50376 UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE 1974 50376

N° d'ordre : 448 37 50376 1974 **3**7

-

THESE

p**rés**entée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLF

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

× 7

par

Bernard PINCHEMEL

CONTRIBUTION A L'ETUDE

EXPERIMENTALE et THEORIQUE

de la STRUCTURE ELECTRONIQUE

du RADICAL MnO



Soutenue le 8 mars 1974 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

М.	BÉCART	Président
М.	SCHAMPS	Rapporteur
М.	WERTHEIMER	Examinateur
М.	SCHILTZ	Examinateur
Mme	LEFEBVRE-BRION	Membre invité

U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

ligne 24, lire configuration ((9 σ)⁰4 π^2 1 δ^2 10 σ) et non ((9 σ)⁰4 π^2 1 δ^2 10) Page 25: lignes 9 et 11, lire configuration $(3d^{5}4s4p)$ au lieu de $(3d^{6}4s4p)$ Page 54: ligne 21, lire "couche 4f du gadolinium" au lieu de "couche ⁴F" au dénominateur de l'expression de E, ajouter dr Page 10: ligne 17, lire 55 Mn 16_0 au lieu de 55 Mn 18_0 Page 64: ligne 12, lire $\Delta\Sigma=0$ et non $\Delta\Sigma=\pm1$ ERRATUM Page 18:

I N T R O D U C T I O N ------

Les résultats expérimentaux et théoriques très détaillés recueillis sur les molécules légères ont permis de dégager les principes de base qui régissent les liaisons moléculaires mettant en jeu des électrons s et p. Par contre, le rôle des électrons d dans la liaison chimique n'a pu, jusqu'à présent, être aussi bien étudié, pour deux raisons principales : d'une part un manque de données suffisamment nombreuses et précises sur le plan expérimental et d'autre part, du fait des difficultés que l'on rencontre sur le plan théorique pour calculer et interpréter la structure des composés lourds.

Les molécules les plus simples qui contiennent un atome à couche d ouverte sont les molécules diatomiques formées par l'union d'un élément de transition X de la quatrième période du tableau de Mandeleiev (du scandium au zinc) avec un atome léger, par exemple l'hydrogène, l'oxygène ou le fluor. Les molécules du type X-H renseignent sur la liaison d-s, les molécules du type X-O ou X-F sur la liaison d-p. C'est cette dernière liaison que nous avons l'intention d'étudier et, pour débuter, nous avons choisi, parmi les oxydes d'éléments de transition, le radical MnO.

Les raisons de ce choix sont les suivantes : MnO est le plus léger des oxydes d'éléments de transition dont on ne connaisse pas encore la nature de l'état fondamental, ensuite la position centrale de l'atome de manganèse, parmi les autres atomes de transition, fait de MnO un composé particulièrement intéressant pour comprendre la façon dont se forment les orbitales de valence dans ce type de molécules.

Jusqu'à présent, quatre études théoriques fondées sur des calculs SCF ont été effectuées sur des oxydes d'éléments de transition ; trois d'entre elles, dues à Carlson et Moser consacrées aux états fondamentaux de **S**cO (i), TiO (2), VO (3) et une toute récente sur FeO (4) dans laquelle Bagus et Preston concluaient que l'état fondamental de cette molécule ne pouvait être de symétrie $5\Sigma^+$. Les seuls travaux ayant porté sur MnO sont d'ordre expérimental et n'ont conduit qu'à une analyse de vibration.

Après un rappel de la méthode expérimentale qui nous a permis de mettre en évidence, d'une part la séquence $\Delta V = -4$ du système A-X qui n'avait jamais été observée jusqu'à présent, et d'autre part un nouveau système situé entre 7000 Å et 8400 Å et que nous pensons pouvoir attribuer à une transition ${}^{6}\Pi - {}^{5}\Sigma^{*}$, nous avons essayé de localiser théoriquement les plus bas états électroniques de MnO afin de déterminer la nature de l'état fondamental. Le troisième chapitre se rapporte à l'étude de la structure de rotation d'un état ${}^{6}\Sigma^{+}$ appartenant au cas b. Enfin, nous avons essayé d'analyser le spectre expérimental du système A-X en nous servant des résultats obtenus dans les chapitres théoriques II et III. Nous avons ainsi pu déterminer l'ordre de grandeur des constantes spectroscopiques et montrer que cette transition est sans aucun doute une transition ${}^{6}\Sigma^{+} - {}^{6}\Sigma^{+}$.

2

CHAPITRE I.

ETUDE QUALITATIVE DU SPECTRE DE MnO.

1 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le système A-X du radical. MnO situé dans le visible est connu depuis 1910 (5).

Il se situe entre 4500 Å et 6600 Å et est composé d'une dizaine de séquences de bandes dégradées vers le rouge.

D'abord obtenu dans le spectre d'une flamme oxygène-hydrogène contenant un sel ou un alliage de manganèse, ce système a également été observé dans le spectre d'un arc entre électrodes de manganèse brûlant dans l'air, en particulier par SEN GUPTA (6) puis par DAS SARMA (7).

Nous avons repris cette dernière méthode, en la modifiant, pour éliminer le fond continu assez intense au delà de 6600 Å.

L'arc électrique sous atmosphère contrôlée permet en effet d'obtenir des spectres plus contrastés et plus détaillés (8). Sous une tension continue de 110 volts et pour une pression pouvant varier de 75 à 100 torrs, un courant de trois ampères donne à l'arc une bonne stabilité permettant de réaliser des poses de longue durée.

Une pression plus basse fait apparaître les bandes de CO et CO⁺ dues aux impuretées à base de carbone présentes dans les électrodes.

L'élimination du fond continu nous a permis d'observer la séquence $\Delta V = -4$ du système A-X. Les longueurs d'onde des têtes de bandes observées sont reportées dans le tableau de Deslandres. Nous avons également mis en évidence quatre autres séquences de bandes dégradées également vers le rouge. Les têtes des bandes de plus faible longueur d'onde de chaque séquence se trouvent à 7165 Å, 7570 Å, 7880 Å et 8330 Å. Ces bandes ne peuvent pas prendre place dans le tableau de Deslandre du système A-X car les différences horizontales $\Delta G_{(v)}$ diffèrent de plus de 100 cm⁻¹ des valeurs du système A-X. D'autre part, l'intensité des séquences croît en même temps que les longueurs d'ondes, ceci n'est pas compatible avec le principe de Franck et Condon.

- 3 -

Il semble donc que ces séquences appartiennent à un nouveau système de MnO puisqu'elles ne correspondent au spectre d'aucune autre molécule. La découverte très récente de ce système ne nous a pas laissé le temps d'en faire une étude à grande dispersion (figure l).

Un troisième système situé vers 2500 Å a été observé en absorption par CALLEAR et NORRISH (9) au cours d'études sur les additifs des essences.

Ce système a été attribué à MnO du fait de sa ressemblance avec le système A-X. Mais, compte tenu des conditions expérimentales, et en particulier de la présence d'hydrogène lors des expériences, Callear et Norrish n'excluent pas la possibilité d'attribuer ce spectre au radical MnH.

2- SPECTROGRAPHES UTILISES

2 - 1. A faible dispersion

Nous avons utilisé le large Quartz Spectrograph Hilger dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Montage de Littrow
- Prisme en quartz permettant de couvrir le domaine 2000 Å à 9000 Å.
- Dispersion inverse : vers 3500 Å : 15 Å/mm
 - 8000 Å : 100 Å/mm

Ce spectrographe nous a permis d'étudier le spectre de vibration du système A-X et de mettre en évidence le système situé entre 7000 Å et 8500 Å.

2 - 1. A grande dispersion

Pour l'étude de la rotation du système A-X, nous avons utilisé un spectrographe à réseau à montage de Littrow. Ce spectrographe fut construit par J. Brochard puis modifié par *ROUSSEAU*, *NIAY* et *THIBAULT* (10) (11).

Le réseau est un réseau à échelettes "Bausch et Lomb" de dimensions 220 × 110 × 30 mm, comportant 1200 traits par mm. Son angle de blaze est de 36°52'. La résolvance théorique est de 528 000 dans le deuxième ordre. Le miroir concave aluminé de 4 m de focale, de 40 cm de diamètre donne une dispersion inverse élevée sur la plaque photographique : environ 0,9 Å/mm dans le deuxième ordre.

La résolution obtenue réellement, dans le second ordre, vers 4850 Å, déterminée à l'aide du critère de Rayleighest d'environ 350 000.

- 4 -

	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4977,18 5191,96 5423,23 5672,1 0086,1 19255,2 18434,1 17625,3 (2) (5) (4) (6)	4812,17 5013,03 5227,68 5458,85 0774,8 19942,5 19123,6 18313,8 (1) (2) (5) (2)	4660,90 4849,40 5050,29 5266,02 1449,1 20615,4 19795,3 18984,4 (?) (1) (3) (4)	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4564,03 4741,22 4930,7 21904,3 21085,7 20275,2 (2) (?) (2)	4605,53 21706,9 (1)	
-	5853,12 6148,26 6472,03 17080,2 16260,3 15446,8 (6) (2) (2) (1)	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5191,96 5423,23 5672,1 19255,2 18434,1 17625,3 (5) (4) (6)	5013,03 5227,68 5458,85 19942,5 19123,6 18313,8 (2) (5) (2)	4849,40 5050,29 5266,02 20615,4 19795,3 18984,4 (1) (3) (4)	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4564,03 4741,22 4930,7 21904,3 21085,7 20275,2 (2) (2) (2)	4605,53 21706,9 (1)	
	6148,26 6472,03 16260,3 15446,8 (2) (1)	5879,51 6174,75 17003,5 16190,5 (9) (7)	$\begin{array}{c c} 5639,67 \\ 5639,67 \\ 17726,6 \\ (7) \\ (5) \\ (5) \end{array}$	5423,23 5672,1 18434,1 17625,3 (4) (6)	5227,68 5458,85 19123,6 18313,8 (5) (2)	5050,29 5266,02 19795,3 18984,4 (3) (4)	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4741,22 4930,7 21085,7 20275,2 (?) (2)	4605,53 21706,9 (1)	
2	6472,03 15446,8 (1)	6174,75 16190,5 (7)	5910,1 16915,5 (5)	5672,1 17625,3 (6)	5458,85 18313,8 (2)	5266,02 18984,4 (4)	5090,65 19638,4 (2)	4930,7 20275,2 (2)		
3			-	0			10	7		1
4		6497,66 15386,1 (3)	6203,60 16115,2 (7)	5943,75 16819,7 (4)	5709,39 17510,2 (4)	5499,35 18178,9 (1)	5307,88 18834,7 (3)	5133,55 19474,3 (1)		
5		<u>6850</u> 1 <u>4598</u>	6523,96 15323,9 (3)	6236,51 16030,2 (6)	5980,61 16716,1 (2)	5748,34 17391,5 (4)	5540,22 18043,8 (1)	5351,93 18679,7 (1)		
9			<u>6880</u> 1 <u>4534</u>	6556,64 15247,5 (3)	6273,30 15936,2 (3)	6019,41 16608,3 (2)	5790,91 17263,7 (2)			
7				6910 14471	6592,12 15165,4 (2)	6313,22 15835,4 (2)	6062,41 16490,5 (?)	5837,32 17126,4 (2)		
8					6944 14401	6633,68 15070,4 (1)	6356,70 15727,1 (1)	6108,62 16365,8 (1)		
6						<u>6983</u> 14320	<u>6678</u> 1 <u>4974</u>	6402,68 15614,1 (1)		

- Nombre d'onde (cm⁻¹) des têtes de bande Les nouvelles têtes de bande observées sont soulignées

TABLE I : Tableau de Deslandres du système A - X de MnO

- (Intensité visuelle) d'après Das Sarma (7)

- Longueur d'onde dans l'air (Å) des têtes de bande

- 5 -





- 7 -





- 8 -

3- ETUDE DU SPECTRE DE VIBRATION DU SYSTEME A-X.

Les études relatives au spectre de vibration du système A-X du radical MnO sont nombreuses : *MECKE* et *GUYLLERY* (12) firent, en 1927, la première analyse vibrationnelle.

Par la suite, SEN GUPTA (6) et DAS SARMA (7) complétèrent cette analyse en précisant la formule donnant la position des têtes de bandes grâce aux données relatives aux nouvelles bandes qu'ils venaient d'obtenir expérimentalement.

Nous avons vérifié les pointés expérimentaux de Das Sarma qui sont les plus complets et les plus récents, la concordance entre ses mesures et les nôtres est très bonne (table I.).

A partir de ces mesures, nous avons recalculé les valeurs des constantes de vibration, données par Das Sarma, au moyen d'une méthode de moindres carrés permettant de pondérer les nombres d'onde des têtes de bande. Cette pondération permet de tenir compte de l'imprécision des pointés des têtes floues ou peu intenses.

Les constantes que nous avons ainsi obtenues sont rassemblées dans la table II ; nous y rappelons également les valeurs obtenues par Das Sarma.

	NOS RESULTATS	DAS SARMA
V00	17947,91 cm ⁻¹	17949,19 cm ⁻¹
ωė	763,73 cm ⁻¹	762,75 cm ⁻¹
ω <mark>' x</mark> '	9,77 cm ⁻¹	9,60 cm ⁻¹
ω <mark>' y</mark> e	0,07 cm ⁻¹	0,06 cm ⁻¹
ω <mark></mark>	839,67 cm ⁻¹	839,54 cm ⁻¹
ω <mark>" x</mark> "	$4,64 \text{ cm}^{-1}$	4,79 cm ⁻¹
ω <mark>"</mark> y"	$-0,02 \text{ cm}^{-1}$	

TABLE II.

- 9 -

Les écarts entre les nombres d'onde calculés et observés sont en moyenne plus faibles dans nos calculs que dans ceux de Das Sarma.

La différence des poids affectés aux nombres d'onde des têtes floues ou faibles permet donc d'obtenir des constantes plus précises mais cependant moins exactes que celles que l'on obtiendrait à partir d'un calcul effectué sur les nombres d'onde des raies nulles de chaque bande, lesquelles ne peuvent être déterminées que par une analyse de rotation complète.

ETUDE DES SPECTRES A GRANDE DISPERSION ET REMARQUES RELATIVES A LA STRUCTURE DE ROTA-TION DU SYSTEME A-X.

L'observation des spectres à grande dispersion du système A-X (fig. 1) nous conduit à faire les premières remarques suivantes :

- La structure de rotation est complexe, ce qui laisse présager une multiplicité supérieure ou égale à quatre (Rappelons que le radical MnO qui contient un nombre impair d'électrons ne peut donner lieu qu'à des états électroniques de multiplicité paire). Comme d'autre part le manganèse ne possède qu'un seul isotope naturel et que le second isotope naturel de l'oxygène ¹⁸O est en proportion négligeable, le spectre étudié n'est dû qu'à la seule molécule ⁵⁵Mn ¹⁸O.

- Le recouvrement des bandes d'une même séquence est important.

- Toutes les bandes faisant intervenir le niveau de vibration v = 0, dans l'état supérieur de la transition, présentent une tête floue due vraisemblablement à une perturbation.

L'analyse, par les méthodes traditionnelles de la structure de rotation s'avère difficile.

En effet, s'il est possible de repérer quelques raies susceptibles d'appartenir à une même branche, il est par contre pratiquement impossible de s'appuyer sur des méthodes telles que l'étude de l'intensité pour éclaircir le problème : les raies que l'on peut supposer appartenir à une même branche, ont des intensités très variables et sans rapport entre elles par suite de leur superposition fréquente avec des raies appartenant à d'autres branches.

5 - CONCLUSION

Cette étude nous permet de donner cependant quelques précisions quant à la nature de la transition A-X.

Le spectre à faible dispersion ne fait pas apparaître d'effet spin-orbite, puisque si nous admettions la présence d'un tel dédoublement, il faudrait que deux séquences successives proviennent de deux composantes d'un même état. Elles seraient alors séparées d'environ 800 cm⁻¹ ce qui est trop important pour MnO.

Ainsi, si on exclut à priori l'hypothèse d'une transition $\Lambda(b) - \Lambda'(b)$ très improbable pour une molécule relativement lourde comme MnO, l'aspect du spectre nous amène à envisager pour cette transition les deux possibilités suivantes :

- une transition entre deux états 🥈 de haute multiplicité

- une transition $\Lambda - \Lambda'$ (Λ et $\Lambda' \neq 0$) les états présentant des dédoublements spin-orbite pratiquement égaux.

On peut remarquer que cette seconde solution se présente dans le spectre de l'oxyde de chrome (9) qui, bien que ne semblant pas présenter expérimentalement d'effet spin-orbite important, correspond pourtant à une transition entre deux états 5_{II} de constantes spin-orbite toutes deux voisines de 100 cm⁻¹.

Il est donc nécessaire, pour confirmer ces hypothèses, de rechercher maintenant des renseignements précis sur la nature des états électroniques du radical MnO susceptibles d'être mis en jeu dans la transition A-X.

- 11 -

CHAPITRE II.

CALCULS SCF-LCAO-MO DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE

DU RADICAL MnO

- DETERMINATION QUALITATIVE DES PLUS BAS ETATS ELECTRONIQUES DE MnO.

Avant d'envisager une étude quantitative, il est nécessaire de rassembler un certain nombre de renseignements sur les différents états électroniques de la molécule.

Nous allons donc étudier les configurations électroniques des états susceptibles d'intervenir dans le spectre de MnO.

Le point de départ d'une telle étude est traditionnellement le diagramme de corrélation qui représente l'évolution des orbitales moléculaires en fonction de la distance internucléaire R, en respectant les règles de non-croisement entre orbitales de même symétrie.

Les orbitales moléculaires sont reliées d'une part aux orbitales atomiques de l' "atome uni" (l'arsenic dans le cas de MnO) qui correspond à la limite R = O en négligeant les répulsions coulombiennes.

Dans l'autre cas extrême (R → ∞), les orbitales moléculaires sont reliées aux orbitales atomiques du manganèse et de l'oxygène ; la molécule est alors dissociée en "atomes séparés".

Le diagramme de corrélation s'avère très utile pour la détermination des coefficients de départ dans les calculs SCF-LCAO-MO où, par définition, chaque orbitale moléculaire est représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

Il est donc nécessaire de donner, dans les vecteurs d'essai, les coefficients les plus raisonnables possibles pour permettre ou éventuellement accélérer la convergence des calculs.

Le diagramme de corrélation de MnO permet de déterminer ces coefficients

avec précision pour les orbitales internes toujours très localisées sur les orbitales atomiques, mais nous allons voir qu'il existe plusieurs choix possibles pour les coefficients des orbitales externes.

En effet, si l'ordre des orbitales moléculaires internes et leur corrélation avec les orbitales des atomes séparés sont aisées à établir à l'aide, par exemple, des calculs Hartree-Fock atomiques de *FROESE* (14), il n'en est pas de même des orbitales externes. Ainsi, on sait que dans le cas des atomes mettant en jeu une couche d ouverte, le remplissage de cette couche d ne suit pas des lois toujours régulières (15) : Bien que les calculs Hartree-Fock de *FROESE* (14) relatifs aux énergies des états fondamentaux des atomes neutres à couches d ouvertes donnent toujours une énergie plus basse pour l'orbitale 3d que pour l'orbitale 4s, on constate le plus souvent - et c'est le cas pour le manganèse neutre - que la couche 4s tend à se remplir avant la couche 3d. Notons cependant que dans l'ion Mn III, la couche 3d se remplit bien avant la couche 4s.

Nous avons vu (8), pour ScO, TiO et VO, qu'en construisant un diagramme de corrélation "effectif" dans lequel les orbitales atomiques sont ordonnées par ordre de remplissage des couches et non par ordre d'énergie, on obtenait, lorsque R tend vers l'infini, une liaison entre orbitales moléculaires et atomiques concordant avec les résultats théoriques (1), (2), (3). Dans MnO, la situation se complique du fait que les énergies des couches 2p(0) et 3d(Mn) sont pratiquement égales (14). Dans ces conditions, l'ordre relatif des trois orbitales 2p(0), 4s(Mn) et 3d(Mn) dans la partie droite (atomes séparés) du diagramme de corrélation reste inconnu. Il y a, a priori, autant de diagrammes de corrélation possibles que de façons d'ordonner les trois orbitales.

Nous avons donc construit les six diagrammes de corrélation existants et nous les avons successivement utilisés pour déterminer les vecteurs d'essai nécessaires aux calculs SCF. Nous donnons (fig. 2) un diagramme unique dans lequel nous ne précisons pas l'ordre des orbitales atomiques des atomes séparés. Seuls, les calculs pourront nous donner quelques indications sur cet ordre.

Les divers diagrammes de corrélation permettent cependant tous d'affirmer que 22 des 33 électrons de MnO sont situés dans des couches complètes (1σ à 7σ , 1π et 2π) dont la profondeur interdit pratiquement qu'elles puissent jouer un rôle dans les transitions de spectroscopie optique.

Les onze derniers électrons se répartissent dans les orbitales 8σ , 9σ , 3π , 4π et 1δ et éventuellement dans des orbitales plus élevées en ce qui concerne les états excités. Nous supposerons que les couches 8σ et 3π sont complètes dans l'état fondamental.



Afin de déterminer le remplissage de ces orbitales externes dans l'état fondamental de MnO, nous avons effectué une comparaison de sa structure électronique avec celles des molécules déjà connues (oxydes et halogénures) (table III).

Nous avons vu (8) que deux configurations apparaissent comme étant les plus plausibles pour l'état fondamental de MnO.

Ces deux configurations sont (9 $\sigma 4\pi^2 1\delta^2$) et (9 $\sigma^2 4\pi 1\delta^2$); en supposant la règle de Hund applicable aux molécules (voir paragraphe 3.1.2 du chapitre II), elles donnent respectivement des états ${}^{6}\Sigma^{+}$ et ${}^{4}\Pi$ pour états de plus basse énergie.

En rapprochant ce qui précède des conclusions de l'étude expérimentale (chapitre I), nous pouvons envisager les trois types de transition suivants pour le système A-X : $\Sigma^{+} - \frac{6}{\Sigma}^{+}$, $4\Pi - 4\Pi$ et $4\Delta - 4\Pi$. (même effet spin-orbite pour les deux quadruplets de chacune des deux dernières transitions).

Dans le cas des transitions ${}^{4}\Pi - {}^{4}\Pi$ et ${}^{4}\Delta - {}^{4}\Pi$, il est raisonnable de penser qu'on ne peut avoir même effet spin-orbite pour les deux quadruplets que si la configuration de l'état supérieur correspond à une mono-excitation $9\sigma \rightarrow 10\sigma$ par rapport à l'état inférieur (c'est certainement ce qui se passe dans la molécule voisine CrO (13). Dans ces conditions, les couches π et δ ($\lambda \neq 0$) responsables de l'effet spin-orbite ne sont pas modifiées dans la transition qui est donc du type $\Delta \Lambda = 0$, ce qui élimine la possibilité d'un système ${}^{4}\Delta - {}^{4}\Pi$.

2- METHODES ET MOYENS DE CALCUL

2 - 1. Hypothèses de départ

Nous supposerons que la molécule est isolée dans l'espace, elle n'est donc soumise à aucun champ extérieur et nous négligeons les forces intermoléculaires.

Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, ce qui revient à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux.

Nous négligerons également les effets d'ordre relativiste devant les effets d'ordre électrostatique.

2 - 2. Méthode SCF-LCAO-MO

On peut considérer qu'une molécule diatomique forme un système de deux noyaux fixes, de charges nucléaires respectives Z_A et Z_B, autour desquels gravite

	0	XYDES			HALOG	ENURES	
	Config.	Etat fond.	C=Calcul E=Expérience		Config.	Etat fond.	C=Calcul E=Expérience
Sc0	σ	2 _Σ +	C,E	CaF,CaC1	σ	2 _Σ +	È
TiO ZrO	σδ σ ²	³ Δ 1 _Σ +	C,E C,E	ScF,ScCl,YCl YF	σ ² σδ	$\frac{1}{3}\Sigma^{+}$	C,E E
VO,NbO	$\left\{\begin{array}{c}\sigma\delta^{2}\\\sigma^{2}\delta\end{array}\right.$	4 _Σ - 2 _Δ	C E	TiF,TiC1 ZrC1 }	σδ ²	4 _Σ -	E
CrO	σ πδ ²	5 ₁₁	Е	VF			
MnO	σπ ² δ ² σ ² πδ ²	е́∑+ 4П		CrC1,CrF	σδ ² π ²	6 _∑ +	E

TABLE III : Configurations probables des états fondamentaux des oxydes et halogénures des premiers éléments de transition



16 -

un nombre n d'électrons (dans le cas d'une molécule neutre n est égal à $Z_A + Z_B$).

On repère chaque électron i par les distances r_{iA} et r_{iB} qui les séparent des noyaux A et B.

Dans ces conditions, le hamiltonien électronique de la molécule se met sous la forme (en unités atomiques)

$$H_{e} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{-\Delta_{i}}{2} + \frac{Z_{A}}{r_{iA}} + \frac{Z_{B}}{r_{iB}} \right) + \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{r_{ii}} + \frac{Z_{A}Z_{B}}{R}$$

r, est la distance séparant les électrons i et j

R est la distance internucléaire.

L'origine des énergies correspond à la dissociation totale de la molécule.

HUND et MULLIKEN (16) ont, les premiers, mis au point un modèle à particules indépendantes : chaque électron est soumis à un potentiel à symétrie axiale créé par les noyaux et le terme d'interaction entre les électrons $\int_{\substack{j < i \\ j < i}}^{n} (r_{ij})^{-1}$ est remplacé par un effet d'écran moyen agissant sur chaque électron et dû aux autres électrons. Hund et Mulliken ont appelé spin-orbitales les vecteurs propres monoélectroniques.

Ces spin-orbitales sont le produit d'une orbitale $|n, |\lambda|, R >$, qui est solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique, par un vecteur propre de spin.

L'approximation LCAO-MO revient à décrire chaque orbitale moléculaire par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. La méthode SCF-LCAO-MO consiste à rendre ces orbitales moléculaires autocohérentes, c'est-à-dire à les faire obéir aux équations de Hartree-Fock. L'énergie est alors minimisée en tenant compte des contraintes imposées par l'emploi des configurations électroniques.

La méthode SCF-LCAO-MO a été adaptée par Roothaan aux calculs des niveaux d'énergie moléculaire d'abord pour les configurations à couches complètes (17), ensuite pour diverses catégories d'états à couches ouvertes (18).

Actuellement, les développements récents de la méthode de Roothaan permet-

- 17 -

tent de considérer qu'à peu près tous les états peuvent être traités par cette méthode.

Le calcul de l'énergie des états à couches complètes ne nécessite qu'un hamiltonien SCF par type de symétrie d'orbitales occupées.

Dans le cas du calcul de l'énergie d'états à couches ouvertes, il est indispensable d'utiliser autant de hamiltonien SCF d'une symétrie donnée qu'il y a de types d'occupation des couches de cette symétrie.

ROOTHAAN (18) a montré que l'on peut encore utiliser la méthode SCF, à condition d'introduire des multiplicateurs non diagonaux dans le hamiltonien SCF.

2 - 3. Notation

2 - 3.1. Fonctions d'onde

Les fonctions d'onde moléculaires sont formées de combinaisons linéaires de déterminants de Slater antisymétriques par rapport aux permutations des électrons.

Ces déterminants sont repérés par la donnée des spin-orbitales occupées des couches externes, surlignées ou non suivant que la projection du moment de spin m_s vaut + $\frac{1}{2}$ ou - $\frac{1}{2}$.

Ces déterminants sont construits à l'aide d'orbitales moléculaires prises sous forme LCAO : $\Phi_i = \sum_p C_{ip} \chi_p$, χ_p est une orbitale atomique de même symétrie que Φ_i , C_{ip} étant le coefficient de l'orbitale p dans l'orbitale moléculaire i.

La méthode SCF consiste à faire varier les C. de manière à minimiser ip les valeurs propres de l'énergie :

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

 $\psi = (N)^{-1/2} \det \left| \Phi_a \Phi_b \cdots \Phi_n \right|$

2 - 3.2. Hamiltoniens et énergies

Nous avons vu qu'il était impossible de trouver les fonctions propres du hamiltonien électronique réel, mais que l'on peut remplacer ce problème par la réso-

- 18 -

lution d'une équation du type :

 $\hat{H} \psi = E \psi$ avec $\psi = \det |\Phi_i|$

Roothaan (17, 18) a montré que le problème se réduit à la résolution simultanée d'un système d'équations monoélectroniques :

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

où Φ_k désigne une spin orbitale et où ε_k représente l'énergie SCF de cette spin-orbitale. \widehat{H}^{SCF} est l'opérateur hermitique monoélectronique dont la forme est fonction de l'état dont on calcule l'énergie.

En pratique, on exprime le hamiltonien \widehat{H}^{SCF} en fonction d'un opérateur \widehat{H}^{N} (opérateur monoélectronique)et d'opérateurs \widehat{J} (opérateurs coulombiens) et \widehat{K} (opérateurs d'échange) (19).

Ces opérateurs sont définis de la façon suivante :

$$H_k^N$$
 (i) = $-\frac{1}{2}\Delta_i - Z_A r_{iA}^{-1} - Z_B r_{iB}^{-1}$ de valeur propre ε_k^N

$$J_{i}(1) \Phi_{k}(1) = \int \Phi_{k}^{*}(1) \Phi_{i}^{*}(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{k}(1) \Phi_{i}(2) dv_{12} = J_{ik}$$

(J_{ik} est dite intégrale coulombienne)

$$K_{i}(1) \Phi_{k}(1) = \int \Phi_{k}^{*}(1) \Phi_{i}^{*}(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{k}(2) \Phi_{i}(1) dv_{12} = K_{ik}$$

(K est dite intégrale d'échange)

Remarquons que dans le cas des orbitales dégénérées (donc autres que σ) il est nécessaire de distinguer deux types d'opérateurs (et d'intégrales) coulombiens ou d'échange.

Nous les noterons :

$$J_{\lambda\lambda'}^{\lambda-\lambda'} = \int \lambda^{+} (1)^{*} \lambda^{+} (2)^{*} \frac{1}{r_{12}} \lambda^{+} (1) \lambda^{+} (2) dv_{12}$$

$$J_{\lambda\lambda'}^{\lambda+\lambda'} = \int \lambda^{+} (1)^{*} \lambda^{-} (2)^{*} \frac{1}{r_{12}} \lambda^{-} (1) \lambda^{+} (2) dv_{12}$$

$$K_{\lambda\lambda'}^{\lambda-\lambda'} = \int \lambda^{+} (1)^{*} \lambda^{+} (2)^{*} \frac{1}{r_{12}} \quad \lambda^{+} (1) \lambda^{+} (2) dv_{12}$$
$$K_{\lambda\lambda'}^{\lambda+\lambda'} = \int \lambda^{+} (1)^{*} \lambda^{+} (2)^{*} \frac{1}{r_{12}} \quad \lambda^{+} (1) \lambda^{+} (2) dv_{12}$$

Si le modèle monoélectronique était exact, on pourrait faire correspondre à chaque état moléculaire une configuration unique.

Si on accepte cette approximation (représentation à une seule configuration), on ne peut obtenir, pour chaque état que l'énergie Hartree Fock.

Pour connaître l'énergie électronique expérimentale, il faut rajouter à l'énergie Hartree-Fock l'énergie de corrélation et l'énergie relativiste.

On tient compte de l'énergie de corrélation entre les électrons par une interaction de configuration mettant en jeu les couplages entre états de même symétrie ; la fonction d'onde d'un état n'est plus représentée par une seule configuration mais par un mélange d'un grande nombre de configurations.

L'énergie relativiste n'est vraiment importante que pour les couches internes qui n'interviennent pratiquement pas lors du passage d'un état à un autre. Nous négligerons donc leur contribution dans les différences d'énergie entre états moléculaires.

2 - 4. Moyens de calcul.

Nous avons effectué nos calculs à l'aide du programme ALCHEMY de Bagus, Yoshimine, Mc Lean et Liu du groupe de chimie théorique des laboratoires de recherche d'I.B.M. qui permet, en particulier, d'effectuer des calculs d'interaction de configuration.

3- CALCULS SCF.

3 - 1. Calculs SCF en base minimale.

3 - 1.1. Définition de la base d'orbitales atomiques minimale.

Nous adopterons pour tous les calculs d'énergie une représentation LCAO

- 20 -

des orbitales moléculaires (voir chapitre II, paragraphe 2.3.1)

$$\Phi_{i} = \sum_{p} C_{ip} \chi_{p}$$

Les orbitales atomiques χ_p que nous utiliserons sont des orbitales STO (orbitales du type de Slater) centrées sur l'un ou l'autre des atomes :

$$\chi_{p}(n, l, m) = (2\zeta)^{n+1/2} \left\{ (2n) ! \right\}^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l}^{m}(\theta, \phi)$$

Les fonctions $Y_{\ell}^{m}(\theta, \phi)$ sont des harmoniques sphériques.

Dans les calculs SCF qui se font dans le cadre de l'approximation à une seule configuration, on ne peut espérer obtenir l'énergie Hartree-Fock que si la base d'orbitales atomiques est complète, ce qui demande une infinité de χ_p . Pour des raisons pratiques évidentes, on est obligé de se limiter à un nombre fini de fonctions χ_p et un choix judicieux de ces fonctions (et en particulier des coefficients ζ) s'impose si on veut obtenir une énergie SCF qui soit encore proche de la limite Hartree-Fock.

Il est raisonnable de penser que les orbitales χ_p les plus recommandées sont celles qui correspondent aux orbitales occupées dans les atomes composants.

La base la plus restreinte qui obéisse à cette condition est la base minimale. Elle comprend pour chaque symétrie moléculaire σ , π , δ ... une seule S.T.O. par couche atomique (n, l) occupée (interne ou de valence) dans les atomes composants.

SLATER (20) a donné des règles empiriques pour calculer des coefficients ζ satisfaisants mais on dispose maintenant de données SCF atomiques fixant, pour chaque atome, les "meilleurs" coefficients ζ , c'est-à-dire ceux qui fournissent l'énergie atomique la plus basse pour un nombre d'orbitales de base fixé. Ainsi *CLEMENTI* et *RAIMONDI* (21) ont déterminé les "meilleurs" coefficients ζ pour les bases minimales et ceci pour les atomes neutres de numéro atomique compris entre l et 36. Nous nous sommes servis de leurs coefficients (donnés Table IV) sans chercher à les optimiser dans la molécule.

3 - 1.2. Etats calculés dans la base minimale.

Nos calculs en base minimale ont eu pour but de vérifier en première approximation les hypothèses faites au sujet de la nature de l'état fondamental de MnO

- 21 -

- 22 -

	Orbitales de	symétrie o	Orbitales de symétrie π	
	ZETA	ZETA	ZETA ZETA	
Mn:	1sσ 24,3957 2sσ 8,8969 3sσ 4,3393 4sσ 1,3208 2pg 10,5420	0: 1sσ 7,6579 2sσ 2,2458 2pσ 2,2266	Mn: 2pπ 10,5420 O: 2pπ 2,226 3pπ 4,0364 4pπ 1,0300 3dπ 3,5094	6
	3pσ 4,0364 4pσ 1,0300 3dσ 3,5094		Orbitale de symétrie δ ZETA Min: 3dδ 3,5094	

Orbitales STO de la base minimale (21)

	Orb	itales de	symét	rie	σ		Orbi	tales de	symét	rie 1	r
		ZETA			ZETA			ZETA			ZETA
Mn:	lsơ	22,1654	0:	lso	7,0600	Mn :	2рт	9,8608	0:	2pπ	1,5413
		27,9345			10,1100			18,3004			3,6966
	2sơ	10,2186		2sơ	1,6270		Зрт	5,5196		3dπ	2,4200
		13,5835			2,6216		_	3,4156			
	3sơ	3,7964		200	1,5413		4рт	0,9000			
		5,2770		•	3,6966		-	1,7000			
	4sơ	1,1029		3do	2.4200		3 d π	2,5044			
		2,0073						5,7542			
	2pg	9.8608									
	-6-	18,3004					Orbi	tales de	symét	rie	5
	300	5,5196						77774			ፖድጥለ
		3,4156						ZEIA			LEIA
	40σ	0,9000				Mn:	3d S	2,5044	0:	3 d	2,4200
		1,7000						5,7542			
	3do	2,5044						-			
		5,7542									

Orbitales STO de la base double zéta (23) (24)

Orbitales de symétrie o Orbitales de symétrie π ZETA ZETA ZETA ZETA lso 24,3957 0 lso 7,6579 Mn: $2p\pi$ 10,5420 Mn: 0: 2pm 1,5413 3pπ 4,0364 2so 8,8969 2sσ 1,6270 3,6966 3sσ 4,3393 2,6216 4pπ 0,9000 4so 1,1029 2po 1,5413 1,7000 3,6966 2,0073 3dπ 2,5044 5,7542 2pg 10,5420 3pg 4,0364 4pσ 0;9000 Orbitales de symétrie d 1,7000 ZETA 2,5044 3do 5,7542 348 2,5044 Mn: 883 5,7542 ULL

الا است الله منه الله الله الله حيو الله بين الله هي الله ا

Orbitales STO de la base mixte

au début de ce chapitre. Nous avons donc calculé pour quelques distances internucléaires les énergies des états δ_{Σ}^{+} (configuration $9\sigma 4\pi^2 1\delta^2$) et 4π (configuration $9\sigma^2 4\pi 1\delta^2$). Les résultats obtenus :

- état ${}^{6}\Sigma^{+}$: énergie à la distance d'équilibre : - 1221,62664 Hartree - état ${}^{4}\Pi$: énergie à la distance d'équilibre : - 1221,57149 Hartree

montrent que l'état de plus basse énergie est l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$. Le système A-X observé correspondrait alors à une transition ${}^{6}\Sigma^{+} - {}^{6}\Sigma^{+}$

Pour confirmer ce résultat, nous avons effectué une étude systématique de toutes les configurations ayant cinq électrons dans les orbitales de valence 9σ , 4π et 1δ . Ces configurations se répartissent en quatre groupes qui correspondent aux occupations de type (1, 2, 2), (1, 1, 3), (2, 3) et (1, 4) dans ces différentes couches.

Pour chaque configuration, nous avons effectué un calcul SCF de l'état susceptible de posséder l'énergie la plus basse. Nous avons calculé ces énergies pour une distance interatomique de 3.0 bohrs (distance d'équilibre calculée pour l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$). Dans le cas des atomes, la détermination de l'état le plus bas d'une configuration ne pose, en général, pas de problème puisque, d'après la règle de Hund, pour une configuration donnée, l'état atomique de plus basse énergie est l'état ayant, pour la plus grande valeur de S, la valeur de L la plus élevée.

Il est habituel d'étendre cette règle aux molécules linéaires sans autre forme de justification en remplaçant le nombre quantique L par le nombre quantique A. *RAFTERY*, *SCOTT et RICHARDS* (22) ont montré que la règle de Hund ainsi modifiée n'est pas toujours valable. Par exemple dans la configuration (π π '), l'état ${}^{1}\Sigma^{-}$ po**ss**ède une énergie plus basse que l'état ${}^{3}\Delta$.

La règle de Hund étant en général respectée pour la multiplicité de spin, nous avons pris pour chaque configuration l'état de nombre quantique S le plus élevé et pour les configurations possédant plus d'un état ayant la valeur de S maximum, nous avons pris l'état de Λ le plus grand. Ce dernier cas se produisant seulement pour les deux configurations 9 σ 4 π 1 δ ³ et 9 σ 4 π ³ 1 δ qui possèdent toutes deux un état ⁴ Π et un état ⁴ Φ .

3 - 1.3. <u>Résultats des calculs SCF en base minimale</u>.

Ces calculs (table V) montrent que les états de plus basse énergie sont les états ${}^{6}\Sigma^{+}$, ${}^{4}\Pi$ et ${}^{4}\Delta$, c'est-à-dire ceux qui permettent d'avoir le plus grand

- 23 -

							T	
Distribution des électrons dans les orbitales 90,4m,18	9σ	Con 4π	figu 18	ratio 100	on 5m	Etat de nombres quantiques A et S maximums	Energie SCF de l'état à 3,0 Bohrs (Hartrees)	Distance en cm ⁻¹ de l'état fondamental
1,2,2,	1	2	2			6 _Σ +	-1221,61233	-
	2	1	2			4 ⁴ n	-1221,53638	16647
	2	2	1		,	⁴ Δ	-1221,52004	20255
1,1,2, (+1)	1	2	1	1		6 <u>Δ</u>	-1221,47342	30487
	1	1	2	1		бЩ	-1221,50178	24263
	. 1	1	2		1	e۷	-1221,43553	38803
		2	2	•	1	eπ	-1221,42640	40807
	1	2	1		1	6 ₀	-1221,41990	42233
1,1,3,	1	1	3			4 _{\$}	-1221,33228	61464
	1	3	1			⁴ ø	-1221,44708	36268
2,3,	2		3		••••••	² <u>۸</u>	-1221,39989	46625
	2	3				2 ₁₁	-1221,33634	60573
		3	2			4п	-1221,31125	66079
		2	3			μ	-1221,25228	79022
1,4	1	4				2 ₂ +	-1221,26736	75712
	1		4			2 _Σ +	-1221,21029	88238
		4	1			2 _Δ	-1221,21084	88117
		. 1	. 4			2 ₁₁	-1221,04040	125524

TABLE V : Energies SCF de MnO en base minimale

- 24 -

nombre possible de spins parallèles, même dans des orbitales différentes (ce résultat sera expliqué plus loin (chapitre II - paragraphe 7). Les configurations correspondantes sont $9\sigma 4\pi^2 1\delta^2$, $9\sigma^2 4\pi 1\delta^2$ et $9\sigma^2 4\pi^2 1\delta$ (distribution des électrons (1, 2, 2)). Les énergies des autres types de configurations sont beaucoup plus éle-

vées.

Dans l'atome de manganèse neutre, on peut remarquer que la configuration $(3d^5 4s^2)$ qui est celle de l'état fondamental ⁶S s'étale sur un large domaine d'énergie et que l'excitation de l'orbitale de valence 40 dans l'orbitale externe 4p (excitation menant à la configuration $(3d^6 4s 4p)$) donne certains états relativement bas en énergie et qui s'intercalent entre les états de la configuration $(3d^5 4s^2)$ (voir table VI). Ainsi l'état $(3d^6 4s 4p)$ ⁸P ne se trouve qu'à 18500 cm⁻¹ de l'état fondamental et se situe même plus bas que tous les quadruplets de la configuration $(3d^5 4s^2)$.

Il est clair qu'on doit observer un phénomène analogue dans la molécule MnO, c'est pourquoi nous avons calculé les énergies des configurations correspondant à une monoexcitation en 5π et lOo (orbitales qui doivent se corréler avec 4p(Mn)) à partir des configurations ayant la distribution électronique de type (1, 2, 2). Nous avons ainsi pu observer que ces configurations sont effectivement très basses puisqu'elles se situent immédiatement après le groupe des configurations de type (1, 2, 2) et en dessous de la plupart des configurations des autres groupes de la table V. Nous devrons donc en tenir compte dans les calculs plus précis que nous effectuerons par la suite.

Parmi les configurations monoexcitées dont nous venons de parler, devrait figurer la configuration $((9\sigma)^{\circ} 4\pi^2 1\delta^2 10)$ dont l'état de plus basse énergie est un état ${}^{6}\Sigma^{+}$ qui est vraisemblablement l'état supérieur de la transition ${}^{6}\Sigma^{+} - {}^{6}\Sigma^{+}$.

Il n'a pas été possible d'obtenir par un calcul SCF la position de cet état. En effet, le principe même du calcul variationnel rend très difficile la convergence des calculs relatifs à une telle configuration excitée, car même en donnant à la dernière orbitale σ des vecteurs d'essai une combinaison LCAO-MO du type prévu pour 10 σ , au cours du calcul, se trouve reconstituée une orbitale du type 9 σ (d'énergie plus basse que l'orbitale 10 σ) qui est prise en compte dans le calcul de l'énergie bien qu'elle n'ait pas "l'allure 10 σ "; imposée au départ. On obtient alors l'énergie de l'état $\frac{6}{\Sigma^+}$ appartenant à la configuration (9 σ 4 π^2 1 δ^2).

Il ne sera donc possible de rendre compte de cet état ${}^{6}\Sigma^{+}$ excité que par un calcul d'interaction de configurations (chapitre II, paragraphe 6).

- 25 -

Configuration	Désignation	Energie cm ⁻¹	Configuration	Désignation	Energie cm ⁻¹
$3d^{5}4s^{2}$ $3d^{6}4s$ $3d^{5}4s4p$ $3d^{6}4s$ $3d^{5}4s^{4}p$ $3d^{5}4s^{2}$ $3d^{5}4s^{2}$ $3d^{5}4s^{2}$ $3d^{5}4s^{2}$ $3d^{5}4s^{2}$ $3d^{5}4s^{2}$ $3d^{5}4s^{4}p$ $2d^{6}4s$	$a^{6}S$ $a^{6}D$ $z^{8}P^{\circ}$ $a^{4}D$ $z^{6}P^{\circ}$ $a^{4}G$ $a^{4}P$ $b^{4}D$ $z^{4}P^{\circ}$ $b^{4}D$		$ \begin{array}{r} 3d^{6}4s\\ 3d^{6}4s\\ 3d^{5}4s4p\\ 3d^{6}4s\\ 3d^{6}4s\\ 3d^{6}4s\\ 3d^{6}4s\\ 3d^{5}4s5s\\ 3d^{5}4s5s\\ 3d^{5}4s5s\\ 3d^{6}4p\\ $	$a^{4}H$ $a^{4}F$ $y^{6}P^{\circ}$ $b^{4}G$ $a^{2}H$ $a^{2}F$ $e^{8}S$ $e^{6}S$ $z^{6}D$ $a^{6}F^{\circ}$	34300 35041 35725 37630 38060 38669 39431 41404 42053 43524
			'P		

TABLE VI : Premiers niveaux d'énergie du manganèse neutre (23)

- 26 -

Nous ne retiendrons, pour les calculs qui vont suivre, que les configurations dont l'état présumé le plus bas se trouve, en base minimale, à moins de 47000 cm^{-1} de l'état fondamental ${}^{6}\Sigma^{+}$ (tous les calculs ont été faits pour R = 3,0 Bohrs, distance internucléaire d'équilibre de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ et que nous supposerons être proche de toutes les distances d'équilibre en base minimale). Il existe en effet à ce niveau une séparation très nette, puisque l'état suivant se situe 15000 cm⁻¹ plus haut.

3. - 2. Calculs SCF en base mixte (orbitales externes en base double zéta)

3 - 2.1. Problèmes liés au choix d'une base de grande dimension.

Pour obtenir des résultats plus précis, on utilise généralement une "base double zéta". Cette base comprend, pour chaque symétrie moléculaire, deux S.T.O. par couche atomique occupée. L'utilisation de deux S.T.O. donne une plus grande flexibilité aux fonctions d'onde lors du calcul et permet d'obtenir de meilleurs résultats que ceux de la base minimale.

Nous utilisons les coefficients ζ donnés par *CLEMENTI* (24) pour l'oxygène et par *CLEMENTI*, *MATCHA* et *VEILLARD* (25) pour le manganèse.

Cette base de type totalement double zéta comporte, dans le cas de MnO, 37 orbitales (table IV).

Les calculs dans cette base se sont avérés très longs donc très coûteux. Aussi avons nous été amenés à poursuivre nos calculs en utilisant une base, que nous appelerons "base mixte", de dimensions plus raisonnables mais gardant aux calculs une précision suffisante.

3 - 2.2. <u>Définition de la base mixte</u>, comparaison avec la base totalement <u>double zéta</u>.

La base mixte est construite de la manière suivante : on considère séparément les orbitales atomiques de coeur que l'on représente par un seul coefficient ζ et les orbitales externes, susceptibles d'être modifiées lors du passage d'un état à un autre, auxquelles nous associons deux coefficients ζ .

Ce mode de représentation nécessite quelques précautions, surtout lorsqu'on désire comparer des énergies entre elles. Nos calculs préliminaires ont montré qu'en représentant par une seule STO chacune des orbitales de base à l'exception de l'orbitale 3d\delta du manganèse représentée par deux STO, nous obtenions une permutation de l'ordre des états : en effet, un état de configuration ($\sigma \delta^4$) possédant quatre électrons dans la couche δ est beaucoup mieux représenté dans cette base qu'un état de configuration ($\sigma \pi^2 \delta^2$) et a, en conséquence, une énergie calculée plus basse.

Les coefficients ζ de la base mixte sont donnés dans la table IV.

Pour tester la valeur de la base mixte, nous avons comparé les résultats obtenus pour les états ${}^{6}\Sigma^{+}$ et ${}^{4}\Pi$ dans la base mixte et dans la base totalement double zéta (différences d'énergie entre les deux états et constantes moléculaires). Nous constatons (table VII) que les résultats concordent bien, en particulier les différences d'énergie entre états sont très voisines. En ce qui concerne les constantes moléculaires, nous pouvons comparer les valeurs des constantes de vibration obtenues par le calcul avec les valeurs expérimentales (table II). Nous constatons que pour l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ les constantes ω_{e} et $\omega_{e} x_{e}$ obtenues en base double sont nettement plus proches des valeurs expérimentales que celles obtenues en base mixte. Cependant, compte tenu des gains de temps réalisés, nous utiliserons exclusivement la base mixte dans la suite de nos calculs.

3 - 2.3. Etats calculés en base mixte et résultats des calculs.

Les calculs en base minimale permettent de réduire le nombre d'états que nous allons étudier en base mixte. Compte-tenu de la limite que nous nous sommes imposée, nous calculerons les énergies des états représentatifs des configurations appartenant aux groupes ayant une distribution électronique du type

- (1, 2, 2)
états
$${}^{6}\Sigma^{+}$$
 (9 σ 4 π^{2} 1 δ^{2})
 ${}^{4}\Pi$ (9 σ^{2} 4 π 1 δ^{2})
 ${}^{4}\Delta$ (9 σ^{2} 4 π^{2} 1 δ)
- (1, 1, 2,(+1)) et (2, 2,(+1)) états ${}^{6}\Delta$ (9 σ 4 π^{2} 1 δ 10 σ)
 ${}^{6}\Delta$ (9 σ 4 π 1 δ^{2} 5 π)
 ${}^{6}\Pi$ (9 σ 4 π 1 δ^{2} 5 π)
 ${}^{6}\Pi$ (9 σ 4 π 1 δ^{2} 10 σ)
 ${}^{6}\Pi$ (9 σ 4 π^{2} 1 δ 5 π)
 ${}^{6}\Phi$ (9 σ 4 π^{2} 1 δ 5 π)

Deux autres groupes ont, en base minimale, un état d'énergie inférieure à 47000 cm⁻¹ : un état ${}^{4}\Phi$ (configuration $\sigma \pi^{3} \delta$) pour le groupe (1, 1, 3) et un état ${}^{2}\Delta$ (configuration $\sigma^{2} \delta^{3}$) pour le groupe (2, 3).

Les calculs SCF en base mixte ont été effectués au plus pour dix distances internucléaires situées entre 2,8 Bohrs et 4,2 Bohrs. Nous ne nous intéressons ici qu'aux résultats bruts concernant les énergies, reportant à plus tard l'étude de la forme des orbitales moléculaires (voir chapitre II, paragraphe 7).

- 28 -

BASE MIXTE

Distance	Energie $6\Sigma^+$	Energie ⁴ II	Différence d'énergie			
en Bohrs	en Hartrees	en Hartrees	en Hartrees	en cm ⁻¹		
2,8	-1222,93574	-1222,80283	0,13291	29170		
3,0	-1222,96956	-1222,82793	0,14163	31084*		
3,2	-1222,98687	-1222,83458	0,15229	33424		
3,4	-1222,99042	-1222,83120	0,15922	34945		
4,0	-1222,97242	-1222,80331	0,16911	37115		

ENERGIES

	6 _Σ +	4π
Distance d'équilibre (Å)	1,78	1,70
ω_{e} (cm ⁻¹)	653,6	717,4
$\omega_{e} x_{e} (cm^{-1})$	15,70	10,24
$B_e (cm^{-1})$	0,43	0,47

Constantes moléculaires

* En base minimale la différence d'énergie entre les états ${}^{6}\Sigma^{+}$ et ${}^{4}\Pi$ à 3,0 Bohrs est de 16647 cm⁻¹

TABLE VII : Comparaison des résultats SCF en bases mixte et double zéta

BASE DOUBLE ZETA

Distance	Energie $6\Sigma^+$	Energie ⁴ II	Différence d	l'énergie
en Bohrs		en Hartrees	en Hartrees	en cm ⁻¹
2,8	-1224,53085			
3,0	-1224,55442	-1224,42024	0,13418	29449 [*]
3,2	-1224,56514	-1224,41870	0,14644	32140
3,4	-1224,56423	-1224,40945	0,15478	33970
4,0	-1224,54007	-1224,37337	0,16670	36586

ENERGIES

	6 _Σ +	⁴ Π
Distance d'équilibre (A)	1,73	1,62
$\omega_{e} (cm^{-1})$	712,6	801,8
$\omega_e x_e (cm^{-1})$	10,00	8,24
$B_e (cm^{-1})$	0,45	0,52

Constantes moléculaires

- 29 -

Nos calculs montrent, que dans l'approximation Hartree-Fock, l'état fondamental de MnO est l'état $(9\sigma 4\pi^2 1\delta^2) {}^{6}\Sigma^{+}$ (sauf si la règle de Hund n'est pas respectée pour cette configuration). La première configuration excitée $(9\sigma 4\pi 1\delta^2 10\sigma)$, n'est déjà plus une configuration mettant exclusivement en jeu les orbitales de valence 9σ , 4π et 1 δ , ceci est bien sûr à rapprocher de la situation existant dans l'atome de manganèse et qui a été décrite au paragraphe 32.-1.3 de ce chapitre). Son état présumé le plus bas, l'état ${}^{6}\Pi$ se trouve à plus de 20000 cm⁻¹ au dessus de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$. Tous les autres états calculés, qui sont également des états stables dans l'approximation Hartree-Fock et dont les distances d'équilibre sont comprises entre 3,0 et 3,7 Bohrs, se trouvent à plus de 30000 cm⁻¹ du fondamental (table VIII et figure 3).

Nous pouvons également remarquer que l'amélioration de la base (base mixte au lieu de la base minimale) a naturellement entraîné un abaissement général des énergies et que cet abaissement est moins prononcé pour les états $(9\sigma^2 4\pi 1\sigma^2) {}^{4}\Pi$, $(9\sigma^2 4\pi^2 1\delta) {}^{4}\Delta$ et $(9\sigma 4\pi^2 1\delta 5\pi) {}^{6}\Phi$ que pour les autres états.

Afin de prévoir la situation expérimentale, il est nécessaire d'ajouter l'énergie de corrélation à l'énergie Hartree-Fock. Plutôt que d'effectuer un calcul complet d'interaction de configurations pour tous les états, nous nous contenterons d'un raisonnement approximatif pour montrer que l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ reste bien l'état fondamental dans la réalité. Nous utiliserons pour cela des considérations fondées sur la méthode des différences d'énergie de corrélation par formation de paires électroniques dans les orbitales externes. Cette méthode, inaugurée par RICHARDS, VERHAEGEN et MOSER (26), repose sur l'hypothèse que l'énergie moléculaire de corrélation est la somme des énergies de corrélation des électrons appariés ; on néglige donc les effets de corrélation entre couches externes, comme le suggèrent les travaux antérieurs effectués sur les atomes (27) (28). 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. Elle a été appliquée avec succès par SCHAMPS (29) aux molécules MgO et ALO. Elle ne peut être utilisée ici de façon quantitative car les énergies de corrélation des couches externes de Mn ne sont pas connues, mais de l'étude des atomes plus légers on peut constater que l'ordre de grandeur du gain d'énergie de corrélation produit par la formation d'une paire d'électrons dans la même orbitale est en général de l'ordre de 0,05 Hartree.

Dans le cas des états de MnO, on peut constater que, outre les couches internes complètes, l'état fondamental Hartree Fock ${}^{6}\Sigma^{+}$ compte deux paires électroniques. Les états excités calculés ne comportent qu'une ou deux paires électro-

- 30 -

ETATS	2,8 Bohrs	3,0 Bohrs	3,2 Bohrs	3,3 Bohrs	3,4 Bohrs	3,6 Bohrs	3,8 Bohrs	4,0 Bohrs	4,2 Bohrs
$(9\sigma 4\pi^2 1\delta^2)^6\Sigma^+$	-1222,93574	-1222,96956	-1222,98687	-1222,98993	-1222,99042	-1222,98671	-1222,98004	-1222,97242	-1222,96495
(9σ ² 4π1δ ²) ⁴ Π	-1222,80283	-1222,82793	-1222,83458	-1222,83376	-1222,83120	-1222,82304	-1222,81322	-1222,80331	
$(9\sigma^2 4\pi^2 1\delta)^4 \Delta$	-1222,74661	-1222,78022	-1222,79265	-1222,79400	-1222,79323	-1222,78775	-1222,77967	-1222,77082	
ξ9\$ 4π ² 1δ10σ) ⁶ Δ		-1222,81262	-1222,83719	-1222,84418	the second second	-1222,85081	-1222,84751	-1222,84074	
(9σ4π1δ ² 10σ) ⁶ Π		-1222,86436	-1222,88308		-1222,89110	-1222,89131	-1222,88646	-1222,87853	
$(9\sigma 4\pi 1\delta^2 5\pi)^6 \Delta$		-1222,73206	-1222,75047	-1222,75516	-1222,75734	-1222,75683	-1222,75135	-1222,74304	
$((9\sigma)^{0}4\pi^{2}1\delta^{2}5\pi)^{6}\Pi$	-1222,76256	-1222,78070	-1222,77907	-1222,77425	-1222,76792	-1222,75288	-1222,73696	-1222,72166	
(9σ4π ² 1δ5π) ⁶ Φ		-1222,68592	-1222,70971	-1222,71635	-1222,72031	-1222,72224	-1222,71870	-1222,71189	
(9σ4π ³ 1δ) ⁴ Φ		-1222,77927	-1222,81259		-1222,82920	-1222,83436	-1222,83210	-1222,82521	
$(9\sigma^2(4\pi)^01\delta^3)^2\Delta$	-1222,73652	-1222,75616	-1222,75854	-1222,75573	-1222,75123	-1222,73959	-1222,72715	-1222,71548	

TABLE VIII : Energies SCF (en Hartrees) de MnO en base mixte

ì 31 1









niques et, par conséquent, auront une énergie de corrélation inférieure ou au plus égale à celle de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$.

Ainsi, compte tenu de ce raisonnement qualifatif et de la grande différence d'énergie entre l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ et les autres états calculés, nous pouvons raisonnablement affirmer que l'état fondamental de MnO appartient à la configuration dominante (9 σ 4 π^{2} 1 δ^{2}) et est l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ en faisant toujours la réserve relative à l'application de la règle de Hund.

4- <u>CALCUL DE L'ENERGIE DES AUTRES ETATS DE LA CONFIGURATION (9 σ 4 π^2 1 δ^2) A L'AIDE <u>DES ORBITALES FIXEES DE L'ETAT</u> $^6\Sigma^+$.</u>

4 - 1. Principe et justification de la méthode.

La configuration (9 σ 4 π^2 1 δ^2), configuration de l'état fondamental, donne naissance à de nombreux autres états. Puisque cette configuration est la plus basse, il est logique de penser qu'au moins quelques-uns de ses états possèdent une énergie relativement peu élevée et sont intéressants à considérer. En outre, il est nécessaire de vérifier que l'état $^6\Sigma^+$ est bien le plus bas des états de sa configuration.

Pour calculer l'énergie de ces états, nous utiliserons la méthode des orbitales fixées, c'est-à-dire que nous supposerons que les états de la configuration (9 σ 4 π^2 1 δ^2) ont tous les mêmes orbitales, celles de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$. Cette méthode a été utilisée précédemment dans notre laboratoire (29) et a donné des résultats satisfaisants, surtout quand les écarts d'énergie mis en jeu étaient faibles (par exemple, dans le cas des états a³I et A¹I de MgO séparés par 1200 cm⁻¹). Cependant, lorsque les intégrales à rajouter sont plus importantes (de l'ordre de 15000 cm⁻¹) les différences d'énergie entre états d'une même configuration risquent d'être surestimées, parfois même doublées (cas de l'état E² Δ_{i} de AlO). Ce dernier effet est sans doute lié à l'interaction de configuration qui n'est pas prise en considération dans l'application de cette méthode.

4 - 2. Energie des états d'une configuration $\sigma \pi^2 \delta^2$

Une configuration $\sigma \pi^2 \delta^2$ donne naissance à 18 états électroniques dont nous donnons la liste ci-dessous, les chiffres entre parathèse donnant le nombre d'états de cette symétrie lorsqu'il n'est pas égal à un :

 ${}^{6}\Sigma^{+}$, ${}^{4}\Sigma^{+}(2)$, ${}^{4}\Sigma^{-}(2)$, ${}^{4}\Delta$, ${}^{4}\Gamma$, ${}^{2}\Sigma^{+}(3)$, ${}^{2}\Sigma^{-}(2)$, ${}^{2}\Delta(3)$, ${}^{2}\Gamma(2)$, ${}^{2}I$.

Nous avons commencé par déterminer des fonctions d'ondes de ces états sous forme de combinaisons linéaires de déterminants de Slater puis diagonalisant les opé-

- 33 -

rateurs S^2 , S_z , L_z et σ_v (table IX). Nous avons effectué cette étape en effectuant le couplage vectoriel des états des configurations partielles $(\sigma \pi^2) \otimes (\delta^2)$ suivi éventuellement d'une orthogonalisation des composantes de même valeur de Ω pour chaque type de symétrie par le procédé de Schmidt afin d'avoir des fonctions propres de S^2 .

Ces fonctions ont l'avantage de constituer une base dans laquelle la matrice du hamiltonien s'écrit sous forme de sous-matrices facilement diagonalisables (table X). Dans ces sous-matrices, tous les éléments diagonaux sont repérés par rapport à l'énergie de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$. Cette énergie peut se décomposer en quatre termes : l'énergie monoélectronique, l'énergie d'interaction des orbitales de coeur entre elles, l'énergie d'interaction entre les orbitales de coeur et les orbitales de valence et enfin l'énergie d'interaction des orbitales de valence entre elles, qui sera seule variable d'un état à un autre.

Rappelons que les orbitales de valence sont les orbitales 9σ , 4π et 1δ .

L'énergie de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ s'écrit :

$$2\frac{8}{i=1}e^{N}_{i\sigma} + 4\frac{3}{i=1}e^{N}_{i\pi} + e^{N}_{9\sigma} + 2\left(e^{N}_{4\pi} + e^{N}_{1\delta}\right)$$

$$+ \frac{8}{i=1}\left\{\frac{8}{j=1}\left(2J_{i\sigma j\sigma} - \kappa_{i\sigma j\sigma}\right) + \frac{3}{j=1}\left(2J_{i\sigma j\pi} - \kappa_{i\sigma j\pi}\right)\right\}$$

$$+ \frac{3}{i=1}\sum_{j=1}^{2}2\left(8J^{\circ}_{i\pi j\pi} - 2\kappa^{\circ}_{i\pi j\pi} - 2\kappa^{2}_{i\pi j\pi}\right)$$

$$+ \frac{8}{i=1}\left(2J_{i\sigma 9\sigma} - \kappa_{i\sigma 9\sigma}\right) + \frac{8}{i=1}\left(4J_{i\sigma 4\pi} - 2\kappa_{i\sigma 4\pi}\right) + \frac{8}{i=1}\left(4J_{i\sigma 1\delta} - 2\kappa_{i\sigma 1\delta}\right)$$

$$+ \frac{3}{i=1}2\left(2J_{i\pi 9\sigma} - \kappa_{i\pi 9\sigma}\right) + \frac{3}{i=1}\left(8J^{\circ}_{i\pi 4\pi} - 2\kappa^{\circ}_{i\pi 4\pi} - 2\kappa^{2}_{i\pi 4\pi}\right)$$

$$+ \frac{3}{i=1}\left(8J_{i\pi 1\delta} - 2\kappa^{1}_{i\pi 1\delta} - 2\kappa^{3}_{i\pi 1\delta}\right)$$

$$+ \left(2J_{9\sigma 4\pi} - 2\kappa_{9\sigma 4\pi}\right) + \left(2J_{9\sigma 1\delta} - 2\kappa_{9\sigma 1\delta}\right) + \left(4J^{1}_{4\pi 1\delta} - 2\kappa^{1}_{4\pi 1\delta} - 2\kappa^{3}_{4\pi 1\delta}\right)$$

- 34 -
Fonction d'onde de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$: $| \sigma \pi^{+}\pi^{-}\delta^{+}\delta^{-} |$

	σπ ⁺ π ⁻ δ ⁺ δ ⁻	$\sigma \pi^+ \pi^- \delta^+ \delta^-$	σπ ⁺ π ⁻ δ ⁺ δ ⁻	σπ ⁺ π ⁻ δ ⁺ δ ⁻	$\sigma \pi^+ \pi^- \delta^+ \overline{\delta}^-$
⁴ Σ ⁻ 3/2		-1	1		
⁴ Σ ⁻ 3/2				1	-1
⁴ Σ ⁺ _{3/2}	-2	1	1		
⁴ Σ ⁺ 3/2	-2	-2	-2	3	3

Fonctions d'onde des états $4\Sigma^+$ et $4\Sigma^-$:

Fonction d'onde de l'état ⁴ Δ : $\sigma \pi^+ \pi^+ \delta^+ \delta^-$

Fonction d'onde de l'état ⁴ Γ : $\sigma \pi^{+}\pi^{-}\delta^{+}\overline{\delta}^{+}$

Fonction d'onde de l'état ²I : $| \sigma \pi^+ \overline{\pi}^+ \delta^+ \overline{\delta}^+ |$

Fonctions d'onde des états ²I :

	$\sigma \pi^+ \overline{\pi}^- \delta^+ \overline{\delta}^+$	$\sigma \pi^+ \pi^- \delta^+ \overline{\delta}^+$	$\overline{\sigma}\pi^+\pi^-\delta^+\overline{\delta}^+$
2 _Г	1	-1	
2 _Г	1	1	2

Fonctions d'onde des états $^{2}\Delta$:

	σπ ⁺ π ⁺ δ ⁺ δ ⁻	σπ ⁺ π ⁺ δ ⁺ δ ⁻	σπ+π+δ+δ-	σπ-π-δ+δ+
2	1	-1		
2∆	1;	1	-2	
2				1



TABLE

IX : Fonctions d'onde des états de la configuration $(\sigma \pi^2 \delta^2)$

Fonctions d'onde des états $2\Sigma^+$ et $2\Sigma^-$

	- Income and the second	فيترجب والمحاجج والمحاج				
	σπ+π-δ+δ-			е -		
	$\alpha \pi^{+}\pi^{-}\delta^{+}\overline{\delta}^{-}$	ī				1
	σπ ⁺⁺ δ			-		-
7	σπ+π-δ+ <u>δ</u> -	-	-	-		-
	σ ⁻⁺ π-δ+δ-			-	-	
יורם רעמ ערס	σ ⁻⁺ ⁻ δ ⁺ δ ⁻		4-			
	σπ+π-6+ <u>6</u> -		-2	-	2	
•	σ#+π-6+6-		-2	-	-2	
	$\sigma_{\pi^+\pi^-\delta^+\delta^-}$		2			-2
	6π+π-ô+ô-		2	ī		2
		$2\Sigma_{1/2}^{+}$	$2\Sigma_{1/2}^{+}$	$2\Sigma_{1/2}^{+}$	² 2 ¹ /2	$2\Sigma_{1/2}^{-}$

TABLE IX (suite)



- 36 -

Etat ⁴
$$\Gamma$$
: $K_{\sigma\delta}$ + $K_{\pi\delta}^{1}$ + $K_{\pi\delta}^{3}$ + $K_{\delta\delta}^{4}$
Etat ⁴ Δ : $K_{\sigma\pi}$ + $K_{\pi\delta}^{1}$ + $K_{\pi\delta}^{3}$ + $K_{\pi\pi}^{2}$

Etats $4\Sigma^+$

$3K_{\sigma\pi} + \frac{4}{3}K_{\sigma\delta} + \frac{1}{3}(K_{\pi\delta}^{1} + K_{\pi\delta}^{3})$	$\frac{\sqrt{5}}{3}(2K_{\sigma\delta}-K_{\pi\delta}^{1}-K_{\pi\delta}^{3})$
$\sqrt{\frac{5}{3}}(2\mathbf{K}_{\sigma\delta}^{-}\mathbf{K}_{\pi\delta}^{1}\mathbf{-}\mathbf{K}_{\pi\delta}^{3})$	$\frac{5}{3}(K_{\sigma\delta}+K_{\pi\delta}^{1}+K_{\pi\delta}^{3})$

Etats $4\Sigma^{-}$:

$K_{\sigma\pi} + 2K_{\pi\pi}^2 + K_{\pi\delta}^1 + K_{\pi\delta}^3$	$K^{1}_{\pi\delta}-K^{3}_{\pi\delta}$
$K^1_{\pi\delta}-K^3_{\pi\delta}$	$K_{\sigma\delta}^{4}+2K_{\delta\delta}^{4}+K_{\pi\delta}^{1}+K_{\pi\delta}^{3}$

Etats $^{2}\Gamma$:

$K_{\sigma\pi} + K_{\sigma\delta} + K_{\pi\delta}^1 + K_{\pi\delta}^3 + 2K_{\pi\pi}^2 + K_{\delta\delta}^4$	0
0	$3K_{\sigma\pi} + K_{\sigma\delta} + K_{\pi\delta}^{1} + K_{\pi\delta}^{3} + K_{\delta\delta}^{4}$

Etats $^{2}\Delta$:

$K_{\sigma\pi} + K_{\sigma\delta} + K_{\pi\delta}^{1}$ $+ K_{\pi\delta}^{3} + K_{\pi\pi}^{2} + 2K_{\delta\delta}^{4}$	0	-K ² ππ
o ·	$K_{\sigma\pi}^{+2K} K_{\sigma\delta}^{+K_{\pi\delta}^{1}}$ $+K_{\pi\delta}^{3} K_{\pi\pi}^{2}$	-Κ ² ππ
-K ² #1	-κ ² ππ	$K_{\sigma\pi} + K_{\sigma\delta} + K_{\pi\delta}^{1}$ $+ K_{\pi\delta}^{3} + K_{\pi\pi}^{2} + K_{\delta\delta}^{4}$

TABLE X : Emergies des états de la configuration ($\sigma \pi^2 \delta^2$) calculées par la méthode des orbitales fixées (après élimination dans les termes diagonaux de l'énergie de l'état $\delta \Sigma^+$)

ALL

Etats² E⁺ : $\begin{array}{c|c}
K_{\sigma\pi} + K_{\sigma\delta} + K_{\pi\delta}^{1} & K_{\pi\delta}^{1} - K_{\pi\delta}^{3} & \sqrt{2} (K_{\pi\delta}^{1} - K_{\pi\delta}^{3}) \\
+ K_{\pi\delta}^{3} + K_{\pi\pi}^{2} + K_{\delta\delta}^{4} & K_{\pi\delta}^{1} - K_{\pi\delta}^{3} & \sqrt{2} (K_{\pi\delta}^{1} - K_{\pi\delta}^{3}) \\
\hline
K_{\pi\delta}^{1} - K_{\pi\delta}^{3} & \frac{3K_{\sigma\pi} + \frac{1}{3}K_{\sigma\delta}}{+\frac{7}{3} (K_{\pi\delta}^{1} + K_{\pi\delta}^{3})} & \sqrt{\frac{2}{3}} (-2K_{\sigma\delta} + K_{\pi\delta}^{1} + K_{\pi\delta}^{3}) \\
\hline
\sqrt{2} (K_{\pi\delta}^{1} - K_{\pi\delta}^{3}) & \sqrt{\frac{2}{3}} (-2K_{\sigma\delta} + K_{\pi\delta}^{1} + K_{\pi\delta}^{3}) & \frac{8}{3} (K_{\sigma\delta} + K_{\pi\delta}^{1} + K_{\pi\delta}^{3}) \\
\hline
\end{array}$

Etats $2\Sigma^{-}$:

$3K_{\sigma\pi} + K_{\sigma\delta} + K_{\pi\delta}^{1}$ $+ K_{\pi\delta}^{3} + 2K_{\delta\delta}^{4}$	$K_{\pi\delta}^1 - K_{\pi\delta}^3$
К ¹ _{πδ} −К ³ _{πδ}	$K_{\sigma\pi}^{+3}K_{\sigma\delta}^{-}K_{\pi\delta}^{1}$ $+K_{\pi\delta}^{3}+2K_{\pi\pi}^{2}$



BUS

A ce stade de nos calculs, il n'est pas encore possible d'affirmer que l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ est le plus bas de la configuration. En effet, nous ne connaissons pas encore les valeurs propres du hamiltonien qui correspondent aux états ${}^{2}\Sigma^{+}$, ${}^{2}\Sigma^{-}$, ${}^{4}\Sigma^{+}$, ${}^{4}\Sigma^{-}$ et ${}^{2}\Delta$. Il se peut que la valeur des éléments non diagonaux soit suffisamment grande pour que l'un de ces états soit repoussé au-dessous de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$. Nous pouvons simplement remarquer que, puisque les intégrales coulombiennes et d'échange sont toujours positives, les états ${}^{4}\Delta$, ${}^{4}\Gamma$, ${}^{2}\Gamma$ et ${}^{2}\Gamma$ sont situés au dessus de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ (la diagonalisation directe des états ${}^{2}\Gamma$ étant tout à fait fortuite).

4.-3. Application à la configuration $9\sigma 4\pi^2 1\delta^2$ de MnO

Puisque nous avons convenu d'utiliser la méthode des orbitales fixées, nous prendrons, dans le calcul des énergies des états de la configuration (9 σ 4 π^2 1 δ^2), les valeurs numériques des orbitales J et K de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$.

Nous constatons que toutes les valeurs propres obtenues après diagonalisation sont positives, tous les états ont donc une énergie supérieure à célle de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ qui est donc bien l'état le plus bas de la configuration (table XI).

Nous remarquons également, que contrairement à ce que nous aurions pu attendre, les autres états sont situés très loin du ${}^{6}\Sigma^{+}$ puisque l'état le plus proche, l'un des deux états ${}^{4}\Sigma^{+}$ se trouve 30000 cm⁻¹ au dessus de l'état fondamental. Tous ces états s'étagent de façon assez régulière sur 40000 cm⁻¹ au dessus de l'état ${}^{4}\Sigma^{+}$ le plus bas. Etant données les limitations de la méthode des orbitales fixées, il ne faut accorder de crédit qu'aux énergies des états les plus bas de la configuration. Ces énergies sont d'ailleurs sans doute un peu surestimées par suite de l'importance des intégrales moléculaires mises en jeu.

5. - DIAGRAMME DES ETATS ELECTRONIQUES (APPROXIMATION A UNE CONFIGURATION PAR ETAT).

Nous sommes maintenant en mesure d'établir un diagramme complet des plus bas états électroniques de MnO. Nous ne représenterons que les états situés à moins de 40000 cm⁻¹ de l'état fondamental. En effet, nous n'avons calculé les énergies que d'un état électronique par configuration, il nous manque donc beaucoup d'états (15 pour la configuration (9 σ 4 π 1 δ ² 10 σ) qui donne l'état ⁶I le plus bas). Nous supposerons qu'il se passe, pour toutes les configurations, le même phénomène que pour la configuration (9 σ 4 π ² 1 δ ²), c'est-àdire que tous les états d'une configuration, autresque celui représenté et que nous pensons être le plus bas, se situent nettement au dessus de ce dernier. La

	3,0 Bohrs	3,2 Bohrs	3,4 Bohrs	3,6 Bohrs	3,8 Bohrs	4,0 Bohrs
4 _Σ	0,14799	0,16230	0,16527	0,16721	0,16834	0,16913
	0,22558	0,23515	0,24011	0,24346	0,24546	0,24661
4 _Σ +	0,16168	0,16963	0,17454	0,17781	0,18002	0,18125
	0,11965	0,13183	0,13757	0,14112	0,14341	0,14476
4Δ	0,14858	0,15383	0,15737	0,15974	0,16118	0,16201
. ⁴⁴ Γ	0,13487	0,13996	0,14276	0,14456	0,14566	0,14637
² _Σ -	0,22006	0,23170	0,23794	0,24196	0,24450	0,24621
	0,31419	0,33274	0,34332	0,35021	0,35463	0,35408
2 _Σ +	0,17751	0,18546	0,19010	0,19072	0,19504	0,19597
	0,28899	0,30055	0,30742	0,31026	0,31474	0,31536
	0,23038	0,24372	0,25096	0,25968	0,25861	0,26009
2 ₀	0,31839	0,33093	0,33882	0,34411	0,34730	0,34965
	0,23176	0,24297	0,24942	0,25364	0,25628	0,25860
	0,13263	0,14028	0,14415	0,14660	0,14818	0,14936
2 _Г	0,28078	0,29200	0,29903	0,30370	0,30654	0,30821
	0,19226	0,20341	0,20942	0,21330	0,21579	0,21740
2 ₁	0,18788	0,19649	0,20152	0,20482	0,20686	0,20811

TABLE XI : Distances en Hartrees entre les états de la configuration $9\sigma 4\pi^2 1\delta^2$ et l'état ${}^6\Sigma^+$

- 40 -



limite que nous nous imposons suppose qu'aucun état de la configuration $(9\sigma \ 4\delta \ 1\delta^2 \ 10\sigma)$ ne se trouve à moins de 18000 cm⁻¹ au dessus de l'état ⁶I, cette marge est d'environ 10000 cm⁻¹ au-dessus de l'état représenté pour les autres configurations.

Cette hypothèse semble raisonnable puisque cette différence est de 30000 cm^{-1} pour la configuration (9 $\sigma 4\pi^2 1\delta^2$).

La figure 4 représente ces états électroniques. Nous avons pris :

- les résultats SCF pour les états ${}^{6}\Sigma^{+}$, ${}^{6}\Pi$, ${}^{6}\Delta$, ${}^{4}\Pi$ et ${}^{4}\Phi$ (représentés en traits pleins),
- les résultats donnés par la méthode des orbitales fixées pour les autres états représentés qui viennent de la configuration (9 σ 4 π^2 1 δ^2) (en tireté)
- enfin, nous avons représenté en pointillé le deuxième état ${}^{6}\Sigma^{+}$ que nous supposons être l'état supérieur de la transition observée, sa position est déduite de l'expérience.

Nous verrons que les résultats des calculs d'interaction de configuration donneront une position de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ excité très différente de celle que nous supposons. Dans ces conditions et compte-tenu de la précision que l'on peut attendre de ces calculs, nous pourrions penser que la transition observée est une transition entre l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ fondamental et l'état ${}^{6}\Pi$ (9 σ 4 π 1 δ^{2} 10 σ).

Comme le spectre expérimental ne fait pas apparaître d'effet spinorbite, il faudrait supposer que l'état ${}^{6}\Pi$ appartient au cas b de Hund, mais ceci est impossible puisque l'effet spin-orbite de l'état ${}^{6}\Pi$ provient de la couche ${}^{4\pi}$ mono-occupée centrée sur l'orbitale atomique 3d du manganèse qui a une constante spin-orbite atomique ζ_{3d} très importante, de l'ordre de 325 cm⁻¹.

Nous pouvons également noter à ce propos que le nouveau système récemment observé entre 7000 Å et 8500 Å pourrait correspondre à la transition ${}^{6}\Pi - X {}^{6}\Sigma^{+}$, ce qui suppose que l'état ${}^{6}\Pi$ (9 σ 4 π 1 δ^{2} 10 σ) se trouve en réalité au dessous de l'état A ${}^{6}\Sigma^{+}$. Ceci est très concevable compte-tenu de la précision moyenne qu'on peut attendre de calculs SCF effectués sur des molécules aussi lourdes.

6. - CALCULS D'INTERACTION DE CONFIGURATION DE L'ETAT $\delta \Sigma^+$

6.-1. Généralités sur l'interaction de configuration.

Jusqu'à présent, nous avons considéré que l'état fondamental ${}^{6}\Sigma^{+}$ de MnO ne provenait que de la configuration (9 σ 4 π^{2} 1 δ^{2}). En fait, un état électronique moléculaire réel ne correspond jamais à une seule configuration,

- 41 -



FIGURE 4 : Diagramme des plus bas niveaux d'énergie de MnO

- 42 -

mais plutôt à une combinaison linéaire d'une infinité de configurations qui contribuent pour une part plus ou moins importante à la fonction d'onde générale. Une condition nécessaire pour que cette contribution ne soit pas nulle est bien sûr que la configuration envisagée puisse donner au moins un état de la symétrie et de la multiplicité de spin considérées.

Le calcul d'interaction de configuration (CI) permet précisément de déterminer cette combinaison linéaire. D'autre part, la prise en considération de la CI dans les fonctions d'onde permet généralement d'améliorer les résultats obtenus par les calculs SCF.

Nos calculs d'interaction de configuration ont donc pour but de vérifier que la configuration prédominante du plus bas état ${}^{6}\Sigma^{+}$ est bien la configuration (9 σ 4 π^{2} 1 δ^{2}) et de donner des renseignements sur le premier état ${}^{6}\Sigma^{+}$ excité qui doit être l'état supérieur de la transition observée dans le spectre expérimental. De plus ces calculs doivent, en principe, nous donner des valeurs plus précises des constantes moléculaires.

6.-2. Types de configurations incluses dans la CI.

Pour des raisons pratiques évidentes, il est nécessaire de limiter le nombre de configurations introduites dans le calcul. Cette limitation se fait en se fondant sur les principes suivants :

- les éléments de couplage entre les configurations introduites et l'état que l'on cherche à bien représenter (l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ fondamental dans notre cas) doivent être suffisamment grands. Le hamiltonien étant la somme d'un terme monoélectronique et d'un terme biélectronique, nous ne retiendrons que les configurations monoexcitées (inutiles d'ailleurs quand s'applique le théorème de Brillouin, par exemple dans le cas d'états à couches complètes) et surtout des configurations diexcitées.

- Les configurations incluses doivent avoir une énergie suffisamment proche de celle de l'état qu'on cherche à représenter. Ceci nous amène à ne considérer dans les excitations que les orbitales voisines des orbitales de valence.

Nous avons donc répertorié toutes les configurations monoexcitées et diexcitées par rapport à la configuration (9 σ 4 π^2 1 δ^2) en ne considérant que les excitations concernant les électrons occupant les orbitales 7 σ à l1 σ , 3 π à 5 π et 1 δ . Nous avons introduit dans les calculs 65 configurations qui correspondent à 17 types d'excitation différents (table XII).

6.-3. Résultat de la CI.

Les calculs en interaction de configuration n'ont pas apporté toutes

- 43 -

Type d'excitations	Nombre d'excitations	Nombre d'états ⁶ 5 de la configuration
$\sigma \pi^2 \delta^2$	19	1
σππδ ²	5	1
oπ ³ π ³ δ ²	5	1
σππ ³ δ ²	8	1
$\sigma \pi^2 \pi^2 \delta^2$	6	3
$\pi\pi^2\pi^3\delta$	1	1
π π ² π ³ δ ³	1	1
σσππδ	2	· 1
σσππδ ³	2	1
σ σπ ³ π ³ δ	2	1
σσπ ³ π ³ δ ³	2	1
σσππ ³ δ	2	1
σσππ ³ δ ³	2	1
$\sigma\sigma\pi^2\pi^2\delta$	2	2
σσπ ² π ² δ ³	2	2
σσσσπ ² δ	2	1
σσσσπ ² δ ²	2	1

TABLE XII : Configurations introduites dans la CI

- 44 -

les améliorations que nous pouvions en attendre. En effet, la différence d'énergie entre les deux premiers états ${}^{6}\Sigma^{+}$ est d'environ 38000 cm⁻¹ ce qui ne correspond pas à la situation expérimentale (18000 cm⁻¹).

On est généralement habitué à trouver une concordance nettement meilleure entre les résultats CI et l'expérience (par exemple, des calculs récents sur CO (29) ont permis de trouver la position relative des états de valence avec une incertitude de moins de 5000 cm⁻¹). Mais il ne faut pas oublier que ces calculs CI concernent le plus souvent des molécules légères. Etant donné que la position des états se détermine dans nos calculs en effectuant une différence – petite – entre deux énergies très grandes (d'autant plus grandesque la molécule est lourde), il est normal que pour une même précision relative de calcul, nous trouvions une précision absolue sur la position des états nettement moins bonne pour une molécule lourde comme MnO (énergies totales de l'ordre de 1220 u.a) que pour une molécule légère comme CO (énergies totales de l'ordre de 112 u.a).

D'autre part, la distance d'équilibre calculée pour l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ supérieur est beaucoup plus faible que celle calculée pour l'état fondamental. Ceci devrait se traduire dans le spectre par des bandes dégradées vers le violet alors qu'expérimentalement, on observe des bandes dégradées vers le rouge.

Bien que les constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental que nous noterons X ${}^{6}\Sigma^{+}$ ne soient pas connues, il est très probable que la valeur CI de la distance d'équilibre ($r_{e} = 2,06$ Å) n'est pas du teut correcte et certainement moins bonne que la valeur SCF ($r_{e} = 1,73$ Å en base totalement double ζ). En effet dans les oxydes d'éléments de transition mieux connus que MnO, on constate que la distance internucléaire d'équilibre de l'état fondamental est toujours de l'ordre de 1,6 Å à 1,7 Å, c'est pourquoi dans le 4^{ème} chapitre, nous considérerons plutôt des valeurs de B proches de la valeur SCF (B = 0,45 cm⁻¹) plutôt que de la valeur CI (B = 0,32 cm⁻¹). De plus, 1' "écrasement" des courbes de potentiel du côté des grandes distances interatomiques a pour conséquence de donner des constantes de vibration également moins bonnes que celles résultant du calcul SCF. Ainsi, pour l'état X ${}^{6}\Sigma^{+}$, nous obtenons respectivement pour ω_{e} et $\omega_{e}x_{e}$: 570,8 cm⁻¹ et 1,22 cm⁻¹ contre 763,73 cm⁻¹ et 9,77 cm⁻¹ expérimentalement (voir tables I et VII).

Le manque de précision des constantes molécul**asse** CI (rotation et vibration) est sans doute lui aussi dû à la masse élevée de la molécule MnO. Cette masse élevée est responsable de la lente variation avec R des courbes de potentiel. Leur forme et par conséquent les constantes moléculaires sont

- 45 -

très sensibles à l'influence de la CI, qui est responsable de ce phénomène d' "écrasement" pour les grandes distances internucléaires dont nous avons parlé plus haut.

Afin d'améliorer la qualité des résultats CI, il serait nécessaire d'une part d'accroitre la signification des orbitales SCF en augmentant la dimension de la base atomique et d'autre part d'inclure dans la CI un plus grand nombre de configurations mono et diexcitées tout en faisant intervenir des configurations de degré d'excitation plus élevé.

Néanmoins, ce calcul d'interaction de configuration nous permet de constater à posteriori (table XIII) que la configuration (9 σ 4 π^2 1 δ^2) est bien la configuration domina**nte** de la fonction d'onde de l'état X ${}^{6}\Sigma^{+}$ fondamental puisque son coefficient dans la combinaison linéaire est toujours supérieur à 0,90 dans le domaine de distances considérées.

Le cas du premier état Σ^+ excité (A Σ^+) que nous considérons comme étant l'état supérieur de la transition observée est plus complexe. En effet, plusieurs configurations contribuent de façon importante à la fonction d'onde de l'état A ${}^{6}\Sigma^{+}$ (table XIV). La situation est donc plus compliquée que celle que nous avions implicitement admise dans l'établissement du diagramme des niveaux d'énergie où nous supposions que l'état A Σ^{+} correspondait exclusivement à la configuration $\{(9\sigma)^{\circ} 4\pi^2 1\delta^2 10\sigma\}$. Parmi les autres configurations importantes qui participent à la CI de l'état A ${}^{6}\Sigma^{+}$, on trouve les configurations $((9\sigma)^{\circ} 3\pi^{3} 4\pi^{3} 1\delta^{2} 10\sigma)$ et $(9\sigma^{2} 3\pi^{3} 4\pi 1\delta^{2} 10\sigma)$ dans lesquelles il faut associer à l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$, un état ${}^{6}\Sigma^{-}$ très proche (les calculs donnent environ 500 cm⁻¹ à R = 3,4 Bohrs). Cependant, nous ne pensons pas qu'il puisse exister d'état ${}^{6}\Sigma^{-}$ aussi bas que l'état A ${}^{6}\Sigma^{+}$ car la configuration $(9\sigma)^{\circ} 4\pi^2 1\delta^2 10\sigma$, prépondérante au voisinage de la distance d'équilibre de cet état ne donne pas d'état 5z. En conséquence, nous admettrons que le diagramme des niveaux d'énergie bâti sur l'hypothèse d'un état A $^{6}\Sigma^{+}$ excité obtenu à partir de l'état fondamental par la monoexcitation $9\sigma \rightarrow 10\sigma$ est valable bien que reposant sur une hypothèse trop simplifiée.

7.- MODE DE LIAISON DANS LA MOLECULE MnO.

7.-1. Etude de la population atomique.

Les résultats des calculs SCF que nous venons de présenter permettent de préciser le rapport qui existe entre les orbitales moléculaires de MnO et

TABLE XIII : FONCTION D'ONDE CI de l'état $X^6\Sigma^+$ (configurations principales)

Excitation	30	Configurations		Coeffic	ients CI	
			3,0	3,4	3,8	4,2
Type	Degré	Déterminants	Bohrs	Bohrs	Bohrs	Bohrs
1	(9)	(7σ) ² (8σ) ² 9σ (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻¹ 1δ ⁻¹ 1δ ⁻	0,9838	0,9796	0,9328	1016.0
$3\pi^2 \rightarrow 5\pi^2$	(3)	$ (7\sigma)^{2}(8\sigma)^{2}9\sigma3\pi^{+}3\pi^{-}(4\pi)^{+}1\delta^{+}1\delta^{-} $	0,0221	0,0094	0,0030	0,0009
9a + 10a	(1)	(7σ) ² (8σ) ² 10σ (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻¹ 6 ¹ 6 ⁻	-0,0641	0,0220	0,0065	0,0102
$9\sigma + 11\sigma$	(1)	(70) ² (80) ² 110(31) ⁴ 4 ⁴ 4 ⁴ 1 ⁵ 18 ⁻	0,0372	0,0088	0,0021	-0,0022
80 ² + 90100	(2)	(7σ) ² (9σ) ² 10σ (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻¹ δ ¹ δ ⁷	0,0300	0,0028	-0,0528	-0,0611
$9\sigma^2 + 9\sigma 1.1\sigma$	(2)	(7σ) ² (9σ) ² 11σ (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻¹ δ ¹ 1δ ⁻	-0,0197	0,0039	0,0119	-0,0127
8a → 9a	(1)	(70) ² 80(90) ² (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻¹ 16 ¹ 16 ⁻]	0,0323	0,0002	-0,0189	-0,0101
$8\sigma 9\sigma \rightarrow 10\sigma^2$	(2)	$(7\sigma)^{2}8\sigma(10\sigma)^{2}(3\pi)^{4}4\pi^{4}\pi^{-1}\delta^{-1}\delta^{-1}$	-0,0399	-0,0485	-0,0464	-0,0220
$8\sigma^2 \div 10\sigma^2$	(2)	$(7\sigma)^{2}9\sigma(10\sigma)^{2}(3\pi)^{4}4\pi^{4}4\pi^{-1}\delta^{-1}\delta^{-1}$	-0,0838	-0,1777	-0,3493	-0,4047
$8\sigma 9\sigma + 11\sigma^2$	(2)	(70) ² 80(110) ² (3 ^π) ⁴ 4 ^π ⁴ 4 ^{π⁻18⁺18⁻}	0,0104	0,0012	0,0000	0,0001
$8\sigma^2 \rightarrow 11\sigma^2$	(2)	(70) ² 9a(110) ² (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻ 18 ⁺ 18 ⁻	0,0129	0,0169	0,0230	0,0180
$7\sigma 9\sigma + 10\sigma^2$	(2)	₹σ(8σ) ² (10σ) ² (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻ 1δ ¹ 1δ ⁻	-0,0048	-0,0022	-0,000	-0,0002
$7\sigma 9\sigma + 11\sigma^2$	(2)	7σ (8σ) ² (11σ) ² (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻ 1δ ¹ 1δ ⁻	-0,0025	-0,0013	-0,0007	-0,0005
4π → 5π	(1)	<mark>-</mark> 2(1 + σ _w) (7σ) ² (8σ) ² 9σ (3π) ⁴ 4π ⁵ 5π ⁻ 1δ ¹ δ ²	-0,0139	-0,0048	-0,0009	-0,0002
$8\sigma4\pi \rightarrow 9\sigma5\pi$	(2)	- " (7σ) ² 8σ(9σ) ² (3π) ⁴ 4π ⁵ π ⁻ 1δ ¹ δ ⁻	0,0319	0,0206	0,0077	0,0030
$3\pi + 4\pi$	(1)	{70) ² (80) ² 90 3 m ⁺ 3 m ⁺ 4 m ⁺ 4 m ⁻ 4 m ⁻ 1 6 ⁺ 1 6 ⁻	0,0409	0,0172	0,0052	0,0017
$8\sigma 3\pi + 9\sigma 4\pi$	(2)	$ (7\sigma)^2 8\sigma (9\sigma)^2 3\pi^3 \pi^3 \pi^5 4\pi^4 \pi^4 \pi^7 1\delta^1 \delta^5 $	0,0355	0,0125	0,0032	0,0011
$9\sigma 3\pi \rightarrow 10\sigma 4\pi$	(2)	$ (7\sigma)^{2}(8\sigma)^{2}10\sigma 3\pi^{+}3\pi^{-}3\pi^{-}4\pi^{+}4\pi^{+}4\pi^{-}18^{+}18^{-}$	0,0707	-0,0506	0,0238	0,0110
9α3π → 11σ4π	(2)	[(70) ² (80) ² 1103#±3# ⁻ 3# ⁻ 4# ⁺ 4 ^{m-} 4 ^{m-} 18 ⁻ 18 ⁻	-0,0658	0,0368	-0,0164	0,0080
3π4π → 9σ10σ	(2)	$ (7\sigma)^{2}(8\sigma)^{2}(9\sigma)^{2}10\sigma 3\pi^{+}3\pi^{-}3\pi^{-}4\pi^{+}1\delta^{-}1\delta^{-} $	-0,0200	0,0145	0,0063	-0,0030
$\left(1100000000000000000000000000000000000$	(2)	(7σ) ² 9σ(3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻⁵ π ⁵ π ⁻ 1δ ¹ 1δ ⁻	-0,0058	-0,0118	-0,0257	-0,0015
SE						

١

- 47 -

	Excitation	66		antigura tions		Coeffic:	ients CI	
	Type	Degré	A	Déterminants	3,0 Bohrs	3,4 Böhrs	3,8 Bohrs	4,2 Bohrs
	ľ	<u>)</u>	(7σ) (8σ) ² ς	9 c (3 m) 4 4 m 4 m 1 8 1 8 1 6 1	Ó, 1192	0,0678	0,0038	0,0043
	9a + 10a	Ξ	(7σ) ² (8σ) ² 1	10σ(3π) ⁴ 4π ⁺ 4π ⁻ 1δ ⁺ 1δ ⁻	-0,8164	0,5890	-0,3049	0,1528
	9a + 11a	Ξ	(7α) ² (8α) ²	² 11 ₀ (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻ 18 ⁺ 18 ⁻	0,3350	-0,1844	0,0981	0,0540
	$8\sigma^2 + 9\sigma 10\sigma$	(3)	- (7a) ² (9a) ²	² 10g(3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻ 18 ⁺ 18 ⁻	-0,0810	0,0575	-0,0563	0,0202
	802 + 90110	(2)	$- (7\sigma)^{2}(9\sigma)^{2}$	² 110(3π) ⁴⁴ 4π ⁴ 4π ⁻ 16 ⁺ 16 ⁻	0,0316	-0,0225	0,0223	0,0066
•	8a + 9a	Ξ	(7σ) ² 8σ(9c	σ) ² (3π) ⁴ 4π ⁺ 4π ⁻ 1δ ⁺ 1δ ⁻	0,2243	0,1187	0,0823	-0,0219
	$8\sigma 9\sigma + 10\sigma^2$	(2)	- (70) ² 80(10	00) ² (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻ 18 ⁺ 18 ⁻	-0,0338	-0,0434	0,0117	-0,0153
	$8\sigma^2 \rightarrow 10\sigma^2$	(5)	(7σ) ² 9σ(1C	0œ)2(3╥)44╥ ⁴ 4π ⁻ 18 ⁺ 18 ⁻	0,0116	-0,050	-0,0450	0, 0322
:	$8\sigma 9\sigma + 11\sigma^2$	(2)	- (70) ² 80(11	10) ² (3π) ⁴ 4π ⁴ 4π ⁻ 16 ⁺ 16 ⁻	0,0100	0,0078	0,0059	-0,0033
	7a + 9a	Ξ	- 70(80) ² (90	ơ) ²(3π) ¼4 π⁺4 m¯1 δ⁺1 δ¯	0,0194	0,0086	0,0041	-0,0014
	4π + 5π	Ξ	$\sqrt{2}(1 + \sigma_v) (7\sigma)^2 (8\sigma)^2$	²⁹ o(3π) ⁴ 4π ⁵ π ¹ 8 ¹ 8 ⁻	-0,0244	0,0059	-0,0105	-0,0050
	8σ4π → 9σ5π	(2)		ع) ² (3π) 44π ⁻ 5π ⁺ 18 ⁺ 18 [−]	0,0083	0,0247	0,0423	0,0314
	9α4π → 10α5π	(2)	" (7d) ² (8d) ²	² 10 ₀ (3π) ⁴ 4π ⁵ π ⁻ 18 ⁺ 18 ⁻	-0,0319	-0,0154	0,0041	0,0009
	3π → 4π	Ξ	" (7g) ² (8g) ²	² 9 ₀ 3 ^π ⁺ 3 ^π -3 ^π -4 ^π +4 ^π -4 ^π -16 ⁺ 18 ⁻ .	-0,1371	-0,1936	-0,1729	0,1287
	8a3π → 9a4	(2)	" (7σ) ² 8σ(9σ	σ) ² 3 π ⁺ 3 π ⁻ 3 π ⁻ 4 π ⁺ 4 π ⁺ 4 π ⁻ 1 δ ⁺ 1 δ ⁻ -	-0,0286	-0,0135	-0,0044	0,0005
	$9\sigma 3\pi \rightarrow 10\sigma 4\pi$	(2)	" (7 d) 2(8 d) 2	² 10 ₀ 3 ^π + 3 ^π + 3 ^π + 4 ^π + 4 ^m + 4 ^m + 16 ⁺ 16 ⁻ -	-0,3259	0,6476	-0,7019	0,6034
	903m 4 1104m	(2)	" (7 σ) ² (8 σ) ²	² 11 ₀ 3 n⁺ 3 n⁺ 3 n ⁻ 4 n ⁺ 4 n ⁻ 4 n ⁻ 1 6 ⁺ 1 6 ⁻	0,1209	-0,2459	0,3015	0,3239
	8a9a → 4#5π	(2)	" (7a) ² 8a (3 ¹	π) ⁴ 4π ⁺ 4 π⁻4π⁻⁵π⁺1 δ ⁺ 1δ ⁻	0,0188	0,0470	-0,0500	-0,0343
	$3\pi4\pi \rightarrow 10\sigma^2$	(2)	" (7a) ² (8a) ²	² 90 (100) ² 3 ^{m+} 3 ^{m+} 3 ^{m-} 4 ^{m-} 16 ⁺ 16 ⁻	0,0111	0,0082	-0,0285	0,0462
(3π4π → 9σ10σ	(2)	" (7a) ² (8a) ²	2 (90) ² 1003 ⁺ 3 ⁺ 3 ⁺ - 3 ⁺ - 4 ⁺ 1 ⁶ + 1 ⁶ -	0,0611	-0,2531	0,4757	-0,5744
BUS	$3\pi4\pi + 9\sigma11\sigma$	(2)	" (70) ² (80) ²	² (90) ² 110 3 ^{π+} 3 ^{π-3π-4π⁺16⁺16⁻ .}	-0,0253	0,0948	-0,1973	-0,2747

- 48 -

TABLE XIV : Fonction d'onde CI de l'état $A^{6}\Sigma^{+}$ (configurations principales)

les orbitales des atomes composants. De l'analyse de population atomique globale des orbitales externes de MnO dans plusieurs configurations (table XV) et figure 5) mous dégageons les résultats suivants :

a. - L'orbitale 3π est localisée sur l'orbitale atomique 2p de l'oxygène.

b. - Les orbitales dégénérées incomplètement occupées, c'est-à-dire 4π et 1δ sont fortement centrées sur l'orbitale atomique 3d(Mn) et la localisation sur le manganèse augmente avec R.

c. - Les orbitales σ externes (8σ et 9σ) sont l'une sur 3d(Mn)
- 9σ dans la configuration fondamentale, 8σ dans celle de l'état
⁶Π(9σ 4π 1δ² 10σ) - l'autre partagée entre 4s(Mn) et 2p(0) (orbitale liante) d. - L'orbitale 10σ, lorsqu'elle est occupée (par exemple dans les états ⁶Π et ⁶Δ) est l'orbitale antiliante qui correspond à l'orbitale liante précédente (4s(Mn) + 2p(0)), elle contient de plus une proportion importante de 4p(Mn).

Ainsi la structure électronique dans les plus basses configurations de MnO est toujours du type $Mn^+(3d^5 4s) + O^-(2p^5)$ et c'est pour maintenir cette structure que la composition LCAO des orbitales 8 σ (doublement occupée) et 9 σ (mono-occupée) peut s'échanger d'une configuration à l'autre).

Prenons comme exemple le passage de la configuration de l'état fondamental, $(3\pi^4 \ 8\sigma^2 \ 9\sigma \ 4\pi^2 \ 1\delta^2)$, à celle du plus bas état ${}^{6}\Pi$, $(3\pi^4 \ 8\sigma^2 \ 9\sigma \ 4\pi \ 1\delta^2 \ 10\sigma)$: formellement, il s'agit d'une transition $4\pi \rightarrow 10\sigma$, c'est-à-dire en langage "atomique" [3d (Mn)] \rightarrow [4s(Mn) + 4p(Mn) - 2p(O)] σ , mais pratiquement cette monoexcitation se double d'un échange entre orbitales 9σ et 9σ , c'està-dire d'une transition [4s(Mn) + 2p(O)] $\sigma \rightarrow$ [3d (Mn)]. Ceci peut s'interpréter finalement comme une transition de type transfert de charge (3O) (de l'orbitale liante à l'orbitale antiliante) accompagnée d'un passage $\Delta M = -1$: $3d\pi(Mn) \rightarrow 3d\sigma(Mn)$.

On remarque donc que, globalement, la structure $Mn^+(3d^5 4s) + 0^-(2p^5)$ se maintient d'un état à l'autre grâce au changement de forme des orbitales 8σ et 9 σ . Pour faciliter les raisonnements dans de telles études de transitions, il serait d'ailleurs plus pratique de définir l'orbitale 8σ comme étant l'orbitale liante et 9 σ comme étant l'orbitale de type 3d(Mn). Avec cette notation, la configuration de l'état ${}^{6}\Pi$ deviendrait $(3\pi^{4} 8\sigma 9\sigma^{2} 4\pi 1\delta^{2} 10\sigma)$ au lieu de $(3\pi^{4} 8\sigma^{2} 9\sigma 4\pi 1\delta^{2} 10\sigma)$.

7.-2. Conséquences de la forte localisation des orbitales moléculaires de valence sur l'orbitale atomique 3d du manganèse.

La conclusion principale que l'on peut tirer des résultats précédents

- 49 -

 $6\Sigma^{+}$ (9 $\sigma 4\pi^{2}1\delta^{2}$) 3,4 Bohrs '卐 $(9\sigma^2 4\pi 1\delta^2)$ 3,2 Bohrs 0 Mn 0 Mn 80 S 0,24 0,04 0,43 0,01 8σ S P 0,02 0,65 0,03 Ρ 0,47 0,05 D -D 0,06 ----0,31 0,69 Somme Somme 0,52 0,48 9ơ S 0,11 0,00 9σ S 0,02 0,04 Ρ 0,00 0,01 Ρ 0,00 0,16 D 0,88 ----D 0,78 ----0,99 Somme 0,01 Somme 0,80 0,20 3π Ρ 0,06 0,92 3π P 0,05 0,89 0,02 D -D 0,06 ----Somme 0,08 0,92 Somme 0,11 0,89 Ρ 0,01 4π 0,02 4π Ρ 0,02 0,04 D 0,97 D 0,94 0,98 0,02 Somme 0,04 Somme 0,96 6 H (9 σ 4 π 1 δ^{2} 10 σ) 3,6 Bohrs 6۷ $(9\sigma 4\pi^2 1 \$ 10\sigma) 3, 6$ Bohrs 0 Mn Mn 0 0,01 8σ S 0,01 8σ 0,01 0,01 Ś P 0,01 0,02 P 0,01 0,02 D 0,95 0,95 ----D 0,97 Somme 0,03 Somme 0,97 0,03 S 0,32 9σ 0,02 9σ 9.320,32 0,02 Þ 0,02 0,64 P 0,02 0,64 0,02 D -D 0,00 -0,34 Somme 0,66 Somme 0,34 0,66 0,49 100 S 0,00 0,21 Ρ 0,28 10o S 0,49 0,00 D 0,02 Ρ 0,21 0,28 D 0,02 -Somme 0,72 0,28 Somme 0,72 0,28 3π P 0,02 0,96 0,02 D -P 3π 0,03 0,96 Somme 0,04 0,96 D 0,01 -0,04 0,96 Somme 4π Ρ 0,00 0,01 D 0,99 -

Somme 0,99

0,01

TABLE XV : Analyse de population des orbitales externes de MnO

4π

P

D

Somme

0,00

0,99

0,99

0,01

0,01

BUS LILLE - 50 -





FIGURE 5 : Analyse de population globale des orbitales externes de MnO (Population atomique sur le manganèse)

est que, dans les configurations comportant cinq électrons dans les orbitales 9 σ , 4 π et 1 δ (les six autres électrons de valence formant les couches complètes 8 σ^2 et 3 π^4), ces cinq électrons externes restent pratiquement des électrons 3d de l'atome de manganèse de telle sorte qu'on peut raisonnablement prévoir une relation étroite entre les états moléculaires de MnO pour ces configurations (9 σ^m 4 π^n 1 δ^p) (m + n + p = 5), lesquelles ont été répertoriées précédemment (table V), et les états atomiques de la configuration 3d⁵ de chacun des ions MnI, MnII ou MnIII (table XVI).

La première conséquence de cette localisation poussée des orbitales de valence sur 3d(Mn) est que le caractère atomique prononcé des orbitales de valence permet de considérer les configurations $(9\sigma^m 4\pi^n 1\delta^p)$ comme des composantes d'une configuration atomique $3d^5$ du manganèse. Dans ces conditions, la règle de Hund atomique continue à s'appliquer dans la molécule entre configurations moléculaires différentes tant que celles-ci relèvent d'une même configuration atomique équivalente.

Cette règle de Hund appliquée à la configuration atomique 3d⁵ indi-- et c'est effectivement ce qu'on observe expérimentalement aue que l'état le plus bas est l'état $(3d^5 4s^2)$ ⁶S dans MnI, $(3d^5 4s)$ ⁷S dans MnII et (3d⁵) ⁶S dans MnIII. Quel que soit l'ion considéré, cet état S correspond à l'état fondamental ${}^{6}\Sigma^{+}$ de MnO. En fait, il faut remarquer que la correspondance entre la configuration 3d⁵ de chacun des ions MnI, MnII ou MnIII et les diverses configurations $(9\sigma^m 4\pi^n 1\delta^p)$ de la molécule MnO n'est réellement exacte que pour une distance internucléaire infinie et encore faut-il reconnaître qu'alors la symétrie atomique sphérique et la symétrie moléculaire limite axiale ne coïncident qu'assez rarement. Ainsi on ne peut pas, de la même façon que pour l'état Σ^+ , faire correspondre à chacun des états (9 σ 4 π^3 1 δ) 4_{Φ} et $(9\sigma 4\pi 1\delta^3) \Phi^4$ un seul des deux états limites atomiques possibles $(3d^5) G^4$ ou $(3d^5)^{4}$ F, mais plutôt les combinaisons linéaires $(^{4}G - ^{4}F)$ et $(^{4}G + ^{4}F)$ respectivement qui correspondent toutes deux à une même limite de dissociation fictive, située à mi-chemin entre les états ⁴F et ⁴G. Ceci illustre bien l'insuffisance de la représentation à une seule configuration dans les études de dissociation moléculaire.

Nous nous intéressons maintenant à la configuration fondamentale $(9\sigma 4\pi^2 1\delta^2)$. Nous avons déjà noté (chapitre II, paragraphe 4.-2) que dans le formalisme Hartree-Fock, la disposition des états d'une configuration donnée ne dépend que des interactions biélectroniques du hamiltonien sur les couches incomplètes. Puisque dans la configuration $(9\sigma 4\pi^2 1\delta^2)$, les trois orbitales de valence sont toutes fortement localisées sur 3d(Mn), la position des états atomiques

- 52 -

Mn I	Mn II	Mn III		
Configuration 3d ⁵ 4s ²	Configuration 3d ⁵ 4s	Configuration 3d ⁵		
⁶ s 0	⁷ s 0 ⁵ s 9473	⁶ s 0		
⁴ G 25285	³ G 34900 ⁵ G 27570	⁴ G 26850		
⁴ p 27248	³ р 36364 ⁵ р 29920	⁴ р 29200		
⁴ d 30400	³ D 39813 ⁵ D 32836	⁴ D 32350		
4 _F ?	³ F ? ⁵ F 43395	⁴ f 43604		

TABLE XVI : Energie des premiers états des configurationsfondamentales des ions Mn I, Mn II et Mn III

de la configuration $3d^5$. Ainsi, l'état ⁴ Γ , l'un des plus bas de la configuration ($9\sigma 4\pi^2 1\delta^2$) correspond à l'état atomique ⁴G situé dans MnI à 25300 cm⁻¹, dans MnIII à 26800 cm⁻¹ et dans MnII, sous la forme d'un état $|3d^5 ({}^4G) 4s|^5G$, à 27500 cm⁻¹ de l'état fondamental. Nos calculs théoriques en orbitales fixées (chapitre II, paragraphe 4) ont placé l'état ⁴ Γ à 31300 cm⁻¹ de l'état ⁶ Σ^+ . Cette position confirme bien la validité de nos calculs ainsi que la remarque déjà faite que les calculs en orbitales fixées exagèrent souvent les écarts en énergie. L'état ⁴ Γ doit en réalité se trouver entre 25000 cm⁻¹ et 30000 cm⁻¹ au dessus de l'état fondamental.

Il serait bien sûr prématuré d'extrapoler les résultats obtenus pour MnO (localisation des orbitales, relations entre l'atome de manganèse et la molécule MnO) à l'ensemble des oxydes d'éléments de transition. Il faudra étudier d'autres molécules de ce type pour dégager les caractéristiques principales de la liaison d-p. Néanmoins, les résultats obtenus permettent de faire quelques hypothèses concernant des molécules du même type que MnO.

Si nous considérons par exemple l'oxyde de gadolinium (le gadolinium est l'élément central de la série des lanthanides comme l'est le manganèse pour les éléments de transition) la configuration fondamentale devrait être, par analogie avec MnO, la configuration ($\sigma^2 \pi^2 \delta^2 \phi^2$) pour satisfaire la règle de Hund atomique (applicable à la molécule GdO si on suppose que les orbitales de valence sont fortement localisées sur la couche ⁴F du gadolinium). L'état fondamental de GdO serait alors un état ⁸ Σ^- . On pourrait ainsi expliquer la structure du système I de GdO qui est formé de têtes quadruples (31), comme due à une transition $^8\Sigma^- - ^8\Sigma^-$ de même que dans MnO, la transition $^6\Sigma^+ - ^6\Sigma^+$ se traduit par l'observation de têtes apparemment triples (voir chapitre IV).

CHAPITRE III.

ETUDE GENERALE DE LA STRUCTURE D'UN ETAT ⁶5⁺

1. - INTRODUCTION

Les états électroniques Σ appartiennent, en règle générale au cas b de Hund. Nous allons cependant calculer les niveaux d'énergie de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ en utilisant des vecteurs de base du cas a de Hund (Les vecteurs propres de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ sont alors des combinaisons linéaires de ces vecteurs du cas a).

HOUGEN (32) a montré, en effet, que cette méthode permet de tirer pleinement parti des simplifications qui résultent de la séparation des parties électroniques et rotationnelles.

2. - DEFINITION DU HAMILTONIEN ET DE LA BASE

Le hamiltonien total se décompose de la façon suivante :

 $H = H_{ev} + H_R + H_{SO} + H_{SS} + H_{SR} + H_D$

$$\begin{split} & H_{ev} = Hamiltonien vibro-électronique \\ & H_{R} = " & de rotation \\ & H_{SO} = " & spin-orbite \\ & H_{SS} = " & spin-spin \\ & H_{SR} = " & spin-rotation \\ & H_{D} = " & de distorsion centrifuge. \end{split}$$

- 55 -

notation des moments angulaires :

Types de moment		Mombres quantiques				
angulaire	Opérateurs	Total	Projection sur un axe galiléen	Pr oj e ction sur l'axe internucléaire		
Orbital électronique	Ĺ	L	ML	Λ		
Spin électronique	⇒ S	S	M _S	Σ		
de rotation	Ř	R	MR	nulle		
total sans spin	$\vec{N} = \vec{R} + \vec{L}$	N	MN	Λ		
total	$\overrightarrow{J} = \overrightarrow{R+L+S}$	J	M	$\Omega = \Lambda + \Sigma$		

Dans le cas particulier d'un état ${}^{6}\Sigma^{+}$, les nombres quantiques prennent les valeurs suivantes :

 $\Lambda = 0 ; \quad S = \frac{5}{2} ; \quad \Omega = \Sigma$

Les vecteurs de la base du cas a de Hund |L, Λ , S, Σ ; Ω , J, M > seront donc simplement notés $|\Omega >$ pour une valeur de J donnée, ou $|_{\Sigma^+}^{6}$, $\Omega >$ en cas d'ambigüité.

En soumettant ces vecteurs du cas a à une transformation de Kronig, nous obtenons une nouvelle base de six vecteurs que nous utiliserons dans la suite de notre étude.

$$\frac{1}{12}, \pm > = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \pm \frac{1}{2} > \pm \right| - \frac{1}{2} > \right]$$
$$\frac{1}{2}, \pm > = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \pm \frac{3}{2} > \pm \right| - \frac{3}{2} > \right]$$
$$\frac{15}{2}, \pm > = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \pm \frac{5}{2} > \pm \right| - \frac{5}{2} > \right]$$

Le hamiltonien vibroélectronique reste diagonal dans cette nouvelle

- 55 -

base.

3. - ACTION DU HAMILTONIEN DE ROTATION

Le hamiltonien de rotation s'écrit (32) :

$$H_{R} = B \left[(J_{x} - L_{x} - S_{x})^{2} + (J_{y} - L_{y} - S_{y})^{2} \right]$$

il peut se mettre sous la forme :

$$H_{R} = B\left[(J^{2} - J_{z}^{2}) + (L^{2} - L_{z}^{2}) + (S^{2} - S_{z}^{2}) + (L^{+}S^{-} + L^{-}S^{+}) - (J^{+}L^{-} + J^{-}L^{+}) - (J^{+}S^{-} + J^{-}S^{+})\right]$$

En ordonnant de façon convenable les vecteurs de la base, la matrice de H_R se décompose en deux sous-matrices 3×3, l'une relative aux vecteurs de base du type $|\Omega, + \rangle$ et l'autre relative aux vecteurs de base du type $|\Omega, - \rangle$

Ces matrices sont de la forme :

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}, \pm \rangle & | \frac{3}{2}, \pm \rangle & | \frac{5}{2}, \pm \rangle \\ \hline \text{Tev} + B \left(J(J+1) \\ -\frac{1}{4} + \frac{35}{4} - \frac{1}{4} + 3(J+\frac{1}{2}) \right) & -2\sqrt{2} B \left[J(J+1) - \frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \\ \hline -2\sqrt{2} B \left[J(J+1) - \frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{2}} & \text{Tev} + B \left(J(J+1) \\ -\frac{9}{4} + \frac{35}{4} - \frac{9}{4} \right) & -\sqrt{5} B \left[J(J+1) - \frac{15}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \\ \hline -\sqrt{5} B \left[J(J+1) - \frac{15}{4} \right]^{\frac{1}{2}} & \text{Tev} + B \left(J(J+1) \\ -\frac{9}{4} + \frac{35}{4} - \frac{9}{4} \right) & \text{Tev} + B \left(J(J+1) - \frac{15}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \\ \hline -\sqrt{5} B \left[J(J+1) - \frac{15}{4} \right]^{\frac{1}{2}} & \text{Tev} + B \left(J(J+1) \\ -\frac{25}{4} + \frac{35}{4} - \frac{25}{4} \right) \\ \hline \end{array}$$

4. - <u>COMPORTEMENT DES VECTEURS DE BASE DES DIVERS ETATS PAR RAPPORT A L'OPERATION</u> <u>DE SYMETRIE o</u>.

 $\sigma_{\mathbf{v}}$ est l'opérateur de symétrie par rapport à un plan passant par les noyaux.

 σ_v agit de la façon suivante sur les vecteurs de la base du cas a de Hund :

 σ_{v} | L A S Σ ; Ω J M > = ± (-1)^{L-A+S-\Sigma+J-\Omega} | L - A S - \Sigma^{-}; -\Omega J M >

On utilise le signe + ou le signe - devant (-1) suivant que l'état électronique de la molécule est relié à un état de l'atome uni de parité paire ou impaire.

Pour les états Σ , le signe + correspondant aux états Σ^+ , et le signe - aux états Σ^-

Nous ne connaissons pas ce signe pour les états des autres symétries, nous devons donc le fixer arbitrairement. Si l'on veut garder un sens aux résultats physiques obtenus à la fin des calculs, il est indispensable de respecter la convention de signe choisie au départ. Nous conviendrons de prendre le signe positif.

Suivant la notation de Kopp et Hougen, nous noterons, pour les états de multiplicité paire, avec un indice e les niveaux de parité $(-1)^{J-1/2}$ et avec un indice f les niveaux de parité $-(-1)^{J-1/2}$

(Dans le cas des états de multiplicité impaire, les niveaux de parité $(-1)^{J-1}$ sont notés e et les niveaux de parité $-(-1)^{J-1}$ sont notés f).

4.-1. <u>Etats</u> Σ

Dans le cas particulier des états Σ la formule générale se réduit à : σ_{T} |L Λ S Σ ; Ω J M > = ± (-1) $S^{-\Sigma+J-\Omega}$ |L, - Λ , S, - Σ ; - Ω J M >

L'action de l'opérateur σ_{y} sur le vecteur $\left|\frac{1}{2}\right|$, + > donne :

$$\sigma_{v} \mid \frac{1}{2}, + \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ (-1) \qquad \begin{array}{c} J + \frac{3}{2} & J + \frac{7}{2} \\ | -\frac{1}{2} \rangle + (-1) & | +\frac{1}{2} \rangle \end{array} \right\} = (-1) \qquad \begin{array}{c} J - \frac{1}{2} \\ | \frac{1}{2}, + \rangle \end{array}$$

Le résultat est identique pour les vecteurs $|\frac{3}{2}, + >$ et $|\frac{5}{2}, + >$

puisque l'exposant de (-1) varie par pas de deux unités par rapport à l'exposant calculé ci-dessus.

on a de même $\sigma_v | \Omega, - \rangle = -(-1)^{J-\frac{1}{2}} | \Omega, - \rangle \Omega$ prenant successivement les valeurs $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$.

Dans le cas de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$, on appellera matrice e, la sous-matrice correspondant aux vecteurs de base du type $|\Omega, + \rangle$ que nous noterons désormais $|\Omega, e \rangle$ ou $|{}^{6}\Sigma^{+}, \Omega, e \rangle$, et matrice f, la sous-matrice correspondant aux vecteurs de base du type $|\Omega, - \rangle$ qui seront notés $|\Omega, f \rangle$ ou $|{}^{6}\Sigma^{+}, \Omega, f \rangle$.

On remarquera que cette association

 $e \longleftrightarrow |\Omega, + >$ $f \longleftrightarrow |\Omega, - >$

est valable pour les états Σ^+ , Σ^+ , Σ^+ , Σ^+ , Σ^+

Dans le cas des états $4\Sigma^+$, $8\Sigma^+$ la parité de l'exposant étant opposée, on a l'association :

 $e \leftrightarrow \Omega, - >$ $f \leftrightarrow \Omega, + >$

Pour les états Σ^{-} tous les résultats sont à inverser.

4.-2. Etats II

Nous prenons les vecteurs de base du cas a de Hund auxquels nous appliquons la transformation de Kronig.

A titre d'exemple, nous détaillons la base de l'état ⁶I qui, comme nous le verrons par la suite, du fait des règles de sélection est l'état qui possède le plus grand nombre de termes d'interaction avec l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$

$${}^{6}\Pi_{7/2}: \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|1, \frac{5}{2}, \frac{7}{2} > \pm \right| - 1, -\frac{5}{2}, -\frac{7}{2} > \right] = |{}^{6}\Pi, \frac{7}{2}, \pm >$$

$${}^{6}\Pi_{5/2}: \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| 1, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle \pm \left| -1, -\frac{3}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle \right] = \left| {}^{6}\Pi, \frac{5}{2}, \pm \right\rangle$$

$${}^{6}\Pi_{3/2} : \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \pm \left| -1, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right] = \left| {}^{6}\Pi, \frac{3}{2}, \pm \right\rangle$$

$${}^{6}\Pi_{1/2} : \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| 1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \pm \left| -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right] = \left| {}^{6}\Pi, \frac{1}{2}, \pm \right\rangle$$

$${}^{6}\Pi_{-\frac{1}{2}} : \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| 1, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \pm \left| -1, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] = \left| {}^{6}\Pi, -\frac{1}{2}, \pm \right\rangle$$

$${}^{6}\Pi_{-\frac{3}{2}} : \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| 1, -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \pm \left| -1, \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \right] = \left| {}^{6}\Pi, -\frac{3}{2}, \pm \right\rangle$$

Etudions l'action de l'opérateur de symétrie σ_v sur ces vecteurs de base.

On aura pour toutes les composantes de l'état
$$\sigma_{II}$$

 $\sigma_{V} \mid {}^{6}\Pi, \Omega, \pm \rangle = \pm (-1) \qquad {}^{2} \mid {}^{6}\Pi, \Omega, \pm \rangle$

Si L est pair, la sous-matrice correspondant aux vecteurs de base du type $|{}^{6}\Pi$, Ω , + > est la matrice de type e.

Si L est impair, la matrice de type e correspond à la sous-matrice dont les vecteurs de base sont $|_{\Pi, \Omega, -}^{6}$

On a évidemment les relations correspondantes pour la sous-matrice de type f : L pair $|{}^{6}\Pi, \Omega, f > \longleftrightarrow |{}^{6}\Pi, \Omega, - >$

Limpair
$$|{}^{6}\Pi$$
, Ω , $f > \longleftrightarrow |{}^{6}\Pi$, Ω , $+ >$

Ce raisonnement est valable pour les états ${}^{2}\Pi$, ${}^{6}\Pi$, ${}^{10}\Pi$, comme dans le cas des états Σ , il faut inverser les résultats pour les états ${}^{4}\Pi$, ${}^{8}\Pi$...

5. - ACTION DES OPERATEURS H_{SS} - H_{SR} et H_D

La diagonalisation de chacune des sous-matrices e et f donne naissance à six sous-niveaux d'énergie F(J). En regroupant tous les résultats on constate que les valeurs propres sont toutes égales à BN(N+1), N prenant successivement les valeurs $J - \frac{1}{2}$, $J + \frac{3}{2}$, $J - \frac{5}{2}$ pour la sous-matrice $J + \frac{1}{2}$, $J - \frac{3}{2}$, $J + \frac{5}{2}$ pour la sous-matrice f.(voir chapitre III, paragraphe 9).

- 61 -

Le nombre quantique Λ étant nul, il n'y a pas d'interaction spinorbite du premier ordre. La dégénérescence en N ne sera levée que si l'on tient compte d'interactions d'ordre plus élevé telles que l'interaction spin-spin, l'interaction spin-orbite de second ordre, la distorsion centrifuge et l'action des états voisins susceptibles de perturber l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$.

5.-1. Interaction spin-spin.

D'après *HEISENBERG et JORDAN* (33), le hamiltonien d'interaction spin-spin est de la forme $H_{SS} = \varepsilon \left[3S_z^2 - |\vec{S}|^2 \right]$

 ε est la constante d'interaction spin-spin (cette constante est parfois notée λ , la relation entre ε et λ est : $\varepsilon = \frac{2\lambda}{3}$ }.

Pour les états Σ , seuls les éléments diagonaux sont non nuls, dans la base du cas a, ils valent

 $\begin{array}{c|c|c|c|c|c|c|c|c|} < \Sigma & |H_{SS}| & |\Sigma \rangle = \varepsilon & |3\Sigma^2 - S (S+1) \rangle \\ \\ \text{soit} & < \frac{1}{2}, \text{ e ou f } |H_{SS}| & \frac{1}{2}, \text{ e ou f } \rangle = -8\varepsilon \\ & < \frac{3}{2}, \text{ e ou f } |H_{SS}| & \frac{3}{2}, \text{ e ou f } \rangle = -2\varepsilon \\ & < \frac{5}{2}, \text{ e ou f } |H_{SS}| & \frac{5}{2}, \text{ e ou f } \rangle = +10\varepsilon \end{array}$

5.-2. Interaction spin-rotation.

La rotation des noyaux donne naissance à un moment magnétique qui interagit avec le moment magnétique des spins électroniques. VAN VLECK (34) en particulier, a montré que cette interaction n'est en fait qu'une partie de l'opérateur spin-orbite.

L'opérateur H_{NS} est égal à :

$$H_{NS} = 2g \mu_0^2 m \sum_j S_j \sum_k \left(\frac{Z_k}{r_{jk}^3}\right) \left(r_j - r_k\right) \cdot \left(-v_k\right)$$

- 62 -

l'indice j est relatif aux électrons

l'indice k est relatif aux noyaux

g est le facteur de Landé

 μ_0 est le magnéton de Bohr

 $V_k = \omega \Lambda r_k$ (ω est la vitesse angulaire de la rotation rigide

 $\omega = \frac{N}{I} \text{ avec } \overrightarrow{N} = \overrightarrow{J} - \overrightarrow{L} - \overrightarrow{S})$

On peut donc écrire :

$$H_{NS} = \gamma'_{NS} \left[(J - L - S) S \right]$$
$$= \gamma'_{NS} \left[JS - LS - S^2 \right]$$

On néglige en général le terme en LS qui ne dépend pas de J, on a donc :

 $H_{NS} = \gamma'_{NS} \left[J_z S_z - S^2 + \frac{1}{2} (J^+S^- + J^-S^+) \right]$

La contribution à l'énergie sera alors :

- pour les éléments diagonaux $< S \land \Sigma | \gamma'_{NS} \left(J_{z} S_{z} - S^{2} \right) | S \land \Sigma > = \gamma'_{NS} \left[\Omega \Sigma - S(S+1) \right]$
- pour les éléments non diagonaux : $< S \land \Sigma | \gamma'_{NS} \left[J^{\pm} - S^{\mp} \right] | S \land \Sigma > = \frac{1}{2} \gamma'_{NS} \left[S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left[J(J+1) - \Omega(\mp 1) \right]^{\frac{1}{2}}$

Ce qui donne, pour les deux sous-matrices e et f, les éléments de matrice suivants :

$$\left|\frac{1}{2}, eouf \right\rangle$$
 $\left|\frac{3}{2}, eouf \right\rangle$ $\left|\frac{5}{2}, eouf \right\rangle$

$-\frac{17}{2}\gamma_{\rm NS}$	$-\sqrt{2} \gamma'_{NS} \left(J(J+1) - \frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{2}}$	
$-\sqrt{2} \gamma'_{NS} \left(J(J+1) - \frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{13}{2}\gamma_{NS}$	$-\frac{\sqrt{5}}{2} \gamma_{NS} \left(J(J+1) - \frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{2}}$
	$-\frac{\sqrt{5}}{2}\gamma'_{NS}(J(J+1) - \frac{3}{4})^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{5}{2}\gamma'_{NS}$

Nous constatons qu'il est possible de tenir compte de l'interaction spin-rotation dans les éléments non diagonaux en remplaçant, dans la matrice du hamiltonien de rotation, les B hors diagonale par $\left(B - \frac{1}{2}\gamma'_{NS}\right)$.

5.-3. Distorsion centrifuge.

D'après KOVACS (35), les éléments de matrice du hamiltonien de distorsion centrifuge sont :

$$\langle \Lambda \Sigma | H_{D} | \Lambda \Sigma \rangle = -D \left\{ \left[J(J+1) - \Omega^{2} + S(S+1) - \Sigma^{2} \right]^{2} + 2 \left[J(J+1) - \Omega^{2} \right] \left[S(S+1) - \Sigma^{2} \right] + 2\Omega\Sigma \right\}$$

$$\langle \Lambda \Sigma | H_{D} | \Lambda \Sigma \pm 1 \rangle = -2D \left[J(J+1) - \Omega(\Omega\pm 1) + S(S+1) - \Sigma(\Sigma\pm 1) - 1 \right] \left[S(S+1) - \Sigma(\Sigma\pm 1) \right]^{1/2}$$

$$\times \left[J(J+1) - \Omega(\Omega\pm 1) \right]^{1/2}$$

$$< \Lambda \Sigma |H_{D}| \Lambda \Sigma \pm 2 > = -D \left\{ \left[S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1) \right] \left[S(S+1) - (\Sigma \pm 1)(\Sigma \pm 2) \right] \left[J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1) \right] \right\}^{1/2}$$

$$\times \left[J(J+1) - (\Omega \pm 1)(\Omega \pm 2) \right]$$

Ce qui donne pour l'état 6_{Σ}^+

$$\left\{ \frac{1}{2} \frac{e}{f} \mid H_{D} \mid \frac{1}{2} \frac{e}{f} \right\} = -D \left\{ \left[J(J+1) + \frac{33}{4} \right]^{2} + 17 \left[J(J+1) - \frac{1}{4} \right] + \frac{1}{2} \mp 6 \left[J(J+1) + \frac{33}{4} \right] (J + \frac{1}{2}) \right\}$$

$$\left\{ \frac{1}{2} \frac{e}{f} \mid H_{D} \mid \frac{3}{2} \frac{e}{f} \right\} = -2 \sqrt{2} D \left\{ J(J+1) - \frac{3}{4} \right\}^{1/2} \left[2J(J+1) + \frac{25}{2} \mp \left(J + \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$\left\{ \frac{1}{2}, e \text{ ou } f \mid H_{D} \mid \frac{5}{2}, e \text{ ou } f \right\} = -2 \sqrt{10} D \left\{ \left[J(J+1) - \frac{3}{4} \right] \left[J(J+1) - \frac{15}{4} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\left\{ \frac{3}{2}, e \text{ ou } f \mid H_{D} \mid \frac{3}{2}, e \text{ ou } f \right\} = -D \left\{ \left[J(J+1) + \frac{17}{4} \right]^{2} + 13 \left[J(J+1) - \frac{9}{4} \right] + \frac{9}{2} \right\}$$

$$\left\{ \frac{5}{2}, e \text{ ou } f \mid H_{D} \mid \frac{5}{2}, e \text{ ou } f \right\} = -D \left\{ \left[J(J+1) + \frac{15}{4} \right]^{2} + 5 \left[J(J+1) - \frac{25}{4} \right] + \frac{25}{2} \right\}$$

$$\left\{ \frac{3}{2}, e \text{ ou } f \mid H_{D} \mid \frac{5}{2}, e \text{ ou } f \right\} = -D \left\{ \left[J(J+1) + \frac{15}{4} \right]^{2} + 5 \left[J(J+1) - \frac{25}{4} \right] + \frac{25}{2} \right\}$$

6. - EFFET DE L'INTERACTION ENTRE LES ETATS ELECTRONIQUES VOISINS ET L'ETAT 6_{Σ}^+

Les opérateurs agissant dans les interactions entre états électroniques sont les hamiltoniens de rotation et spin-orbite.

6.-1. Interactions dues au hamiltonien de rotation

Ce hamiltonien fait apparaître les opérateurs suivants pour lesquels nous indiquons les règles de sélection correspondantes. $L^{+}S^{-} + L^{-}S^{+} : \Delta S = 0$ $\Delta \Omega = 0$ $\Delta \Lambda = \pm 1$ $\Delta \Sigma = \mp 1$ $J^{+}S^{-} + J^{-}S^{+} : \Delta S = 0$ $\Delta \Omega = \pm 1$ $\Delta \Lambda = 0$ $\Delta \Sigma = \pm 1$

 $J^{+}L^{-} + J^{-}L^{+} : \Delta S = 0$ $\Delta \Omega = \pm 1$ $\Delta \Lambda = \pm 1$ $\Delta \Sigma = \pm 1$

6.-2. Interactions dues au hamiltonien spin-orbite

On a, en règle générale $\Delta \Omega = 0$ ce qui peut se traduire de deux façons : $\Delta \Sigma = \Delta \Lambda = 0$ ou $\Delta \Lambda = \pm 1$ $\Delta \Sigma = \mp 1$

6.-3. Méthode de calcul des éléments matriciels

L'ensemble de ces règles de sélection montrent qu'un état Σ^+ peut interagir avec :

a. - Des états de même multiplicité tels que :

 $\Delta S = 0$ et $\Delta \Lambda = \pm 1$ ou 0, donc des états ${}^{6}\pi, {}^{6}\Sigma^{+}$ et ${}^{6}\Sigma^{-}$

b. - Des états de multiplicités différentes :

 $\Delta S = \pm 1$, donc des états Σ^{\pm} , 8_{Π} , $4_{\Sigma^{\pm}}$, 4_{Π} mais en respectant la règle de sélection $\Delta \Omega = 0$

En toute rigueur, il faudrait diagonaliser les matrices d'énergie de tous les états que nous venons de citer.

Cependant, si l'on suppose, comme c'est généralement le cas, que les états perturbateurs sont suffisamment éloignés de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$, on peut réduire les matrices d'énergie en utilisant des transformations canoniques de Van Vleck.

- 64 -

Cette méthode consiste à réduire la matrice complète à une matrice dont l'ordre est égal au nombre d'états perturbés ;

Si H_{ik} désigne les éléments de la matrice d'ordre n de départ, n' le nombre de composantes des états perturbants, les éléments de la matrice perturbée sont donnés par la relation :

$$H_{ik}' = H_{ik} + \sum_{j=1}^{n'} \frac{H_{ij} \cdot H_{jk}}{\Delta E}$$

où j désigne les composantes des états perturbateurs et Δ E, la différence d'énergie entre l'état perturbé et l'état perturbateur.

Par exemple, si on ne considère que la perturbation due à un état ⁶II, les éléments diagonaux de l'état 5^{\pm} s'écrivent après une transformation de Van Vleck :

\$ 2

$$H_{ii} = H_{ii} + \sum_{j=1}^{6} \frac{H_{ij} \cdot H_{ji}}{E_{6_{\Pi}} - E_{6_{\Sigma}} +} = H_{ii} + \sum_{j=1}^{6} \frac{(H_{ij})^{2}}{\Delta E_{6_{\Pi}} - 6_{\Sigma} +}$$

Les éléments non diagonaux se mettent sous la forme :

$$H'_{ik} = H_{ik} + \sum_{j=1}^{6} \frac{H_{ij} \cdot H_{jk}}{E_{6_{\pi}} - E_{6_{\Sigma}} + E_{6_{\Sigma}}}$$

7. - CALCUL DES ELEMENTS DES MATRICES DE COUPLAGE

7.-1. <u>Matrices de complage entre états n'interagissant que par le hamiltonien</u> <u>spin-orbite</u>.

Tous les opérateurs non diagonaux du hamiltonien de rotation imposent la règle de sélection $\Delta S = 0$. Les états de multiplicité 4 ou 8 ne pourront donc interagir avec l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ que par le hamiltonien spin-orbite H_{SO}.

Ce hamiltonien agissant uniquement sur la partie électronique de la molécule, les paramètres qu'il introduit dans la matrice d'interaction de rotation entre deux états sont égaux.

Les matrices d'interaction de ces états avec l'état Σ^+ sont les suivantes :

- 65 -

⁸Σ[±] 4γ[±] ⁶Σ⁺ $\left| \frac{1}{2} \frac{e}{f} \right\rangle \left| \frac{3}{2} \frac{e}{f} \right\rangle \left| \frac{5}{2} \frac{e}{f} \right\rangle \left| \frac{7}{2} \frac{e}{f} \right\rangle$ $\left| \frac{1}{2} \frac{e}{f} \right\rangle \left| \frac{3}{2} \frac{e}{f} \right\rangle$ $\xi^{e,f}_{8\Sigma^{\pm}}$ $\xi^{e,f}_{4\Sigma^{\pm}}$ $\left| \begin{array}{c} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ f \end{array} \right| >$ $\xi_{8\Sigma^{\pm}}^{e,f}$ $\begin{vmatrix} \frac{3}{2} \frac{e}{f} \end{vmatrix}$ $\xi^{e,f}_{4\Sigma^{\pm}}$ ξ^{e,f} $\left| \begin{array}{c} \frac{5}{2} \\ \frac{6}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2$ ⁸2[±] ٩

⁶ζ ±

†∏

e fi V	به به انه به	ک ابنان ک	ري م	ריה ניס א	۸ سا ته	е Ч Х	× س		بب نه	רא פי איז	بب ھ	v LF G
010	- 21	9IQ	510 		51-	5-13	512			510 	-10 	-1-
				ξ ^{e,f} ⁸ Π	ξ ^{e,f} ⁸ Π			<u>1</u> e > 2 f >		-	ξ ^{e,f} ⁴ Π	ξ ^{e,f} 4 _Π
			ξ ^{e,f} 8 _Π			_ξ e,f ⁸ Π		³ / ₂ e >		ξ ^{e,f} ⁴ Π		
(ξ ^{e,f}					ξ ^{e,f} ⁸ Π	⁵ / ₂ e >	ξ ^{e,f} ⁴ Π			

7.-2. Matrices de couplage entre états interagissants par les hamiltoniens spin-orbite et de rotation.

Les états de multiplicité six (${}^{6}\Pi$ et ${}^{6}\Sigma^{-}$) interagissent avec l'état Σ^+ par les hamiltoniens spin-orbite et de rotation.

7.-2.1. <u>Matrice</u> <u>d'interaction</u> entre états ${}^{6}\Pi$ et ${}^{6}\Sigma^{+}$

Dans la matrice, nous avons fait figurer les opérateurs provenant du hamiltonien spin-orbite et du hamiltonien de rotation donnant des éléments de matrice non nuls compte-tenu des règles de sélection.

Les éléments de matrice non nuls sont les mêmes dans les deux sousmatrices e et f.

- 66 -

,						- 6	57 -
<u>7</u> e > <u>2</u> f >	5 e > 2 f >	<u>3</u> e > 2 f >	$\left \begin{array}{c} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ f \end{array} \right >$	$\left -\frac{1}{2} \right _{f}^{e} >$	$\left -\frac{3}{2} \right \frac{e}{f} >$		
		J [±] L [∓]	H _{SO} J [±] L [∓] L [±] S [∓]	^H so l [±] s [∓]		<u>1</u> e > 2 f	
	J [±] L [∓]	^H so l [±] s		J [±] L [∓]	^H so l [±] s [∓]	<u>3</u> e > 2 f >	⁶ Σ+
J [±] L [∓]	^H so l [±] s [∓]				J [±] L [∓]	<u>5</u> e > 2 f >	

Le nombre quantique L n'est pas un bon nombre quantique, dans ces conditions, les éléments de matrices du hamiltonien de rotation s'écriront tous sous la forme :

 $A\left(< 0, \Omega | L^{+}| -1, \Omega > + < 0, -\Omega | L^{-}| +1, -\Omega > \right)$

A rendant compte de la contribution des autres opérateurs (J^{\pm}, S^{\pm}) , le nombre quantique Σ étant égal à Ω dans les quatre vecteurs de base.

Nous allons montrer l'égalité des deux termes composant cet élément de matrice en faisant agir l'opérateur de symétrie σ_v que nous avons déjà utilisé.

On peut démontrer (32) que la valeur d'un élément de matrice reste inchangée lorsque les deux fonctions d'onde et l'opérateur qui le composent sont soumis à une opération de symétrie σ . on a : < $\alpha \mid H \mid \alpha' > \equiv < \sigma \alpha \mid \sigma H \mid \sigma \alpha' >$

Ceci est en particulier vrai pour l'opérateur de symétrie σ_v , nous pouvons donc écrire par exemple :

< 0,
$$\Omega |L^+| -1$$
, $\Omega > = \langle \sigma_{\mathbf{v}} < 0, \Omega | \sigma_{\mathbf{v}} L^+| \sigma_{\mathbf{v}} | -1, \Omega \rangle$

* < 0, Ω étant un vecteur de base de l'état δ_{Σ}^+

on a
$$\sigma_{v} < 0$$
, $\Omega = (-1)^{5/2} - \Omega + J - \Omega < 0$, $-\Omega = (-1)^{J - 1/2} < 0$, $-\Omega = (-1)^{J - 1/2} < 0$, $-\Omega = 0$

* $|-1, \Omega > \text{provient d'un vecteur de base de l'état} \stackrel{6}{=} \Pi$ on a donc $\sigma_v |-1, \Omega > = (-1)$ $L - \Lambda + \frac{5}{2} - \Omega + J - \Omega$ $= -(-1)^{J - \frac{1}{2}} |1, -\Omega >$

* $\sigma_v L^+ = \sigma_v L_x + i\sigma_v L_y = -L_x + iL_y = -L^$ soit $\sigma_v L^\pm = -L^\mp$

Nous pouvons donc écrire :

< 0,
$$\Omega |L^+|$$
 -1, $\Omega > = (-1)^{2J-1} < 0$, $-\Omega |L^-|$ 1, $-\Omega >$

J étant égal à $\frac{2n+1}{2}$ (n entier quelconque), 2J-1 = 2n, l'exposant de (-1) est toujours pair ce qui donne finalement :

< 0,
$$\Omega$$
 $|L^+|$ -1, Ω > = < 0, $-\Omega$ $|L^-|$ 1, $-\Omega$ >

Nous constatons immédiatement qu'il ne peut y avoir d'éléments de matrice couplant les sous-matrices e et f. De tels éléments de matrice feraient en effet apparaître une différence de termes en L^- et L^+ qui s'annuleraient.

Si maintenant, nous considérons le cas où le nombre quantique L est impair dans l'état ⁶I, on obtient un signe négatif entre les éléments de matrice en L⁺ et L⁻ du hamiltonien de rotation dans les sous-matrices e et f. Mais dans ce cas, la parité de L modifiant également la parité de l'exposant lorsqu'on fait agir σ_v , on obtient :

< 0, Ω $|L^+|$ -1, Ω > = - < 0, $-\Omega$ $|L^-|$ 1, $-\Omega$ >

Il n'existe donc de termes d'interaction qu'entre vecteurs d'état e ou qu'entre vecteurs d'état f, et il n'y a pas d'interaction entre vecteurs d'état e et f.

Enfin, tous les éléments de matrice du type < 0, $\Omega |L^+| - 1$, $\Omega >$ sont égaux entre eux puisqu'ils ne diffèrent que par les nombres quantiques Σ et Ω sur lesquels l'opérateur L^+ n'agit pas, nous les noterons η .

Les sous-matrices e et f d'interaction entre les états ${}^{b}\Pi$ et ${}^{b}\Sigma^{+}$ sont données dans la table XVII.

Le coefficient B étant la forme simplifiée de $B_{\alpha_{\Pi}-\alpha_{\Sigma}+\alpha_{$

Sous-matrice e

		·····
	ξ ^e + √58η 6 _Π	$-Bn\left(J(J+1) - \frac{15}{4}\right)^{\frac{1}{2}}$
ξ ^e + 2/ <u>2</u> Bn 6 _Π	$-B\eta \left(J \left(J + 1 \right) - \frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{2}}$	
$\xi_{6_{\rm II}}^{\rm e}$ Bn(J - $\frac{5}{2}$)		
$-Bn\left(J(J+1) - \frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}}$	ξ ^e + 2/2Bη 6 _Π	
	-Bn(J(J+1) - 15) ¹ / ₄) ²	ξ ^e + √5Βη 6 _Π
		$-B_{\eta} \left(J \left(J + 1 \right) - \frac{35}{4} \right)^{\frac{1}{2}}$

Sous-matrice f



- 69 -

- 70 -

7.-2.2. Interactions entre états $^{6}\Sigma$

Nous avons vu (chapitre III, paragraphe 4.-1) que dans un état ${}^{b}\Sigma^{-}$ la sous-matrice e correspond aux combinaisons négatives des vecteurs de base du cas a et que la sous-matrice f correspond aux combinaisons positives.

Une démonstration analogue à celle faite à propos de l'interaction ${}^{6}\Pi^{-6}\Sigma^{+}$ permet de montrer qu'il n'y a pas d'interaction entre les sous-matrices e et f des deux états :

Soit $< {}^{6}\Sigma^{-}$, Ω , $+ |H_{R}| {}^{6}\Sigma^{+}$, Ω' , + > un tel élément de matrice couplant les sous-matrices e et f. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que nous avons la relation :

et $\sigma_v H_R = H_R$

en effet H_R est le hamiltonien de rotation, l'action de σ_v sur J^2 , J_z^2 , S^2 , S_z^2 , L^2 et L_z^2 ne modifie pas ces opérateurs. On sait d'autre part que σ_v agit de la façon suivante sur les opérateurs échelles :

 $\sigma_v A^{\pm} = -A^{\mp}$ (A = J, L ou S)

Comme ces opérateurs apparaissent sous forme de sommes de produits tels que ($A^+ A'^- + A^- A'^+$), l'action de σ_v redonne le même opérateur global. On a donc :

 $< {}^{6}\Sigma^{-}, \Omega, + |H_{R}| {}^{6}\Sigma^{+}, \Omega', + > \equiv - < {}^{6}\Sigma^{-}, \Omega, + |H_{R}| {}^{6}\Sigma^{+}, \Omega', + >$ puisque le coefficient est égal à $-(-1)^{2J-1}$ qui est toujours égal à -1puisque J est toujours égal à $\frac{2n+1}{2}$ (n entier).

Cette identité n'est réalisée que si l'élément de matrice est nul.

La contribution du hamiltonien de rotation au couplage se traduit par des éléments de matrice du type :

$$< 6_{\Sigma}^{-}, \Omega, \mp |H_{R}| 6_{\Sigma}^{+}, \Omega', \pm >$$

Le calcul de ces termes montre qu'ils ont exactement la forme des éléments de matrice du hamiltonien de rotation de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ isolé. Il s'y
ajoute bien sur les termes dûs à l'interaction spin-orbite qui se placent sur la diagonale de la matrice d'interaction puisque les règles de sélection sont $\Delta \Omega = 0$, $\Delta \Lambda = 0$, $\Delta \Sigma = 0$. Tous ces termes sont égaux entre eux.

Les modifications apportées aux éléments de matrice par l'interaction entre les états ${}^{6}\Sigma^{+}$ et ${}^{6}\Sigma^{-}$ sont les plus complexes. Nous les calculerons donc séparément. Afin de simplifier les formules qui suivent, nous sous-entendrons le dénominateur $\Delta E_{6_{\Sigma}^{+}+6_{\Sigma}^{-}}$ qui est le même pour tous les termes provenant de l'interaction considérée et nous noterons B le coefficient $B_{6_{\Sigma}^{+}-6_{\Sigma}^{-}}$

- modifications apportées à
$$<\frac{1}{2}, \frac{e}{f} |H| \frac{1}{2}, \frac{e}{f} >$$

$$B^{2} \left[J(J+1) + \frac{33}{4} \mp 3 \left(J + \frac{1}{2} \right) + \frac{\xi}{B} \right]^{2} + 8B^{2} \left(J(J+1) - \frac{3}{4} \right)$$

= $B^{2} \left[\left(J(J+1) + \frac{33}{4} \right)^{2} + 17 \left(J(J+1) - \frac{1}{4} \right) + \frac{1}{2} \mp 6 \left(J(J+1) + \frac{33}{4} \right) \left(J + \frac{1}{2} \right) \right]$
+ $\xi^{2} + 2\xi B \left[J(J+1) + \frac{33}{4} - 3 \left(J + \frac{1}{2} \right) \right]$

 $\begin{array}{l} - \text{ modifications apportées à } < \frac{1}{2}, \frac{e}{f} \mid H \mid \frac{3}{2}, \frac{e}{f} > \\ - 2\sqrt{2} B^{2} \left(J(J+1) - \frac{3}{4} \right)^{1/2} \left[2J(J+1) + \frac{25}{2} \mp 3 \left(J + \frac{1}{2} \right) + \frac{2\xi}{B} \right] \\ = - 2\sqrt{2} B^{2} \left(J(J+1) - \frac{3}{4} \right)^{1/2} \left[2J(J+1) + \frac{25}{2} \mp 3 \left(J + \frac{1}{2} \right) \right] - 4\sqrt{2} B\xi \left(J(J+1) - \frac{3}{4} \right)^{1/2} \end{array}$

- modifications apportées à $<\frac{1}{2}$, e ou f $|H| \frac{5}{2}$, e ou f >

$$2\sqrt{10} B^2 \left(J(J+1) - \frac{3}{4} \right)^{1/2} \left(J(J+1) - \frac{15}{4} \right)^{1/2}$$

- modifications apportés à $<\frac{3}{2}$, e ou f $|H| \frac{3}{2}$, e ou f >

$$\mathbf{B}^{2}\left[\left(J(J+1) + \frac{17}{4}\right)^{2} + 13\left(J(J+1) - \frac{9}{4}\right) + \frac{9}{2}\right] + \xi^{2} + 2\xi B\left(J(J+1) + \frac{17}{4}\right)^{2}$$

- modifications apportées à $<\frac{3}{2}$, e ou f $|\mathbf{H}| = \frac{5}{2}$, e ou f > - $2\sqrt{5} \mathbf{B}^2 \left(\mathbf{J}(\mathbf{J}+1) - \frac{15}{4} \right)^{1/2} \left(\mathbf{J}(\mathbf{J}+1) + \frac{1}{4} \right) - 2\sqrt{5} \mathbf{B} \xi \left(\mathbf{J}(\mathbf{J}+1) - \frac{15}{4} \right)^{1/2}$

- 71 -

- 72 -

- modifications apportées à $<\frac{5}{2}$, e ou f $|H| \frac{5}{2}$, e ou f >

$$B^{2}\left[\left(J(J+1) - \frac{15}{4}\right)^{2} + 5\left(J(J+1) - \frac{25}{4}\right) + \frac{25}{2}\right] + \xi^{2} + 2\xi B\left(J(J+1) - \frac{15}{4}\right)$$

Si nous considérons maintenant l'interaction entre deux états ${}^{6}\Sigma^{+}$ nous constatons que la matrice d'interaction a la même forme que la matrice d'interaction entre états ${}^{6}\Sigma^{+}$ et ${}^{6}\Sigma^{-}$; seuls changent les coefficients B et ξ . Les modifications apportées aux éléments de matrice de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ par cette interaction avec un état ${}^{6}\Sigma^{+}$, ont donc également la même forme.

Nous constatons, en comparant les résultats obtenus aux éléments de matrice de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ isolé qu'il est possible d'inclure tous ces termes dans la matrice de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ en ne modifiant que les valeurs de B, de D et de ε qui deviennent des paramètres effectifs et ne gardent plus le caractère pur de rotation, de distorsion centrifuge et d'interaction spin-spin que nous leur avions attribué au départ.

Nous verrons que les interactions avec les autres états n'ont pas d'influence sur D. Le paramètre D est donc modifié de la façon suivante :

- Dans les éléments diagonaux et dans l'élément < $\frac{1}{2}$, e ou f $|H| \frac{5}{2}$, e ou f > on remplace D par :

$$D_{v,eff} = D_{v} - \sum_{i,v'} \frac{| < {}^{6}\Sigma_{i}^{\pm}, v' |B| {}^{6}\Sigma_{i}^{+}, v > |^{2}}{E({}^{6}\Sigma_{i}^{\pm}, v') - E({}^{6}\Sigma_{i}^{+}, v)}$$

Nous tenons compte ainsi de tous les états ${}^{6}\Sigma^{\pm}$ pouvant interagir avec l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ ainsi que de tous les niveaux de vibration de ces états qui contribuent naturellement de façon différente à cette interaction.

- Dans les autres éléments, on remplace D par :

$$D_{v,eff} = D + \sum_{i,v'} \frac{|\langle {}^{6}\Sigma_{i}^{\pm}, v' | B | {}^{6}\Sigma^{+}, v \rangle|^{2}}{E \left({}^{6}\Sigma_{i}^{\pm}, v' \right) - E \left({}^{6}\Sigma^{+}, v \right)}$$

Dans les calculs qui vont suivre, nous ne tiendrons plus compte de la distorsion centrifuge et des modifications qui lui ont été apportées.

8.- FORME GENERALE DES ELEMENTS DE MATRICE D'UN ETAT ⁶ Σ⁺

Nous sommes maintenant en mesure de calculer les éléments de matrice de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ en tenant compte de toutes les interactions autres que celles liées à la distorsion centrifuge que nous venons d'étudier.

Nous avons par exemple :

$$H_{11}' = H_{11}^{e} + \sum_{i,v'} \left[\frac{|\langle 8\Sigma_{i}^{\pm}, v'|\xi| 6\Sigma_{i}^{+}, v\rangle|^{2}}{E(8\Sigma_{i}^{\pm}, v') - E(5\Sigma_{i}^{+}, v)} + \frac{|\langle 4\Sigma_{i}^{\pm}, v'|\xi| 6\Sigma_{i}^{+}, v\rangle|^{2}}{E(4\Sigma_{i}^{\pm}, v') - E(5\Sigma_{i}^{+}, v)} \right]$$

$$+\frac{2|<^{8}\Pi_{i}, v'|\xi| - (^{6}\Sigma^{+}, v)|^{2}}{E(^{8}\Pi_{i}, v') - E(^{6}\Sigma^{+}, v)} + \frac{2|<^{4}\Pi_{i}, v'|\xi| - (^{6}\Sigma^{+}, v)|^{2}}{E(^{4}\Pi_{i}, v') - E(^{6}\Sigma^{+}, v)}$$

+
$$\frac{|\langle {}^{6}\Sigma_{i}^{\pm}, v'|\xi| {}^{6}\Sigma^{+}, v \rangle|^{2}}{E({}^{6}\Sigma_{i}^{\pm}, v') - E({}^{6}\Sigma_{i}^{+}, v)}$$

$$+ \frac{|\langle {}^{6}\Pi_{i}, \mathbf{v}' | nB | {}^{6}\Sigma^{+}, \mathbf{v} \rangle|^{2} \left[J(J+1) - \frac{3}{4} + \left(J + \frac{5}{2} \right) + 8 \right] + 2 |\langle {}^{6}\Pi_{i}, \mathbf{v}' | \xi | {}^{6}\Sigma^{+}, \mathbf{v} \rangle|}{E \left({}^{6}\Pi_{i}, \mathbf{v}' \right) - E \left({}^{6}\Sigma^{+}_{i}, \mathbf{v} \right)}$$

+
$$\frac{-2 |\langle {}^{6}\Pi_{i}, v'| \eta B\xi | {}^{6}\Sigma^{+}, v \rangle | \left[J - \frac{5}{2} - 2\sqrt{2} \right]}{E \left({}^{6}\Pi_{i}, v' \right) - E \left({}^{6}\Sigma_{i}^{+}, v \right)}$$

$$\frac{2 \left| < \mathbf{\hat{6}}_{\underline{i}}^{\pm}, \mathbf{v}' \left| \mathbf{B}_{\xi} \right| \mathbf{\hat{6}}_{\Sigma}^{+}, \mathbf{v} > \right| \left[J(J+1) + \frac{33}{4} - 3 \left(J + \frac{1}{2} \right) \right]}{E\left(\mathbf{\hat{6}}_{\underline{i}}^{\pm}, \mathbf{v}' \right) - E\left(\mathbf{\hat{6}}_{\underline{i}}^{+}, \mathbf{v} \right)}$$

Nous convenons de regrouper, dans chaque élément de matrice, tous les termes provenant de l'interaction spin-orbite et indépendants de J en un seul terme que nous noterons ζ . Après regroupement, nous obtenons pour la sous-matrice de type e :

- 74 -

$$H_{11}^{'e} = Tev + \left[B + \sum_{i,v'} \left(\frac{2 | < ^{6}\Pi_{i}, v'| \eta B | ^{6}\Sigma_{i}^{+}, v > |^{2}}{E (^{6}\Pi_{i}, v') - E (^{6}\Sigma_{i}^{+}, v)} + \frac{2 | < ^{6}\Sigma_{i}^{\pm}, v'| \xi B | ^{6}\Sigma_{i}^{+}, v > |}{E (^{6}\Sigma_{i}^{\pm}, v') - E (^{6}\Sigma_{i}^{+}, v)} \right] \right]$$

$$\times \left[J(J+1) + \frac{33}{4} - 3\left(J + \frac{1}{2}\right) \right] - 2\sum_{i,v'} \frac{|\langle G_{I_{i}}, v'| nB\xi| G_{\Sigma}^{+}, v \rangle}{E\left(G_{I_{i}}, v'\right) - E\left(G_{\Sigma}^{+}, v\right)} J - 8\varepsilon + \zeta_{1} - \frac{17}{2} \gamma'_{NS}$$

soit
$$H_{11}^{e} = \text{Tev} + B_{eff} \left[J(J+1) + \frac{33}{4} - 3(J + \frac{1}{2}) \right] - \delta J - 8\varepsilon_{eff}^{1}$$

on a de même :

$$H_{22}^{1e} = \text{Tev} + B_{eff} \left(J(J+1) + \frac{17}{4} \right) - 2\varepsilon_{eff}^{2}$$

$$avec \quad \varepsilon_{eff}^{2} = \varepsilon - \frac{\zeta_{2}}{2} + \frac{13}{4} \gamma_{NS}^{1}$$

$$H_{33}^{1e} = \text{Tev} + B_{eff} \left(J(J+1) - \frac{15}{4} \right) + 10\varepsilon_{eff}^{3}$$

$$avec \quad \varepsilon_{eff}^{3} = \varepsilon + \frac{\zeta_{3}}{10} - \frac{1}{4} \gamma_{NS}^{1}$$

et pour les éléments non diagonaux :

$$H_{12}^{e} = H_{21}^{e} = -2\sqrt{2} \left(B - \frac{1}{2} \gamma_{12} \right) \sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}$$

en posant :

$$\gamma_{12} = \gamma_{NS}^{\prime} + \sum_{i,v'} \left[\frac{\left| < {}^{6}\Pi_{i}, v' \right| Bn\xi \right| {}^{6}\Sigma^{+}, v > \right|}{2\sqrt{2} \left[E \left({}^{6}\Pi_{i}, v \right) - E \left({}^{6}\Sigma^{+}, v \right) \right]} + \frac{\left| < {}^{6}\Pi_{i}, v \right| Bn \left| {}^{6}\Sigma^{+}, v > \right|^{2}}{E \left({}^{6}\Pi_{i}, v' \right) - E \left({}^{6}\Sigma^{+}, v \right)} \right]} - \frac{\left| < {}^{6}\Sigma^{\pm}, v' \right| B\xi \left| {}^{6}\Sigma^{+}, v > \right|}{2 \left[E \left({}^{6}\Sigma^{\pm}, v' \right) - E \left({}^{6}\Sigma^{+}, v > \right) \right]} \right]}$$

- 75 -

$$H_{23}^{1e} = H_{32}^{1e} = -\sqrt{5} \left(B - \frac{1}{2} \gamma_{23} \right) \sqrt{J(J+1) - \frac{15}{4}}$$

en posant :

$$\gamma_{23} = \gamma_{NS}' + \sum_{i,v'} \left[\frac{|\langle {}^{6}\Pi_{i}, v'|B\eta\xi| {}^{6}\Sigma^{+}, v \rangle|}{\sqrt{5} \left[E({}^{6}\Pi_{i}, v') {}^{-} E({}^{6}\Sigma^{+}, v) \right]} + \frac{|\langle {}^{6}\Pi_{i}, v'|B\eta| {}^{6}\Sigma^{+}, v \rangle |^{2}}{E({}^{6}\Pi_{i}, v') {}^{-} E({}^{6}\Sigma^{+}, v)} \right]$$

$$\frac{|\langle \mathbf{6}\Sigma^{\pm}, \mathbf{v}'|\mathbf{B}\xi| \mathbf{6}\Sigma^{\pm}, \mathbf{v}\rangle|}{2\left[\mathbf{E}\left(\mathbf{6}\Sigma^{\pm}, \mathbf{v}\right) - \mathbf{E}\left(\mathbf{6}\Sigma^{\pm}, \mathbf{v}\right)\right]}$$

Les éléments de la sous-matrice f s'obtiennent de la même façon. Ils sont d'ailleurs tous égaux aux éléments de la sous-matrice e à l'exception du terme H₁₁ qui est égal à :

$$H_{11}^{f} = \text{Tev} + B_{\text{eff}} \left[J(J+1) + \frac{33}{4} + 3\left(J + \frac{1}{2}\right) \right] + \delta J - 8\varepsilon_{\text{eff}}^{1}$$

Nous constatons donc qu'il est possible de donner à la matrice générale d'un état ${}^{6}\Sigma^{+}$ une forme simple comprenant un nombre réduit de paramètres, chacun de ces paramètres incluant un nombre plus ou moins important d'interactions ou de perturbations.

Nous garderons à ces paramètres l'appellation qu'ils avaient dans la matrice de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ isolé.

En effet, si nous prenons par exemple le cas de B sur la diagonale, cette constante reste avant tout caractéristique du phénomène de rotation pure de la molécule, l'influence des interactions de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ avec les états ${}^{6}\Pi$ et ${}^{6}\Sigma^{\pm}$ sur B restant faible.

Nous regroupons de la même façon en un seul paramètre tous les termes indépendants de J dans les termes diagonaux, nous continuerons à appeler ce paramètre ε pour rappeler qu'il provient en majeure partie de l'interaction spin-spin.

Le cas de la constante γ est un peu différent car VAN VLECK (36) a montré que pour des molécules lourdes la constante de spin-rotation est très faible, il semble donc a priori que la part de l'interaction spin-rotation soit plus faible que celle de l'interaction spin-orbite dans le paramètre γ . Nous pouvons en outre constater que lorsque l'expérience permet de calculer les paramètres d'un état électronique d'une molécule, on n'obtient que les valeurs effectives de ces paramètres. Dans ces conditions, il n'est souvent pas possible de faire la part des différents effets intervenant dans les paramètres.

9. - DIAGONALISATION

Nous diagonaliserons directement la matrice de l'état $\overset{6}{\Sigma}^+$ à l'aide d'un programme de calcul numérique.

Pour chaque valeur de J, nous obtenons six niveaux d'énergie $F_i(J)$. En annulant tous les paramètres sauf B, les valeurs propres qui correspondent à une même valeur de J peuvent se mettre sous la forme BN(N+1), N étant un nombre entier prenant successivement les valeurs :

 $J = \frac{1}{2}, J + \frac{3}{2}, J = \frac{5}{2}$ pour la matrice des états e et $J + \frac{1}{2}, J = \frac{3}{2}, J + \frac{5}{2}$ pour la matrice des états f.

En effectuant un regroupement par valeurs de N (nombre quantique total sans spin), il apparait une dégénérescence propre au cas b de Hund des six sous-niveaux de même valeur de N auxquels correspondent naturellement les six valeurs de J : N + $\frac{1}{2}$, N - $\frac{3}{2}$, N + $\frac{5}{2}$, N - $\frac{1}{2}$, N + $\frac{3}{2}$ et N - $\frac{5}{2}$.

La levée de dégénérescence est due principalement à l'interaction spin-spin.

Nous rappellerons rapidement l'étude faite à ce sujet dans un travail précédent (8).

RAO (37) introduit la levée de dégénérescence en ε en diagonalisant de façon littérale une matrice simplifiée d'un état ${}^{6}\Sigma^{+}$. Il obtient, de cette manière, les six niveaux d'énergie sous la forme :

 $F_i(N) = BN(N+1) + K_i(N) \epsilon$ (i variant de l à 6).

Ces formules, résultat d'un développement au premier ordre en ε , ne sont valables que pour de petites valeurs de ε .

Pour préciser leur domaine de validité, nous diagonalisons une matrice sans dimension en mettant B en facteur.

- 76 -

En négligeant les paramètres $\frac{Y}{B}$ et $\frac{\delta}{B}$, les valeurs propres de cette matrice peuvent se développer de façon exacte sous la forme d'une série en $\frac{\varepsilon}{B}$.

$$\frac{\mathbf{F}_{\mathbf{i}}(\mathbf{N})}{\mathbf{B}} = \mathbf{N}(\mathbf{N}+1) + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{k}_{n}^{(\mathbf{i})} (\mathbf{N}) \left(\frac{\varepsilon}{\mathbf{B}}\right)^{n}$$

Au premier ordre, ce développement se réduit à celui de Rao, mais dès le second ordre, les coefficients de ε dans $F_i(N)$ dépendent de B.

 $F_{i}(N) = BN(N+1) + k_{1}^{(i)}(N)\varepsilon + \frac{k_{2}^{(i)}(N)}{B}\varepsilon^{2} + \dots$

Ainsi, les formules de Rao ne sont applicables exactement que lorsque ε est très petit devant B (c'est le cas des hydrures pour lesquels ces formules ont été utilisées). Pour les molécules lourdes, ε étant au moins de l'ordre de grandeur de B, nous ne pouvons nous servir des formules de Rao.

Nous avons donc diagonalisé directement la matrice pour chaque valeur de J et nous avons regroupé les niveaux pour chaque valeur de N.

L'ordre des niveaux et leurs écarts relatifs (à un facteur multiplicatif B près) sont déterminés par la valeur $\frac{\varepsilon}{R}$.

La figure 6 représente la variation de position relative des sousniveaux en fonction de N dans le cas $\frac{\varepsilon}{B}$ = 2. La position absolue des sousniveaux est obtenue en multipliant les ordonnées par B.

Pour N suffisamment grand, la figure 6 montre que les sous-niveaux ont une position relative pratiquement indépendante de N.

Dans la figure 7, nous représentons la variation des écarts $\frac{F_i(N) - BN(N+1)}{B}$ en fonction de $\frac{\varepsilon}{B}$. Nous avons pris la valeur N = 20 du nombre quantique sans spin pour $0 < \frac{\varepsilon}{B} < 1$; ensuite, afin d'être sûr de nous trouver dans la région où la position des sous-niveaux (figure 6) est pratiquement indépendante de N, nous avons tracé le graphe, lorsque $\frac{\varepsilon}{B} > 1$ pour N = 20 × $\frac{\varepsilon}{B}$.

Cette figure met en évidence le fait que l'ordre des niveaux $F_i(N)$ pour les grandes valeurs de N dépend des valeurs relatives des constante ϵ et B, ce qui n'était pas le cas dans les calculs de Rao.

Les paramètres δ et γ ont un effet très secondaire par rapport à celui dû à l'interaction spin-spin.





Le paramètre γ est caractéristique des interactions spin-rotation et spin-orbite, cette dernière étant en général prépondérante. Nous montrerons cependant que dans le cas de MnO, la partie de γ due à l'interaction spinorbite doit être assez faible, par conséquent, l'effet lié au paramètre γ est négligeable en première approximation par rapport aux autres effets.

Le paramètre δ n'apparait que dans les deux éléments de matrice $<\frac{1}{2}$, e ou f $|H|\frac{1}{2}$, e ou f >. Il a un effet à peu près linéaire sur toutes les composantes, cet effet étant plus marqué pour les niveaux $F_1\left(J = N + \frac{5}{2}\right)$ et $F_6\left(J = N - \frac{5}{2}\right)$, ces niveaux d'énergie correspondant à des vecteurs propres qui sont essentiellement formés des vecteurs $\left|\frac{1}{2}, e > et \right|\frac{1}{2}, f >.$

CHAPITRE IV.

ETUDE DE LA STRUCTURE DE ROTATION

DE LA TRANSITION A ${}^{6}\Sigma^{+} - X {}^{6}\Sigma^{+}$ de MnO

I. - INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, il est pratiquement impossible d'analyser la structure de rotation de MnO en prenant le spectre expérimental pour point de départ.

Les variations sensibles de l'intensité des raies, leur largeur relative et leur profil que nous avons obtenu par enregistrement microdensitométrique laissent supposer que certaines d'entre elles sont en fait la superposition de nombreuses raies non résolues. Il n'est donc pas possible d'identifier les diverses branches et d'utiliser une méthode habituelle comme la méthode des moindres carrés pour calculer les constantes spectroscopiques.

Nous allons donc essayer de déterminer l'ordre de grandeur de ces constantes spectroscopiques en nous appuyant sur les résultats obtenus dans le chapitre II, puis nous tenterons de les préciser en essayant d'obtenir une bonne correspondance entre le spectre expérimental et le spectre théorique obtenu par diagonalisation directe de la matrice du chapitre III (en supposant que les états mis en jeu dans la transition sont deux états ${}^{6}\Sigma^{+}$).

2. - TRANSITIONS ET INTENSITES

Compte-tenu des règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ et $+ \leftrightarrow -$, il existe pour une transition ${}^{6}\Sigma^{+} - {}^{6}\Sigma^{+}$ trente branches notées selon l'usage, P, Q, R suivant que $\Delta J = J' - J''$ est égal à -1, 0 ou +1.

En préexposant, les lettres O, P, Q, R et S indiquent que, pour la branche considérée, ΔN vaut -2, -1, O, +1 ou +2; en exposant, nous notons la nature (e ou f) du niveau supérieur et du niveau inférieur de la transition, l'indice précisant la numérotation i, des termes spectraux dans la notation $F_i(N)$ (chapitre III, paragraphe 9).

La table XVIII rassemble les trente branches de la transition ${}^{6}\Sigma^{+} - {}^{6}\Sigma^{+}$ ordonnées suivant leurs intensités données par *KOVACS* (35). Nous

- 81 -

I	Intensité	en <u>1</u> J		Intensité en $\frac{1}{J^3}$				Intensité en J			
N°	Branche	N" min.	J" min.	N°	Branche	N" min.	J min.	N°	Branche	N" min.	J" min.
1	$P_{Q_{34}^{ef}}$	2	3/2	6	Pree R35	2	1/2	10	P _{ee} P11	1	7/2
2	$P_{Q_{45}}^{fe}$	3	3/2	7	P _R ff 46	3	1/2	11	P _p ff 22	2	7/2
3	$P_{Q_{23}}^{fe}$	2	5/2	8	P _R ff R24	2	3/2	12	P _P ee 33	2	5/2
4	$P_{Q_{12}^{ef}}$	3	1/2	9	Pee R13	1	3/2	13	P _P ff 44	3	5/2
5	$P_{Q_{12}^{ef}}$	1	5/2					14	P _p ee 11	1	7/2
								15	P _P ff 66	4	3/2
16	$^{R}Q_{32}^{ef}$	1	5/2	27	R _p ee 31	0	5/2	21	R _R ee	0	5/2
17	$^{R}Q_{43}^{fe}$	1	3/2	28	R _P ff 42	1	5/2	22	R _R ff 22	1	5/2
18	$R_{Q_{21}}^{fe}$	0	5/2	29	R _p ee 53	1	3/2	23	R _R ee R ₃₃	1	3/2
19	$^{R}Q_{54}^{ef}$	2	3/2	30	R _P ff 64	2	3/2	24	R _R ff 44	2	3/2
20	RQ ^{ef} 65	2	1/2					25	R _R ee 855	2	1/2
								26	R _R ff R66	3	1/2

TABLE XVIII : Branches d'une transition $6\Sigma^+ - 6\Sigma^+$



précisons également les valeurs minimums de N" et J" pour chaque branche. En effet, les premières valeurs de N ne donnent pas naissance à six niveaux d'énergie car il est nécessaire de respecter la relation vectorielle $\vec{N} = \vec{J} + \vec{S}$.

Il n'y a donc, pour N = 0 qu'un niveau d'énergie correspondant à $J = \frac{5}{2}$, pour N = 1, il y a trois niveaux qui correspondent à $J = 1 + \frac{1}{2}$, $1 + \frac{3}{2}$, $1 + \frac{5}{2}$, enfin pour N = 2, les cinq niveaux possibles sont $J = 2 \pm \frac{1}{2}$, $2 \pm \frac{3}{2}$, $2 \pm \frac{5}{2}$. Le cas général commence à N = 3.

3. - DETERMINATION APPROXIMATIVE DES CONSTANTES DE ROTATION B' et B".

Les bandes du spectre sont dégradées vers le rouge, c'est donc l'état inférieur qui possède la constante de rotation la plus élevée.

Notre étude portera sur la bande 1-0, c'est en effet la bande la plus "simple" du spectre puisqu'elle est très intense et qu'elle présente une tête nette. D'autre part, la bande 7-5 qui la précède étant d'intensité très faible, il n'y a pratiquement pas de recouvrement entre cette bande et la bande 1-0.

Nous avons pu repérer dans cette bande une série de doublets appartenant sans nul doute à la même branche. Nous avons tracé pour cette série le graphe $|v - v_t|^{1/2}$ en fonction d'une numérotation arbitraire des raies. La pente de la droite est approximativement égale à $|B' - B''|^{1/2}$, ce qui donne |B' - B''| = 0,044 cm⁻¹.

Nous avons vu que les calculs en interaction de configurations donnent des valeurs peu vraisemblables des constantes moléculaires. Nous ferons donc plutôt confiance aux résultats des calculs SCF.

La connaissance de r_e et par conséquent du moment d'inertie I du rotateur rigide associé, permet de calculer la constante rotationnelle $B_e = \frac{1}{2\mu R^2}$ par la formule (38) $B_{cm} = \frac{16,856}{\mu_A r_e^2}$ (r_e en Å), μ_A étant la masse atomique réduite de la molécule.

Le calcul SCF en base double donne pour l'état fondamental $r_e = 1,73 \text{ Å}$; on obtient donc $B'' = 0,45 \text{ cm}^{-1}$. Le calcul en base mixte donne respectivement pour r_e et B'' : 1,78 Å et 0,43 cm⁻¹.

Ces résultats ne sont qu'un ordre de grandeur. En effet, si l'on admet par exemple que la précision sur r_e est de l'ordre de 2 %, B" est donc connu avec une précision d'environ 4 %, ce qui donne :

> - en base double : $0,43 < B''_{cm} < 0,47$ - en base mixte : $0,41 < B''_{cm} < 0,45$

4. - DETERMINATION DES CONSTANTES D'INTERACTION SPIN-SPIN ϵ' et ϵ''

L'étude de quelques spectres théoriques correspondant à des valeurs très diverses de ε ' et ε " montre que ces paramètres ont beaucoup d'influence sur la position des têtes des branches du spectre.

Afin de préciser comment se manifeste cette influence dans le cas général, nous avons tracé, pour diverses valeurs de $(\varepsilon' - \varepsilon'')$, des graphiques représentant la position des têtes de branches en fonction de la variation de ε' (ou, ce qui revient bien sûr au même, de ε''). Tous ces graphiques présentent la même allure (figure 8). Dans le domaine des $\Delta\varepsilon$ que nous avons envisagé, on peut dire que ces graphiques se déduisent les uns des autres par une homothétie (dans le sens des nombres d'onde) dont le rapport est proportionnel au quotient des $\Delta\varepsilon$. Nous avons également pu remarquer que les réseaux de courbes de chacum des graphiques (donc la position des têtes de branches pour $\Delta\varepsilon$ donné) ne sont pratiquement pas affectés par des variations de B' (et B''), du moins dans les limites que nous nous sommes imposées sur la base des calculs SCF, c'est-à-dire 0,41 < $B_{cm-1}'' < 0,47$ et sur la base de l'aspect des spectres expérimentaux, c'est-à-dire B' - B'' voisin de 0,044 cm⁻¹.

Tous les graphiques étudiés montrent que la position des six têtes de branches et même leur ordre dépendent fortement de la valeur des paramètres c.

Si nous considérons maintenant la tête de la bande 1-0 du spectre expérimental, nous observons trois groupements de raies assez intenses qui semblent correspondre à trois têtes de branche, qui se révèlent être chacune formée en réalité de deux têtes groupées. Dans tous les graphiques analogues à la figure 8, ce genre de situation (six têtes groupées deux par deux) est caractéristique et ne se rencontre qu'au voisinage de la valeur $\varepsilon' = 0$.

On obtient un très bon accord entre les positions des têtes des spectres expérimentaux et théoriques pour le graphique correspondant à $\Delta \varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon'' = -0,44 \text{ cm}^{-1}$ et dans ce graphique pour les valeurs suivantes de ε' et ε'' :

$$\varepsilon' = 0,00 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

 $\varepsilon'' = 0,44 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$

L'étude des spectres théoriques que nous ferons ultérieurement (paragraphe 6) permettra de constater que les constantes d'interaction spinspin n'ont véritablement d'influence que dans la zone des têtes de bandes. En particulier, l'écartement entre les raies d'une même branche ne dépend que de B' et B" et non de ε' et ε'' .

- 84 -





5. - ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES Y' et Y".

Dans la formule générale du paragraphe 7-2 du chapitre III donnant l'expression du coefficient γ d'un état ${}^{6}\Sigma^{+}$, il est probable que pour la molécule MnO les termes en n ξ (qui font intervenir l'interaction spin-orbite due à l'état ${}^{6}\Pi$) sont nettement prépondérants par rapport aux autres termes (notous à ce super que nous négligeons les termes d'interaction ${}^{6}\Sigma^{\pm} - {}^{6}\Sigma^{+}$ car il n'y a pas d'états ${}^{6}\Sigma^{+}$ ou ${}^{6}\Sigma^{-}$ de même configuration que les deux états que nous considérons, tous les autres états ${}^{6}\Sigma^{\pm}$ de configuration différente étant de plus assez éloignés).

Le hamiltonien spin-orbite peut se mettre sous la forme $H_{SO} = \sum_{i} \vec{k}_{i} \vec{s}_{i}$, \vec{k}_{i} et \vec{s}_{i} étant respectivement les opérateurs monoélectroniques de moment angulaire orbital et de moment angulaire de spin, la sommation se faisant sur tous les électrons.

H_{SO} peut se mettre sous la forme :

$$H_{SO} = \sum_{i} a_{i} \left(\ell_{iz} s_{iz} + \frac{1}{2} \ell_{i}^{\dagger} s_{i}^{-} + \frac{1}{2} \ell_{i}^{-} s_{i}^{+} \right)$$

Les deux états ⁶Il les plus proches des deux états ${}^{6}\Sigma^{+}$ de la transition correspondent aux deux configurations suivantes : $(9\sigma 4\pi 1\delta^{2} 10\sigma)$ et $((9\sigma)^{\circ} 4\pi^{2} 1\delta^{2} 5\pi)$.

Nous nous intéressons aux termes non diagonaux qui proviennent des opérateurs échelles ℓ_i^{\pm} et s_i^{\pm} .

Les règles de sélection propres au hamiltonien spin-orbite imposent que $\Delta\Omega$ soit nul et que les états couplés ne diffèrent que par une spin-orbitale.

Nous ne détaillerons que les interactions entre les composantes $\Omega = \frac{5}{2}$.

Les seuls éléments de matrice non diagonaux non nuls sont associés au couplage de deux électrons ayant des spins opposés et occupant des orbitales différentes dans les deux états.

5.-1. Interactions entre les composantes $\Omega = \frac{5}{2}$ de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ (90 $4\pi^{2} 1\delta^{2}$) et de l'état ${}^{6}\Pi$ (90 $4\pi 1\delta^{2} 10\sigma$)

La composante $\frac{5}{2}$ de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ est $|9\sigma 4\pi^{+} 4\pi^{-} 1\delta^{+} 1\delta^{-}|$, la composante $\frac{5}{2}$ de l'état ${}^{6}\Pi$ est : $|9\overline{\sigma} 4\pi^{+} 1\delta^{+} 1\delta^{-} 10\sigma| + |9\sigma 4\pi^{+} 1\delta^{+} 1\delta^{-} 10\sigma|$ Le seul élément de matrice non nul de H_{SO} est < 10σ $|H_{SO}|4\pi$ > qui se réduit à < 10σ $|\sum_{i=1}^{a} l_{i}^{+} s_{i}^{-}|4\pi$ >, l'action de s_{i}^{-} donne :

- 87 -

< 10
$$\sigma$$
 | $\sum_{i} a_{i} \ell_{i}^{+} | 4\pi^{-} >$

Les spin-orbitales 4π et 10σ se décomposent suivant les orbitales atomiques du manganèse et de l'oxygène. La décomposition LCAO de la spin-orbitale 4π est égale à :

$$\alpha_1 p\pi(Mn) + \alpha_2 d\pi(Mn) + \alpha_3 p\pi(0)$$

les a, étant des coefficients numériques.

La spin-orbitale 100 se décompose également suivant une combinaison linéaire :

$$\alpha'_1 s\sigma(Mn) + \alpha'_2 p\sigma(Mn) + \alpha'_3 d\sigma(Mn) + \alpha'_4 s\sigma(0) + \alpha'_5 p\sigma(0)$$

L'élément de matrice < $10\sigma \mid \sum_{i} a_i l_i \mid 4\pi^- > \text{ est donc égal à la somme de tous les termes du type < <math>j\sigma X \mid l^+ \mid j\pi X > \text{ avec } j = s, p \text{ ou d et } X = Mn \text{ ou } 0.$

Ces termes étant affectés d'un coefficient numérique fonction des α_k , α'_k et a_i. Nous pouvons raisonnablement supposer que la valeur de ces éléments de matrice sera d'autant plus petite que le recouvrement des orbitales entrieres correspondantes sera plus faible, ce recouvrement étant lui-même d'autant plus faible que les populations atomiques des orbitales moléculaires des deux états sont différentes.

Les populations atomiques des orbitales 10 σ pour l'état ⁶II et 4 π pour l'état Σ^+ sont les suivantes (R = 3,4 u.a.)

		$\frac{6}{11}$ (9σ 4π 1δ ² 10σ)	$x^{6} \Sigma^{+}$ (9 σ 4 π^{2} 1 δ^{2})
		10σ	4π
	S	0,47353	-
Mn	P	0,22423	0,01381
	D	0,02538	0,97023
	S	- 0,00172	-
0	Р	0,27859	0,01569

Nous constatons que, pour chaque atome, le recouvrement des orbitales atomiques de même symétrie est toujours très petit et, qu'en conséquence, l'interaction (9 σ 4 π 1 δ^2 10 σ) 6 II - (9 σ 4 π^2 1 δ^2) ${}^{6}\Sigma^{+}$ n'aura qu'une faible contribution dans le paramètre γ'' ($X^{6}\Sigma^{+}$)

5.-2. Interactions entre les composantes $\Omega = \frac{5}{2}$ de l'état ${}^{6}\Sigma^{+} (9\sigma 4\pi^{2} 1\delta^{2})$ et de l'état ${}^{6}\Pi ((9\sigma)^{\circ} 4\pi^{2} 1\delta^{2} 5\pi)$

L'élément de matrice non nul du hamiltonien spin-orbite est < 9 $|H_{\rm SO}|$ $5\pi^+$ >.

Les populations atomiques des orbitales 9σ pour l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ et 5π pour l'état ${}^{6}\Pi$ sont les suivantes (R = 3,4 u.a.) :

T			$^{6}\Pi$ ((9 σ) $^{\circ}$ 4 π^{2} 1 δ^{2} 5 π)	$x^{6}\Sigma^{+}$ (9 σ 4 π^{2} 1 δ^{2})
			5π	9σ
		S		0,11543
	Mn	P	0,49078	0,00480
		D	0,00089	0,87626
	0	S		- 0,00037
		Р	0,00832	0,00388

Le recouvrement des orbitales de même symétrie est également très faible pour chacun des deux atomes.

Dans ces conditions, l'interaction spin-orbite entre les états ${}^{6}\Pi$ et l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$ (9 σ 4 π^{2} 1 δ^{2}) est très faible ; nous négligerons donc le paramètre γ ".

5.-3. Interactions entre les états ${}^{6}\Pi$ et l'état A ${}^{6}\Sigma^{+}$

Deux configurations dominent la fonction d'onde de l'état A ${}^{6}\Sigma^{+}$: ((9 σ) ${}^{9}4\pi^{2}1\delta^{2}10\sigma$) et ((9 σ) ${}^{9}3\pi^{3}4\pi^{3}1\delta^{2}10\sigma$) (voir chapitre III, paragraphe 6-3). La seconde est doublement excitée par rapport aux deux états ${}^{6}\Pi$ considérés, nous ne la retiendrons donc pas ici.

L'interaction entre l'état ⁶II (9 σ 4 π 1 δ^2 10 σ) et l'état A ⁶ Σ^+ s'obtient donc en étudiant les populations atomiques des orbitales 9 σ pour l'état ⁶II et 4 π pour l'état A ⁶ Σ^+ . En faisant l'hypothèse que la configuration ((9 σ) ⁰ 4 π^2 1 δ^2 10 σ) est obtenue par la monoexcitation 9 σ - 10 σ à partir de l'état fondamental, nous pouvons considérer que la population atomique de l'orbitale 4π est la même dans les deux états ${}^{6}\Sigma^{+}$. Pour la distance interatomique R = 3,4 u.a., nous obtenons :

		⁶ Π (9σ 4π 1δ ² 10σ)	$A^{6}\Sigma^{+}$ (9 σ) ° $4\pi^{2}$ 1 δ^{2} 10 σ)
		9σ	4π
	S	0,31929	-
Mn	Р	0,02585	0,01381
	D	0,01155	0,97023
_	S	- 0,01621	_
0	Р	0,62710	0,01569

Nous constatons que le recouvrement des orbitales est très faible bien que les deux états soient voisins en énergie (moins de 4000 cm⁻¹).

L'interaction entre la configuration $((9\sigma)^{\circ} 4\pi^2 1\delta^2 10\sigma)$ de l'état A ${}^{6}\Sigma^{+}$ et la configuration $((9\sigma)^{\circ} 4\pi^2 1\delta^2 5\pi)$ de l'état ${}^{6}\Pi$ est fonction du recouvrement entre les orbitales 10 σ de l'état A ${}^{6}\Sigma^{+}$ et 5 π de l'état ${}^{6}\Pi$. Ce recouvrement est assez important puisque ces deux orbitales sont toutes les deux nettement centrées sur l'orbitale atomique 4p(Mn). Cependant, on peut faire les remarques suivantes : l'interaction est inversement proportionnelle à la distance entre les états, or les deux états sont distants d'environ 28000 cm⁻¹; d'autre part, l'effet spin-orbite de l'orbitale atomique 4p du manganèse, qui est déjà une orbitale de Rydberg est petit, puisque par exemple, dans l'état atomique 6p(Mn) de configuration 3d⁵ 4s(a⁵S) 4p, où cet effet est entièrement dû à l'orbitale 4p, l'écart entre les composantes n'est que de 45 cm⁻¹.

Nous admettrons donc que l'interaction spin-orbite entre l'état A ${}^{6}\Sigma^{+}$ et les états ${}^{6}\Pi$ est très faible, nous négligerons donc également le paramètre γ' (A ${}^{6}\Sigma^{+}$).

6. - CALCUL PRECIS DES CONSTANTES DE ROTATION B' et B".

A l'exception de la zone voisine des têtes, les paramètres ε n'agissent pas sur le reste du spectre qui ne dépend donc que des constantes de rotation. Pour des valeurs de B' et B" comprises dans les limites du paragraphe 2 de ce chapitre, les spectres théoriques et expérimentaux présentent les mêmes caractéristiques sur une vingtaine de cm⁻¹. En particulier, on observe des groupements de huit ou dix raies qui se traduisent sur le spectre expérimental par des raies très larges et non résolues. Ces groupements sont dûs aux battements qui se produisent entre les diverses branches R et P du spectre.

Nous avons conservé la valeur de B' - B" = 0,044 cm⁻¹ trouvée au paragraphe 2. Pour cette valeur de ΔB , nous avons tracé pour les branches R_{11} , R_{22} et R_{33} , les courbes représentant, pour différentes valeurs de B", la distance entre la tête extrême du spectre théorique et les raies de ces branches voisines des groupements (figure 9). Sur cette figure, sont également représentées les trois raies larges du spectre expérimental positionnées suivant leur distance à la tête extrême.

Nous constatons que la superposition s'obtient pour des valeurs de B" voisines de 0,470 cm⁻¹, 0,435 cm⁻¹ et 0,395 cm⁻¹. Les calculs SCF effectués sur d'autres molécules du même type ScO(2), TiO(3), VO(4) donnent en général, pour les constantes B, une valeur supérieure à la valeur expérimentale ce qui nous permet d'éliminer la valeur 0,470 cm⁻¹. Comme d'autre part la superposition est beaucoup moins nette pour B" = 0,395 cm⁻¹, nous pouvons admettre que la valeur la plus vraisemblable de B" est comprise entre 0,432 cm⁻¹ et 0,439 cm⁻¹, ce qui donne pour B' une valeur comprise entre 0,388 cm⁻¹ et 0,395 cm⁻¹.

Le spectre de la figure 10 correspond à B' = 0,390 cm⁻¹, B'' = 0,435 cm⁻¹, ϵ ' = 0,00 cm⁻¹ et ϵ '' = 0,44 cm⁻¹

Nous constatons cependant que ces résultats ne correspondent pas aux valeurs des constantes de rotation des oxydes des métaux de transition voisins, celles-ci sont en effet toujours supérieures à 0,5 cm⁻¹ pour l'état fondamental. Un spectre théorique réalisé pour B" = 0,517 cm⁻¹ et B' = 0,473 cm⁻¹ (avec ε " = 0,44 cm⁻¹ et ε ' = 0,00 cm⁻¹) correspond également très bien au spectre expérimental. Mais ces valeurs nous paraissent moins probables puisqu'elles diffèrent beaucoup des résultats des calculs SCF. De plus, on peut remarquer que bien que B soit inversement proportionnel au moment d'inertie de la molécule, donc à la masse de la molécule, il existe des anomalies du même genre pour les radicaux CaO et CuO comme le montre le tableau suivant (31).

- 90 -





FIGURE 10 : Spectre théorique d'une transition $6\Sigma^{+} - 6\Sigma^{+}$

- 92 -

BUS

	Ca0	Sc0	TiO	vo	Cr0	MnO	Fe0	Co0	NiO	Cu0	Zn0	Ga0
B _{cm} −1 de l'état fondamental	0,444	0,513	0,534	0,548	0,528		0,513			0,443		0,5

ş.

7. - CONCLUSION

Si, comme nous l'avons dit, il existe une incertitude sur les valeurs des constantes de rotation, la ressemblance entre les spectres expérimentaux et théoriques ne laisse subsister aucun doute quant à la nature de la transition observée puisque les vingt premiers cm⁻¹ des deux spectres présentent une analogie presque parfaite. Cet accord disparait par la suite, ce qui peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas tenu compte des paramètres de second ordre (distorsion centrifuge D, interaction spin-orbite et spin-rotation γ) qui commencent à jouer un rôle important lorsque les valeurs de J deviennent grandes.

Nous avons également pu déterminer les valeurs des constantes spinspin qui se révèlent être relativement petites. Cependant, dans l'état inférieur ε " a une valeur très voisine de B", ce qui rend pratiquement inutilisables les formules de *RAO* (37) pour MnO.

- 93 -

Notre travail nous a permis de dégager les conclusions essentielles suivantes :

- Sur le plan particulier du radical MnO, notre but était d'identifier la nature des états mis en jeu dans le système A-X. L'étude théorique nous a permis d'établir un diagramme complet des plus bas niveaux d'énergie de MnO. L'état fondamental est un état ${}^{6}\Sigma^{+}$ et notre première hypothèse selon laquelle le système A-X était dû à une transition ${}^{6}\Sigma^{+} - {}^{6}\Sigma^{+}$ s'est ainsi trouvée confirmée. Cette confirmation est d'ailleurs étayée par la quatrième partie de notre travail puisque nous avons obtenu une bonne correspondance entre le spectre expérimental et le spectre théorique. Nous pensons de même pouvoir affirmer que le second système observé entre 7000 Å et 8400 Å est dû à une transition ${}^{6}\Pi - {}^{6}\Sigma^{+}$.

Sur un plan plus général, notre travail amorce une étude plus complète sur les rapports entre orbitales atomiques et moléculaires dans les oxydes des métaux de transition.

Si le caractère "atomique" de certaines des orbitales moléculaires de valence se confirme dans la suite de nos études sur les autres oxydes d'éléments de transition, nous pourrons alors pousser la généralisation à des molécules beaucoup plus lourdes telles que les composés des terres rares qui sont analysées expérimentalement dans notre laboratoire et dont l'étude par la méthode SCF nous semble déraisonnable compte-tenu des difficultés (convergence des calculs, précision, temps de calcul) que nous avons rencontrées dans notre étude sur MnO.

	Orbitales de base	lσ	20	3σ	4σ	5ơ .	6σ	7σ	8σ	9σ	
Mn	lsσ	0,9985	0,3480	0,0009	0,0000	0,1367	0.0030	-0.0086	0.0239	-0.0145	
	2sơ	0,0047	-1,0749	-0,0027	0,0001	-0.4966	-0.0113	0.0288	-0.0841	0.0535	
	3sơ	-0,0011	0419 و 0	0,0001	0,0004	1,1020	0,0250	-0,0883	0.2381	-0,1379	
	4s0	-0,0002	0,0084	0,0008	0,0021	-0,0125	0,0047	0,0003	-0,2453	0,1468	
		0,00 0 5	-0,0195	0,0027	0,0020	0,0465	-0,0065	0,0352	-0,2758	0,2306	
	2pσ	-0,0000	0,0025	-0,983 9	-0,0000	0,0076	-0,3393	0,0296	-0,0212	0,0158	
	3pσ	-0,0000	0,0006	-0,0520	0,0002	-0,0222	1,0142	-0,0982	0,0760	-0,0522	
	4pσ	-0,0000	0,0009	-0,0079	0,0018	0,0013	-0,0260	-0,0107	0,1100	-0,0298	
		0,0001	-0,0034	0,0197	0,0023	-0,0033	0,0824	0,0073	-0,0321	0,0679	
	3 do	0,0000	-0,0013	0,0019	0,0009	-0,0026	-0,0149	0,0464	-0,1574	-0,6829	
		-0,0000	0,0007	-0,0004	-0,0003	-0,0010	-0,0077	0,0195	-0,0700	-0,3718	
0	lsơ	-0,0000	0,0000	-0,0001	0,9936	-0,0012	-0,0073	-0,2443	-0,0450	-0,0124	
	2 <i>s</i> o	-0,0001	0,0034	-0,0056	-0,0200	0,0009	0,0010	0,4588	0,1423	-0,0255	
		0,0000	-0,0008	0,0006	0,0297	0,0015	0,0126	0,5821	0,1242	0,0395	
	2p o	0,0001	-0,0045	0,0046	0,0029	-0,0007	-0,0097	-0,0819	0,5825	-0,0647	
		-0,0000	0,0015	-0,0011	-0,0023	-0,0014	-0,0067	-0,0181	0,2357	-0,0180	
	ε	-240,6257	-28,8298	-24,7752	-20,4096	-3,7484	-2,4876	-1,0712	-0,3255	-0,5832	I C E
	Orbitales de base	ŀπ	2π	3π	4π		Orbit de ba	ales se	18		
Min	2 pπ	0,9841	-0,3403	-0,0225	0,0175		Man 3d	lδ	0.7262		
	3pπ	0,0516	1,0174	0,0758	-0,0574				0.3946		
	4pπ	0,0074	-0,0273	-0,0894	0,0269				-,0/40		
		-0,0156	0,0816	-0,0964	0,0835						

-0,0975

-0,0363

-0,7251

-0,2896

-0,3575

3dπ

2pπ

ε

0

-0,0002

-0,0003

0,0012

-0,0004

-24,7762

-0,0141

-0,0050

-0,0008

-2,4889

COEFFICIENTS

0,0021

-0,7154

-0,3957

0,1189

0,0495

-0,6268

T.

95

I

LCAO ET ENERGIES DES ORBITALES DE L'ETAT (90 $4\pi^2$ 18²) ${}^{6}\Sigma^{+}$, R = 3,2 Bohrs

-0,6531

ε

	Orbitales de base	lσ	2σ	3σ	4σ	5σ	60	7σ	8σ	9σ	
Mn	180	0,9985	0,3480	0,0005	0,0000	0,1369	0,0022	-0,0098	0,0300	-0,0015	
	2sσ	0,0047	-1,0750	-0,0015	0,0001	-0,4975	-0,0083	0,0321	-0,1064	0,0086	
	3so	-0,0011	0,0420	0,0002	0,0006	1,1046	0,0171	-0,1022	0,2964	-0,0069	
	4so	-0,0002	0,0084	0,0007	0,0021	-0,0108	0,0035	-0,0090	-0,3466	0,0735	
		0,0005	-0,0201	0,0026	0,0026	0,0394	-0,0122	0,0190	-0,3794	0,0990	
	2po	-0,0000	0,0014	-0,9840	-0,0000	0,0057	-0,3397	0,0372	-0,0243	-0,0034	
	3 pσ	-0,0000	0,0004	-0,0518	0,0002	-0,0165	1,0159	-0,1240	0,0863	0,0148	
	4ρσ	-0,0000	0,0010	-0,0078	0,0017	0,0017	-0,0219	-0,0103	0,1092	0,0165	
		0,0001	-0,0040	0,0194	0,0028	-0,0039	0,0669	-0,0017	-0,0436	0,0406	
	3do	0,0000	-0,0019	0,0018	0,0008	0,0009	-0,0085	0,0994	0,1950	-0,6386	
		-0,0000	0,0011	-0,0006	-0,0002	0,0018	-0,0034	0,0501	0,1077	-0,3348	
0	lso	-0,0000	0,0001	-0,0001	0,9935	-0,0020	-0,0105	-0,2436	-0,0276	-0,0497	
	2s σ	-0,0001	0,0043	-0,0051	-0,0211	0,0019	0,0112	0,4503	0,1578	0,0687	
		0,0000	-0,0006	-0,0003	0,0302	0,0029	0,0179	0,5835	0,0721	0,1398	
	2po	0,0001	-0,0048	0,0033	0,0033	-0,0027	-0,0209	-0,0922	0,4973	0,2799	
		-0,0000	0,0013	-0,0004	-0,0026	-0,0019	-0,0083	-0,0233	0,2058	0,1285	
	ε	-240,7035	-28,9113	-24,8502	-20,4661	-3,8026	-2,5429	-1,1311	-0,3072	-0,5402	
	Orbitales de base	lπ	2π	3π	4π		Orbit de ba	ales se	1.δ		
Ma	2~~	0.09/1	0 3/05	-0.0006	0.0100						
ГШ1	201	0,9641	-0,3403	-0,0236	0,0190		Mn 3d	δ	0,7179		
		0,0074	-0.0251	-0,0800	-0,0028				0,4043		
	4P"	-0.0156	0,0251	-0,0492	0,0274						
	3.4 m	-0.0002	-0,0105	-0,0913	-0,0949						
	201	-0,0002	-0,0103	-0.0620	-0,7027			ε	-0,6695		
0	2nπ	0,0014	0,0001	-0.7140	0,1996		•				
v	201	-0.0004	0,0001	-0 2900	0,1004						
LIFTE	e e	-24,8602	-2,5364	-0,4145	-0,6006						

COEFFICIENTS LCAO ET ENERGIES DES ORBITALES DE L'ETAT $(9\sigma^2 4\pi 1\delta^2)^4 \Pi$, R = 3,2 Bohrs

A P P E N D I C E

1

- 96

Lutes 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 0,9985 0,4480 0,0003 0,0000 0,1368 0,0001 0,0059 0,0011 0,0233 0,0014 0,0135 0,0054 0,0145 0,0054 0,0145 0,0054 0,0145 0,0054 0,0145 0,0145 0,0146 0,0166 0,0146 0,0166 0,0146 0,0146 0,0146 0,0166 0,0146 0,0166
$ \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ 0,998 & 0,348 & 0,0003 & 0,0000 & 0,1388 & 0,0001 & -0,0157 & -0,0151 & 0,0174 \\ -0,0011 & -1,0750 & -0,0003 & 0,0000 & -0,0136 & 0,00157 & -0,0153 & 0,00141 \\ -0,0001 & -0,0012 & 0,0003 & 0,0001 & -0,0114 & -0,0154 & -0,2386 & 0,11031 \\ -0,0000 & 0,0003 & -0,0003 & 0,0001 & -0,0114 & -0,0154 & -0,2386 & 0,11031 \\ -0,0000 & 0,0003 & -0,0032 & 0,0001 & -0,0114 & -0,0154 & -0,2386 & 0,11031 \\ -0,0000 & 0,0003 & -0,0032 & 0,0001 & -0,00114 & -0,0154 & -0,2386 & 0,11031 \\ -0,0000 & 0,0003 & -0,0032 & 0,0001 & -0,00114 & -0,0154 & -0,0361 & 0,0152 \\ -0,0000 & 0,0001 & -0,0001 & 0,0001 & 0,0003 & 0,0014 & -0,0131 & -0,0131 \\ -0,0000 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0013 & -0,0114 & -0,0255 & 0,1101 \\ -0,0000 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & 0,0014 & -0,0131 & -0,0131 \\ -0,0000 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & 0,0014 & -0,0351 & -0,0131 \\ -0,0000 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & 0,0014 & -0,0351 & -0,0131 \\ -0,0000 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0035 & 0,0114 & -0,0255 \\ -0,0001 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0031 & -0,0131 & 0,0131 & -0,0131 \\ -0,0000 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0033 & -0,0031 & 0,0143 & 0,0168 \\ -0,0001 & -0,0002 & -0,0011 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0033 & -0,0031 & 0,0143 & 0,0142 & 0,0131 \\ -0,0001 & -0,0002 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0003 & -0,0033 & -0,0031 & -0,0131 & -0,0132 & -0,0031 & -0,0131 & -0,0132 & -0,0131 & -0,0132 & -0,0131 & -0,0131 & -0,0132 & -0,0031 & -0,0132 & -0,0031 & -0,0132 & -0,0031 & -0,0132 & -0,0033 & -0,0033 & -0,0033 & -0,0033 & -0,0033 & -0,0033 & -0,0033 & -0,0031 & -0,0132 & -0,0031 & -0,0132 & -0,0133 & -0,0132 & -0,0133 & -0,0132 & -0,0132 & -0,0132 & -0,0132 & $
$ \begin{array}{lcccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{lcccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{rcccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{lcccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
6σ 7σ 8σ 9σ 10σ 0,0001 -0,0059 0,0041 0,0243 -0,0171 -0,0004 0,0196 -0,0157 -0,0863 0,0664 0,0001 -0,0196 -0,0155 0,0364 0,2392 -0,1487 0,0017 -0,0114 -0,0755 0,01241 0,0144 0,0364 0,2392 0,0012 0,0114 -0,0755 0,0144 -0,0755 0,1144 0,0503 0,0012 0,0114 -0,0755 0,0144 -0,0751 0,0151 0,2141 0,0250 0,0114 -0,0751 0,01651 0,0503 -0,2171 0,0730 0,0255 0,01051 0,0793 0,1140 0,2244 0,0730 0,0254 0,0129 0,01448 0,0681 -0,2281 0,2224 0,0730 0,0224 0,03743 -0,0121 0,2444 0,0256 0,0129 0,1140 0,0730 0,0224 0,0377 0,0386 0,2561 0,0386 <td< td=""></td<>
7σ 8σ 9σ 10σ -0,00590,00410,0243-0,0114-0,0196-0,0157-0,08630,0664-0,0114-0,01157-0,03140,2332-0,0114-0,0364-0,238610,3149-0,0114-0,0364-0,238610,3149-0,0114-0,03650,0144-0,0506-0,0114-0,0045-0,0121-0,0506-0,0114-0,00450,01490,0121-0,0114-0,0384-0,238610,031490,0241-0,01290,01290,014110,0343-0,01290,04480,0681-0,02540,0343-0,0367-0,0120,032450,0343-0,0367-0,02530,032450,0343-0,0367-0,02530,0343-0,01290,04480,06810,05950,11160,11160,11460,022450,0343-0,0367-0,02530,032450,0343-0,0367-0,02530,02270,03770,05810,4480,5903-0,01290,05810,4368-1,1453-0,03770,26100,1862-1,1453-0,5567-0,5014-0,32803d60,5567-0,5014-0,3280 ϵ -0,6757-0,6757 ϵ -0,6757 ϵ
8a 9a 9a 10a 0,0041 0,0243 -0,0171 -0,0157 -0,0863 0,0664 -0,0157 -0,0863 0,0664 0,0364 0,2392 -0,1148 -0,0784 0,2392 -0,1487 -0,0784 0,2392 -0,1487 -0,0784 0,2392 -0,1713 -0,0784 -0,22861 0,52392 -0,0149 0,0442 0,1713 -0,0265 0,1043 -0,244 0,7061 0,0795 0,1140 0,3787 0,0448 0,0503 -0,0377 0,0149 0,0144 0,3387 0,0448 0,0503 -0,1011 0,1116 0,0253 -0,1011 0,1116 0,0253 -0,0377 0,2610 0,1862 -0,0388 0,5581 0,1862 -0,0377 0,2610 0,1862 -0,0381 0,5111 0,1862 -0,5567 -0,5014 -0,3280
9σ 10σ 9σ 10σ -0,0243 -0,0171 -0,0263 0,0664 0,2392 -0,1487 -0,2988 0,5239 -0,2861 0,3149 -0,2861 0,3149 -0,0121 -0,0506 -0,0121 -0,0506 -0,0121 -0,0506 0,0795 0,1140 0,0587 -0,2244 0,0795 0,1140 0,05811 0,4368 0,05811 0,4368 0,05811 0,4368 0,5811 0,4368 0,5811 0,1140 0,5811 0,4368 0,5811 0,4368 0,5811 0,4368 0,5811 0,4368 0,5811 0,4368 0,5811 0,4368 0,581 0,1862 0,581 0,1862 0,582 0,1862 0,582 0,1862 157 0,3280
100 -0,0171 0,5239 0,5239 0,5239 0,5239 0,1487 0,1713 0,0564 0,1713 0,0564 0,1713 0,05681 0,1713 0,1

APPENDICE

- 97 -

	Orbitales de base	la	2σ	3σ	40	5σ	60	70	8a	90	107
						20		10	00	50	100
Mn	lso	0,9985	0,3480	0,0004	0,0000	0,1368	0,0002	-0,0057	0,0063	0,0248	-0,0168
	2so	0,0047	-1,0750	-0,0013	0,0000	-0,4972	-0,0006	0,0189	-0,0241	-0,0881	0,0655
	3so	-0,0011	0,0421	-0,0002	0,0003	1,1037	0,0013	-0,0597	0,0567	0,2435	-0,1467
	4so	-0,0002	0,0082	0,0009	0,0021	-0,0119	0,0018	-0,0100	-0,0784	-0,2950	0.5215
		0,0005	-0,0190	0,0026	0,0013	0,0427	0,0020	0,0144	-0.0976	-0,2950	0.3201
	2po	-0,0000	0,0013	-0,9838	-0,0000	0,0007	-0,3403	0,0238	-0,0042	-0,0133	-0,0511
	Зро	-0,0000	0,0004	-0,0523	0,0001	-0,0024	1,0167	-0,0787	0,0140	0,0477	0,1731
	4po	-0,0000	0,0008	-0,0078	0,0019	-0,0006	-0,0259	-0,0102	-0,0294	0,0961	-0,2193
		0,0001	-0,0029	0,0194	0,0017	-0,0005	0,0827	0,0060	-0.0664	0,0430	-0.2464
	3do	0,0000	-0,0018	0,0016	0,0007	-0,0090	0,0026	0,0566	0,7053	0,0700	0,1281
		-0,0000	0,0021	-0,0005	-0,0003	-0,0068	0,0008	0,0285	0.3737	0,0366	0.0771
0	lsσ	-0,0000	0,0001	-0,0002	0,9936	-0,0006	-0,0050	-0,2458	0,0325	-0,0362	0.0004
	2so	-0,0001	0,0030	-0,0055	-0,0191	0,0029	-0,0048	0,4586	0,0013	0,0785	-0.0301
		0,0000	-0,0010	0,0012	0,0295	-0,0006	0,0096	0,5902	-0,0987	0,1080	0,0050
	2po	0,000	-0,0043	0,0054	0,0018	-0,0016	-0,0012	-0,0861	-0,1059	0,5794	0.4347
		-0,0000	0,0016	-0,0015	-0,0011	-0,0006	-0,0056	-0,0214	-0,0380	0,2614	0,1840
	ε	-240,7026	-28,9046	-24,8254	-20,4787	-3,8061	-2,5258	-1,1342	-0,5279	-0,4976	-0,3232

Orbitales de base	l 77	2π	3π	4π		Orbitales de base	18
2pπ	0,9842	-0,3407	-0,0164	0,0070	Mn	3d8	0,7184
Зрπ	0 ,05 13	1,0200	0,0553	-0,0234			0.4039
4рπ	0,0074	-0,0249	-0,0465	0,0223			
	-0,0155	0,0747	-0,0675	0,0416			
3dπ	-0,0001	-0,0013	-0,0715	-0,7194		ε	-0. 7352
	-0,0001	-0,0014	-0,0261	-0,3976			
2рπ	0,0010	-0,0017	-0,7461	0,0968			
-	-0,0004	0,0016	-0,3032	0,0442			
	-24 8647	-2 5544	-0 4356	-0.6412			
	Orbitales de base $2p\pi$ $3p\pi$ $4p\pi$ $3d\pi$ $2p\pi$	Orbitales 1π de base $2p\pi$ $0,9842$ $3p\pi$ $0,0513$ $4p\pi$ $0,0074$ $-0,0155$ $3d\pi$ $2p\pi$ $0,0001$ $2p\pi$ $0,0010$ $-0,0004$ E $-24,8647$	Orbitales 1π 2π de base $2p\pi$ $0,9842$ $-0,3407$ $3p\pi$ $0,0513$ $1,0200$ $4p\pi$ $0,0074$ $-0,0249$ $-0,0155$ $0,0747$ $3d\pi$ $-0,0001$ $-0,0013$ $2p\pi$ $0,0010$ $-0,0014$ $2p\pi$ $0,0010$ $-0,0017$ $-0,0004$ $0,0016$	Orbitales 1π 2π 3π de base 3π $0,9842$ $-0,3407$ $-0,0164$ $3p\pi$ $0,0513$ $1,0200$ $0,0553$ $4p\pi$ $0,0074$ $-0,0249$ $-0,0465$ $-0,0155$ $0,0747$ $-0,0675$ $3d\pi$ $-0,0001$ $-0,0013$ $-0,0715$ $2p\pi$ $0,0010$ $-0,0014$ $-0,0261$ $2p\pi$ $0,0010$ $-0,0017$ $-0,7461$ $-0,0004$ $0,0016$ $-0,3032$	Orbitales 1π 2π 3π 4π de base $2p\pi$ $0,9842$ $-0,3407$ $-0,0164$ $0,0070$ $3p\pi$ $0,0513$ $1,0200$ $0,0553$ $-0,0234$ $4p\pi$ $0,0074$ $-0,0249$ $-0,0465$ $0,0223$ $-0,0155$ $0,0747$ $-0,0675$ $0,0416$ $3d\pi$ $-0,0001$ $-0,0013$ $-0,0715$ $-0,7194$ $2p\pi$ $0,0010$ $-0,0014$ $-0,0261$ $-0,3976$ $2p\pi$ $0,0010$ $-0,0017$ $-0,7461$ $0,0968$ $-0,0004$ $0,0016$ $-0,3032$ $0,0442$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Orbitales 1π 2π 3π 4π Orbitales de basea $2p\pi$ $0,9842$ $-0,3407$ $-0,0164$ $0,0070$ Mn $3d\delta$ $3p\pi$ $0,0513$ $1,0200$ $0,0553$ $-0,0234$ $-0,0074$ $-0,0249$ $-0,0455$ $0,0223$ $4p\pi$ $0,0074$ $-0,0249$ $-0,0465$ $0,0223$ $-0,0155$ $0,0747$ $-0,0675$ $0,0416$ $3d\pi$ $-0,0001$ $-0,0013$ $-0,0715$ $-0,7194$ ε $2p\pi$ $0,0010$ $-0,0014$ $-0,0261$ $-0,3976$ $2p\pi$ $0,0010$ $-0,0017$ $-0,7461$ $0,0968$ $-0,0004$ $0,0016$ $-0,3032$ $0,0442$

ENDI

A P P

C E

- 98 -

COEFFICIENTS LCAO ET ENERGIES DES ORBITALES DE L'ETAT (9 σ 4 π^2 16 10 σ) ⁶ Δ , R = 3,6 Bohrs

B I B L I O G R A P H I E

¢. .

(1)	K.D. CARLSON, E. LUDENA et C. MOSER. J. Chem. Phys. 43 2408 (1965)
(2)	K.D. CARLSON et R.K. NESBET, J. Chem. Phys. 41 1051 (1964)
(3)	K.D. CARLSON et C. MOSER, J. Chem. Phys. 44 3259 (1965)
(4)	BAGUS et PRESTON, J. Chem. Phys. <u>59</u> 2986 (1973)
(5)	H. KEYSER, Handburch Spektro. Bd, V, S.768 (1910)
(6)	A.K. SEN GUPTA : Z. Physik 91, 471 (1934)
(7)	J.M. DAS SARMA : Z. Physik 157 98 (1959)
(8)	B. PINCHEMEL, D.E.A. Lille (1972)
(9)	A.B. CALLEAR et G.N. NORRISH, Proc. roy. Soc. A.259 304 (1960)
(10)	P. NIAY, D.E.A. Lille (1968)
(11)	J. THIBAULT, D.E.A. Lille (1968)
(~1~2)	R. MECKE et M. GUILLERY, Phys. Z. <u>28</u> 514 (1927)
(13)	M. NINOMIYA, J. Phys. Soc. Japan <u>10</u> 829 (1955)
(14)	C. FROESE FISCHER, Calculs Hartree-Fock pour les atomes. Dept of Mathematics
	University of British Columbia Vancouver (1968)
(15)	L. LANDAU et E. LIFCHITZ, Mécanique Quantique Editions MIR. MOSCOU 1967
(16)	F. HUND et R.S. MULLIKEN, Phys. Rev. 32 186 (1928)
(17)	C.C.J. ROOTHAAN. Rev. Mod. Phys. 23 69 (1951)
(18)	C.C.J. ROOTHAAN. Phys. Rev. 32 179 (1960)
(19)	R. DAUDEL, R. LEFEBVRE, C.M. MOSER "Quantum Chemistry" (Interscience
	Publishers Inc. New York 1959)
(20)	J.C.SLATER, Phys. Rev. <u>36</u> 57 (1930)
(21)	E. CLEMENTI et D.L. RAIMONDI, J. Chem. Phys. 38 2686 (1963)
(22)	RAFTERY, SCOTT et RICHARDS, J. Phys. B.5 1293 (1972)
(23)	C.E. MOORE, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards (1952)
(24)	E. CLEMENTI, IBM. Res. Develop <u>S9</u> 2 (1965)
(25)	E. CLEMENTI, R. MATCHA et A. VEILLARD, J. Chem. Phys. 47 1865 (1967)
(26)	W.G. RICHARD, G. VERHEAGEN et C.M. MOSER, J. Chem. Phys. 45 3226 (1966)
(27)	L.C. ALLEN, E. CLEMENTI et H.M. GLADNEY, rev. Mod. Phys. <u>35</u> 465 (1963)
(28)	J. LINDERBERG et H. SHULL, J. Mol. Spect. <u>5</u> 1 (1960) O. SINANOGLU, J. Chem.
	Phys. <u>36</u> 706 (1962) ; <i>id.</i> <u>36</u> 3198 (1962)
(29)	J. SCHAMPS, thèse de doctorat (Lille 1973)
(30)	R.S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 7, 14 (1939)

- 99 -

- (31) B. ROSEN, Données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques PERGAMON PRESS (1970)
- (32) J.T. HOUGEN, "The calculation of rotational energy levels and rotational line intensities in diatomic molecules" Monographie 115 National Bureau of Standarts (1970)
- (33) W. HEISENBERG et P. JORDAN, Z. Phys. <u>37</u> 268 (1926)
- (34) J. H. VAN VLECK, Rev. Mod. Phys. 23 213 (1951)
- (35) I. KOVACS, Rotational Structure in the Spectra of Diatomic moleculesA. HILGER London (1969)
- (36) J.H. VAN VLECK, Phys. Rev. 33 467 (1969)
- (37) K.S. RAO Indian. J. Phys. <u>26</u> 47 (1952)
- (38) S. FRAGA et B.J. RANSIL, J. Chem. Phys. <u>35</u> 669 (1961)

TABLE DES MATIERES

	INTR	ODUCTIO	<u>N</u>		2
CHAPI	TRE	I. : ET	UDE QUALI	TATIVE DU SPECTRE DE MnO	
	1	Condit	i ma amá	mimoutalaa	2
	1. –	Conucc	cons expe		5
	<i>4</i> . –	Spectr	ographes	<i>utilises</i>	4
		21.	a faible	dispersion	
		22.	à grande	dispersion	
	3	Etude	du spectr	e de vibration	9
	4	Etude relati	des spect ves à la	res à grande dispe rsion et remarques structure de rotation	10
	5	Conclu	sion	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	11
CHAPI	TRE	II. : C	ALCULS SC	F-LCAO-MO DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L	MnO.
	€ 2 × 2 × 2 ×	- 1	_	and the second	
	1	Déterm niques	ination q de MnO	ualitative des pl us bas états électro-	12
	2	Méthod	es et moy	ens de calcul	15
		21.	Hypothès	es de départ	
		22.	Méthode	SCF-LCAO-MO	
		23.	Notation	S	
			2 3. 1.	Fonctions d'onde	
			23. 2.	Hamiltoniens et énergies	
		2 -1	Moyana a		
	3	Calaul	nogens a		20
	0.	2 _ 1	Colcula	C/F as have minimals	20
		<i>J1</i> .	2 7 1	De civition de la base destrit las	
			31.1.	definition de la base d'orbitales atomiques minimale.	
			31.2.	Etats calculés dans la base minimale	
			31.3.	Résultats des calculs SCF en base minimale	
		32.	Calculs base dou	SCF en base mixte (orbitales externes en ble zéta)	
			32.1.	Problèmes liés au choix d'une base de grande dimension.	
			32.2.	Définition de la base mixte, comparaison avec la base totalement double zéta.	
			32.3.	Etats calculés en base mixte et résultats des calculs.	

	4	Calcul de l'énergie des autres états de la configuration (90 $4\pi^2$ $1\delta^2$) à l'aide des orbitales fixées de l'état $^6\Sigma^+$	33
		41. Principe et justification de la méthode	
		42. Energie des états d'une configuration $\sigma \pi^2 \delta^2$	
¢		43. Application à la configuration 90 $4\pi^2$ 18 ² de MnO	
	5	Diagramme des états électroniques (approximation à une configuration par état)	39
	6	Calculs d'interaction de configuration de l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$	41
		61. Généralités sur l'interaction de configuration	
		62. Types de configurations incluses dans la C.I.	
		63. Résultats de la C.I.	
	7	Mode de liaison dans la molécule Mn0	46
		71. Etude de la population atomique	
		72. Conséquence de la forte localisation des orbitales moléculaires de valence sur l'orbitale atomique 3d du manganèse.	
CHAP	ITRE	III. : ETUDE GENERALE DE LA STRUCTURE D'UN ETAT 6_{Σ} +	
	1	Introduction	55
	2	Définition du hamiltonien et de la base	55
	3	Action du hamiltonien de rotation	57
	4	Comportement des vecteurs de base des divers états par	5,
		rapport à l'opération de symétrie σ_v	58
	r .		
	5	Action des operateurs H_{SS} , H_{SR} et H_{D}	60
		51. Interaction spin-spin.	
		52. Interaction spin-rotation.	
		53. Distorsion centrifuge.	
	6. –	Effet de l'interaction entre les états électroniques voisins et l'état ${}^{6}\Sigma^{+}$	63
		61. Interactions dues au hamiltonien de rotation.	•
		62. Interactions dues au homiltonien spin-orbite.	
		63. Méthode de calcul des éléments matriciels.	
	7	Calcul des éléments des matrices de couplage	65
		71. Matrices de couplage entre états n'interagissant que par le hamiltonien spin-orbite.	
		72. Matrices de couplage entre états interagissant par les hamiltoniens spin-orbite et de rotation.	
		72.1. Matrice d'interaction entre états ^{6}II et $^{6}\Sigma^{+}$	
		72.2. Interactions entre états $^{6}\Sigma$.	

8.	- Forme générale des éléments de matrice d'un état ${}^{6}\Sigma^{+}$	73
9.	- Diagonalisation	76

CHAPITRE IV. - ETUDE DE LA STRUCTURE DE ROTATION DE LA TRANSITION $A^{6}\Sigma^{+} - X^{6}\Sigma^{+}$ DE MnO. I. - Introduction 81 2. - Transitions et intensités 81 3. - Détermination approximative des constantes de rotation 83 4. - Détermination des constantes d'interaction spin-spin ε' et ε'' . 84 5. - Etude de l'influence des paramètres γ' et γ'' ... 86 5.-1. Interactions entre les composantes $\Omega = \frac{5}{2}$ de l'état $X^{6}\Sigma^{+}$ et de l'état ⁶II (9 σ 4 π 1 δ^{2} 10 σ) 5.-2. Interactions entre les composantes $\Omega = \frac{5}{2}$ de l'état $X^{6}\Sigma^{+}$ et de l'état ${}^{6}\Pi$ ((9 σ)⁰ $4\pi^{2}$ $1\delta^{2}$ 5π) 5.-3. Interactions entre les états ${}^{6}\Pi$ et l'état $A^{6}\Sigma^{+}$ 6. - Calcul précis des constantes de rotation B' et B". 89 7. - Conclusion 93 CONCLUSION 94 APPENDICE 95 BIBLIOGRAPHIE 99



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'U.E.R. de Physique fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de Spectroscopie des Molécules diatomiques, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

Que Monsieur le Professeur BECART 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 et pour avoir accepté de présider le Jury.

Je remercie Monsieur le Professeur WERTHEIMER ainsi que Monsieur le Professeur SCHILTZ qui ont accepté d'être membres du Jury.

Je tiens à remercier également Madame LEFEBVRE-BRION, Maître de Recherche au C.N.R.S. qui a bien voulu s'intéresser à mon travail et faire partie du Jury.

Je remercie tout particulièrement J. SCHAMPS pour l'aide efficace qu'il m'a apportée dans les différentes phases de ce travail.

J'adresse également mes remerciements à mes collègues de Laboratoire.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué à l'élaboration matérielle de ce mémoire, en particulier Madame FOULON et Monsieur RAFFAUD.