$ ) soit faible. La figure 28 confirme cette prévision : l'interaction  $\begin{bmatrix} 5\sigma \\ 1\pi \end{bmatrix}$  qui représente le couplage par  $\mathcal{L}^+$  des configurations dominantes est beaucoup plus faible que les interactions  $\begin{bmatrix} 4\sigma \\ 1\pi \end{bmatrix}$  et  $\begin{bmatrix} 5\sigma \\ 2\pi \end{bmatrix}$ . Il n'est donc pas étonnant que les configurations secondaires de la CI jouent un rôle important dans la valeur des paramètres  $\underline{b}$ . On peut même noter que, dans certains cas, la correction CI est plus grande que la valeur Hartree - Fock de  $\underline{b}$  (voir Table XLV ).

L'accord entre les valeurs calculées du paramètre  $\underline{b}$  et les données expérimentales de Field et coll. (1) n'est que très moyen, surtout si on considère la comparaison en valeurs relatives (voir Table XLVI et figure 27 ). Seul le paramètre  $\underline{b}$  de l'interaction  ${}^3\Pi - {}^3\Sigma^+$  est bien rendu par le calcul ; dans les autres cas, l'erreur atteint parfois plus de 100 %. Nous donnons le détail des éléments matriciels d'interaction vibroniques, produits du facteur électronique par le facteur vibrationnel, dans la table XLVII.

Deux raisons rendent le calcul de  $\underline{b}$  particulièrement difficile :

– d'abord, le paramètre est toujours très petit (il change même de signe sur la zone de R considérée) et il est donc assez défavorable de faire des comparaisons calcul - expérience en valeur relative. En effet, le paramètre change de signe sur la zone de R considérée et par conséquent, même un petit déplacement des courbes peut produire un changement relatif important de la valeur et même du signe de  $\underline{b}$ ,

– d'autre part, comme nous l'avons dit, le paramètre  $\underline{b}$  est très sensible aux effets liés à l'interaction de configurations. Par conséquent, contrairement à l'opérateur spin - orbite qui, par suite de sa dépendance en  $r^{-3}$ , localise ses effets aux couches ouvertes les plus basses, l'opérateur  $L^+$  peut très bien avoir des éléments matriciels importants entre orbitales diffuses et, dans ces conditions, il est possible que notre base de configurations CI soit insuffisante pour bien représenter les paramètres  $\underline{b}$ .

Néanmoins, il faut mettre ici en évidence le fait que, comme le paramètre  $\underline{a}$ , le paramètre  $\underline{b}$  présente une variation importante avec R. Ici aussi, il est donc justifié de tenir compte de la distorsion centrifuge des paramètres vibroniques  $\tilde{\underline{b}}$  par l'introduction d'une variation avec J sous la forme :

$$\tilde{\underline{b}} = \tilde{\underline{b}}_{vv'} + \tilde{\underline{b}}_J J(J+1)$$

Par ailleurs l'invariance de ce paramètre (supposé unique dans ce cas) observée expérimentalement (1) n'est due qu'à des effets de compensation entre les hauteurs relatives des courbes des divers paramètres réels et la position des r - centroïdes des interactions, exactement comme dans le cas des perturbations d'origine spin - orbite (voir ch. VI C 5 - 2).

TABLE XLV Valeurs calculées (sans dimensions) du paramètre  $\underline{b}$   
 élément matriciel non diagonal de l'opérateur  $L^+$   
 dans l'approximation Hartree - Fock (entre parenthèses)  
 et en incluant l'interaction de configurations (sans parenthèses).

Perturbation	1,8 u.a	2,2 u.a	2,4 u.a	2,6 u.a	2,8 u.a	3,0 u.a
${}^1\Pi_1 - {}^1\Sigma_0^-$	- 0,217 (- 0,427)	0,108 (- 0,128)	0,333 (0,460)	—	—	0,611 (0,994)
${}^1\Pi_1 - {}^1\Delta_2$	- 0,094 (- 0,421)	0,346 (- 0,128)	0,465 (0,455)	—	—	0,607 (0,986)
${}^3\Pi_1 - {}^3\Sigma_1^+$	- 0,373 (- 0,485)	0,128 (- 0,303)	- 0,058 (- 0,161)	0,149 (0,057)	0,395 (0,411)	0,591 (0,785)
${}^3\Pi_1 - {}^3\Delta_1$	- 0,373 (- 0,485)	0,128 (- 0,303)	0,020 (- 0,161)	0,197 (0,054)	0,406 (0,406)	0,573 (0,783)
${}^3\Pi_1 - {}^3\Sigma_1^-$	- 0,108 (- 0,484)	0,092 (- 0,301)	0,176 (- 0,162)	0,290 (0,051)	0,424 (0,398)	0,548 (0,780)



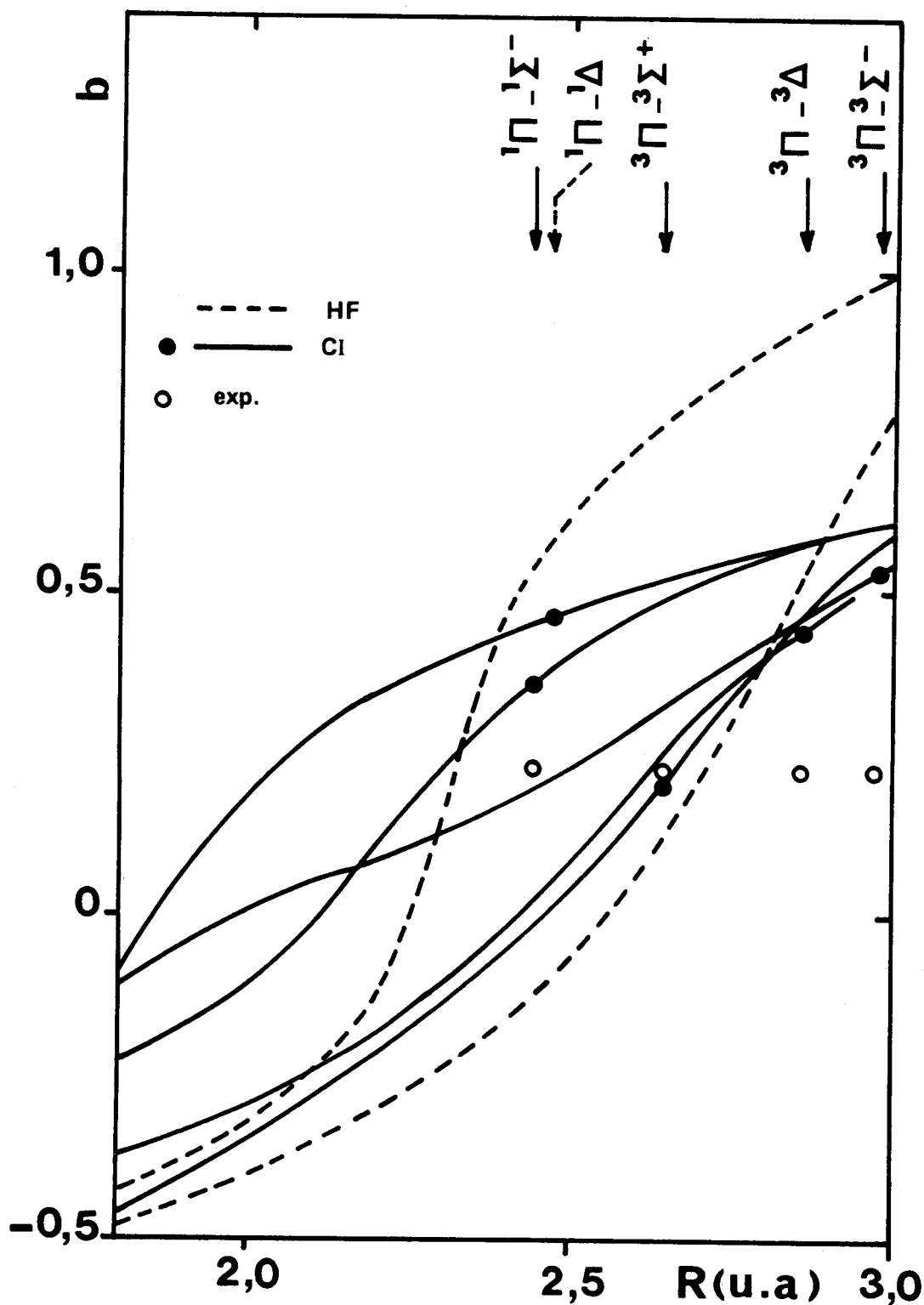


Figure 27 Valeurs du paramètre  $b$  calculées sans et avec interaction de configurations et comparaison avec les résultats expérimentaux. ( La courbe en pointillés supérieure représente les interactions avec l'état  $1\Pi$ , celle en pointillés inférieure les interactions avec l'état  $3\Pi$ , toutes deux dans l'approximation Hartree - Fock ).



TABLE XLVI.1 INTERACTION  ${}^3\Sigma_1^+ - {}^3\Pi_1$  (PARTIE BLS)

Configurations connectées	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$			$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$			- b
Déterminants connectés	$-\frac{5\sigma}{1\pi^+}$	$-\frac{4\sigma}{1\pi^+}$	$+\frac{5\sigma}{2\pi^+}$ $-2\frac{5\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$+\frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$+\frac{5\sigma}{2\pi^+}$	$+\frac{4\sigma}{2\pi^+}$ $-2\frac{4\sigma 1\pi^+}{1\pi^+ 2\pi^+}$	$+\frac{4\sigma}{2\pi^+}$	$+\frac{4\sigma}{2\pi^+}$	Total

R = 2,2 u.a

$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle L^- S^+ \rangle$	0,303	- 1,129	- 1,270	- 1,200	- 1,200	- 0,449	- 0,712	- 0,712	
Coefficient	0,954	0,033	0,056	- 0,088	0,026	- 0,032	0,046	0,025	R = 2,2 u.a
Contribution	+ 0,289	- 0,037	- 0,071	+ 0,106	- 0,031	+ 0,014	- 0,033	- 0,018	+ 0,219

R = 2,6 u.a

$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle L^- S^+ \rangle$	- 0,057	- 1,192	- 1,362	- 1,374	- 1,374	- 0,159	- 0,396	- 0,396	
Coefficient	0,927	0,033	0,114	- 0,120	0,021	- 0,063	0,083	0,037	R = 2,6 u.a
Contribution	- 0,053	- 0,039	- 0,155	+ 0,165	- 0,029	+ 0,010	- 0,033	- 0,015	- 0,149

R = 3,0 u.a

$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle L^- S^+ \rangle$	- 0,785	- 0,959	- 1,292	- 1,332	- 1,332	0,457	0,409	0,409	
Coefficient	0,894	- 0,111	0,158	- 0,124	- 0,019	- 0,135	0,147	0,051	R = 3,0 u.a
Contribution	- 0,702	+ 0,106	- 0,204	+ 0,165	+ 0,025	- 0,062	+ 0,060	+ 0,021	- 0,591



Les éléments matriciels et leurs contributions sont sans dimension.

TABLE XLVI.2 INTERACTION  ${}^3\Sigma_1^- - {}^3\Pi_1$  (PARTIE BLS)

Configurations connectées	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$	$(1\pi^4 2\pi^2)$	b
	$(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	
Déterminants connectés	$5\sigma + 1\pi^+$	$4\sigma + 1\pi^+$	$5\sigma + 2\pi^+$	$5\sigma + 2\pi^+$	$5\sigma + 2\pi^+$	$4\sigma + 2\pi^+$	Total
			$- 5\sigma + 2\pi^+$	$- 5\sigma + 2\pi^+$	$- 5\sigma + 2\pi^+$	$- 4\sigma + 2\pi^+$	
			$- 2 \frac{5\sigma}{1\pi^+} + 2\pi^+$	$- 2 \frac{5\sigma}{1\pi^+} + 2\pi^+$	$- 2 \frac{5\sigma}{1\pi^+} + 2\pi^+$	$- \sqrt{2} \frac{2\pi}{5\sigma} + 3 \frac{1\pi^+ 2\pi^-}{\sqrt{2} 5\sigma 1\pi}$	

R = 2,2 u.a

$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle L^+ S^+ \rangle$	- 0,301	1,112	- 1,190	- 1,221	1,190	- 0,702	- 0,285	0,702	1,878
Coefficient	0,941	0,033	0,056	- 0,087	0,025	- 0,031	+ 0,045	0,025	0,129
Contribution	- 0,283	+ 0,037	- 0,067	+ 0,106	+ 0,030	+ 0,022	- 0,013	+ 0,018	+ 0,242

R = 2,2 u.a  
+ 0,092

R = 2,6 u.a

$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle L^+ S^+ \rangle$	0,051	1,171	- 1,361	- 1,343	1,361	- 0,391	0,011	0,391	2,126
Coefficient	0,922	0,033	0,113	- 0,120	0,021	- 0,063	0,083	0,037	0,060
Contribution	+ 0,047	+ 0,039	- 0,154	+ 0,161	+ 0,029	+ 0,025	+ 0,001	+ 0,014	+ 0,128

R = 2,6 u.a  
+ 0,290

R = 3,0 u.a

$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle L^+ S^+ \rangle$	0,780	0,964	- 1,355	- 1,195	1,355	0,412	0,610	- 0,412	2,076
Coefficient	0,894	- 0,111	0,158	- 0,124	- 0,019	- 0,135	0,147	0,051	0,018
Contribution	+ 0,697	- 0,107	- 0,214	+ 0,148	- 0,026	- 0,056	+ 0,090	- 0,021	+ 0,037

R = 3,0 u.a  
+ 0,548

Les éléments matriciels et leurs contributions sont sans dimension.

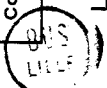


TABLE XLVI.3 INTERACTION  ${}^1\Sigma_0^- - {}^1\Pi_1$

Configurations connectées	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$			$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$ $(4\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$			$(1\pi^3 2\pi^3)$ $(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	b
Déterminants connectés	+ $5\sigma$ $1\pi^+$	+ $4\sigma$ $1\pi^+$	+ $5\sigma$ $2\pi^+$	- $5\sigma$ $2\pi^+$	+ $5\sigma$ -2 $2\pi^+$ $5\sigma 1\pi^+$ $1\pi^+ 2\pi^+$	+ $4\sigma$ $2\pi^+$	- $4\sigma$ $2\pi^+$	+ $4\sigma$ -2 $2\pi^+$ $4\sigma 1\pi^+$ $1\pi^+ 2\pi^+$	- $2\pi^- 2\pi^+$ $5\sigma 1\pi^+$	Total

R = 2,2 u.a

$\frac{\langle L^- J^+ \rangle}{\sqrt{J(J+1)}}$	- 0,128	1,128	- 1,273	1,273	- 1,321	- 0,513	0,513	- 0,092	0,248	
Coefficient	0,953	0,076	- 0,016	- 0,022	- 0,097	- 0,037	0,068	0,105	0,118	R = 2,2 u.a
Contribution	- 0,122	+ 0,086	+ 0,020	0,028	+ 0,128	+ 0,019	+ 0,035	0,001	+ 0,029	+ 0,108

R = 2,4 u.a

$\frac{\langle L^- J^+ \rangle}{\sqrt{J(J+1)}}$	0,460	1,122	- 1,403	1,403	- 1,295	0,096	- 0,096	0,359	- 0,150	
Coefficient	0,938	- 0,066	0,070	- 0,061	- 0,104	- 0,061	0,100	0,161	0,115	R = 2,4 u.a
Contribution	+ 0,431	- 0,074	- 0,098	- 0,086	+ 0,135	- 0,006	- 0,010	+ 0,058	- 0,017	+ 0,333

R = 3,0 u.a

$\frac{\langle L^- J^+ \rangle}{\sqrt{J(J+1)}}$	0,994	0,768	- 1,212	1,212	- 1,019	0,708	- 0,708	0,857	- 0,124	
Coefficient	0,926	- 0,106	0,128	- 0,067	- 0,030	- 0,072	0,075	0,105	0,069	R = 3,0 u.a
Contribution	+ 0,920	- 0,081	- 0,155	- 0,081	+ 0,031	- 0,051	- 0,053	+ 0,090	- 0,009	+ 0,611

Les éléments matriciels et leurs contributions sont sans dimension.

TABLE XLVI.4 INTERACTION  ${}^1\Delta_2 - {}^1\Pi_1$

Configurations connectées	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$	$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$			$(5\sigma^2 1\pi^3 2\pi)$			$1\pi^3 2\pi^3$	$(1\pi^4 2\pi^2)$	- b Total	
	$(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(4\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$			$(4\sigma 1\pi^3 2\pi^2)$			$(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$	$(5\sigma 1\pi^4 2\pi)$		
Déterminants connectés	$- 5\sigma$ $1\pi^-$	$- 4\sigma$ $1\pi^-$	$- 5\sigma$ $2\sigma^-$	$+ 5\sigma$ $2\pi^-$ $- 5\sigma 1\pi^-$ $1\pi^- 2\pi^-$	$+ 5\sigma 1\pi^-$ $1\pi^- 2\pi^-$	$+ 5\sigma 1\pi^+$ $1\pi^- 2\pi^+$	$- 4\sigma$ $2\pi^-$	$+ 4\sigma$ $2\pi^-$ $- 4\sigma 1\pi^-$ $1\pi 2\pi^-$	$+ 4\sigma 1\pi^-$ $1\pi^- 2\pi^-$	$+ 4\sigma 1\pi^+$ $1\pi^- 2\pi^+$	$2 \frac{2\pi^+ 2\pi^-}{5\sigma 1\pi^-}$	$\frac{(1\pi^4 2\pi^2)}{(5\sigma 1\pi^4 2\pi)}$ $-\sqrt{2} \left[ \frac{2\pi^+}{5\sigma} \right]$ $-\left[ \frac{1\pi^+ 2\pi^+}{5\sigma 1\pi^+} \right]$

R = 2,2 u.a

$\frac{\langle L^+ J \rangle}{\sqrt{J(J+1)-2}}$	0,128	- 1,116	1,262	- 1,290	0,019	0,019	0,507	- 0,268	- 0,239	- 0,239	- 0,566	1,870	
Coefficients	0,944	0,075	- 0,016	0,037	- 0,022	- 0,096	- 0,037	- 0,031	0,067	0,104	0,140	- 0,097	R=2,2 u.a
Contribution	+ 0,120	- 0,084	- 0,020	- 0,048	- 0,000	- 0,002	- 0,019	+ 0,008	- 0,016	- 0,025	- 0,079	- 0,181	- 0,346

R = 2,4 u.a

$\frac{\langle L^+ J \rangle}{\sqrt{J(J+1)-2}}$	- 0,455	- 1,113	1,395	- 1,329	- 0,066	- 0,066	- 0,097	0,259	- 0,162	- 0,162	- 0,371	1,812	
Coefficients	0,931	- 0,065	0,070	0,000	- 0,060	- 0,103	- 0,060	- 0,039	0,100	0,160	0,125	- 0,072	R=2,4 u.a
Contribution	- 0,424	+ 0,072	+ 0,098	- 0,000	+ 0,004	+ 0,007	+ 0,006	- 0,010	- 0,016	- 0,026	- 0,046	- 0,130	- 0,465

R = 3,0 u.a

$\frac{\langle L^+ J \rangle}{\sqrt{J(J+1)-2}}$	- 0,986	- 0,764	1,209	- 1,088	- 0,121	- 0,121	- 0,705	0,799	- 0,094	- 0,094	- 0,313	1,802	
Coefficients	0,925	- 0,106	0,128	- 0,062	- 0,067	- 0,037	- 0,072	- 0,003	0,076	0,105	0,065	- 0,012	R=3,0 u.a
Contribution	- 0,912	+ 0,081	+ 0,155	+ 0,067	+ 0,008	+ 0,004	+ 0,051	- 0,002	- 0,007	- 0,010	- 0,020	- 0,022	- 0,607

Les éléments matriciels et leurs contributions sont sans dimension.





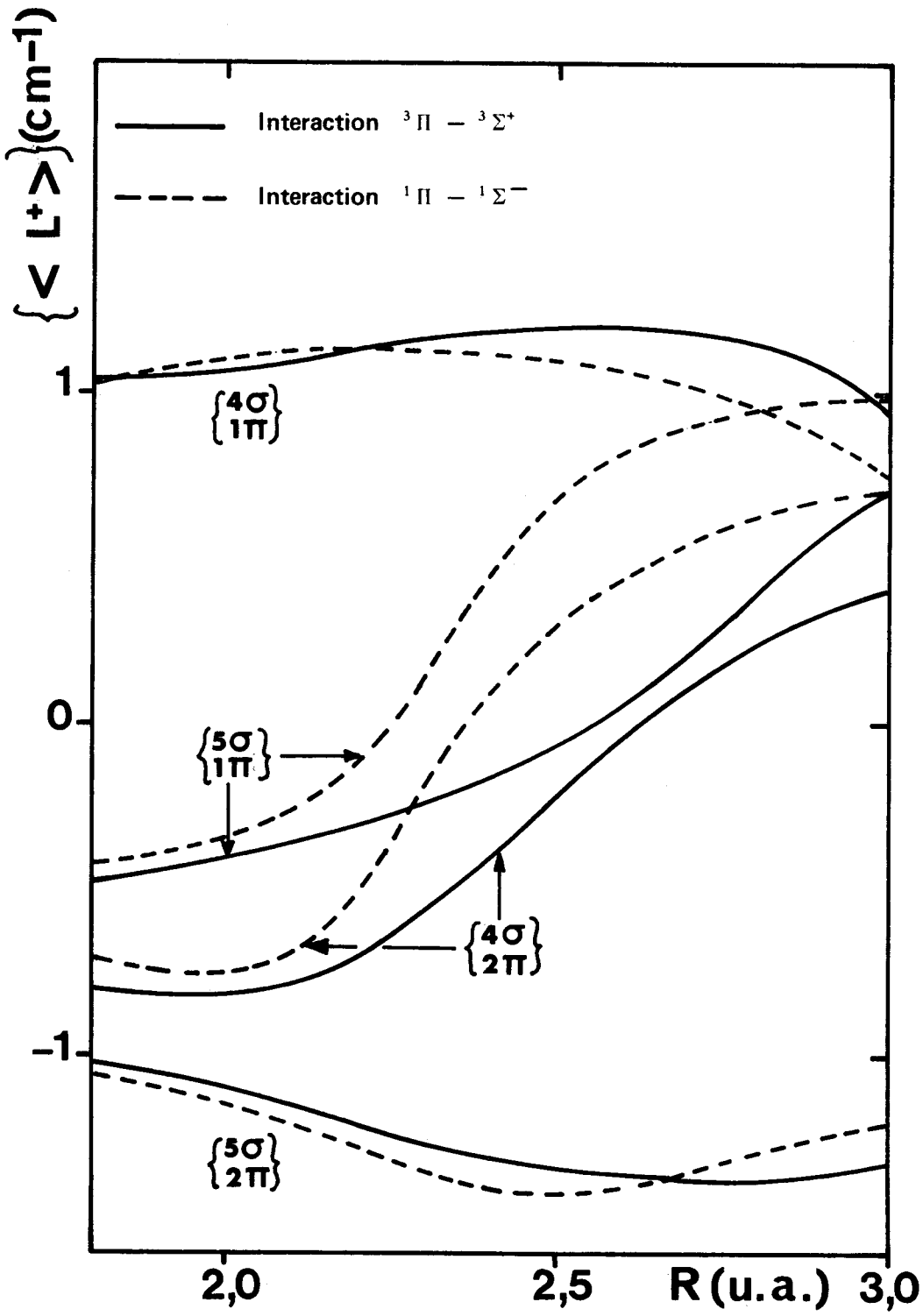


Figure 28 Evolution avec R des éléments matriciels de l'opérateur  $L^+$  entre déterminants construits en orbitales non orthogonales.



TABLE : XLVII

Éléments matriciels  $BL^+$  liés aux perturbations produites par le hamiltonien de rotation entre états vibroniques de CO et calculés <sup>a</sup> à différents degrés d'approximation.

	v		v'	APPROXIMATION R – CENTROIDE			Intégration complète	Exp. b
				R-Centroid (u.a)	HF	CI	CI	
a <sup>3</sup> Π	4	a' <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup>	0	2,6371	- 0,063	- 0,105	- 0,109	- 0,1158 (6)
	7		4	2,6388	0,048	0,081	0,083	0,0861 (9)
	11	e <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	2	2,9781	0,169	0,125	0,118	0,0499 (17)
	9	d <sup>3</sup> Δ	2	2,8577	- 0,401	- 0,253	- 0,243	- 0,1257 (43)
A <sup>1</sup> Π	0	I <sup>1</sup> Σ <sup>-</sup>	1	2,4433	0,24	0,17		0,1078 (18)
	2		3	2,4765	- 0,21	- 0,14		- 0,0462 (110)
	4		6	2,4013	- 0,038	- 0,027		- 0,0242 (20)
	9		13	2,4788	- 0,13	- 0,088		- 0,0424 (130)
	11		16	2,4937	0,078	0,053		0,0256 (72)



a – Unités : cm<sup>-1</sup>

b – Les signes sont pris en accord avec les définitions des tables IV et V de la référence 1.

Le nombre donné entre parenthèses est l'incertitude absolue sur le dernier chiffre significatif.

## BIBLIOGRAPHIE

### ( DEUXIEME PARTIE )

- ( 1 ) R.W. FIELD, B.G. WICKE, J.D. SIMMONS et S.G. TILFORD, *J. Mol. Spectry* **44**, 383 (1972).
- ( 2 ) G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York 1950).
- ( 3 ) B. ROSEN, *Spectroscopie Electronique Moléculaire* Handbuch der Physik, **27** (Springer Verlag, Berlin 1964).
- ( 4 ) I. KOVACS, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules* (Hilger, Londres 1969).
- ( 5 ) L. GERO, *Z. Phys.* **93**, 669 (1935).
- ( 6 ) J.T. HOUGEN, NBS Monograph 115 (Nat. Bur. Std., Washington DC, 1970).
- ( 7 ) R.S. MULLIKEN, *J. Phys. Chem.* **41**, 5 (1937).
- ( 8 ) H. LEFEBVRE - BRION, *Int. Winter Coll. on Atoms, Molecules and Lasers* (Trieste 1973).
- ( 9 ) R.W. FIELD, Ph. D. Thesis (Harvard Univ., Cambridge, Mass. 1971).
- ( 10 ) P.H. KRUPENIE, *Nat. Std. Ref. Data Ser., NBS* **5** (1966).
- ( 11 ) S.G. TILFORD et J.D. SIMMONS, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (à paraître, 1973) ; M.L. GINTER et S.G. TILFORD, *J.Mol. Spectry* **31**, 242 (1969).
- ( 12 ) L. GERO et F. SZABO, *Ann. Physik* **35**, 597 (1939).
- ( 13 ) R.S. FREUND et W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* **43**, 2422 (1965) ; R.C. STERN, R.H. GAMMON, M.E. LESK, R.S. FREUND et W.A. KLEMPERER, *id.* **52**, 3467 (1970) ; R.H. GAMMON, R.C. STERN et W.A. KLEMPERER, *id.* **54**, 2151 (1971).
- ( 14 ) B.G. WICKE, R.W. FIELD et W.A. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* **56**, 5758 (1972).
- ( 15 ) R.W. FIELD, S.G. TILFORD, R.A. HOWARD et J.D. SIMMONS, *J. Mol. Spectry* **44**, 347 (1972).
- ( 16 ) K.F. FREED, *J. Chem. Phys.* **45**, 4214 (1966).
- ( 17 ) R. RYDBERG, *Z. Physik* **73**, 376 (1931) ; O. KLEIN, *id.* **76**, 226 (1932) ; A.L.G. REES, *Proc. Phys. Soc (London)* **A 59**, 998 (1947).
- ( 18 ) Voir par exemple J. CZARNY, P. FELENBOK et H. LEFEBVRE - BRION, *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.* **4**, 124 (1971).
- ( 19 ) P. HALEVI, *Proc. Phys. Soc.* **86**, 1051 (1965).
- ( 20 ) R.W. NICHOLLS and W.R. JARMAIN, *Proc. Phys. Soc.* **A 69**, 253 (1956).
- ( 21 ) Voir par exemple P.A. FRASER, *Proc. Phys. Soc.* **A 67**, 939 (1954) ; R.W. NICHOLLS, *J. Res. NBS* **65 A**, 451 (1961).
- ( 22 ) P.A. FRASER, *Can. J.Phys.* **32**, 515 (1954).
- ( 23 ) P. H. KRUPENIE and W. BENESCH, *J. Res. NBS* **72 A**, 495 (1968).
- ( 24 ) D. J. FLINN, R. J. SPINDLER, S. FIFER and M.J. KELLY, *J. Quant. Spect. Rad. Trans.* **4**, 271 (1964) ; R.J.J. SPINDLER, *J. Quant. Spect. Rad. Trans.* **5**, 165 (1965).

- ( 25 ) R.N. ZARE, J. Chem. Phys. **40**, 1934 (1964).
- ( 26 ) E. HUTCHINSON, Phys. Rev. **36**, 410 (1930).
- ( 27 ) M. WAGNER, Z. Naturforsch. **14 a**, 81 (1959).
- ( 28 ) F. ANSBACHER, Z. Naturforsch. **14 a**, 889 (1959).
- ( 29 ) J. KATRIEL, J. Phys. B (Atom. Molec. Phys.) **3**, 1315 (1970).
- ( 30 ) W. WITSCHHEL, J. Phys. B (Atom. Molec. Phys.) **3**, L 120 (1970).
- ( 31 ) W. WITSCHHEL, Z. Naturforsch. **26 a**, 940 (1971).
- ( 32 ) A. MESSIAH, Quantum Mechanics, Vol. I (North Holland Publishing Company, Amsterdam 1964).
- ( 33 ) L. LANDAU et E. LIFCHITZ, Mécanique Quantique, Ed. Mir, Moscou 1967.
- ( 34 ) T.C. JAMES, J. Mol. Spectry **20**, 77 (1966).
- ( 35 ) J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. **21**, 536 (1925) ; E.U. CONDON, Phys. Rev. **32**, 858 (1928).
- ( 36 ) E. ISHIGURO et M. KOBORI, J. Phys. Soc. (Japan) **22**, 263 (1967).
- ( 37 ) R.S. MULLIKEN, J. Chim. Phys. **46**, 500 (1929) ; K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. **19**, 1443 (1951).
- ( 38 ) S. LEACH, Acta Physica Polon. **34**, 705 (1968).
- ( 39 ) S. FRAGA et B.J. RANSIL, J. Chem. Phys. **36**, 1127 (1962).
- ( 40 ) W.G. RICHARDS, T.E.H. WALKER and R.K. HINKLEY, *A Bibliography of ab Initio Molecular Wavefunctions* (Oxford Univ. Press, London, 1971), p. 20.
- ( 41 ) H. LEFEBVRE, C.M. MOSER et R.K. NESBET, J. Mol. Spectry **13**, 418 (1964).
- ( 42 ) W.M. HUO, J. Chem. Phys. **45**, 1554 (1966).
- ( 43 ) C.C.J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 (1960).
- ( 44 ) R.K. NESBET, J. Chem. Phys. **43**, 4403 (1965).
- ( 45 ) G. HERZBERG, J.D.SIMMONS, A.M. BASS and S.G. TILFORD, Can. J. Phys. **44**, 3039 (1966).
- ( 46 ) J.D. SIMMONS and S.G. TILFORD, J. Chem. Phys. **45**, 2965 (1966).
- ( 47 ) S.V. O' NEIL and H.F. SCHAEFER III, J. Chem. Phys. **53**, 3994 (1970).
- ( 48 ) I. TOBIAS, R.J. FALLON and J.T. VANDERSLICE, J. Chem. Phys. **33**, 1638 (1960).
- ( 49 ) J.H. VANVLECK, Rev. Mod. Phys. **23**, 213 (1951).
- ( 50 ) M. BLUME et R.E. WATSON, Proc. Roy. Soc. **A 270**, 127 (1962).
- ( 51 ) H. LEFEBVRE - BRION et N. BESSIS, Can. J. Phys. **47**, 2727 (1969).
- ( 52 ) L. VESETH, Theor. Chim. Acta **18**, 368 (1970).
- ( 53 ) J.A. HALL, Ph. D. Thesis (Oxford, 1971).
- ( 54 ) J.A. HALL, J. SCHAMPS, J.M. ROBBE et H. LEFEBVRE - BRION, J. Chem. Phys. (à paraître, 1973).
- ( 55 ) F. PROSSER et S. HAGSTROM, Int. J. Quant. Chem. **2**, 89 (1968).
- ( 56 ) T.E.H. WALKER and W.G. RICHARDS, J. Chem. Phys. **52**, 1311 (1970).
- ( 57 ) W.H. MOORES and R. McWEENY, Proc. Roy. Soc. **A 152** (1973).
- ( 58 ) R.L. MATCHA, C.W. KERN and D.M. SCHRADER, J. Chem. Phys. **51**, 2152 (1969).
- ( 59 ) T.C. JAMES, J. Chem. Phys. **41**, 631 (1964).
- ( 60 ) L. VESETH, J. Phys. B, **3**, 1677 (1970).

- ( 61 ) R.S. MULLIKEN and A. CHRISTY, Phys. Rev. **38**, 87 (1931).
- ( 62 ) L. VESETH, J. Mol. Spect. **44**, 251 (1972).
- ( 63 ) A. JENOUVRIER, B. PASCAT et H. LEFEBVRE - BRION, J. Mol. Spectry **45**, 46 (1973).

## CONCLUSION

---

Au moment où s'achève cette étude se fait sentir le besoin d'en dresser un bilan et d'en dégager les principales conclusions.

Le but principal de ce travail a été de mettre en évidence le rôle essentiel que peuvent — et que doivent — désormais jouer les calculs théoriques en spectroscopie moderne. Ceux-ci ont en effet maintenant atteint un degré de maturité suffisant pour que ne fasse plus de doute leur utilité dans toute tentative d'interprétation cohérente et approfondie de la structure électronique des composés diatomiques. En même temps, nous pensons que c'est dans la voie d'une collaboration étroite entre la théorie et l'expérience que se situe l'avenir des calculs quantiques. Les études que nous venons de présenter ont toutes tendu à illustrer ces thèmes.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes attachés à répondre à des questions posées par l'interprétation des spectres de MgO et AlO observés dans notre laboratoire. Nous avons d'abord montré comment on pouvait déduire d'un nombre limité de calculs variationnels, une vue d'ensemble de la structure électronique de chaque molécule suffisamment précise pour permettre d'interpréter les systèmes observés, de montrer que l'état fondamental de MgO est bien un état  $X^1\Sigma^+$ , et surtout de prédire de nouvelles transitions dont certaines viennent d'être confirmées par Singh. Grâce à ces résultats, nous avons pu répondre en particulier à deux problèmes soulevés par les expériences effectuées dans notre laboratoire.

Le premier de ces problèmes concernait la nature d'un système complexe observé dans le spectre ultra - violet de MgO. Sur la base d'arguments relatifs à l'énergie de la transition, l'effet spin - orbite et l'aspect des bandes (structure de rotation et de vibration), nous avons pu montrer qu'il s'agissait d'un système  $d^3\Delta - a^3\Pi$ , le premier système triplet - triplet identifié dans les spectres d'oxydes d'alcalino - terreux. D'autres observations, expérimentales celles - là, nous ont permis d'apporter de nouveaux renseignements sur d'autres bandes du spectre ultra - violet de MgO.

Le second problème concernait la mise en évidence et l'interprétation de la petitesse du dédoublement de spin de l'état fondamental de la molécule AlO. Le calcul ab initio de cette quantité nous a permis d'expliquer pourquoi le concept de pure précession ne s'applique pas dans ce cas.

La seconde partie de notre travail a été consacrée à étudier les caractéristiques de la structure fine des premiers états excités de CO, et plus précisément à interpréter les résultats expérimentaux particulièrement précis concernant les phénomènes de perturbation rencontrés dans les états  $a^3\Pi$  et  $A^1\Pi$ .

Nous avons pu montrer que ni les calculs semi - empiriques ni même ceux utilisant des fonctions d'onde Hartree - Fock élaborées ne permettaient de rendre compte des résultats observés et qu'il fallait inclure l'interaction de configurations pour parvenir à un accord satisfaisant (à 10 % près pour les interactions spin - orbite avec l'état  $a^3\Pi$  ).

Nos résultats mettent en évidence d'une part la différence qui existe entre les paramètres correspondant à des paires d'états différents, d'autre part leur forte variation avec la distance internucléaire, deux résultats qui étaient masqués dans les observations expérimentales qui étaient limitées aux régions des  $r$  - centroïdes.

Cette notion de  $r$  - centroïde a fait également l'objet d'une étude originale fondée sur l'utilisation des opérateurs de seconde quantification. Nous avons pu démontrer que, dans l'approximation de deux oscillateurs harmoniques de même fréquence, le  $r$  - centroïde est le même pour toutes les paires d'états vibroniques d'une même séquence et que, pour deux niveaux adjacents, il se situe exactement au point de croisement des courbes de potentiel.

C'est dans la direction des études théoriques des phénomènes de perturbation et de prédissociation abordée ici avec le cas de CO que se poursuivront nos travaux. Il reste en effet beaucoup à faire dans ce domaine pour combler l'écart qui existe entre la finesse des résultats expérimentaux et la grossièreté des concepts utilisés jusqu'alors dans leur interprétation. De plus, les calculs permettent de connaître les paramètres de perturbation dans des zones que l'expérience ne permet pas d'atteindre. Il s'agit donc d'un domaine de recherche qui, à notre avis, est promis à un avenir particulièrement fructueux et qui peut constituer pour les calculs quantiques une nouvelle étape de leur essor.

## TABLE DES MATIERES

-----

<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>PREMIERE PARTIE : DETERMINATION THEORIQUE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES OXYDES MgO et AlO ET CONSEQUENCES EXPERIMENTALES.</b>	3
<b>CHAPITRE I : ASPECTS TECHNIQUES DES CALCULS SUR MgO ET AlO</b>	4
<b>A - RAPPELS THEORIQUES</b>	6
1 - Le modèle électronique de la molécule diatomique.	6
2 - L'approximation des orbitales moléculaires.	7
<b>B - DETAILS DES CALCULS SCF SUR MgO et AlO</b>	9
1 - Détermination des états à calculer variationnellement	9
1 - 1 Diagramme de corrélation	
1 - 2 Conséquences	
1 - 3 Etats variationnels	
2 - Calculs SCF sur MgO et AlO (méthode de Nesbet)	12
2 - 1 Généralités ; définition des notations	
2 - 2 Application de la méthode SCF de Nesbet ; sa précision	
2 - 3 Les bases atomiques pour les calculs variationnels	
2 - 4 Résultats des calculs SCF dans MgO et AlO	
<b>C - DETERMINATION DE L'ENERGIE DES ETATS NON VARIATIONNELS</b>	34
1 - La méthode des orbitales virtuelles	34
1 - 1 Nécessité et description de la méthode	
1 - 2 Critique d'utilisations antérieures de la méthode	
1 - 3 Les différents types d'états non variationnels	
2 - Energie des états iso - configurationnels à un état variationnel	35
3 - Energie des autres états	35
3 - 1 Le choix de l'état de référence en fonction du coeur	
3 - 2 Principales applications	



D - ENERGIE DE CORRELATION 47

1 - La nature de l'énergie de corrélation 47

2 - Estimation semi - empirique de l'énergie de corrélation dans MgO et AlO 47

**CHAPITRE II : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE MgO ; IDENTIFICATION DE NOUVELLES TRANSITIONS** 49

A - IDENTIFICATION DES PLUS BAS ETATS DE MgO ; LA NATURE DE L'ETAT FONDAMENTAL 52

1 - Les plus bas états Hartree - Fock 52

1 - 1 Les cinq plus bas états de MgO

1 - 2 Comparaison avec BeO et CaO

2 - Correspondance entre les états calculés et les états observés dans MgO 55

2 - 1 Energie de corrélation et énergie relativiste

2 - 2 Les constantes spectroscopiques

2 - 3 L'état  $A^1\Pi$  de MgO

2 - 4 Les états  $X^1\Sigma^+$  et  $B^1\Sigma^+$  de MgO

2 - 5 Les états  $^1\Sigma^+$  de CaO

3 - L'état fondamental de MgO 61

3 - 1 Position du problème

3 - 2 Les études antérieures

3 - 3 La symétrie de l'état fondamental de MgO

B - DIAGRAMME DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE MgO et  $MgO^+$  ; PREVISIONS DE NOUVELLES TRANSITIONS 64

1 - Les états observés  $C^1\Sigma^-$  et  $D^1\Delta$  64

1 - 1 Identification de la configuration

1 - 2 Dissociation des états  $C^1\Sigma^-$  et  $D^1\Delta$

2 - L'ion moléculaire  $MgO^+$  66

2 - 1 Nature de l'état fondamental de  $MgO^+$

2 - 2 Energie d'ionisation de MgO

2 - 3 Dissociation de  $MgO^+$

3 - Diagramme des niveaux électroniques de MgO	68
4 - Application : prédiction de nouvelles transitions	71
4 - 1 Précision de la localisation des états	
4 - 2 Transitions électroniques dans l'infra - rouge	
4 - 3 Transitions électroniques dans l'ultra - violet	
4 - 4 Confirmations expérimentales récentes de nos prévisions théoriques	
<b>C - IDENTIFICATION D'UNE TRANSITION <math>d^3\Delta_i - a^3\Pi_i</math> DANS LE SPECTRE ULTRA - VIOLET DE MgO</b>	<b>76</b>
1 - Revue critique des études expérimentales antérieures	76
2 - Conditions expérimentales	77
3 - Identification de la transition $d^3\Delta_i - a^3\Pi_i$	79
3 - 1 Introduction	
3 - 2 Energie de la transition	
3 - 3 Effet spin - orbite	
3 - 4 La structure de rotation	
3 - 5 La structure de vibration	
3 - 6 Probabilité de transition des systèmes triplet - triplet	
4 - Conclusion	88
<b>D - OBSERVATION EXPERIMENTALE D'AUTRES BANDES DE MgO</b>	<b>91</b>
1 - Nouvelles bandes	91
2 - Identification de la séquence $\Delta v = -1$ de la transition $D^1\Delta - A^1\Pi$	91
3 - Séquence $\Delta v = 0$ d'une transition non identifiée	93
4 - Recherche des séquences secondaires du système $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$	95
 <b>CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE <math>A\Omega O</math>. INTERPRETATION DU SPECTRE EXPERIMENTAL</b>	 <b>97</b>
A - IDENTIFICATION DES ETATS OBSERVES DE $A\Omega O$	99

1 - Résumé des données expérimentales	99
2 - Nature des arguments théoriques utilisés pour l'identification des états	99
2 - 1 Energie électronique et constantes spectroscopiques	
2 - 2 Constantes d'interaction spin - orbite	
2 - 3 Probabilités de transitions électroniques	
3 - Les plus bas états de $AlO$	105
3 - 1 L'état $A^2\Pi_i$	
3 - 2 L'état $X^2\Sigma^+$	
3 - 3 L'état $B^2\Sigma^+$	
4 - L'état excité $C^2\Pi_r$	106
5 - Les états $D^2\Sigma^+$ et $E^2\Delta_i$	107
5 - 1 L'état $D^2\Sigma^+$	
5 - 2 Les états de la configuration $(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)$	
5 - 3 L'état $E^2\Delta_i$	
 B - POSITION DES ETATS ENCORE INCONNUS DE $AlO$	 113
1 - L'ion moléculaire $AlO^+$	113
1 - 1 La nature de l'état fondamental de $AlO^+$	
1 - 2 Energie d'ionisation de $AlO$	
1 - 3 Energie de dissociation de $AlO^+$	
2 - Diagramme des niveaux d'énergie de $AlO$	115
2 - 1 Position des états isoconfigurationnels à un état variationnel	
2 - 2 Autres états	
2 - 3 Constantes spectroscopiques	
3 - Prévision de transitions	117
3 - 1 Prévisions théoriques	
3 - 2 Observations expérimentales	
4 - Autres applications	119
4 - 1 Attribution des perturbations observées dans l'état $C^2\Pi_r$	
4 - 2 Prédissociation de l'état $E^2\Delta$	

C - ETUDE DU DEDOUBLEMENT DE SPIN DANS LES ETATS $^2\Sigma^+$ DE $\text{AlO}$	122
1 - Introduction : études antérieures	122
2 - Résultats expérimentaux	122
2 - 1 La qualité des spectres	
2 - 2 Détermination des constantes $\gamma$ des états $X^2\Sigma^+$ , $B^2\Sigma^+$ et $D^2\Sigma^+$	
3 - Interprétation du dédoublement de spin dans l'état $X^2\Sigma^+$	126
3 - 1 Rappels théoriques	
3 - 2 Calcul théorique de la constante $\gamma$ de l'état $X^2\Sigma^+$	
3 - 3 Conclusion	
D - COMPARAISON ENTRE LES STRUCTURES ELECTRONIQUES DE $\text{MgO}$ ET $\text{AlO}$	131
<b>APPENDICE I : METHODES DE CALCUL SEMI - EMPIRIQUE DES CONSTANTES D'INTERACTION</b> ----- SPIN - ORBITE MOLECULAIRES	133
<b>BIBLIOGRAPHIE (PREMIERE PARTIE)</b> -----	135
<b>DEUXIEME PARTIE : ETUDE THEORIQUE DES PERTURBATIONS OBSERVEES DANS</b> ----- LES ETATS $a^3\Pi$ ET $A^1\Pi$ DE $\text{CO}$ .	139
<b>CHAPITRE IV : LE PROBLEME EXPERIMENTAL ET THEORIQUE POSE PAR LES</b> ----- PERTURBATIONS DANS $\text{CO}$ .	140
A - LA NATURE DES PHENOMENES DE PERTURBATION DANS $\text{CO}$	142
1 - Rappels généraux sur les perturbations	142
1 - 1 Définition	
1 - 2 Interprétation	
1 - 3 Perturbations homogènes et hétérogènes	
2 - Les perturbations dans $\text{CO}$ : données expérimentales	143
2 - 1 Origine et nature des perturbations dans $\text{CO}$	
2 - 2 Détermination et interprétation des paramètres de perturbation expérimentaux (approximation à une seule configuration).	

B - LA NOTION DE R - CENTROÏDE DANS L'APPROXIMATION HARMONIQUE	150
1 - Rappels	150
2 - Expression du r - centroïde entre oscillateurs harmoniques	151
2 - 1 Notation et expression des intégrales	
2 - 2 Expression du r - centroïde entre oscillateurs de fréquences quelconques	
2 - 3 Expression du r - centroïde entre oscillateurs de même fréquence	
2 - 4 Développement du r - centroïde (cas général) au 1er ordre en $\delta$	
3 - Interprétation de quelques propriétés des r' - centroïdes	156
3 - 1 Evolution du r - centroïde en fonction de k et l	
3 - 2 Limites de validité de la conception du r - centroïde comme une distance internucléaire moyenne	
3 - 3 Position du r - centroïde de niveaux adjacents	
4 - Conclusion	161
C - DEFINITION ET ESSAI D'UNE METHODE SEMI - EMPIRIQUE DE CALCUL DES PARAMETRES DE PERTURBATION	164
1 - Principe de la méthode	164
2 - Application au calcul du paramètre de perturbation spin - orbite de CO	165
3 - Calcul semi - empirique du paramètre b des perturbations liées au hamiltonien de rotation	166
<b>CHAPITRE V : CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE DES ETATS ELECTRONIQUES DE VALENCE DE CO.</b>	<b>168</b>
1 - Introduction	169
2 - Fonctions d'onde Hartree - Fock	169
3 - Calculs d'interaction de configurations	170

<b>CHAPITRE VI : LES PARAMETRES DE PERTURBATION SPIN - ORBITE</b>	<b>196</b>
<hr/>	
<b>A - CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES PERTURBATIONS D'ORIGINE SPIN - ORBITE</b>	<b>197</b>
1 - Rappels théoriques	197
1 - 1 L'opérateur spin - orbite	
1 - 2 Règles de sélection	
2 - Mode de calcul des paramètres	198
<b>B - CALCUL DES CONSTANTES DE COUPLAGE SPIN - ORBITE DANS LES ETATS <math>a^3\Pi</math> et <math>d^3\Delta</math> DE CO</b>	<b>200</b>
1 - Les constantes de couplage A	200
2 - Les paramètres de distorsion centrifuge de l'interaction spin - orbite	203
2 - 1 Définition et valeurs expérimentales des paramètres	
2 - 2 Calcul des paramètres	
3 - Relations avec le comportement des orbitales	205
<b>C - CALCUL DES PARAMETRES DE PERTURBATION LIES A L'INTERACTION SPIN - ORBITE</b>	<b>208</b>
1 - Pluralité des paramètres de perturbation spin - orbite	208
1 - 1 Insuffisance des calculs en orbitales orthogonales	
1 - 2 Existence d'un paramètre de perturbation différent pour chaque paire d'états en interaction	
2 - Calcul des paramètres de perturbation spin - orbite en orbitales non - orthogonales	209
2 - 1 Présentation des calculs	
2 - 2 Exemples et notations	
2 - 3 Simplification des formules	
3 - Tables de résultats	211
4 - Résultats des calculs en orbitales non - orthogonales	216
4 - 1 Approximation Hartree - Fock	
4 - 2 Introduction de l'interaction de configurations	

5 - Conclusion	219
5 - 1 Validité de l'approximation r - centroïde	
5 - 2 Explication de l'invariance apparente du paramètre $\underline{a}$ expérimental	
5 - 3 La correction de distorsion centrifuge des paramètres de perturbation spin - orbite	

## CHAPITRE VII : ETUDE DES PERTURBATIONS LIEES AU HAMILTONIEN DE ROTATION

-----

231

A - CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES PERTURBATIONS DUES AU HAMILTONIEN DE ROTATION	232
--	-----

1 - Rappels théoriques	232
1 - 1 Le hamiltonien de rotation	
1 - 2 Les différents types de perturbations induites par le hamiltonien de rotation	

2 - Mode de calcul des éléments matriciels	233
--	-----

3 - Etude critique des approximations utilisées	234
3 - 1 Expression de l'opérateur $BL^+$	
3 - 2 Domaine de validité de la séparation utilisée dans nos calculs	

B - CALCUL DES PARAMETRES DE PERTURBATION LIES AU HAMILTONIEN DE ROTATION	238
---	-----

1 - Pluralité des paramètres de perturbation $\underline{b}$	238
--	-----

2 - Calcul des paramètres $\underline{b}$ en orbitales non - orthogonales	238
2 - 1 Présentation des calculs	
2 - 2 Exemples et notations	
2 - 3 Simplification des formules	

3 - Résultats des calculs en orbitales non orthogonales	250
3 - 1 Approximation Hartree - Fock	
3 - 2 Introduction de l'interaction de configurations	

BIBLIOGRAPHIE (DEUXIEME PARTIE)	260
---------------------------------	-----

-----

CONCLUSION	263
------------	-----

-----

## REMERCIEMENTS

---

*Ce travail a été réalisé à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de Lille, dans le laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. et en collaboration étroite avec le Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée de Paris.*

*Que Monsieur le Professeur BÉCART trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour le soutien et l'intérêt qu'il a accordés à mon travail depuis mon entrée dans son service.*

*Madame LEFEBVRE-BRION, Maître de Recherches au C.N.R.S., a suivi les différentes phases de ce travail et n'a cessé de me prodiguer conseils et encouragements. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude.*

*Je remercie Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury.*

*Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur SCHILTZ qui a accepté de juger ce travail.*

*Nous avons établi au cours de notre étude sur la molécule CO une collaboration étroite avec le Docteur HALL qui a bien voulu se joindre au Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.*

*Je remercie mes collègues du laboratoire et plus particulièrement mes amis GANDARA, MAHIEU, JACQUINOT, ROBBE et PINCHEMEL pour leur précieuse collaboration.*

*Enfin, j'adresse tous mes remerciements à ceux qui ont contribué à l'élaboration matérielle de ce mémoire, en particulier Madame NAVREZ et Messieurs CAREY, RAFFAUD et VILAIN.*