

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Michel ROBBE

*

PERTURBATIONS ET PREDISSOCIATIONS

DANS LES MOLECULES DIATOMIQUES



ROLE DU COUPLAGE SPIN-ORBITE

*

Soutenue le 22 novembre 1978 devant la Commission d'examen.

Membres du Jury :

M. WERTHEIMER R.,	Président.
M ^{me} LEFEBVRE-BRION H.	Rapporteur.
M. BECART M.	"
M. FIELD R.W.	"
M. SCHAMPS J.	"
M. LEHMANN J.C.	Examineur
M. DUROIS I.	"

A ma femme

A mes enfants

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de LILLE, dans le laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. et en collaboration étroite avec le Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée de PARIS.

Que Monsieur le Professeur M. 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.

J'exprime ma sincère gratitude à Madame HÉLÈNE LEFEBVRE-BRION, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui m'a initié aux méthodes de traitement théorique des systèmes diatomiques et qui m'a proposé ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour m'avoir constamment apporté le concours de sa grande compétence et pour avoir souvent pris une part active à la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur R. WERTHEIMER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur J.C. LEHMANN, Professeur à l'Université de PARIS VI, Monsieur I. DUBOIS, Professeur à l'Institut d'Astrophysique de LIEGE et Monsieur R.W. FIELD, Professeur au Massachusetts Institute of Technology de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et de la confiance qu'ils m'ont témoigné en acceptant d'être membres de mon Jury.

Les expériences concernant la molécule N_2 ont été réalisées à l'Observatoire de Meudon. Je remercie tout particulièrement F. LAUNAY qui a obtenu les spectres présentés dans cette thèse et dont j'ai pu apprécier l'enthousiasme et l'amitié chaleureuse.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur R. LEFEBVRE, Professeur à l'Université de PARIS VI pour les discussions fructueuses que nous avons eues à propos de ce travail.

Mes remerciements iront aussi à tous mes collègues du Laboratoire et particulièrement à J. SCHAMPS pour l'aide qu'il m'a apporté par sa compétence scientifique.

Enfin j'adresse tous mes remerciements à Mesdames NICOL et ANGTIER qui ont eu la tâche ingrate de dactylographier ce manuscrit et à Messieurs RAFFAUD, CAREY et VILAIN qui ont contribué à son élaboration matérielle.

INTRODUCTION

Il n'est pas rare que l'analyse des spectres électroniques des molécules diatomiques révèle la présence d'anomalies que l'on classe sous le vocable général de perturbation. Ces perturbations sont dues à des interactions répulsives entre niveaux d'énergie appartenant à des états électroniques différents. Outre leur intérêt purement spectroscopique, les perturbations interviennent directement dans l'interprétation de divers processus physiques tels que les durées de vie d'états métastables, les mécanismes de prédissociation ou encore certains transferts d'énergie intramoléculaire vibration-électronique induits par collision.

Deux cas peuvent se présenter :

- l'état perturbateur est un état lié, c'est-à-dire un état dont le spectre des niveaux rovibroniques est discret. Alors les perturbations se traduisent le plus généralement soit par des déplacements des raies observées par rapport à leur position calculée à partir d'un modèle, soit par des distributions anormales d'intensité.
- l'état perturbateur est un continuum de dissociation et on parle alors de prédissociation dont les manifestations les plus caractéristiques sont un aspect diffus de certaines bandes ou un arrêt brusque de la structure de rotation en émission.

La mise au point des méthodes expérimentales modernes que sont la spectroscopie électronique à haute résolution et les techniques basées sur l'utilisation des lasers, le développement parallèle des moyens et des techniques de calcul numérique, la sophistication des méthodes de calcul ab-initio des paramètres d'interaction variés ont donné une impulsion nouvelle à l'étude de ces phénomènes en permettant notamment de connaître les éléments de matrice des opérateurs responsables de ces perturbations.

Nous présentons ici, les résultats d'un ensemble de travaux qui s'inscrivent dans le cadre général de l'interprétation théorique des perturbations intramoléculaires et des processus de prédissociation en mettant particulièrement l'accent sur le rôle du couplage spin-orbite.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'étude ab-initio des paramètres de perturbation dans les plus bas états de valence de symétrie $^1\Pi$ et $^3\Pi$ des molécules CO, CS et SiO, habituellement représentés par la configuration $\sigma\pi^4\pi'$ dans l'approximation à une seule configuration. Ces états $^1\Pi$ et $^3\Pi$ sont perturbés par les états provenant de la configuration $\sigma^2\pi^3\pi'$. Pour ces trois molécules qui possèdent la caractéristique commune d'avoir dix électrons de valence, il était intéressant de voir si les similitudes qu'elles présentent au niveau de leur structure électronique se retrouvent dans leur comportement face aux perturbations, et de rechercher dans quelle mesure on peut décrire les détails des perturbations en conservant le modèle des configurations pures si utile dans une première approche des phénomènes.

Les éléments de matrice entre les états qui se perturbent, peuvent être réduits aux éléments de matrice des opérateurs monoélectroniques notés sous la forme de deux paramètres :

$$\underline{a} = \langle \pi | aL^+ | \sigma \rangle \quad \text{pour l'opérateur spin-orbite}$$

$$\text{et } \underline{b} = \langle \pi | L^+ | \sigma \rangle \quad \text{pour l'opérateur électronique-rotation.}$$

Nous montrerons alors que, si d'un point de vue semi-empirique, il peut être commode de considérer des paramètres électroniques d'interaction \underline{a} et \underline{b} constants avec la distance internucléaire et quelque soit le type d'interaction considéré, ceci ne constitue qu'une première approximation et qu'une interprétation détaillée des résultats expérimentaux suppose des calculs ab-initio raffinés de ces paramètres.

A cette occasion, nous verrons que l'approximation à une seule configuration convient pour représenter les états de la configuration $\sigma^2\pi^3\pi'$, mais que ce n'est plus le cas pour les états de symétrie Π pour lesquels il faudra utiliser des fonctions d'onde électroniques d'interaction de configuration et nous verrons alors que la configuration $\sigma\pi^3\pi'^2$ joue un rôle non négligeable.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons illustré les phénomènes de perturbation entre états discrets et un continuum de dissociation par l'étude de la prédissociation de l'état $b^1\Pi_u$ de la molécule N_2 . Cette prédissociation connue depuis fort longtemps, a fait l'objet récemment d'une étude quantitative des largeurs de raies (LEONI et DRESSLER 1972), mais son origine n'a pas été clairement établie.

Nous avons donc proposé et testé un modèle de prédissociation indirecte de l'état $b^1\Pi_u$ par couplage spin-orbite avec l'état $C^3\Pi_u$, lequel est fortement prédissocié par interaction électrostatique avec le continuum de dissociation de l'état $C^3\Pi_u$.

Cette prédissociation accidentelle nécessite le calcul précis des interactions entre les différents états : en particulier nous avons déterminé par des calculs ab-initio les valeurs des paramètres d'interaction électronique entre états de même symétrie et des paramètres d'interaction spin-orbite. Le traitement quantique exact par résolution des équations couplées du problème nous permettra d'atteindre les largeurs de prédissociation calculées que nous comparerons aux valeurs expérimentales de LEONI et DRESSLER pour l'isotope $^{14}\text{N}_2$ et à de nouvelles valeurs obtenues à l'aide de nouvelles expériences réalisées à l'Observatoire de Meudon sur le spectrographe de 10 mètres sous-vide, pour l'isotope $^{15}\text{N}_2$. Nous pourrons alors décider si oui ou non les états de Rydberg triplets jouent un rôle dans ce mécanisme de prédissociation.

PREMIERE PARTIE

ETUDE THEORIQUE DES PERTURBATIONS DANS
LES MOLECULES CO, CS, SiO

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

A - LE MODELE ELECTRONIQUE DE LA MOLECULE DIATOMIQUE ET DEFINITION DES PERTURBATIONS

Une molécule diatomique est un système de deux noyaux A et B (de masses M_A et M_B) séparés par la distance R et de N électrons qui gravitent dans le champ axial créé par ces noyaux.

Le hamiltonien total du système s'écrit alors en unités atomiques, (1 u.a = 219475 cm^{-1}), en négligeant les effets relativistes :

$$(1) \quad H = H_{el} + T_N(R)$$

où H_{el} est le hamiltonien électronique du système

$T_N(R)$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux.

Si on repère les particules dans un référentiel lié au mouvement de rotation des noyaux et dont l'origine est au centre de masse des noyaux, l'expression du hamiltonien électronique est :

$$(2) \quad H_{el} = \frac{Z_A Z_B}{R} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\Delta_i}{2} - Z_A \frac{1}{r_{iA}} - Z_B \frac{1}{r_{iB}} \right) + \sum_i \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}$$

où r_{iA} et r_{iB} sont les distances séparant l'électron i des noyaux A et B et r_{ij} la distance qui sépare deux électrons i et j. On reconnaît dans cette expression du hamiltonien électronique

- un terme de répulsion coulombienne des noyaux : $\frac{Z_A Z_B}{R}$,

- un terme d'énergie cinétique des électrons : $\sum_{i=1}^N -\frac{\Delta_i}{2}$

- les termes d'attraction électrostatique électron-noyau : $\sum_{i=1}^N \left(-Z_A \frac{1}{r_{iA}} - Z_B \frac{1}{r_{iB}} \right)$

et enfin un terme de répulsion coulombienne entre électrons : $\sum_i \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}$

L'opérateur d'énergie cinétique des noyaux se compose de deux termes :

- un opérateur d'énergie cinétique de vibration qui s'écrit :

$$(3) \quad T_{Nvib} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right)$$

et un opérateur d'énergie cinétique de rotation dont l'expression est :

$$(4) \quad T_{Nrot} = \frac{I}{2\mu R^2} |\vec{J}|^2 = B |\vec{J}|^2$$

où μ est la masse réduite de la molécule : $\frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$, B est la constante de rotation et \vec{J} le moment angulaire de rotation des noyaux tel que le moment cinétique total de la molécule $\vec{J} = \vec{J} + \vec{L} + \vec{S}$, avec \vec{L} : le moment cinétique orbital et \vec{S} le moment cinétique de spin des électrons.

La fonction d'onde rovibronique totale peut être développée pour chaque valeur de la distance internucléaire R sur une base complète de fonctions propres orthonormées, $|\phi_n(r,R)\rangle$ sous la forme :

$$(5) \quad |\psi_{rve}\rangle = \sum_n |\chi_n(R)\rangle \otimes |\phi_n(r,R)\rangle$$

où r est l'ensemble des coordonnées électroniques dans le référentiel choisi et où les coefficients du développement sont des fonctions de R : $|\chi_n(R)\rangle$.

La résolution de l'équation de Schrödinger :

$$(6) \quad H \psi_{rve} = E \psi_{rve}, \text{ nous conduit alors au système d'équations couplées suivant :}$$

$$(7) \quad (T_N(R) + \langle \phi_m(r,R) | H_{el} + T_N(R) | \phi_m(r,R) \rangle - E) \otimes |\chi_m(R)\rangle = - \sum_{n \neq m} \langle \phi_m(r,R) | T_N(R) | \phi_n(r,R) \rangle \otimes |\chi_n(R)\rangle$$

dans lequel E représente l'énergie totale du système.

Pour résoudre ce système d'équations couplées, diverses approximations ont été développées dont la plus couramment utilisée est certainement l'approximation de BORN-OPPENHEIMER (1). Cette approximation repose essentiellement sur le faible rapport de la masse de l'électron à celle du noyau. On peut alors traiter le mouvement des électrons en supposant les noyaux immobiles à une distance donnée R l'un de l'autre.

Les fonctions $|\phi_n(r,R)\rangle$ sont alors choisies comme étant les fonctions propres du hamiltonien électronique $|\phi_n(r,R)\rangle$ soit :

$$(8) \quad H_{el} |\phi_n(r,R)\rangle = E_n(R) |\phi_n(r,R)\rangle$$

Les valeurs propres $E_n(R)$ constituent les courbes d'énergie potentielle adiabatiques. Le mouvement des noyaux est traité dans ce potentiel $E_n(R)$.

Les fonctions $|\chi_n(R)\rangle$ dépendent donc des coordonnées nucléaires, et nous noterons ces fonctions sous la forme $|\chi_n(R)\rangle \equiv |\theta_J(\theta, \phi)\rangle$.

Ainsi la fonction d'onde rovibronique totale s'écrit :

$$(9) \quad \psi_{rve}^{BO} = |\phi_n(r, R)\rangle \equiv |\chi_n^{BO}(R)\rangle \equiv |\theta_J(\theta, \phi)\rangle$$

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger dans le système d'équations couplées (7) ci-dessus, les termes diagonaux et non-diagonaux de l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux. On obtient alors l'équation (10)

$$(10) \quad (T_N(R) + E_n(R) - E_n^{BO}) |\chi_n^{BO}(R)\rangle \equiv |\theta_J(\theta, \phi)\rangle = 0$$

Cette approximation de Born-Oppenheimer est bien adaptée à l'étude spectroscopique d'états stationnaires de molécules diatomiques où les noyaux effectuent des mouvements lents par rapport à ceux des électrons.

Néanmoins, il faut garder présent à l'esprit que nous avons ainsi négligé certains termes tels que les éléments de matrice non diagonaux de l'opérateur d'énergie cinétique de vibration des noyaux, qui sont à l'origine de perturbations dont nous discuterons dans la seconde partie de cette thèse, tels que les termes d'origine relativiste qui sont à l'origine des perturbations les plus fréquentes : celles dues à l'opérateur spin-orbite.

L'apparition de perturbations dans un spectre électronique correspond donc à une mise en défaut de l'approximation de Born-Oppenheimer ; par exemple, lorsque l'un des niveaux d'une transition (dit perturbé) se trouve être très proche en énergie d'un autre niveau appartenant à un autre état électronique, et moyennant le respect des règles de sélection, des termes habituellement négligés lors de la séparation des mouvements électronique et nucléaire prennent, dans cette zone de perturbation, une importance prépondérante.

Si on appelle E_1 et E_2 les énergies dites déperturbées des niveaux de rotation (obtenues quand l'approximation de Born-Oppenheimer est valable), et si on désigne par H_{12} l'élément matriciel de perturbation, dû à la partie du hamiltonien négligée dans cette approximation :

$$(11) \quad H_{12} = \langle \phi_1(r, R) | \chi_{v_1}^-(R) | \theta_J(\theta, \phi) | H | \phi_2(r, R) | \chi_{v_2}^-(R) | \theta_J(\theta, \phi) \rangle$$

les niveaux perturbés ont des énergies E' données par l'équation :

$$(12) \quad \begin{vmatrix} E_1 - E' & H_{12} \\ H_{12} & E_2 - E' \end{vmatrix} = 0$$

dont les solutions sont :

$$(13) \quad E' = \frac{1}{2} (E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4 H_{12}^2}$$

Le but de toute étude de perturbations est d'obtenir la valeur de l'élément de matrice d'interaction afin de comprendre l'origine de la perturbation et d'obtenir des informations sur l'état perturbateur.

Lorsqu'à l'étude expérimentale est jointe une étude théorique permettant d'exprimer les états électroniques en termes de configurations, il est alors possible d'atteindre à une réelle compréhension du phénomène. Dans cette étude théorique de la série des molécules isoconfigurationnelles à la molécule CO nous avons visé deux buts : le premier était d'associer à des études expérimentales précises, des calculs ab-initio des paramètres de perturbation et de permettre ainsi une meilleure connaissance des spectres électroniques des molécules concernées : le second était de chercher à dégager des règles qui permettraient de prédire éventuellement le comportement des éléments de matrice de perturbation pour des molécules plus lourdes que celles étudiées dans le cadre de ce travail et dont le calcul théorique du spectre électronique serait trop complexe. Citons par exemple le cas de la molécule AsN étudiée à l'Université de Lyon.

Les perturbations observées dans toutes ces molécules sont similaires : elles se produisent dans les niveaux vibrationnels des états $^1\Pi$ et $^3\Pi$ les plus bas et ont fait l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales très précises.

Pour la molécule CO par exemple, FIELD, WICKE, SIMMONS et TILFORD (2) ont publié une analyse unifiée et systématique fondée sur l'ensemble des données expérimentales disponibles sur les phénomènes de perturbation. Une étude équivalente a été faite pour la molécule SiO par FIELD, LAGERQVIST et RENHORN (3) ainsi que pour la molécule CS par COSSART et BERGEMAN (4a) et COSSART, HORANI et ROSTAS (4b).

Ces perturbations sont dues à des interactions de type spin-orbite et électronique-rotation avec les niveaux vibrationnels des états $^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^3\Delta$, $^1\Sigma^-$ et $^1\Delta$.

On voit ainsi se dessiner les deux phases essentielles de ce travail :

- a) calcul des fonctions d'onde des états concernés par les perturbations
- b) calcul ab-initio des éléments de matrice de perturbation et comparaison avec l'expérience.

B - CALCULS DES FONCTIONS D'ONDE

B-1 . Méthode SCF - LCAO - MO

HUND et MULLIKEN (5) ont développé les premiers un modèle à particules indépendantes, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel à symétrie axiale créé par les noyaux et à un effet d'écran moyen dû aux autres électrons. Ils ont introduit la notion de spin-orbitale, produit d'une orbitale (fonction solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique) par une fonction propre de spin.

Une configuration électronique sera définie par la donnée des couches moléculaires occupées. Les nombres d'occupation sont indiqués en exposant. En précisant les spin-orbitales occupées dans chaque couche, on obtient une représentation en déterminants de Slater, qui sont des produits antisymétrisés des spin-orbitales.

L'approximation LCAO-MO consiste à écrire chaque orbitale moléculaire sous forme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques de symétrie correcte :

$$\phi_i = \sum_p C_{ip} \chi_p$$

Nous utiliserons des orbitales χ_p du type "orbitales de Slater" :

$$(14) \chi_p(n, l, m) = \frac{(2\zeta)^{n-1}}{(2n)!} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi)$$

La méthode du champ auto-cohérent (SCF) a été adaptée par ROOTHAAN (6) aux calculs d'énergie moléculaire pour le cas des configurations à couches complètes, puisqu'il s'agissait avant tout d'une méthode développée pour les atomes. En 1961, il étendait la méthode au calcul d'énergie d'états à couches ouvertes (7). Dans le cas du calcul de l'énergie d'états à couches complètes, il suffit d'un hamiltonien SCF par type de symétrie d'orbitales occupées, par contre dans le cas du calcul de l'énergie d'états à couches ouvertes, il est nécessaire d'utiliser autant d'hamiltoniens SCF d'une symétrie donnée qu'il y a de types d'occupation des couches de cette symétrie.

Dans tous les cas, il comprend les trois types d'opérateurs suivants :

- les opérateurs monoélectroniques :

$$-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z_A}{r_{iA}} - \frac{Z_B}{r_{iB}} \quad \text{où } \Delta_i \text{ est le laplacien}$$

- les opérateurs coulombiens désignés par J_i tels que :

$$(15) \quad \int \phi_k^* (1) J_i (1) \phi_k (1) dv_1 = \int \phi_k^* (1) \phi_i^* (2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k (1) \phi_i (2) dv_1 dv_2 = J_{ik}$$

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

- les opérateurs d'échange désignés par K_i tels que

$$(16) \quad \int \phi_k^* (1) K_i (1) \phi_k (1) dv_1 = \int \phi_k^* (1) \phi_i^* (2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k (2) \phi_i (1) dv_1 dv_2 = K_{ik}$$

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

La méthode du champ auto-cohérent dans l'approximation LCAO consiste à minimiser l'énergie totale en faisant varier les coefficients C_{ip} par une méthode itérative.

Il est évident que l'on ne peut atteindre l'énergie Hartree-Fock de la molécule que pour un nombre infini d'orbitales atomiques de base.

On commet donc une erreur systématique sur la valeur calculée de l'énergie des états moléculaires en prenant une base finie.

De plus pour atteindre l'énergie électronique expérimentale, il faut tenir compte non seulement de l'énergie de corrélation qui est la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie totale non relativiste mais aussi de l'énergie relativiste.

Pour ce qui est de l'énergie relativiste, on peut raisonnablement penser qu'elle n'est importante que pour les couches internes. Le passage d'un état à un autre différant du premier uniquement par l'occupation des couches externes ne fait intervenir que des différences d'énergie relativiste dont la valeur peut être négligée.

Quant à l'énergie de corrélation entre les électrons, on peut en tenir compte par une interaction de configurations (CI) procédé qui consiste à considérer que la fonction d'onde d'un état moléculaire n'est plus représentée par une seule configuration, mais par un mélange d'un très grand nombre de configurations et qui met ainsi en jeu les couplages entre les états de même symétrie, les coefficients de ce mélange étant déterminés en appliquant le principe variationnel à l'énergie totale.

B-2 . Calcul des fonctions d'onde

La première étape de nos calculs théoriques consiste à calculer les fonctions d'onde SCF des plus bas états électroniques de chaque molécule, dans l'approximation à une seule configuration, qui soient raisonnablement proches de la limite Hartree-Fock. On notera, qu'à cause de modalités pratiques évidentes, les orbitales χ_p qui constituent la base atomique sont en nombre limité. Plus la base est étendue, plus on peut espérer se rapprocher de la limite Hartree-Fock qui ne serait atteinte que pour une base fictive complète formée d'une infinité de fonctions χ_p .

Les bases d'orbitales atomiques de type SLATER que nous avons utilisées sont au moins du type double-zéta et dans le cas de CO et de SiO, elles sont même renforcées par une troisième orbitale 2p qui assure à la base plus de flexibilité sur les orbitales p, qui sont les orbitales importantes pour nos calculs de paramètre de perturbation comme nous le verrons plus loin.

Pour les trois molécules CO, CS et SiO nous avons déterminé les fonctions d'onde SCF des états électroniques suivants :

$\chi^{1\Sigma^+}$ dont la configuration est du type $\sigma^2\pi^4$ en ne précisant que les couches les plus externes,

$^1\Pi, ^3\Pi_r$ de configuration $\sigma\pi^4\pi'$

$^3\Delta, ^1\Delta, ^3\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Sigma^-$ de configuration $\sigma^2\pi^3\pi'$.

Dans le but d'améliorer la précision des fonctions d'onde, nous avons effectué des calculs d'interaction de configurations (CI). Le choix des configurations a été fait en fonction de deux considérations :

a) Les opérateurs donnant naissance aux perturbations sont essentiellement proportionnels à des opérateurs monoélectroniques. Nous avons vu en effet que les perturbations dans les molécules du groupe CO sont essentiellement dues à l'opérateur spin-orbite. Par conséquent, en ce qui concerne le calcul des éléments de matrice non diagonaux de ces opérateurs, les configurations les plus importantes pour notre point de vue sont celles qui sont monoexcitées par rapport à la configuration principale de l'état perturbé ou de l'état perturbateur.

b) Certaines configurations non incluses dans le critère (a) sont nécessaires parce qu'elles possèdent un grand élément matriciel du hamiltonien électronique avec la configuration dominante ou parce qu'elles assurent des produits de dissociation corrects : ce sont les configurations ne visant qu'à minimiser l'énergie.

Pour respecter ces critères, nous avons été amenés à inclure de 50 à 100 configurations selon les états, excepté dans le cas des calculs SCF-CI des états $^3\Pi$ de SiO où nous avons inclus jusqu'à 376 configurations. Tous ces calculs ont été effectués au CIRCE (Orsay) sur un ordinateur IBM-370-168 à l'aide du programme ALCHEMY écrit par BAGUS, LIU, McLEAN et YOSHIMINE (8).

7 - PERTURBATIONS D'ORIGINE SPIN-ORBITE

Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, nous avons vu que les interactions dues au spin n'intervenaient pas. Tant que l'énergie d'interaction spin - axe moléculaire est grande vis-à-vis des différences d'énergie entre niveaux de rotation, on peut calculer l'énergie d'interaction spin-orbite par perturbation dans la base des fonctions du cas a) de HUND.

A partir de l'équation relativiste de DIRAC, on peut déduire l'expression du hamiltonien spin - orbite :

$$(17) \quad H_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_A}{r_{iA}^3} \vec{l}_{iA} \cdot \vec{s}_i + \frac{Z_B}{r_{iB}^3} \vec{l}_{iB} \cdot \vec{s}_i \right) - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{(\vec{r}_{ij} \wedge \vec{p}_i) \cdot (\vec{s}_i + 2\vec{s}_j)}{r_{ij}^3}$$

(où α est la constante de structure fine).

Le premier terme de ce hamiltonien est un opérateur monoélectronique, (spin-orbite direct) alors que le second est un opérateur biélectronique (spin- autre orbite) qui a pour effet de contrebalancer le champ dû aux noyaux et qui est la plupart du temps introduit dans le premier terme. En effet, si on néglige les interactions spin - autre orbite entre électrons impairs, le reste de l'interaction spin - autre orbite est proportionnel à $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ (9). On peut alors écrire ce hamiltonien sous la forme d'une somme d'opérateurs monoélectroniques (10) :

$$(18) \quad H_{SO} \approx \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \left(\frac{Z_A \text{ eff}}{r_{iA}^3} \vec{l}_{iA} \cdot \vec{s}_{iA} + \frac{Z_P \text{ eff}}{r_{iB}^3} \vec{l}_{iB} \cdot \vec{s}_{iB} \right)$$

En repérant les électrons par rapport au centre de masse de la molécule, on peut écrire H_{SO} sous la forme simplifiée :

$$(19) \quad H_{SO} \approx \sum_i a_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

En développant les produits scalaires $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ on obtient finalement :

$$(20) \quad H_{SO} \approx \sum_i a_i \left(l_{zi} s_{zi} + \frac{1}{2} l_i^+ s_i^- + \frac{1}{2} l_i^- s_i^+ \right)$$

Ainsi il apparaît clairement que l'opérateur spin-orbite est la cause des perturbations homogènes ($\Delta\Omega = 0$ selon la classification de HOUGEN (11)) et qu'il peut avoir des éléments de matrice non diagonaux différents de zéro entre :

- deux états tels que $\Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0$ et $\Delta S = 0, \pm 1$
- ou deux états tels que $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$ et $\Delta S = 0, \pm 1$.

D - PERTURBATIONS DUES AU HAMILTONIEN DE ROTATION

Le hamiltonien de rotation s'écrit simplement sous la forme

$$(21) \quad H_{rot} = |\vec{R}|^2 B$$

où \vec{R} est le moment cinétique de rotation des noyaux et B est la constante de rotation

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}, \text{ masse réduite de la molécule.}$$

Si \vec{L} est le moment cinétique orbital et \vec{S} le moment de spin des électrons,
 \vec{J} le moment cinétique total de la molécule

alors $\vec{R} = \vec{J} - \vec{L} - \vec{S}$

$$(22) \quad H_{\text{rot}} \text{ se transforme en } H_{\text{rot}} = B(J^2 - J_z^2) + B(L^2 - L_z^2) + B(S^2 - S_z^2) \\ + B(L^+ S^- + L^- S^+) - B(J^+ L^- + J^- L^+) - B(J^+ S^- + J^- S^+)$$

Les perturbations causées par le hamiltonien de rotation sont dues aux trois termes faisant intervenir les opérateurs échelles J^\pm , L^\pm , S^\pm .

Le terme $B(L^+ S^- + L^- S^+)$ produit des perturbations qu'il est difficile de distinguer des perturbations spin-orbite qu'elles accompagnent.

Elles obéissent à la règle $\Delta\Omega = 0$ avec $\Delta S = 0$, $\Delta\Sigma = -\Delta\Lambda = \pm 1$.

Les termes $B(J^+ L^- + J^- L^+)$ et $B(J^+ S^- + J^- S^+)$ donnent lieu à des perturbations hétérogènes ($\Delta\Omega = \pm 1$ selon HOUGEN (11)) mais seul le premier terme joue un rôle dans les perturbations des molécules étudiées dans le cadre de ce travail. Il est responsable du découplage du moment orbital avec la rotation et l'intensité des perturbations qu'il induit est proportionnelle à $\sqrt{J(J+1)}$ et au facteur vibrationnel $\langle v | \frac{1}{2\mu R^2} | v' \rangle = B_{vv'}$.

Les règles de sélection supplémentaires sont $\Delta S = 0$, $\Delta\Sigma = 0$, $\Delta\Lambda = \pm 1$.

E - MOYEN DE CALCUL DES PARAMETRES D'INTERACTION

Nous nous sommes servis d'un programme écrit par J.A. Hall pour calculer les éléments de matrice non diagonaux de l'opérateur spin-orbite et de l'opérateur L^+ . Ce programme permet de calculer les éléments matriciels de l'opérateur spin-orbite écrit sous la forme la plus générale (17) entre deux déterminants de SLATER bâtis à partir des orbitales moléculaires LCAO-MO. Les orbitales des deux déterminants peuvent appartenir à des ensembles d'orbitales orthogonales différents si bien que l'orbitale $n\lambda$ d'un déterminant ne sera pas en général identique à l'orbitale $n\lambda$ de l'autre déterminant.

Nous dirons dans ce cas que le calcul est fait en "orbitales non orthogonales".

Dans ce programme, on ne calcule que les intégrales comportant des orbitales centrées toutes à la fois sur le même atome. Cette simplification est justifiée par la décroissance très rapide en r_{iA}^{-3} de l'opérateur spin-orbite quand on s'écarte du centre A et parce que la contribution des intégrales monoélectroniques et biélectroniques à deux centres ont tendance à se compenser exactement (12).

Nous avons pu vérifier que cette simplification donne une erreur maximum estimée à 10 %.

Ce même programme offre la possibilité de calculer les constantes spin-orbite diagonales et là encore nous ne tenons compte que des intégrales à un centre.

Toutes les formules permettant de calculer les paramètres de perturbation tant spin-orbite que électronique-rotation avec des fonctions d'onde CI ont été données par J. SCHAMPS (13).

CHAPITRE II

CALCUL DES PARAMÈTRES DE PERTURBATION
DE LA MOLÉCULE CO

Pour ce calcul ab-initio des paramètres de perturbation, nous avons choisi d'étudier la molécule CO et ceci pour deux raisons essentiellement :

- sur le plan expérimental, il s'agit d'une molécule qui a fait l'objet d'études très précises ; en particulier les mesures obtenues par une technique de jets moléculaires associées aux données spectroscopiques ont permis d'acquérir une connaissance détaillée des perturbations qui se produisent entre les différents états de valence de cette molécule.

- sur le plan théorique, HUO (14) avait optimisé une base d'orbitales atomiques de SLATER qui répondait aux critères que nous dictait ce type d'étude, mais n'avait effectué les calculs de fonction d'onde que pour l'état $a^3\Pi$ à une seule valeur de la distance internucléaire.

Pour interpréter leurs résultats de déperturbation FIELD *et al* (2) avaient écrit chaque paramètre de perturbation entre deux niveaux de vibration sous la forme du produit d'un facteur électronique, constant ou peu variable avec la distance internucléaire par un facteur de recouvrement vibrationnel. De plus, ils avaient réduit les facteurs électroniques à deux paramètres seulement

$a = \langle \pi \mid a1^+ \mid \sigma \rangle$ élément de matrice de aL^+ ,
 et $b = \langle \pi \mid 1^+ \mid \sigma \rangle$ élément de matrice de L^+
 entre les orbitales σ_{2p} et π_{2p} .

Nos calculs ont confirmé la validité de la séparation du paramètre d'interaction en deux termes à condition de prendre la valeur du facteur électronique au R-centroïd de la perturbation. Mais le résultat le plus intéressant est que pour la première fois, nous avons montré que les paramètres électroniques a et b sont des fonctions qui peuvent varier assez

fortement avec la distance internucléaire de 75 à 120 cm^{-1} pour les valeurs calculées de 2.0 bohrs à 3.0 bohrs et qui varient de plus selon les états en interaction.

L'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est meilleur que 90 % pour toutes les interactions considérées mettant en jeu l'opérateur spin-orbite. Les résultats sont moins probants en ce qui concerne les interactions électronique-rotation qui supposent le calcul de quantités très faibles et pour lesquelles la CI a une très grande importance.

Reprinted from:

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 59, NUMBER 6 15 SEPTEMBER 1973

Theoretical study of the perturbation parameters in the $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states of CO

J. A. Hall*

Department of Chemistry, The University, Sheffield S3 7HF, England

J. Schamps and J. M. Robbe

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques[†], Université de Lille I, BP 36, 59-Villeneuve d'Ascq, France

H. Lefebvre-Brion[‡]

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23 rue du Maroc, 75-Paris 19ème, France

(Received 14 May 1973)

Completely *ab initio* calculations of the perturbation parameters of the $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states of CO have been carried out and compared with the recent experimental results of Field *et al.* Use has been made of a new program for calculating off-diagonal matrix elements of the $BL \cdot S$ and spin-orbit coupling operators. By including configuration interaction functions built from Hartree-Fock orbitals optimized for each state, good agreement has been obtained between calculated and experimental constants in most cases. Our results show that the perturbations have a strong dependence on R and that they are different for different pairs of states. The single configuration approximation gives a relative error up to 40% and the constancy of perturbation values found by Field *et al.* cannot be attributed to dependence on a single, constant parameter.

I. INTRODUCTION

Perturbations in the vibrational levels of the $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states of CO, known for a long time, have been recently reinvestigated.¹ Molecular beam measurements² combined with spectroscopic data³ have given much precise information on these levels. The perturbations are due to spin-orbit and rotational-orbit interactions with the vibrational levels of the $a'^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$, $I^1\Sigma^-$, and $D^1\Delta$ states. These interactions can be expressed in the form of off-diagonal matrix elements of terms neglected in the nonrelativistic Born-Oppenheimer approximation: the part $\sum_i a_i l_i^+ s_i^-$ of the spin-orbit operator which has nonzero off-diagonal elements between states of the same Ω and two types of operators coming from the rotational Hamiltonian: the first BL^*S^* with the selection rule $\Delta\Omega=0$ and the second BJ^*L^* with the rule $\Delta\Omega=\pm 1$. The interactions are introduced in the form of parameters in a matrix built on the near degenerate levels where the effect of the other levels is taken into account by means of a degenerate second order perturbation theory.^{2,4} Using a nonlinear least squares fitting procedure, Field, Wicke, Simmons, and Tilford¹ have obtained, with a very small uncertainty, experimental values for the vibronic perturbation parameters for each interacting pair of levels.

To obtain from these data information about the electronic part of these interactions, two hypotheses have been introduced by Field *et al.*

(i) Each perturbation parameter between two vibrational levels has been written as a product of a

vibrational factor and an electronic factor. This hypothesis, equivalent to the R -centroid approximation, assumes that the electronic factor is either a constant or, if it depends linearly on R , is the value taken at the R centroid.⁵

(ii) Using a single configuration representation, the electronic factors for different pairs of electronic states can be related. If the Π states are assumed to belong to the $(\pi 2p)^4 (\sigma 2p) (\pi^* 2p)$ configuration and the Σ and Δ states to the $(\pi 2p)^3 (\sigma 2p)^2 (\pi^* 2p)$ configuration and if the molecular orbitals are taken to be the same for all the states, the electronic factors can be reduced to only two molecular orbital parameters: one, a , is the matrix element of aL^* , the other, b , is the matrix element of L^* between the $\pi 2p$ and $\sigma 2p$ orbitals (cf. Table IV of Ref. 1).

The following results have, then, been obtained by Field *et al.*: the molecular parameter values are nearly independent of the R centroid. This seems to justify the first hypothesis, i.e., the electronic factor is a constant. However at short internuclear distances several values for the $^1\Pi-^3\Sigma^+$ spin-orbit interaction deviate from the constant values (see circles on Fig. 4). This has been attributed by Field *et al.* to a configuration mixing between the $a'^3\Sigma^+$ valence-shell state and the $b^3\Sigma^+$ Rydberg state. As the spin-orbit effects can be predicted to be negligible for Rydberg states, this explanation seemed to us questionable and we have undertaken an examination of the validity of the two above hypotheses.

Numerical evaluations of the electronic factors

require at first a knowledge of the electronic wavefunctions for each state. The calculation of accurate electronic wavefunctions for the excited valence-shell states of CO is described in Sec. II. Matrix elements of the spin-orbit and orbital angular momentum operators have tentatively been evaluated using a semiempirical approach⁶ but as the results have only given a roughly qualitative agreement with the experimental data, it has seemed necessary to carry out a complete *ab initio* calculation of these matrix elements. Up to now, no calculation of the off-diagonal elements of these operators has been reported in the literature and it has been necessary, to perform these calculations, that one of us (J. A. H.) write a new program which is described in Sec. III. The suitability of the wavefunctions has been tested in calculating the spin-orbit coupling constants of the $^3\Pi$ and $^3\Delta$ states and their variation with R for which comparison with experiment is possible. In Sec. IV Field's hypotheses are discussed in view of the results of the calculations of the perturbation parameters.

II. CALCULATIONS OF WAVEFUNCTIONS

Since the perturbation parameters in which we are interested do not satisfy a simple variational principle, it is necessary, in order to represent them correctly, to obtain first the best possible wavefunctions for the states involved. Hartree-Fock wavefunctions have only been obtained for the ground state $X^1\Sigma^+$ and the first excited state $a^3\Pi$.⁸ The valence orbitals obtained for these two states differ appreciably from each other and so it is reasonable to assume that the orbitals of the other states of interest will in turn differ from these. We have therefore performed separate calculations on all the states of interest:

$a^3\Pi$, $A^1\Pi$ (dominant configuration $1-4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4 2\pi$),
 $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $I^1\Sigma^-$

(dominant configuration $1-5\sigma^2 1\pi^3 2\pi$),

where the 5σ , 1π , and 2π molecular orbitals correspond to the spectroscopic notation $\sigma 2p$, $\pi 2p$, and $\pi^* 2p$, respectively.

As a starting point for the wavefunction calculations, we obtained Hartree-Fock wavefunctions (HF) for all seven states, using the open-shell SCF-LCAO-MO method formulated by Roothaan.⁹ All wavefunction calculations were performed using the program ALCHEMY, written by Bagus, McLean, Yoshimine, and Liu. Calculations were carried out at six internuclear distances using the same basis set, that optimized by Huo⁸ for the experimental internuclear distance of the $a^3\Pi$ state (2.2853 a.u.). This basis set, with 16σ and 8π orbitals, has the advantage of having a flexible set

of p orbitals which are most important for the spin-orbit calculations and it has been shown sufficient to reproduce the spin-orbit atomic experimental parameters.

The HF results for the total energies are given in parentheses in Table I. Certain features of the forms of the orbitals are worth noting. First, at any given distance the orbitals of all five states from the configuration $1-5\sigma^2 1\pi^3 2\pi$ are very similar. On the other hand, the valence orbitals of the $^3\Pi$ and $^1\Pi$, coming from the configuration $1-4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4 2\pi$, differ strongly from each other and this difference can be related to the large exchange integral, giving the large difference energy between these two states. The evolution of the orbitals with increasing internuclear distance is of great importance and in Fig. 1 we have plotted the partial atomic population of the oxygen $2p$ orbitals in each of the four orbitals 1π , 2π , 4σ , and 5σ for three different cases— $^1\Pi$, $^3\Pi$, and $^3\Sigma^+$, the last being representative of all states of this configuration. As might be expected from a correlation diagram, the localization of the 1π orbital (on oxygen) and the 2π orbital (on carbon) increases gradually to almost 100% with increasing internuclear distance. On the other hand, the localization of the 4σ and 5σ orbitals changes very rapidly, the 4σ going from O to C and the 5σ from C to O. This variation has two important consequences. First, it causes a very strong

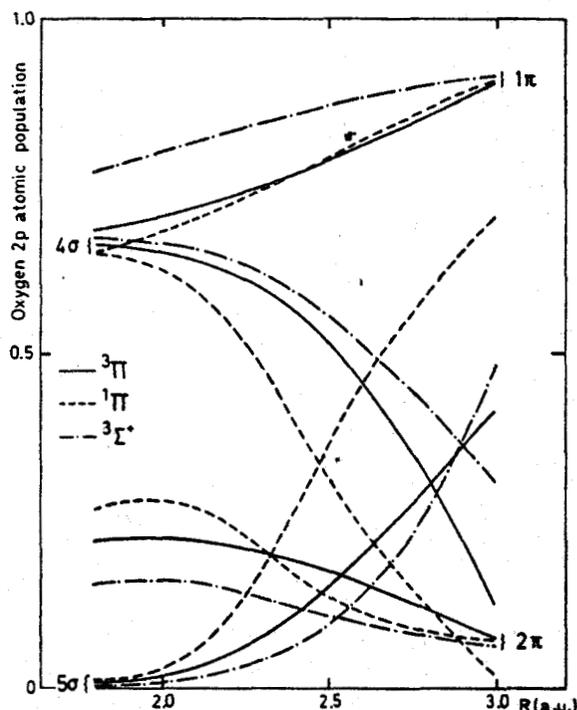


FIG. 1. The oxygen $2p$ atomic population in the HF valence orbitals for different excited states of CO.

$a^3\Pi$ AND $A^1\Pi$ STATES OF CO

3273

variation of the $1\pi-5\sigma$ interaction with R , as will be seen later, and the form of the curves in Fig. 1 is reflected in the curves showing the development of the perturbation matrix elements with R in the HF approximation (Fig. 4). Second, the crossing over of the two orbitals causes difficulties in the SCF calculations of the $^1\Pi$ state where it has been impossible to make the calculations at 2.6 and 2.8 a.u. converge.

In order to improve the accuracy of the wavefunctions we have performed limited configuration interaction calculations (CI). The choice of configurations was based on two considerations:

(a) The operators giving rise to the perturbations are essentially proportional to mono-electronic operators. Therefore, for the off-diagonal matrix elements of these operators, the configurations of, for instance, the $^3\Pi$ state which are most important from our point of view are those which are mono-excited with respect to the principal configuration of the Σ and Δ states, $1-5\sigma^2 1\pi^3 2\pi$. These configurations, and corresponding Σ and Δ configurations mono-excited with respect to $1-4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4 2\pi$ are given in Table II. (Note, however, that this criterion is not strictly exact, since the orbitals of the Π and Σ states are not identical. Only in the case of configurations built from the same set of orthogonal orbitals can the criterion of monoexcitation be defined exactly.)

(b) Certain configurations not included in criterion (a) are, of course, necessary because they have a large matrix element with the dominant configuration or because they ensure correct dissociation products.

Following these criteria, we have included from 50 to 100 configurations in each calculation. Figure 2 gives the calculated potential curves. Comparing them with the experimental scheme of Tobias, Fallon, and Vanderslice,¹⁰ we find very good agreement in the relative positions of the states (except for the $^1\Pi$, which is a little high in our calculations). We have calculated the spectroscopic constants ω_e , r_e , and T_e from our results and compared them with experimental values¹¹⁻¹³ in Table III. The agreement is better than that of previous calculations.^{7,14,15} The CI results demonstrate the great similarity among the wavefunctions of the five states from the configuration $1-5\sigma^2 1\pi^3 2\pi$ showing that the CI is very weak, especially in the $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^+$, and $^3\Delta$ states. For the $^1\Delta$ and $^3\Sigma^-$ states, an extra configuration, $1-4\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2$, which is important at small internuclear distances, does not affect the energy greatly, although it will modify the spin-orbit matrix elements. On the other hand, the $^3\Pi$ and $^1\Pi$ states show strong configuration mixing, varying with R , which has a major effect on the en-

TABLE I. CI energy values (HF energies in parentheses) for the lowest states of CO (hartrees).

State	R_e					
	1.8 a.u.	2.2 a.u.	2.4 a.u.	2.6 a.u.	2.8 a.u.	3.0 a.u.
$X^1\Sigma^+$	-112.74268	-112.84972	-112.82144	-112.78825	-112.74214	-112.69111
	(-112.68550)	(-112.77247)	(-112.72954)	(-112.66765)	(-112.59993)	(-112.53365)
$a^3\Pi$	-112.44527	-112.62247	-112.61501	-112.58500	-112.55088	-112.52453
	(-112.41543)	(-112.57523)	(-112.56230)	(-112.52833)	(-112.49265)	(-112.46606)
$A^1\Pi$	-112.32320	-112.51952	-112.52939	-112.59800	-112.58837	-112.48625
	(-112.28248)	(-112.45548)	(-112.45669)	(-112.59800)	(-112.56871)	(-112.43205)
$a^3\Sigma^+$	-112.28315	-112.56198	-112.59409	-112.59800	-112.57347	-112.57347
	(-112.25898)	(-112.53596)	(-112.56706)	(-112.56871)	(-112.55562)	(-112.53584)
$d^3\Delta$	-112.24666	-112.53194	-112.56794	-112.57549	-112.57002	-112.55883
	(-112.22684)	(-112.51006)	(-112.54480)	(-112.5006)	(-112.54035)	(-112.52360)
$e^3\Sigma^-$	-112.22981	-112.51801	-112.55599	-112.56583	-112.56214	-112.55266
	(-112.19643)	(-112.48640)	(-112.52501)	(-112.53396)	(-112.52756)	(-112.51363)
$f^1\Sigma^-$	-112.21433	-112.50512	-112.54639	-112.55853	-112.55697	-112.54888
	(-112.19643)	(-112.48640)	(-112.52501)	(-112.53396)	(-112.52756)	(-112.51363)
$D^1\Delta$	-112.21548	-112.50606	-112.54610	-112.55840	-112.55707	-112.54984
	(-112.18720)	(-112.47911)	(-112.51936)	(-112.52991)	(-112.52487)	(-112.51201)

TABLE II. Configurations important in the calculation of the off-diagonal matrix elements of the mono-electronic operators.

Configurations	Degree of excitation with respect to		CI coefficients for R (a.u.) ^a		
	$4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4 2\pi$ (Π states)	$4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^3 2\pi$ (Σ and Δ states)	2.2	2.6	3.0
$^3\Pi_2$ and $^1\Pi_1$ states					
$4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4 2\pi$	0	$5\sigma \rightarrow 1\pi$	0.964	0.943	0.915
$4\sigma 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi$	$4\sigma \rightarrow 5\sigma$	$4\sigma \rightarrow 1\pi$	0.077	0.034	0.113
$4\sigma^2 5\sigma 1\pi^3 2\pi^2$ ^b	$1\pi \rightarrow 2\pi$	$5\sigma \rightarrow 2\pi$	0.109	0.241	0.245
$4\sigma 5\sigma^2 1\pi^3 2\pi^2$ ^b	$4\sigma 1\pi \rightarrow 5\sigma 2\pi$	$4\sigma \rightarrow 2\pi$	0.136	0.123	0.238
$^3\Sigma_1^+$, $^3\Delta_3$, $^3\Sigma_1^-$, $^1\Sigma_0^+$, and $^1\Delta_2$ states ^c					
$4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^3 2\pi$	$1\pi \rightarrow 5\sigma$	0	0.975	0.978	0.977
$4\sigma^2 5\sigma^0 1\pi^4 2\pi^2$ ^d	$5\sigma \rightarrow 2\pi$	$5\sigma^2 \rightarrow 1\pi 2\pi$	0.134	0.064	0.020

^aThe given R 's correspond to R -centroid region for the $^1\Pi$ state ($R=2.2$ a.u.) and for the $^3\Pi$ state ($R=2.6$ and 3.0 a.u.).

^bThis configuration gives four $^3\Pi$ states and three $^1\Pi$ states. The given coefficients correspond to gross values keeping the CI wavefunction normalized.

^cThe given coefficients are for the $^3\Sigma_1^+$ state.

^dThis configuration only contributes to the $^3\Sigma^-$ and $^1\Delta$ states.

ergy and, as will be seen later, on the spin-orbit matrix elements.

III. PERTURBATION CALCULATIONS

The operators causing the observed perturbations in CO are the spin-orbit operator, which we write H_{so} , and the orbital angular momentum operator which is manifest in cross terms of the type $J \cdot L$ and $L \cdot S$, where J , L , and S are, respectively, the operators for total, orbital, and spin angular momentum. Making use of the Wigner-Eckart theorem, and the fact that J and S are good quantum numbers, we can calculate a reduced matrix element of the operator L which can be defined in terms of any of the matrix elements in which it appears. For convenience, we choose the matrix elements of $L \cdot S$, since this operator connects the same components as the spin-orbit operator. Furthermore, the matrix elements of $L \cdot S$ are proportional but not equal to those of the one-electron operator $\sum_i l_i \cdot s_i$, where l_i and s_i are the orbital and spin angular momentum operators for electron i .

The spin-orbit operator can be written as a sum of a one-electron and a two-electron part:

$$H_{so} = {}_1H_{so} + {}_2H_{so}.$$

Note that ${}_1H_{so}$ is proportional to $\sum_i l_i \cdot s_i$, and that the main contribution from ${}_2H_{so}$, which is attributed to "shielding" of the nuclei by closed shells, is proportional to ${}_1H_{so}$.¹⁶ In this work we were mainly interested in the off-diagonal matrix elements, from the terms like $\sum_i l_i^{\pm 1} s_i^{\mp 1}$; the calculation of diagonal terms $\sum_i l_i^0 s_i^0$ has been described elsewhere.¹⁷

In general, for any operator H consisting of one- and two-electron parts, we may write its matrix elements in the following way:

$$\langle \psi_I | H | \psi_{II} \rangle = \sum_{a,b} \rho_1(\Pi I | b; a) \langle \chi_a | {}_1H | \chi_b \rangle + \sum_{\substack{a,b \\ c,d}} \rho_2(\Pi I | bd; ac) \langle \chi_a \chi_b | {}_2H | \chi_c \chi_d \rangle, \quad (1)$$

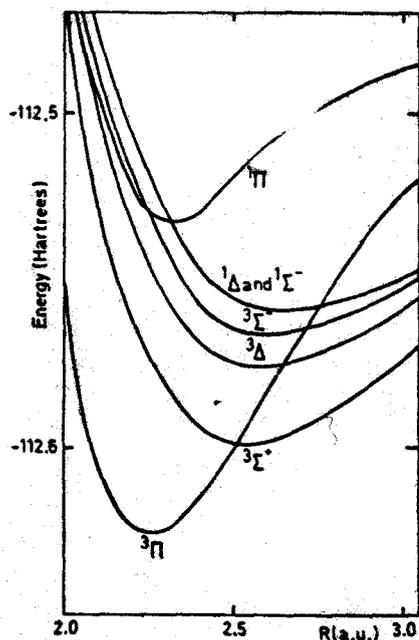


FIG. 2. CI potential energy curves for the lowest excited states of CO.

$a^3\Pi$ AND $A^1\Pi$ STATES OF CO

3275

TABLE III. Spectroscopic constants of the states of the CO molecule.^a

State	ω_e (cm ⁻¹)			R_e (Å)			T_e (cm ⁻¹)		
	HF	CI	Exptl	HF	CI	Exptl	HF	CI	Exptl
$X^1\Sigma^+$	2420	2000	2170	1.118	1.134	1.1283	0	0	0
$a^3\Pi$	1900	1870	1743	1.170	1.192	1.2058	44240	50030	48687
$A^1\Pi$	1840	1800	1516	1.218	1.243	1.2352	69660	70510	65075
$a'^3\Sigma^+$	1320	1240	1231	1.331	1.345	1.3519	45560	55540	55823
$d^3\Delta$	1270	1150	1153	1.352	1.373	1.3700	49910	60560	61154
$e^3\Sigma^-$	1220	1100	1114	1.376	1.390	1.3834	53530	62710	64236
$I^1\Sigma^-$	1220	1050	1092	1.376	1.411	1.3913	53530	64200	65085
$D^1\Delta$	1200	1030	1080	1.386	1.412	1.398	54410	64220	65950

^a Experimental results from Ref. 11: ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$); Ref. 12: ($I^1\Sigma^-$); Ref. 13: ($D^1\Delta$).

where ρ_1 and ρ_2 are one- and two-electron transition density matrices in some basis of functions $\{\chi\}$.¹⁸ Here we use lower case subscripts a, b , etc. to refer to members of the basis $\{\chi\}$. Upper case A and B denote the atoms on which the orbitals are centered. Double primes are also used to distinguish different orbitals on the same center. [Single primes have the special meaning given in the description of integrals of operators $l_i \cdot s_i$.] The calculations necessary are therefore the various types of integrals over basis orbitals and the transition density matrices.

Although all integrals of the operator $L \cdot S$ are calculated, we have restricted the calculation of spin-orbit integrals to those arising from the operator and orbitals all on the same center. Previous studies have shown that this is a satisfactory approximation for diagonal spin-orbit coupling constants¹⁹ but this approach has been criticized.²⁰ In order to provide some check on the approximation, we have calculated the contribution of two-center one-electron integrals to the results. This should provide an upper bound to the error arising from neglect of two-center integrals. In all cases this upper limit has been less than 10% of the calculated value, except in certain terms from the CI, mentioned below. We consider, therefore, that the use of the one-center approximation is unlikely to have led to serious errors.

Four types of integrals have to be calculated:

(a) *Overlap integrals*: These, which are required for the density matrices, are obtained by numerical (Gauss-Legendre) quadrature over two elliptical coordinates, with analytic integration over the azimuthal angle. The routines for these and other numerical integrations are based on the program of Wahl.²¹

(b) *Integrals of the operators $l_i \cdot s_i$* : Apart from the spin factor, which is analytic, we have to eval-

uate two types of integrals:

$$\langle \chi_A | l^{z1} | \chi_B \rangle, \quad (2)$$

$$\langle \chi_A | l^{z1} | \chi_A'' \rangle, \quad (3)$$

where A and B refer to the two atoms; l is an operator based on the center of mass of the molecule.

For integrals of the first type we use the expansion

$$l^{z1} = \mu_A l_A^{z1} + \mu_B l_B^{z1}, \quad (4)$$

where l_A is the corresponding operator centered on atom A and μ_A is $m_A/(m_A + m_B)$, where m_A and m_B are the atomic masses.

Equation (2) then becomes

$$\mu_A \langle \chi_A | l_A^{z1} | \chi_B \rangle + \mu_B \langle \chi_A | l_B^{z1} | \chi_B \rangle \quad (5)$$

$$= \mu_A \langle \chi_B | l_A^{z1} | \chi_A \rangle + \mu_B \langle \chi_A | l_B^{z1} | \chi_B \rangle. \quad (6)$$

Now $l_A^{z1} | \chi_A \rangle$ is an analytic function of $|\chi_A\rangle$, which we denote $|\chi_A'\rangle$. Thus the integrals reduce to overlap integrals of the form $\langle \chi_B | \chi_A' \rangle$.

For the second type of integral, we use an alternative expansion:

$$l^{z1} = l_A^{z1} - (\mathbf{r}_{AM} \wedge \mathbf{p})^{z1},$$

where \mathbf{r}_{AM} is the vector from A to the center of mass M and equals $\mathbf{R}\mu_B$, where \mathbf{R} is the internuclear vector. The integral becomes

$$\langle \chi_A | l_A^{z1} | \chi_A'' \rangle - \mu_B \langle \chi_A | (\mathbf{R} \wedge \mathbf{p})^{z1} | \chi_A'' \rangle. \quad (7)$$

The first, one center, integral can be evaluated analytically, and the second can also be developed analytically, as indicated in Appendix A.

(c) *One-electron spin-orbit integrals*:

$${}_1H_{so} = \sum_i \sum_A (Z_A/r_{iA}^3) l_i \cdot s_i;$$

the one-center integrals of this operator are simple analytic functions of the basis orbitals. The two-center integrals, which are calculated to provide a

check on the approximation used, are again divided into two types. Type I integrals, of the form $\langle \chi_B | Z_A l_A^{+1} / r_A^3 | \chi_A \rangle$, are, like the type I l^{+1} integrals, evaluated by numerical integration of $\langle \chi_B | Z_A / r_A^3 | \chi_A \rangle$, where $|\chi_A'\rangle \equiv l_A^{+1} |\chi_A\rangle$. Type II integrals, of the form $\langle \chi_A | l_B^{+1} / r_B^3 | \chi_A \rangle$, are developed analytically as detailed in Appendix B.

(d) *Two-electron spin-orbit integrals:* The form of the two-electron spin-orbit operator, and a method of evaluating its matrix elements, have been described by Matcha, Kern, and Schrader.²² Following their treatment, we have calculated the angular factors of these matrix elements for the one-center case and these results are given in Appendix C in a form similar to an earlier note²³ on matrix elements of the diagonal components of the spin-orbit operator. The matrix elements involving d orbitals have been ignored in this work, because experience with calculations of diagonal spin-orbit coupling constants has shown that their contributions are extremely small.²⁴

The last problem to be dealt with concerns the calculation of transition density matrices. The general problem of calculating these matrices is not easy; however, if we restrict the form of the wavefunctions to single Slater determinants, then the problem is considerably simplified. Since our wavefunctions were linear combinations of relatively few important Slater determinants, the method of evaluating the transition matrices between individual pairs of determinants was reasonably economical. This simpler problem was treated as follows.

Following Löwdin²⁵

$$\rho_1(\Pi I | b; a) = \sum_{i,j} c_{ib} c_{ja} \Delta_{i,j}^1(S_{I,II}) \quad (8)$$

Here the c_s are the eigenvectors of spin orbitals i and j and Δ is the matrix of cofactors of $S_{I,II}$ the spin-orbital overlap matrix between the two determinants. In order to use this expression efficiently, we consider some of the properties of $S_{I,II}$ in our case. For convenience we consider just one component of H_{so} , that proportional to $\sum_i l_i^+ s_i^{-1}$. This operator connects determinants which differ by only one occupied spin orbital, this being $\bar{\pi}^*$ in ψ_I and σ in ψ_{II} . $S_{I,II}$ is therefore singular, but by deleting the last $\bar{\pi}^*$ beta spin orbital in ψ_I and the last σ alpha spin orbital in ψ_{II} a nonsingular, block diagonal matrix can be obtained. This matrix is denoted \hat{S} and its determinant $|\hat{D}|$. Also, a set of square submatrices for each symmetry can be obtained; these are nonsingular, except for the σ submatrix ${}_s S$ which is augmented by a row of zeros and ${}_{\bar{\pi}^*} S$, augmented by a column of zeros. (The dimensions of these submatrices are denoted ${}_s n, {}_{\bar{\pi}^*} n, \dots$ etc.)

To find the first-order cofactors of $S_{I,II}$, we use a fast method due to Prosser and Hagstrom.²⁶ This involves generating matrices L , R , and D , such that

$$L S_{I,II} R = D, \quad (9)$$

where D is diagonal and L and R have unit diagonals and are lower and upper triangular, respectively. This process is biorthogonalization. Since $|L|$ and $|R|$ are both unity, $|\hat{D}|$ is equal to the product of nonzero elements of D . Defining $M^{(k)}(S)$ as $\Delta^{(k)}(S)/|\hat{D}|$, Prosser and Hagstrom show that

$$M^{(k)}(S_{I,II}) = \tilde{L}^{(k)} \cdot M^{(k)}(D) \cdot \tilde{R}^{(k)} \quad (10)$$

In practice, it is fastest to biorthogonalize the square submatrices of $S_{I,II}$ and it follows immediately from the singularity of ${}_s S$ and ${}_{\bar{\pi}^*} S$ that

$$M_{ij}^{(1)}(S_{I,II}) = M_{i\bar{\pi}^*n}^{(1)}({}_{\bar{\pi}^*} S) \cdot M_{\sigma n}^{(1)}({}_s S) \quad (11)$$

and from (10)

$$M_{i\bar{\pi}^*n}^{(1)}({}_{\bar{\pi}^*} S) = {}_{\bar{\pi}^*} L_{\bar{\pi}^*ni} \cdot M_{\bar{\pi}^*n\bar{\pi}^*n}^{(1)}({}_{\bar{\pi}^*} D) \cdot {}_{\bar{\pi}^*} R_{\bar{\pi}^*n\bar{\pi}^*n} \\ = {}_{\bar{\pi}^*} L_{\bar{\pi}^*ni} \quad (12)$$

So

$$\Delta_{ij}^{(1)}(S_{I,II}) = {}_{\bar{\pi}^*} L_{\bar{\pi}^*ni} \cdot {}_{\sigma} R_{j\sigma n}$$

Thus the first order transition density matrices are very simply evaluated.

To evaluate the second-order transition matrices, we use an extension of the method used in the case of orthogonal orbitals ($S_{I,II}$ diagonal). In that case there is the relation¹⁸

$$\rho^{(2)}(\Pi I | ab; cd) = \rho^{(1)}(\Pi I | a; c) \rho^{(1)}(\Pi I | b; d) \\ - \rho^{(1)}(\Pi I | a; d) \rho^{(1)}(\Pi I | b; c)$$

It is shown in Appendix D that the following very similar relation holds in our case:

$$\rho^{(2)}(\Pi I | ab; cd) = \rho'(\Pi I | a; c) \rho'(\Pi I | b; d) \\ - \rho'(\Pi I | a; d) \rho'(\Pi I | b; c), \quad (13)$$

where $\rho'(\Pi I | p; q)$ is $\rho^{(1)}(\Pi I | p; q)$ if p is σ and q is $\bar{\pi}^*$ and otherwise

$$\rho'(\Pi I | p; q) = \sum_{i,j} c_{iq} c_{jp} \Delta_{ij}^{(1)}(\hat{S})$$

$\Delta_{ij}^{(1)}(\hat{S})$ is readily found from the submatrices ${}_s S$, etc. using biorthogonalization, so the whole calculation follows a very similar course whether the orbitals in ψ_I and ψ_{II} are orthogonal or not and the extra computation introduced by nonorthogonality is minimized.

IV. RESULTS

A. Spin-Orbit Coupling Constants

The spin-orbit coupling constants of the ${}^3\Pi$ and ${}^3\Delta$ states, and their variation with v and J , provide

$a^3\Pi$ AND $A^1\Pi$ STATES OF CO

3277

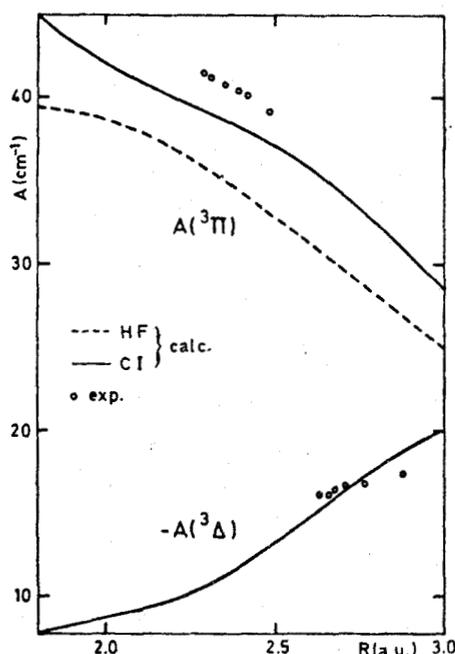


FIG. 3. Diagonal spin-orbit coupling constants in the $^3\Pi$ and $^3\Delta$ states of CO. (The $^3\Delta$ curve is practically the same in HF and CI calculations.)

a good test of the suitability of our wavefunctions for the more uncertain perturbation calculations. Since the spin-orbit coupling constant is the property of only a single state, it is in principle much easier to calculate. Figure 3 shows the variation of $A(^3\Pi)$ and $-A(^3\Delta)$ with R , both in the Hartree-Fock approximation and including CI. (In both cases only one-center integrals have been included—calculation of two-center one-electron integrals indicates that the error from this approximation is less than 5%.) Note that although the $^3\Delta$ curve is very well approximated by the Hartree-Fock functions, $A(^3\Pi)$ is increased by about 13% by the inclusion of CI. The value for $A(^3\Pi)$ at the appropriate R_e is 39.5 cm^{-1} , compared with the "de-perturbed" experimental value of 41.51 cm^{-1} ²⁷; for $A(^3\Delta)$ a value of -16.3 cm^{-1} is obtained, the experimental value being -16.0 .²⁷

From the slopes of the curves of A vs R , we can deduce theoretical values of A_J and α_A , defined by the following equations²⁸:

$$A_{J,v} = \sum_{v' \neq v} \langle v | B(R) | v' \rangle \langle v' | A(R) | v \rangle / (E_v^0 - E_{v'}^0),$$

$$A_v = A_e - \alpha_A (v + \frac{1}{2}).$$

In the harmonic approximation, these constants are given by the formulas²⁹

$$A_J = 2(\partial A / \partial R)_e r_e B_e^2 / \omega_e^2,$$

$$\alpha_A = -A_J(\alpha_e + 6B_e^2 / \omega_e) / D_e.$$

Substituting the spectroscopic values for B_e , ω_e ,

α_e , and D_e , we obtain the results given in Table IV.

The experimental values for A_J show considerable scatter and are not consistent with the experimental α_A values. We consider that the latter are far more reliable, A_J being difficult to obtain from experiment owing to strong correlation with other constants. We conclude from the fair agreement between calculated and observed values of α_A , however, that our values of $(\partial A / \partial R)$ are approximately correct. These values are closely connected with the development of the atomic populations of the 1π and 2π orbitals, shown in Fig. 1, and already a strong variation in the $1\pi - 5\sigma$ interactions can be predicted contrary to the assumption of Field *et al.*¹

B. Perturbation Parameters

As a direct test of the hypothesis that all the observed perturbations can be explained in terms of only two one-electron matrix elements, a and b , electronic interaction parameters have been calculated both in the HF and CI approximations. In order to have a basis for comparison with experiment we have retained the quantities a and b which are only meaningful given the assumptions of Field but which, here, should be regarded as being *defined* by the equations of Ref. 1, for example,

$$a(^3\Pi - ^3\Sigma^+) = \langle ^3\Pi_1 | H_{e0} | ^3\Sigma_1^+ \rangle \times 4, \quad (14)$$

$$a(^3\Pi - ^1\Sigma^-) = \langle ^3\Pi_0 | H_{e0} | ^1\Sigma^- \rangle \times 2\sqrt{2}.$$

Only in the SCF approximation where the orbitals are taken to be the same for all different states, we have for a given R

$$a(^3\Pi - ^3\Sigma^+) = a(^3\Pi - ^1\Sigma^-) = \langle 1\pi | a l^+ | 5\sigma \rangle. \quad (15)$$

In the HF approximation, each state has been described by its corresponding HF molecular orbitals and the nonorthogonality of the orbitals in the two determinants has been taken into account. Note that, due to the strong difference between HF orbitals of different states, a wide disparity arises in the results if the set of HF orbitals of either state is taken to describe both states and furthermore the results using nonorthogonal orbitals are quite

TABLE IV. Calculated and experimental constants related to the dependence of A on R (cm^{-1}).

State	α_A Calc	α_A^a Exptl	$A_J \times 10^5$ Calc	$A_J \times 10^5$ Exptl
$^3\Pi$	0.22	0.23	-4.9	-20.7
$^3\Delta$	0.23	0.15	-4.3	~ -15.

^a From Ref. 27 and a linear fitting of the experimental points up to $v=10$.

^b Reference 4.

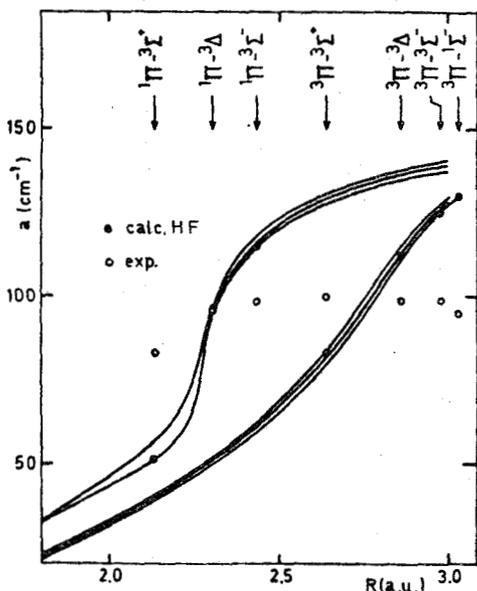


FIG. 4. Calculated HF values for the a parameter compared to experimental values. (The curves for $a(^1\Pi-^3\Sigma^-)$ and $a(^3\Pi-^1\Sigma^-)$ are practically identical).

different from the average value between these two possible approximations. It can be seen in Fig. 4 for the a parameter, and in Fig. 6 as dashed lines for two cases of the b parameter, that, due to the difference between the HF orbitals of each state, the a and b quantities are different for each pair of states. As predicted in the preceding paragraph, a wide variation with R of these quantities appears and can be related to the variation of the p atomic population of Fig. 1. The calculated spin-orbit quantities have a relative error up to 40% and hence we have performed the calculations with the CI wavefunctions.

The inclusion of CI in the wavefunctions makes a further large change in the calculated values of the parameters, which increase at small R and decrease at large R . For the spin-orbit parameters, our results are within 10% of the experimental values for matrix elements involving the $^3\Pi$ state and within 20% for those involving the $^1\Pi$ state. This improvement on the HF results is almost entirely due to the change in the Π wavefunctions; the $^3\Sigma^+$, $^3\Delta$, and $^1\Sigma^-$ states are well represented by a single configuration (their coefficient in the CI expansion is 0.98) and the states which are formally mono-excited with respect to Π states make very small contributions. In fact, their contributions to the spin-orbit matrix elements are difficult to calculate because they, alone, appear to have rather large two-center integrals. Fortunately, the total estimated effect of CI in the $^3\Sigma^+$ state is only 2%. Nevertheless, the equality such as Eq. (15) does

hold no longer because the effect of the CI of the Π states on the calculated parameters is of the opposite sign for the Σ^+ as compared to the Σ^- state and the difference between the curves is increased at large R . As we mentioned earlier, the situation is somewhat different in the case of the $^3\Sigma^-$ and $^1\Delta$ states where there is an important contribution from the configuration $1-4\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2$ at small values of R , which has been included. Elsewhere, we have only taken into account the effect of CI on the Π states in the final results.

In spite of the difference among the curves of Figs. 4 and 5, the trend of very strong R variation is clear. In these circumstances, it is not at all certain that the first hypothesis mentioned in the introduction, that the interaction can be written as a product of a vibrational and an invariant electronic factor, is correct. Even if the R -centroid approximation is valid, there will be a variation in the electronic parameter between interactions with different R centroids. In order to test the R -centroid approximation, we have fitted our theoretical curves to polynomials in R and performed explicit numerical integration between pairs of vibrational levels. The vibrational wavefunctions were obtained from experimental data, using a program written by G. H. Redman of the Oxford University Computing Laboratory.

Table V gives the results for HF and CI approximations for all the well-established interactions. Except for the $^1\Pi-^1\Sigma^-$ interactions, results are quoted for the $\Omega=1$, $\Delta\Omega=0$ components of the interaction. Experimental uncertainties quoted are

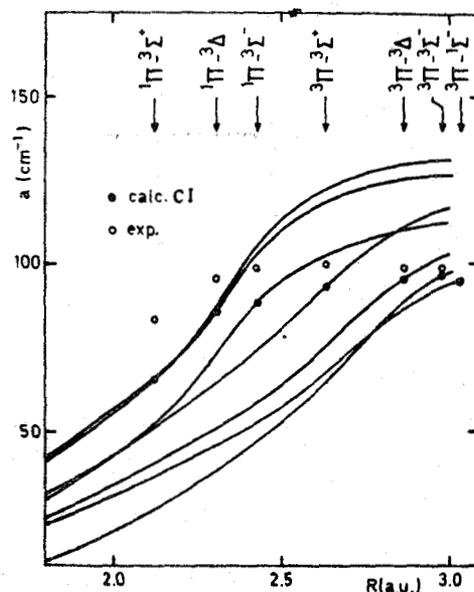


FIG. 5. Calculated CI values for the a parameter compared to experimental results.

$a^3\Pi$ AND $A^1\Pi$ STATES OF CO

3279

TABLE V. Perturbations between vibronic levels of CO calculated at different levels of approximation.

v	v'	R centroid approximation			Full integration		Exptl ^a	
		R centroid (a. u.)	HF	CI	CI			
Spin-orbit matrix elements (cm ⁻¹)								
$a^3\Pi$	4	$a'^3\Sigma^+$	0	2.6371	8.70	9.58	9.78	10.57 (1)
	7		4	2.6388	-6.65	-7.32	-7.48	-7.92 (2)
	11	$e^3\Sigma^-$	2	2.9781	-6.99	-5.42	-5.43	-5.59 (5)
	9	$d^3\Delta$	2	2.8577	14.30	12.55	12.27	13.09 (5)
	12		6	2.7940	-2.83	-2.57	-2.44	-2.62 (3)
	13	$I^1\Sigma^-$	4	3.0092	18.2	13.3	13.6	13.97 (50)
	14		5	3.0321	18.6	13.5	13.9	13.32 (14)
$A^1\Pi$	1	$a'^3\Sigma^+$	10	2.1349	-1.99	-2.29	-2.49	-2.89 (3)
	3		13	2.1345	2.89	3.32	3.60	4.06 (4)
	6		17	2.1481	-2.91	-3.32	-3.58	-4.00 (1)
	8		20	2.1507	2.26	2.58	2.79	3.08 (2)
	10		23	2.1545	-1.55	-1.78	-1.92	-2.06 (4)
	0	$e^3\Sigma^-$	1	2.4359	10.0	7.84	7.31	8.71 (1)
	2		4	2.4217	8.4	6.54	6.18	7.42 (3)
	5		8	2.5519	-0.63	-0.50	-0.45	-0.47 (3)
	10		15	2.4266	4.86	3.77		4.33 (3)
	15		22	2.4599	2.6	2.1		2.15 (3)
	17		25	2.4809	-1.5	-1.2		-1.24 (5)
	0	$d^3\Delta$	4	2.3055	-12.92	-11.81		-12.44 (3)
	1		5	2.3240	-10.26	-9.34		-9.77 (4)
	3		8	2.4555	0.77	0.68		0.53 (6)
	6		12	2.3106	6.49	5.93		6.34 (1)
	8		15	2.3095	-6.34	-5.80		-6.07 (4)
	11		19	2.3225	3.91	3.56		3.55 (2)
	13		22	2.3261	-2.18	-1.97		-2.23 (7)
	BL^* matrix elements (cm ⁻¹)							
	$a^3\Pi$	4	$a'^3\Sigma^+$	0	2.6371	-0.063	-0.105	-0.109
7			4	2.6388	0.048	0.081	0.083	0.0861 (9)
11		$e^3\Sigma^-$	2	2.9781	0.169	0.125	0.118	0.0499 (17)
9		$d^3\Delta$	2	2.8577	-0.401	-0.253	-0.243	-0.1257 (43)
$A^1\Pi$	0	$I^1\Sigma^-$	1	2.4433	0.24	0.17		0.1078 (18)
	2		3	2.4765	-0.21	-0.14		-0.0462 (110)
	4		6	2.4013	-0.038	-0.027		-0.0242 (20)
	9		13	2.4788	-0.13	-0.088		-0.0424 (130)
	11		16	2.4937	0.078	0.053		0.0256 (72)

^aReference 1: the signs are taken in agreement with the definitions of Tables IV and V.

those given by Field *et al.* in Ref. 1, where all the experimental values were found.

We suggest that the following conclusions can be drawn from these results:

(1) The R -centroid approximation gives results to within a few percent of those from complete integration. This conclusion was expected because the R -centroid approximation has been shown to be valid in some cases of crossing curves even if a quadratic development around the R centroid is

made.⁵ Thus, at any given R centroid and for a given interaction, hypothesis (i) as given in the introduction is verified.

(2) The results obtained for the spin-orbit matrix elements can be considered as satisfactory, in view of the difficulties of this type of calculation, and directly contradict hypothesis (ii). The quantities a for different interactions are not identical nor are they independent of R . On the contrary, a very strong R dependence is to some extent can-

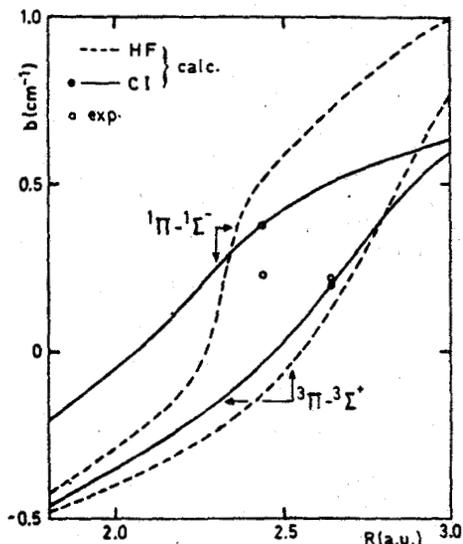


FIG. 6. Some calculated HF (dashed lines) and CI (full lines) values for the *b* parameter.

celled by differences between the different interactions; in particular the $^1\Pi$ interactions are stronger but have smaller *R* centroids and as the interaction increases with *R* this leads to an apparent constancy of the *a* parameters found by Field *et al.* Therefore, there is no anomaly to be explained by the effect of some Rydberg states in the case of the $^1\Pi-^3\Sigma^+$ interaction.

(3) The values for the *b* parameter are not so satisfactory. Only for the $^3\Pi-^3\Sigma^+$ case have we obtained agreement with experiment. There are two related factors which make calculations of this quantity extremely difficult.

(a) As can be seen in Fig. 6, the matrix element is always small and actually changes sign with *R* over the range we are considering. Thus quite a small shift in the curve can cause a wide relative change in magnitude and even sign.

(b) The parameter is consequently very sensitive to the effects of CI, the CI correction being in most cases bigger than the HF values. Therefore, unlike the spin-orbit operator which, because of its r^{-3} dependence, is only effective between low lying orbitals, the *L*^{*} operator can have large matrix elements between diffuse orbitals and consequently our restricted CI seems insufficient to represent the matrix element of this operator.

Nevertheless, as for the *a* parameter, the *b* parameter shows a large variation with *R* and as a consequence, the second-order perturbation parameters given in Table IV of Ref. 2 and calculated by assuming a constant value for the electronic parameter are not strictly exact, but this effect seems insufficient to explain the discrepancy be-

tween the calculated and observed second-order perturbation parameters B_0^* and B_1^* .

As a general conclusion, this work shows that, as the diagonal constants *A* and *B* of the spin-orbit and rotational operators, the off-diagonal constants vary with *R* and the dependence on *R* of these off-diagonal interactions is very different from that of the diagonal constants. This variation is an argument for the introduction of centrifugal distortion corrections to the electronic interaction parameters, in the form of a dependence on *J* given by the parameters *a*_{*J*} and *b*_{*J*}.³⁰ However, these parameters, as calculated from a formula similar to that for *A*_{*J*},³¹ are very small in the CO molecule.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to Dr. R. W. Field for supplying results prior to their publication and to Dr. P. S. Bagus, Dr. B. Liu, Dr. A. D. McLean, and Dr. M. Yoshimine for making available their ALCHEMY program.

We thank G. H. Redman for the vibrational integration program. J. A. H. wishes to thank Imperial Chemical Industries for a fellowship.

APPENDIX A

Here we find matrix elements of $(R \wedge p_i)^{(q_1)}$. From Brink and Satchler,³² and using notation therein, we have

$$(R \wedge p_i)^1 = -2^{1/2} T_1^1(R, p_i) \tag{A1}$$

$$= 2^{1/2} T_1^1(R, \nabla_i) \tag{A2}$$

$$= 6^{1/2} \sum_{q_1 q_2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -q_1 & -q_2 \end{pmatrix} R^{(q_1)} \nabla_i^{(q_2)}. \tag{A3}$$

Taking the internuclear axis as the *z* axis, we have

$$R^{(q_1)} = R \cdot \delta(q_1, 0),$$

$$(R \wedge p_i)^1 = 6^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} R \nabla_i^1 + R \nabla_i^1. \tag{A4}$$

We write $\chi(r) = \chi_r(r) \cdot Y_l^m(r)$.

TABLE AI. Coefficients of $\langle n | \partial/\partial r | n' \rangle$ and $\langle n | 1/r | n' \rangle$ in the expansion of $\langle n, l, m=1 | R \wedge p_i | n', l', m' \rangle$.

<i>l</i>	<i>l'</i>	$\langle n \partial/\partial r n' \rangle$	$\langle n 1/r n' \rangle$
1	0	$1/\sqrt{3}$	0
2	0	0	0
1	1	0	0
2	1	$1/\sqrt{5}$	$-1/\sqrt{5}$
1	2	$-1/\sqrt{15}$	$-3/\sqrt{15}$
2	2	0	0

$a^3\Pi$ AND $A^1\Pi$ STATES OF CO

3281

The result of the gradient operator acting on a spherical harmonic is given by Edmonds³³:

$$\nabla_i^{\lambda} Y_l^m(\hat{r}) = \sum_{\lambda} (-)^{l+m} (2\lambda+1)^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} l & 1 & \lambda \\ m & 1 & -(m+1) \end{pmatrix} Y_{\lambda}^{m+1}(\hat{r}) D^{\lambda, l}, \quad (A5)$$

where

$$D^{\lambda, l} = \partial/\partial r + (l+1)/r \quad (\lambda = l-1) \\ = \partial/\partial r - l/r \quad (\lambda = l+1).$$

We consider only the cases where $m=0$. Then the coefficients of $(\partial/\partial r) \chi_r(r)$ and $(1/r) \chi_r(r)$ in the expansion can be evaluated, and are given in Table AI.

APPENDIX B

To calculate matrix elements of the form $\langle \chi_A(i) | L_{iB}/r_{iB}^3 | \chi_A''(i) \rangle$, we expand the operator about center A as follows:

$$(\alpha^2/2) L_{iB}^u / r_{iB}^3 = (\alpha^2/2) [\nabla_i(1/r_{iB}) \wedge \nabla_i]^u \quad (B1)$$

$$= (\alpha^2/2) 6^{1/2} \sum_{\beta\beta'} (-)^u \nabla_i^{\beta\beta'} (1/r_{iB}) \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \beta & -\beta' & \mu \end{pmatrix} \nabla_i^{\beta\beta'} \quad (B2)$$

$$= (\alpha^2/2) 6^{1/2} \sum_{kq} \sum_{\beta\beta'} (-)^{u+q} 4\pi/(2k+1) Y_k^q(\hat{r}_B) \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \beta & -\beta' & \mu \end{pmatrix} \nabla_i^{\beta\beta'} Y_k^{-q}(\hat{r}_i) a_k \nabla_i^{\beta\beta'}, \quad (B3)$$

where $a_k \equiv r_z^k / r_{>}^{k+1}$, r_z and $r_{<}$ being the greater and lesser, respectively, of r_i and r_B .

Here we have expanded r_{iB} about center A—all distances are measured from this. Thus r_B is R , the internuclear vector, so $Y_k^q(\hat{r}_B)$ vanished unless $q=0$, when it is $[(2k+1)/4\pi]^{1/2}$.

Inserting this into Eq. (B3) and using Eq. (A5), we have

$$\text{Eq. (B3)} = (\alpha^2/2) 6^{1/2} \sum_{k\lambda} \sum_{\beta\beta'} (-)^{k+\mu} (4\pi)^{1/2} (2\lambda+1)^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \beta & -\beta' & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & 1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & 1 & \lambda \\ 0 & \beta & -\beta \end{pmatrix} Y_{\lambda}^{-\beta}(\hat{r}_i) D_i^{\lambda, k} a_k \nabla_i^{\beta\beta'}. \quad (B4)$$

Writing $\chi(n, l, m) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\hat{r})$, where N is a normalizing constant, and given that the χ 's are centered on A, we have

$$\langle \chi(n, l, m) | (\alpha^2/2) L_{iB}^u / r_{iB}^3 | \chi(n', l', m') \rangle = (\alpha^2/2) (4\pi) (6)^{1/2} \sum_{k\lambda} \sum_{\beta\beta'} (-)^{k+\mu} (2\lambda+1)^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \beta & -\beta' & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & 1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & 1 & \lambda \\ 0 & \beta & -\beta \end{pmatrix} \\ \times \sum_{\bar{l}, \bar{l}', \bar{m}} (-)^{m'+\beta'} [(2\bar{l}'+1)(2\bar{l}+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} \bar{l}' & 1 & \bar{l} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{l}' & 1 & \bar{l} \\ m' & \beta' & -(m'+\beta') \end{pmatrix} \\ \times \langle Y_{\bar{l}}^m | Y_{\lambda}^{-\beta} | Y_{\bar{l}'}^{m'+\beta'} \rangle \int_0^{\infty} NN' r^{n-1} e^{-\zeta r} D_i^{\lambda, k} a_k D_i^{\bar{l}, l'} r^{n'-1} e^{-\zeta' r} r^2 dr. \quad (B5)$$

$D_i^{\bar{l}, l'}$ is defined in Ref. 22. This reference also gives the matrix elements of a spherical harmonic and using this Eq. (B5) becomes

$$(\alpha^2/2) 6^{1/2} (-)^{m+m'} \sum_{k\lambda} (2\lambda+1)(2\bar{l}+1)(2l+1)^{1/2}(2l'+1)^{1/2} \\ \times \begin{pmatrix} k & 1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{l}' & 1 & \bar{l} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \lambda & \bar{l} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_{\beta\beta'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \beta & -\beta' & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & 1 & \lambda \\ 0 & \beta & -\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{l}' & 1 & \bar{l} \\ m' & \beta' & -(m'+\beta') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \lambda & \bar{l} \\ m & \beta & -(\beta+m') \end{pmatrix} I(\lambda, k, \bar{l}, l'), \quad (B6)$$

where $I(\lambda, k, \bar{l}, l')$ is the radial integral. We are interested in $m=1, m'=0, \mu=1$.

For a given value of k , $I(\lambda, k, l, l')$ contains three types of integrals:

$$Y^k \equiv NN' [R^k \int_R^{\infty} dr (-\zeta r + n' - 1) r^{n+n'-k-3} e^{-(\zeta+\zeta')r} \\ + (1/R^{k+1}) \int_0^R dr (-\zeta r + n' - 1) r^{n+n'-k-2} e^{-(\zeta+\zeta')r}],$$

$$P^k \equiv NN' R^k \int_R^{\infty} dr r^{n+n'-k-3} e^{-(\zeta+\zeta')r},$$

$$S^k \equiv NN' (1/R^{k+1}) \int_0^R dr r^{n+n'+k-2} e^{-(\zeta+\zeta')r},$$

where R is the internuclear distance. Substituting into Eq. (B6), the coefficients of these integrals are obtained. These are given in Table BI.

APPENDIX C

The one-center matrix elements of the spinless part of the two-electron spin-orbit operator are

TABLE BI. Coefficients of Y^k , P^k , and S^k integrals.

l	l'	k	Y^k	P^k	S^k
1	0	1	1/3	0	0
1	1	0	0	1	0
1	1	2	3/5	-3/5	2/5
1	2	1	-1/√15	6/√15	-3/√15
1	2	3	8/7√15	-36/7√15	27/7√15
2	0	2	3/√15	0	0
2	1	1	1/√5	4/√5	-1/√5
2	1	3	12/7√5	-12/7√5	9/7√5
2	2	0	0	√3	0
2	2	2	√3/7	3√3/7	-2√3/7
2	2	4	10/7√3	-20/7√3	16/7√3

developed according to the treatment by Matcha *et al.*²² The results are expressed in terms of integrals U^k and N^k , defined in Ref. 23:

$$U^k(pqrs) = (\alpha^2/4) \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \times R_p(r_1)R_q(r_2)r_1^k/r_2^k R_r(r_1)R_s(r_2),$$

$$N^k(pqrs) = (\alpha^2/4) \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^{r_1} r_2^2 dr_2 \times R_p(r_1)R_q(r_2)r_1^k/r_2^k R_r(r_1)R_s(r_2),$$

and are given in Table CI.

APPENDIX D

Analogous with Eq. (8), we have²⁵

$$\rho_2(\Pi I | ab; cd) \sum_{\substack{i,j \\ \kappa,l; \lambda}} (1 - P_{i\kappa})(1 - P_{j\lambda}) \times C_{i\kappa} C_{\lambda d} C_{j\lambda} C_{i\kappa} \Delta_{i\kappa, j\lambda}^{(2)}(S_{I, II})$$

(where P_{ij} permutes i and j).

Equation (13) follows from this if we can show that

$$\Delta_{i\kappa, j\lambda}^{(2)}(S_{I, II}) = (1/|\hat{D}|) [\Delta'_{ij}(S_{I, II})\Delta'_{\kappa\lambda}(S_{I, II}) - \Delta'_{i\lambda}(S_{I, II})\Delta'_{j\kappa}(S_{I, II})], \quad (D1)$$

where

$$\Delta'_{pq}(S_{I, II}) = \Delta_{pq}^{(1)}(S_{I, II}) \text{ if } p = \bar{p}^*, q = \sigma \\ = \Delta_{pq}^{(1)}(\hat{S}_{I, II}) \text{ otherwise.}$$

The corresponding theorem for a nonsingular matrix, putting $\Delta' \equiv \Delta^{(1)}$, is well known.¹⁸

Using Eq. (10),

$$M_{i\kappa, j\lambda}^{(2)}(S_{I, II}) = \sum_{p,q} (\tilde{L})_{i\kappa, p}^2 M_{p\kappa, q}^{(2)}(D) (\tilde{R})_{p\kappa, j\lambda}^2 \quad (D2)$$

$$= \sum_{p,q} (L_{p\kappa} L_{q\lambda} - L_{p\lambda} L_{q\kappa}) \times M_{p\kappa, q}^{(2)}(D) (R_{j\lambda} R_{i\kappa} - R_{i\lambda} R_{j\kappa}). \quad (D3)$$

Now, since $D_{nn} = 0$, one of p, q must be n (where n is the orbital which differs in the two states).

Equation (D3) therefore reduces to

$$\sum_{p \neq n} (L_{p\kappa} L_{n\lambda} - L_{p\lambda} L_{n\kappa}) (1/D_{pp}) (R_{j\lambda} R_{in} - R_{i\lambda} R_{jn}). \quad (D4)$$

It is readily seen that at least one of the elements of L or R here is zero. This follows from the blocked structure of the overlap matrix—the blocks being square apart from row and column n . Since, for nonzero cofactors, at least one of i, j, k, l is not in the same block as p , at least one of the factors $L_{p\kappa}, L_{p\lambda}, R_{j\lambda}$, or $R_{i\lambda}$ must be zero. Suppose this

TABLE CI. One-center matrix element of the form $\langle p(1)q(2) | {}_2H_{so} | r(1)s(2) \rangle$.

m_p	m_q	m_r	m_s	l_p	l_q	l_r	l_s	k	$U^k(pqrs)$	N_{pqrs}^{k+1}	N_{pqrs}^{k-1}
1	0	0	0	1	0	0	1	0	-2/3	0	0
				1	1	0	0	0	-2/3	0	0
				1	0	1	0	-1	0	-2	0
				1	1	1	1	-1	0	-2	0
								1	-12/25	12/25	-8/25
0	1	0	0	0	1	1	0	0	2/3	-2/3	4/3
				1	1	0	0	0	2/3	0	0
				1	1	1	1	1	12/25	-12/25	18/25
1	±1	0	±1	1	1	1	1	-1	0	-2	0
				1	1	1	1	1	6/25	-6/25	4/25
1	1	1	0	1	1	1	1	1	-6/25	6/25	6/25
-1	1	-1	0	1	1	1	1	1	-6/25	6/25	-24/25
1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	-12/25	12/25	-18/25
-1	1	0	-1	1	1	1	1	1	12/25	-12/25	48/25

$a^3\Pi$ AND $A^1\Pi$ STATES OF CO

3283

unique spin orbital, which is of course either $\bar{\pi}^*$ or σ in this case, is i . Then Eq. (D4) reduces to

$$\sum_{p \neq n} [L_{pk} L_{ni} (1/D_{pp}) R_{ip} R_{jn} - L_{pk} L_{ni} (1/D_{pp}) R_{jp} R_{in}] \\ = M_{ki}^{(1)}(\hat{S}) M_{ij}^{(1)}(S_{i, II}) - M_{kj}^{(1)}(\hat{S}) M_{ii}^{(1)}(S_{i, II}).$$

A similar expression is given if any other spin orbital is unique and multiplying by $|\hat{D}|$, one obtains Eq. (D1).

*Present address: The British Museum Research Laboratory, 39 Russell Square, London WC 1, England.

¹Equipe de recherche associée au CNRS N° 303.

²Mailing address: Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Bâtiment 213, Université de Paris-Sud, 91-Orsay, France.

³R. W. Field, B. G. Wicke, J. D. Simmons, and S. G. Tilford, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 383 (1972).

⁴B. G. Wicke, R. W. Field, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **56**, 5758 (1972).

⁵See Table I of Ref. 1 for bibliography.

⁶R. W. Field, S. G. Tilford, R. A. Howard, and J. D. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 347 (1972).

⁷For example J. Czarny, P. Felenbok, and H. Lefebvre-Brion, *J. Phys. B* **4**, 124 (1971).

⁸J. Schamps, unpublished calculations, 1971.

⁹W. G. Richards, T. E. H. Walker, and R. K. Hinkley, *A bibliography of ab initio molecular wavefunctions* (Oxford U. P., London, 1971), p. 20.

¹⁰W. M. Huo, *J. Chem. Phys.* **45**, 1554 (1966).

¹¹C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).

¹²I. Tobias, R. J. Fallon, and J. T. Vanderslice, *J. Chem. Phys.* **33**, 1638 (1960).

¹³P. H. Krupenie, *Natl. Stand. Ref. Data Ser.* **5**, 1 (1966).

¹⁴G. Herzberg, J. D. Simmons, A. M. Bass, and S. G. Tilford, *Can. J. Phys.* **44**, 3039 (1966).

¹⁵J. D. Simmons and S. G. Tilford, *J. Chem. Phys.* **45**, 2965 (1966).

¹⁶R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **43**, 4403 (1965).

¹⁷S. V. O'Neil and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **53**, 3994 (1970).

¹⁸M. Blume and R. E. Watson, *Proc. R. Soc. A* **270**, 127 (1962).

¹⁹T. E. H. Walker and W. G. Richards, *Symp. Faraday Soc.* **2**, 64 (1968).

²⁰R. McWeeny and B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic, London, 1969).

²¹T. E. H. Walker and W. G. Richards, *J. Chem. Phys.* **52**, 1311 (1970).

²²W. H. Moores and R. McWeeny, *Proc. R. Soc. A* **332**, 365 (1973).

²³A. C. Wahl, *Int. J. Quantum Chem.* **15**, 375 (1967).

²⁴R. L. Matcha, C. W. Kern, and D. M. Schrader, *J. Chem. Phys.* **51**, 2152 (1969).

²⁵J. A. Hall, T. E. H. Walker, and W. G. Richards, *Mol. Phys.* **20**, 753 (1971).

²⁶J. A. Hall, Ph.D. thesis, Oxford, 1971.

²⁷P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).

²⁸F. Prosser and S. Hagstrom, *Int. J. Quantum Chem.* **2**, 89 (1968).

²⁹R. W. Field, Ph.D. thesis, Harvard University, 1971.

³⁰T. C. James, *J. Chem. Phys.* **41**, 631 (1964).

³¹L. Veseth, *J. Phys. B* **3**, 1677 (1970).

³²R. S. Mulliken and A. Christy, *Phys. Rev.* **38**, 87 (1931).

³³L. Veseth, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 251 (1972).

³⁴D. M. Brink and G. R. Satchler, *Angular Momentum* (Clarendon, Oxford, England, 1968), 2nd ed.

³⁵A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton U. P., Princeton, NJ, 1960).

ERRATUM

Quelques erreurs d'impression existent dans l'article publié au J. Chem. Phys. 59, 3271, (1973)

L'équation (6) devient $-\mu_A \langle \chi_B | \underline{\ell}_A^{\pm 1} | \chi_A \rangle + \mu_B \langle \chi_A | \underline{\ell}_B^{\pm 1} | \chi_B \rangle$

Dans l'appendice A :

L'équation A1 devient : $(R \wedge p_i)^1 = -i\sqrt{2} T_1^1 (R, p_i)$

$$A2 \quad = -\sqrt{2} T_1^1 (R, \nabla_i)$$

$$A3 \quad = -\sqrt{6} \frac{\sum q_1 q_2}{q_1 q_2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -q_1 & -q_2 \end{pmatrix} R^{q_1} \nabla_i^{q_2}$$

$$A5 \quad = \nabla_i^1 Y_\ell^m (r) = \sum_\lambda (-)^{m+1} [(2\ell+1) (2\lambda+1)]^{1/2}$$

$$\begin{pmatrix} \ell & 1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & 1 & \lambda \\ m & 1 & -(m+1) \end{pmatrix} Y_\ell^{m+1} (r) D^{\lambda, \ell}$$

Dans l'appendice B :

$$B1 \quad = \frac{\alpha^2}{2} \left[\nabla_i \left(\frac{1}{r_{iB}} \right) \wedge p_i \right]^\mu$$

Dans l'équation B5, remplacer 4π par $(4\pi)^{1/2}$ et à la dernière ligne de cette équation, remplacer $D^{\ell, k}$ par $D^{\lambda, k}$.

Dans la définition de Y^k qui suit l'équation B6, il faut remplacer $n + n' - k - 2$ par $n + n' + k - 2$

CHAPITRE III

ÉTUDE AB-INITIO DU SPECTRE ÉLECTRONIQUE
ET DES PARAMÈTRES DE PERTURBATION DE LA MOLÉCULE CS

Cette étude ab-initio de la molécule CS s'inscrit dans la suite logique de celle de CO, et cette fois l'étude expérimentale a pu être menée en parallèle avec les calculs.

Nous avons ainsi pu montrer que l'ordre énergétique des états de CS est le même que celui de CO, et nous avons prédit la présence d'un état $^5\Pi$ situé à environ 8000 cm^{-1} au-dessus de l'état $A^1\Pi$. Nous avons aussi prédit la présence d'un état $k^3\Pi$ (15) dont la constante spin-orbite a été estimée à environ 45 cm^{-1} . Malheureusement la région spectrale où devrait apparaître la transition $k^3\Pi_r - a^3\Pi_r$ est recouverte par les spectres de l'ion CS^+ qui est produit en même temps que CS.

La similitude de comportement des orbitales de CO et de CS nous a donné la possibilité d'extrapoler les constantes spin-orbite de l'état $^3\Pi$ de CSe dont la valeur de 330 cm^{-1} confirme la valeur expérimentale de 326 cm^{-1} (16).

Les calculs des éléments de matrice non diagonaux de l'opérateur spin-orbite ont confirmé les résultats obtenus dans l'étude de la molécule CO : validité de l'approximation R-centroïde et nécessité de considérer des paramètres différents selon les états qui se perturbent.

Le domaine de variation de ces paramètres s'étend cette fois de 240 cm^{-1} à 320 cm^{-1} .

L'accord entre expérience et théorie n'atteint dans ce cas que 8% environ. Il est probable que ce désaccord provient d'un défaut de corrélation des orbitales internes.

Calculations of perturbation parameters between valence states of CS

J. M. Robbe and J. Schamps

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques,* Université de Lille I, BP. 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France and Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23 rue du Maroc, 75019 Paris, France
(Received 6 July 1976)

Wavefunctions, SCF-CI energies, and properties (dipole moment) of low-lying electronic states of CS have been computed. Using these wavefunctions, *ab-initio* calculations of parameters characteristic of the perturbations occurring between the valence states of CS have been performed. The results confirm the experimental deperturbation analysis of Cossart and Bergeman. Comparison with the corresponding perturbations in CO is examined and predictions about the magnitude of corresponding perturbations in heavier molecules (CSe, CTc) are reported

I. INTRODUCTION

The electronic structure of carbon monosulfide has recently been the subject of several new experimental investigations. The previously reported perturbations^{1,2} occurring in the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ system have been reinvestigated by Cossart and Bergeman³ and a new system $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$, analogous to the Cameron bands of CO, has been studied by Cossart and Horani.⁴ These deperturbation studies have led to accurate determinations of the spin-orbit and rotational-electronic interaction parameters between the two states ($a^3\Pi$ and $A^1\Pi$) assigned to the $(\sigma\pi^3\pi^*)$ configuration and the perturbing $a^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$ states assigned to the $(\sigma^2\pi^3\pi^*)$ configuration.

In the present paper, we intend to report calculations of *ab initio* values of the perturbation parameters in order to compare them with the experimental ones.

Similar calculations in CO⁵ have shown that rather accurate SCF-CI wavefunctions are needed to get reliable values of the perturbation parameters. Up to now, only four theoretical works have been devoted to CS:

- (i) In the first one, Richards⁶ just calculated the SCF energy and the wavefunction of the ground state $X^1\Sigma^+$ at its experimental equilibrium internuclear distance;
- (ii) In the second one, Green⁷ performed CI calculations of the dipole moments of the $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$ states of CS;
- (iii) In the third one, we obtained SCF energies of eleven valence states for various internuclear separations and reassigned the symmetry of the k state of CS.⁸
- (iv) Recently, SCF-CI calculations, using a Gaussian-lobe-function basis set have been performed by Bruna, Kammer, and Vasudevan.⁹ The $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, and various Rydberg states have been dealt with but not the valence states belonging to the $(\sigma^2\pi^3\pi^*)$ configuration.

In all cases, the wavefunctions obtained in these works could not have been used in our calculations of perturbation parameters, either because they lacked accuracy^{6,9} or because they were specifically adapted to the particular problem treated⁷ and not to ours.

Our first purpose, therefore, has been to calculate accurate SCF-CI wavefunctions suitable to the determination of perturbation parameters. The results are described in Sec. II. The last section concerns the perturbation parameter calculation in CS with special comparison with the similar quantities in CO.

II. CALCULATION OF WAVEFUNCTIONS

A double zeta basis set including set 18σ -type and 8π -type STO functions was used for the calculations. For eleven internuclear distances, ranging from 2.7 to 4.0 bohrs, the ALCHEMY program¹⁰ written by Bagus, McLean, Yoshimine, and Liu minimized the energies of various states arising from the lowest lying electronic configurations, namely:

$$\begin{aligned} 1\sigma^2 \dots 6\sigma^2 7\sigma^2, 1\pi^4 2\pi^4, \\ 1\sigma^2 \dots 6\sigma^2 7\sigma, 1\pi^4 2\pi^4 3\pi, \\ 1\sigma^2 \dots 6\sigma^2 7\sigma^2, 1\pi^4 2\pi^3 3\pi, \\ 1\sigma^2 \dots 6\sigma^2 7\sigma, 1\pi^4 2\pi^3 3\pi^2. \end{aligned}$$

Since independent calculations were performed for each state, we expect the SCF orbitals to be different from one state to the other, even if they arise from the same configuration. This is indeed the case for the orbitals of the $^3\Pi$ and $^1\Pi$ states but the five states of the $(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$ configuration have similar orbitals. In order to study the behavior of the orbitals with increasing internuclear separation, we have plotted in Fig. 1 the variation versus R of the partial atomic population of the sulfur $3p$ orbital in each of the 6σ , 7σ , 2π , and 3π valence orbitals of the $^1\Pi$, $^3\Pi$ and one of the states of the $(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$ configuration, namely $^3\Sigma^+$. The behavior of the 7σ , 2π , 3π orbitals in CS and of the corresponding orbitals in CO (5σ , 1π , 2π) is quite analogous, but the 6σ orbital possesses more s character and therefore less p character than its 4σ counterpart in CO.

Starting from these HF molecular orbitals, we have performed limited CI calculations (50 to 100 configurations depending on the states). These configurations were selected following the criteria defined in our previous similar study on the CO molecule⁵ and that we recall here briefly:

- (a) The most important configurations for the off-diagonal matrix element calculations of the spin-or-

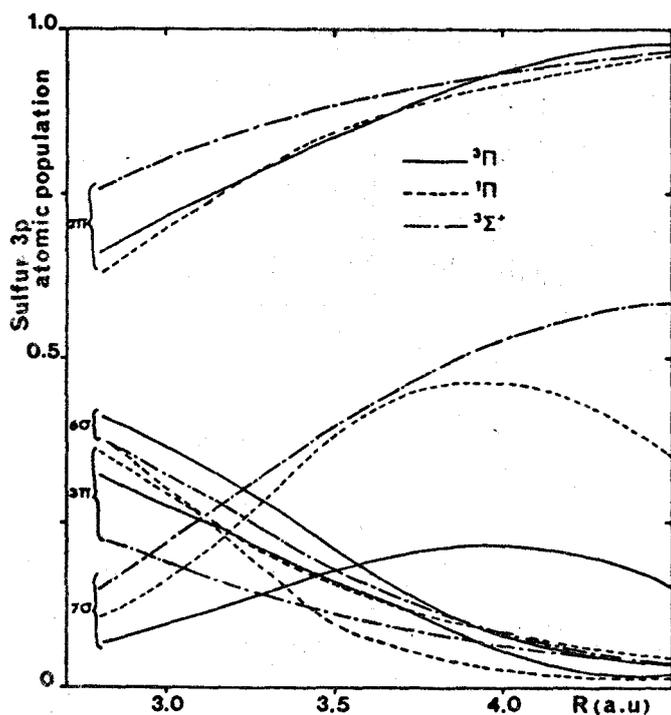


FIG. 1. The sulfur 3p atomic population in the HF valence orbitals for different excited states of CS.

bit and rotational-electronic operators are those which are singly excited with respect to either the $(1\sigma^2 \dots 7\sigma^2 1\pi^4 2\pi^3 3\pi)$ configuration (Δ and Σ states) or to the $(1\sigma^2 \dots 6\sigma^2 7\sigma 1\pi^4 2\pi^3 3\pi)$ configuration (Π states) because the operators giving rise to the perturbations are essentially proportional to one-electron operators.

(b) Some configurations are included in order to

ensure suitable dissociation products or because they have a large matrix element with the dominant configuration.

The CI wavefunctions of the states of CS involved in the perturbations are very similar to the corresponding ones of CO. Thus the $a^1\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$ states are suitably represented by the single $(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$ configuration. However, in view of perturbation parameter calculations, it is necessary to include in the wavefunction of the $^3\Sigma^+$ state, an extra configuration, namely, $(2\pi^4 3\pi^2)$, which will appreciably modify the value of the off-diagonal spin-orbit element (up to 10%). In the $^3\Pi$ and $^1\Pi$ states, the dominant configuration is $(2\pi^4 7\sigma 3\pi)$ but the $(7\sigma 2\pi^3 3\pi^2)$ configuration ($2\pi - 3\pi$ monoexcitation) and to a smaller extent the $(6\sigma 7\sigma^2 2\pi^4 3\pi)$ configuration ($6\sigma - 7\sigma$ monoexcitation) yield important contributions to the Π state wavefunctions. In all these states, the importance of the configuration mixing increases along with the internuclear separation.

The energy values are given in Table I and the corresponding SCF-CI calculated potential curves are plotted in Fig. 2. The spectroscopic constants are compared to their experimental values in Table II. As a general rule, the agreement is less good in CS than in our analogous calculations on CO; this is probably due to the greater number of electrons which makes CS more difficult to work with than CO.

In spite of this, the relative positions of most of the states can be considered as correctly accounted for in our CI calculations, except perhaps for the $A^1\Pi$ state of CS, found too high, just as in CO. The second root of our CI calculations of the $^1\Sigma^+$ states is a stable electronic level located at about 68000 cm^{-1} with a large equilibrium separation (greater than 2 \AA). We suggest

TABLE I. CI energy values (HF energies in parentheses) for the lowest states of CS (Hartrees).

States	Internuclear distance						
	2.8 a.u.	3.0 a.u.	3.2 a.u.	3.4 a.u.	3.6 a.u.	3.8 a.u.	4.0 a.u.
$X^1\Sigma^+$	-435.40537 (-435.33037)	-435.40750 (-435.32527)	-435.39285 (-435.30240)	-435.36949 (-435.27030)	-435.34165 (-435.23393)	-435.31386 (-435.19756)	-435.28666 (-435.16271)
$A^1\Sigma^+$	-434.99835	-435.03672	-435.06311	-435.08021	-435.08790	-435.09563	-435.09774
$a^3\Pi$	-435.26541 (-435.21921)	-435.27462 (-435.22363)	-435.26690 (-435.21240)	-435.25082 (-435.19468)	-435.23196 (-435.17619)	-435.21370 (-435.15978)	-435.19765 (-435.14626)
$b^3\Pi$	-435.06244	-435.10037	-435.11679	-435.12030	-435.11727	-435.11240	-435.10913
$A^1\Pi$	-435.20057 (-435.14702)	-435.20866 (-435.15043)	-435.20446 (-435.14296)	-435.19615 (-435.13292)	-435.18604 (-435.12279)	-435.17510 (-435.11240)	-435.16414 (-435.10200)
$a^3\Sigma^+$	-435.20470 (-435.18579)	-435.23701 (-435.21550)	-435.25091 (-435.22610)	-435.25429 (-435.22547)	-435.25173 (-435.21831)	-435.24583 (-435.20740)	-435.23814 (-435.19442)
$d^3\Delta$	-435.17938 (-435.16067)	-435.21505 (-435.19359)	-435.23219 (-435.20739)	-435.23855 (-435.20978)	-435.23863 (-435.20535)	-435.23505 (-435.19685)	-435.22935 (-435.18593)
$e^3\Sigma^-$	-435.16711 (-435.13678)	-435.20439 (-435.17341)	-435.22302 (-435.19075)	-435.23074 (-435.19629)	-435.23206 (-435.19454)	-435.22955 (-435.18827)	-435.22479 (-435.17917)
$^1\Sigma^-$	-435.15719 (-435.13678)	-435.19671 (-435.17341)	-435.21742 (-435.19075)	-435.22698 (-435.19629)	-435.22988 (-435.19454)	-435.22876 (-435.18827)	-435.22521 (-435.17917)
$^1\Delta$	-435.15721 (-435.12834)	-435.19679 (-435.16698)	-435.21762 (-435.18615)	-435.22734 (-435.19319)	-435.23042 (-435.19261)	-435.22945 (-435.18720)	-435.22603 (-435.17871)

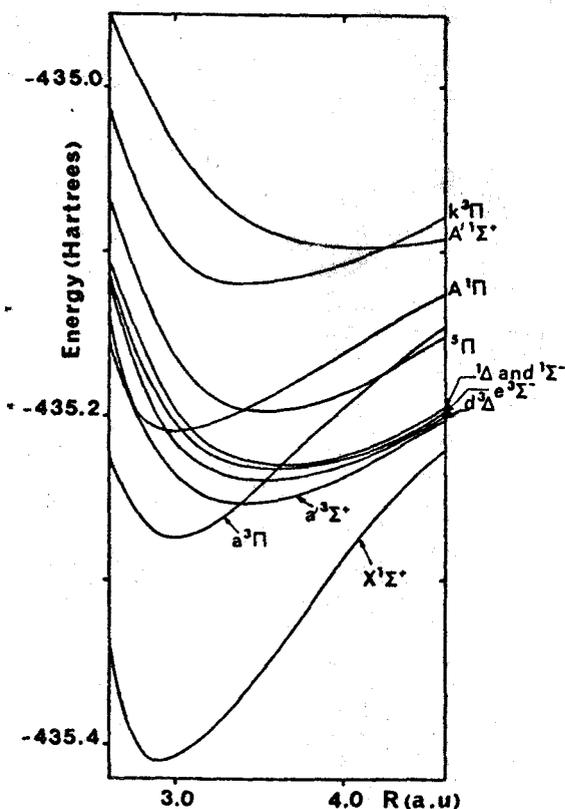


FIG. 2. CI potential energy curves for the lowest excited states of CS.

its identification with the $A'^1\Sigma^+$ state recently observed by Bell, Ng, Suggitt,¹¹ found at $56\,000\text{ cm}^{-1}$. The discrepancy between the experimental and theoretical term values is not surprising, since the $^1\Sigma^+$ calculations were chiefly adapted to the ground state. This $A'^1\Sigma^+$ state cannot be represented by a single configuration: near its equilibrium separation, its wavefunction is mainly a mixing of the $(\sigma^2\pi^3\pi^*)$, $(\sigma\pi^4\sigma^*)$, and $(\pi^4\sigma^2)$ configurations with respective weights of 50%, 22%, and 16%. In any case, with so large an equilibrium distance, it is not at all likely to be a Rydberg state as suggested by Bruna *et al.*⁹

Lastly we have also calculated the dipole moment of CS in various electronic states. The results given in

TABLE III. Dipole moments (Debye).

State	Theoretical μ^a			Experimental μ^a
	HF	CI	Green ^a	
$X^1\Sigma^+$	1.65	2.35	2.03	$1.958 \pm 0.005^{a,b}$
$A^1\Pi$	0.25	1.00	0.63 ^d	$\pm 0.63 \pm 0.03^c$
$a^3\Pi$	-0.64	0.23		
$d^3\Delta$	1.57	1.30		$\pm 1.6 \pm 1.2^c$
$a'^3\Sigma^+$	1.83	1.60	2.63 ^e	$\pm 1.7 \pm 0.3^c$
$k^3\Pi$		0.39	0.82 ^e	

^aThe sign convention is C^*S^+ . Our theoretical values of dipole moment are calculated at the experimental equilibrium inter-nuclear distance of each state, Green's ones at $R=1.535\text{ \AA}$.

^bFrom Ref. 12.

^cFrom Ref. 2.

^dFrom Ref. 7.

^eGreen's private communication quoted in Ref. 2.

Table III, can be compared to other theoretical values calculated by Green⁷ and to the experimental data when available.¹² Green's values are more accurate than ours for the two singlet states ($X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$) since Green calculated wavefunctions specifically adapted to the determination of the dipole moment of these states, while this was not our main purpose. However, for the triplet states for which the experimental values of the dipole moments are less accurate, our theoretical values are certainly more reliable than Green's values, since the SCF wavefunctions are the actual triplet wavefunctions in our calculations while Green built them using real and virtual orbitals from its $X^1\Sigma^+$ calculation. Figure 3 gives the variation with R of the dipole moments of the $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$ states, both in HF and CI approximations. From these curves, we can deduce theoretical values of $d\mu/dJ$, the centrifugal distortion of the dipole moment of $A^1\Pi$ and $X^1\Sigma^+$.¹³

For convenience, a coefficient called μ_J can be defined by

$$\frac{d\mu}{dJ} = 2\mu_J(2J+1) \cong 4 \left(\frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} R_e \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right)^2 (2J+1)$$

by analogy with Veseth's definition¹⁴ of A_J . With a C^*S^+ polarity, its values are $\mu_J = -4.0 \times 10^{-6}\text{ D}$ for $X^1\Sigma^+$ and $\mu_J = 1.3 \times 10^{-6}\text{ D}$ for $A^1\Pi$. This last value confirms Field's and Bergeman's assumption² that the purely

TABLE II. Spectroscopic constants of the valence states of the CS molecule.

States	$\omega_e\text{ cm}^{-1}$			$R_e\text{ \AA}$			$T_e\text{ cm}^{-1}$		
	HF	CI	exp	HF	CI	exp	HF	CI	exp
$X^1\Sigma^+$	1430	1275	1285.08	1.511	1.542	1.535	0	0	0
$a^3\Pi$	1205	1175	1135.38	1.555	1.580	1.5679	23470	29460	27661.0
$A^1\Pi$	1050	950	1079.7	1.553	1.587	1.5659	39580	44030	38895.7
$a'^3\Sigma^+$	815	710	829.86	1.736	1.796	1.7274	22940	33890	31331.4
$e^3\Sigma^-$	870	695	753.80	1.823	1.814	1.7600	29610	38820	38631.9
$d^3\Delta$	760	790	795.89	1.775	1.780	1.7393	26660	37290	35675
$^1\Delta$	690	665	...	1.840	1.840	...	30230	39300	...
$^1\Sigma^-$	870	720	...	1.823	1.825	...	29610	39345	...
$^5\Pi$...	710	1.820	46632	...
$A'^1\Sigma^+$...	400	462.4	...	2.13	1.944	...	68360	56505.07
$k^3\Pi$...	750	1.788	63417	...

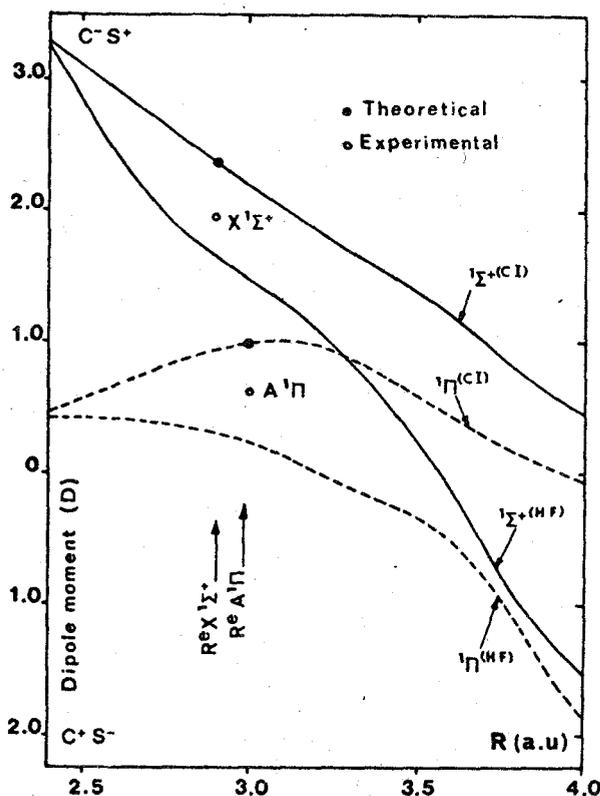


FIG. 3. Dipole moments of the $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$ states.

centrifugal distortion μ_j coefficient in $A^1\Pi$ is smaller than 3×10^{-6} D and, in any case, negligible compared to the perturbation contributions to the observed $J(J+1)$ dependence of the dipole moment, so that $\mu_j(A^1\Pi)$ cannot be determined experimentally. On the other hand, the $X^1\Sigma^+$ state is perturbation-free at least in its lowest vibrational levels, and in this case, a comparison between theory and experiment is more significant. Thus, setting

$$\mu_v = \mu_e - \alpha_\mu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

we can deduce from Winnewisser's and Cook's data,¹² an experimental value of $\alpha_\mu(X^1\Sigma^+)$ equal to 0.022 D. This value compares quite well with the theoretical one of $\alpha_\mu(X^1\Sigma^+) = 0.026$ D deduced from our μ_j value and from the relation:

$$\alpha_\mu = -(\mu_j/D) [\alpha_e + (6B_e^2/\omega_e)]$$

analogous to Veseth's approximate relation¹⁴ between the spin-orbit A_j and α_A constants.

III. RESULTS

A. Spin-orbit coupling constants

The programs used to perform the diagonal spin-orbit coupling constant calculations and in the next section, the off-diagonal perturbation parameter calculations have been written by Hall and are described elsewhere.⁵ Only the one-center integrals are included, but we have checked that neglecting the two-center-one-electron integrals gives rise to an error smaller than 5%.

Figure 4 shows the evolution with the internuclear

distance of the spin-orbit coupling constant of several states. The value obtained with the CI wavefunction for $A_e(a^3\Pi)$ at the appropriate R_e is 92.5 cm^{-1} to be compared to the experimental value of 92.76 cm^{-1} ,³ while the HF value is only 64.5 cm^{-1} . This difference between the HF and CI values must be ascribed in large measure to the influence of the $2\pi^3 3\pi^2 7\sigma$ configuration in the CI wavefunction of $a^3\Pi$. This configuration differs from the dominant configuration ($7\sigma 2\pi^4 3\pi$) by a $2\pi_s - 3\pi_c$ monoexcitation which opens the $2\pi_s$ shell. The corresponding monoexcitation in CO opens the $1\pi_o$ shell. In both molecules the contribution of this monoexcitation in the wavefunction is of the same order of magnitude (5%). However, the spin-orbit atomic constant of sulfur is 363 cm^{-1} and that of oxygen is only 148.5 cm^{-1} .¹⁵ This explains why configuration interaction increases the spin-orbit constant value by about 40% in CS and only 13% in CO.

Assuming that CI wavefunctions and orbitals in CSe are analogous to those of CO and CS, we can tentatively extrapolate the foregoing statements to the carbon selenide molecule. We first notice that, if the open-shell π orbitals were completely localized on carbon, the HF value of $A(a^3\Pi)$ would be 24 cm^{-1} in all three molecules. Actually, the other atom contributes about 25% to this π orbital so that the HF value of $A(a^3\Pi)$ increases from CO to CSe (35 cm^{-1} in CO, 64 cm^{-1} in CS and, from a semi-empirical evaluation using Ishiguro's and Kobori's method,¹⁶ about 200 cm^{-1} in CSe). Furthermore, a CI correction has to be added to the HF value to obtain the experimental $A(a^3\Pi)$ con-

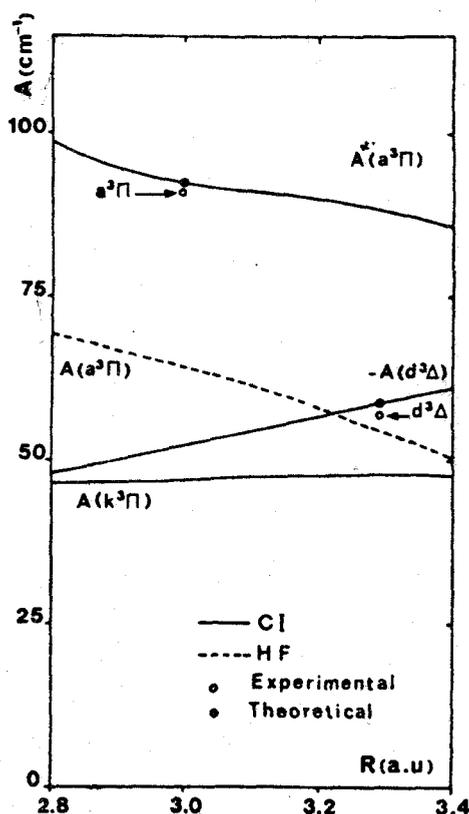


FIG. 4. Diagonal spin-orbit coupling constants in the $^3\Pi$ and $^3\Delta$ states.

stant. As pointed out above, this correction is entirely due to the atom bonded to carbon. We can reasonably assume that this correction has in CSe the same relative magnitude as in CS, that is 8% of the atomic spin-orbit constant of the p orbital. This gives in CSe a CI correction of 130 cm^{-1} and a total value for $A(a^3\Pi)$ equal to 330 cm^{-1} , a value quite close to the experimental one (326 cm^{-1}).¹⁷ A similar extrapolation to CTe would give $A(a^3\Pi) = 690 \text{ cm}^{-1}$ (HF: 420 cm^{-1} ; CI: 270 cm^{-1}) in this molecule.

The agreement between theoretical and experimental values of $A_e(d^3\Delta)$ is also satisfying in CS (-58.5 cm^{-1} compared to -55 cm^{-1}). In this case, the CI and HF values are practically the same on account of the similarity of the CI and HF wavefunction for this $d^3\Delta$ state. A semiempirical extrapolation to the heavier molecules gives for $A(d^3\Delta)$ the values of -300 cm^{-1} in CSe, and -600 cm^{-1} in CTe. We have also given in Fig. 4 the variation with R of the A constant of the $k^3\Pi$ state, the dominant configuration of which is $(\sigma\pi^3\pi^{*2})$, and we can predict a value of about 45 cm^{-1} for the spin-orbit coupling constant of this as yet unobserved state of CS.

The curves of Fig. 4 can be used to deduce theoretical values of α_A and A_e parameters¹⁸ characteristic of the evolution of A versus v and $J(J+1)$, respectively. Thus in the $a^3\Pi$ state, these parameters are found to be $\alpha_A = +0.43 \text{ cm}^{-1}$ and $A_e = -1.27 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ which compare rather well with the corresponding experimental values⁴ $\alpha_A = +0.5 \text{ cm}^{-1}$ and $A_e = -0.84 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

The agreement between calculated and experimental spin-orbit coupling constants is strong support of the suitability of our wavefunctions for off-diagonal spin-orbit calculations. These calculations are now described and discussed.

B. Perturbation parameter calculations

As in CO, two kinds of perturbations can occur in the CS molecule, according as they are due to spin-orbit interactions or to the rotational part of the Hamiltonian. These perturbations occur between the two π states of dominant configuration ($2\pi^43\pi7\sigma$) and the three triplet states ($^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^3\Delta$) of configuration ($2\pi^33\pi7\sigma^2$). But contrary to the spectra of CO, there is no information about possible perturbations caused by the $^1\Delta$ and $^1\Sigma^-$ states of this last configuration.

Rigorously speaking, we should only compare experimental and theoretical values of the total vibronic spin-orbit matrix element. However, as found in the case of our CO calculations (see Table V of Ref. 5) and as confirmed by Cossart and Bergeman³ for CS, the observed perturbations can be taken equal, to a good accuracy, to the product of the vibrational overlap of the interacting levels by the value at the r centroid of an electronic parameter varying with the internuclear separation. By the way, it is worth noting that experimental observations of perturbations are incomplete because they only sample one value of R for each pair of electronic states, namely the R value of the electronic potential curve intersection since this internuclear separation can be shown to be practically the r centroid for $v-v'$ pairs.¹⁹

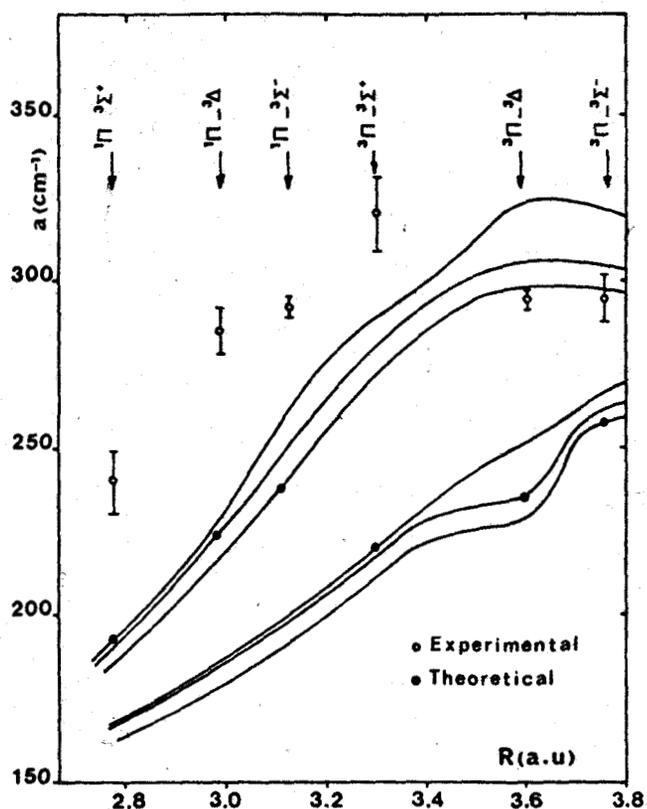


FIG. 5. Calculated HF values for the a parameter compared to experimental values.

Writing the spin-orbit Hamiltonian as

$$H_{so} = \sum_i a_i (l_{xi} s_{xi} + \frac{1}{2} l_i^+ s_i^- + \frac{1}{2} l_i^- s_i^+),$$

using the single-configuration approximation, and assuming the molecular orbitals to be the same for all the states, Field¹⁸ has shown that the spin-orbit perturbations can be expressed in terms of a single a parameter

$$a = \langle 2\pi | a l^* | 7\sigma \rangle,$$

In the same way, the electronic-rotational perturbations can be reduced to a single b parameter:

$$b = \langle 2\pi | l^* | 7\sigma \rangle.$$

This very useful point of view has proved to work well for deperturbation studies.¹⁸ It has the advantage of leading to simple semiempirical interpretations and, indeed, for most experimental purposes, it must be recommended to be used. However, from the rigorous point of view required by our refined calculations, some improvements have to be made to Field's hypothesis because, on the one hand, orbitals may be different from one state to the other (see Sec. II), even within a given configuration, and, on the other hand, configuration interaction corrections must be taken into account. Therefore, in view of our calculations, these electronic parameters must be taken different for each pair of interacting electronic states and not only for each pair of interacting configurations.

The perturbation parameters in CS have been calculated exactly in the same way as in the work on CO⁵ where more details can be found. Figure 5 gives the

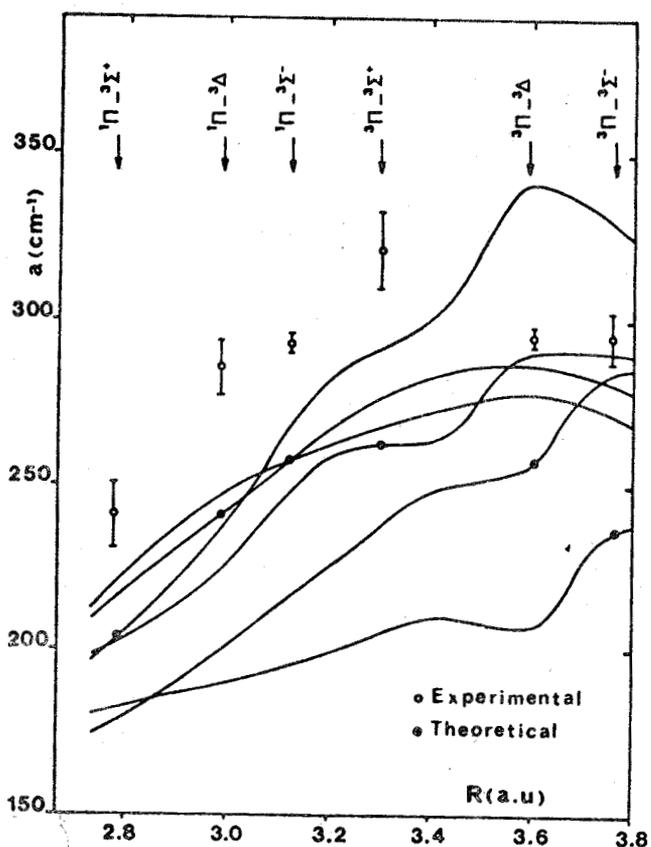


FIG. 6. Calculated CI values for the a parameter compared to experimental values.

results of the calculations of the a spin-orbit parameters in the Hartree-Fock approximation (filled circles). The theoretical values in this approximation are in poor agreement with the experimental ones of Cossart and Bergeman³ (open circles), (which vary from 240 cm^{-1} to 290 cm^{-1}) since deviations up to about 25% are obtained. The agreement is significantly improved when CI wavefunctions are used (Fig. 6), not only because the discrepancy is reduced to about 10% to 15% depending on the interactions, but also because the theoretical values of a (ranging from 200 cm^{-1} to 260 cm^{-1}) can be located on a smooth curve which runs parallel to the experimental one. The results are summarized in Table IV. The difference between the calculated and experimental values of the parameters must presumably be ascribed to common inner-shell excitation effects not accounted for in our limited configuration interaction basis. It should be pointed out that the

TABLE IV. Off-diagonal spin-orbit interactions in CS.

Coupled states	R centroid	"a theor."		"a exp" ^a
		HF	CI	
$a^3\Pi-a^3\Sigma^+$	3.288 a.u.	220 cm^{-1}	263 cm^{-1}	318(17) cm^{-1}
$a^3\Pi-d^3\Delta_t$	3.590	235	258	293(5)
$a^3\Pi-e^3\Sigma^-$	3.760	257	237	297(14)
$A^1\Pi-a^3\Sigma^+$	2.778	193	204	243(7)
$A^1\Pi-d^3\Delta_t$	2.967	224	242	289(6)
$A^1\Pi-e^3\Sigma^-$	3.118	238	258	293(2)

^aCossart's and Bergeman's values (Ref. 3).

magnitude of the spin-orbit perturbation parameters a in CS is almost twice to three times greater than the corresponding one in CO (100 cm^{-1}). This is related to the increase in the atomic spin-orbit constant when replacing oxygen by sulfur. In this connection, the order of magnitude of the corresponding a parameters in CSe and CTe can be estimated to be 1200 cm^{-1} and 2400 cm^{-1} , respectively.

The electronic rotational b parameters in CS depend much more on R than the a parameters (Fig. 7). They have been calculated in both HF and CI approximations. The extra configurations in the CI wavefunctions bring fairly large corrections but, due to cancellations between them, the total CI corrections are rather small for each interaction. Most perturbations with $\Delta\Omega = \pm 1$ have not been observed in CS so that no comparison with experiment is possible. As in CO, we notice here that the a and b matrix elements of the two operators AL^+ and L^+ are not proportional to each other. For the first operator, the contribution of the heavier atom is predominant. For the L^+ operator, the p orbitals of the two atoms play equal roles.

IV. CONCLUSION

This work on CS fully confirms the conclusions obtained in the case of CO. It stresses the importance—at least for *ab initio* calculations—of considering different perturbation parameters for different interacting states and the need of accurate wavefunctions for each of these states. Going from CO to CS, the configuration interaction correction proves to become very important in order to account for the diagonal spin-orbit constant of $a^3\Pi$ but remains negligible for $A(d^3\Delta)$.

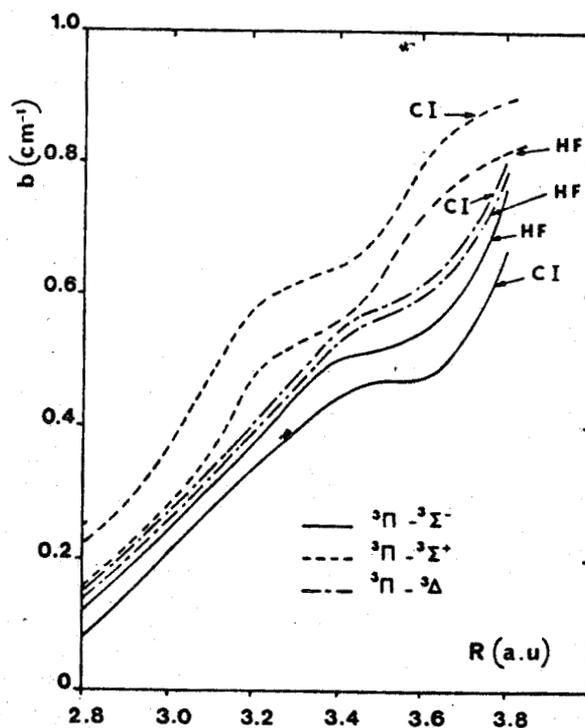


FIG. 7. Some calculated HF and CI values for the b parameter.

This CI correction is also small (in relative terms) for the various theoretical off-diagonal a perturbation parameters although it is quite essential to include it in order to correctly reproduce the observed variation with R of the semiempirical a parameter. These conclusions are very likely to hold also for the heavier members of the series, namely CSe and CTe.

Another interesting point to notice is the fairly good agreement obtained between calculated and experimental parameters as A , α_A , α_B relating to the variation with R of various operators. This gives confidence in the reliability of the calculated evolution with R of the perturbation parameters. For this reason, the usefulness of theoretical studies analogous to the present one is not only to aid or to confirm experimental data but also they are a way of getting valuable information about the approximate continuous evolution of the electronic parameters on large ranges of R , thus supplementing traditional experiments which give more accurate but also more fragmentary results since they are practically limited to the regions of the crossings of the electronic potential curves.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are very grateful to Dr. J. A. Hall for making available his spin-orbit program, and to Dr. D. Cossart and Dr. T. H. Bergeman for supplying results prior to publication. They wish to thank Dr. H. Lefebvre-Brion and Dr. R. W. Field for valuable suggestions and their interest in this work. They thank also Dr. P. S. Bagus, Dr. A. D. McLean, Dr. B. Liu, and Dr. M. Yoshimine for making available their ALCHEMY program.

*Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 303.

¹A. Lagerqvist, H. Westerlund, C. V. Wright, and R. F. Bar-

row, *Ark. Phys.* **14**, 387 (1958); R. F. Barrow, R. N. Dixon, A. Lagerqvist, and C. V. Wright, *ibid.* **18**, 543 (1960).

²R. W. Field and T. H. Bergeman, *J. Chem. Phys.* **54**, 2936 (1971).

³D. Cossart, thesis, University of Paris XI, France, 1974; D. Cossart and T. H. Bergeman, *J. Chem. Phys.* **65**, xxx (1976), preceding article.

⁴D. Cossart and M. Horani, *Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Tours, 1973.

⁵J. A. Hall, J. Schamps, J. M. Robbe, and H. Lefebvre-Brion, *J. Chem. Phys.* **59**, 3271 (1973).

⁶W. G. Richards, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 257 (1967).

⁷S. Green, *J. Chem. Phys.* **54**, 827 (1971); **54**, 3051 (1971); **56**, 739 (1972).

⁸J. M. Robbe and J. Schamps, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 596 (1972).

⁹P. J. Bruna, W. E. Kammer, and K. Vasudevan, *Chem. Phys.* **9**, 91 (1975).

¹⁰P. S. Bagus, B. Liu, A. D. McLean, and M. Yoshimine, *ALCHEMY*, I.B.M. Research Lab., San José, CA 95114 (1972).

¹¹S. Bell, T. L. Ng, and C. Suggitt, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 267 (1972).

¹²G. Winnewisser and R. L. Cook, *J. Mol. Spectrosc.* **28**, 266 (1968); see also J. McGurk, H. L. Tigelaar, S. L. Rock, C. L. Norris, and W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **58**, 1420 (1973); R. C. Mockler and G. R. Bird, *Phys. Rev.* **98**, 1837 (1955).

¹³C. Schlier, *Z. Phys.* **154**, 160 (1959); *Fortschr. Phys.* **9**, 455 (1961).

¹⁴L. Veseth, *J. Phys. B* **3**, 1677 (1970); T. C. James, *J. Chem. Phys.* **41**, 631 (1964).

¹⁵C. Froese-Fisher, "Some HF results for the Atoms Helium to Radon," Dept. of Mathematics, University of British Columbia, Vancouver, 1968.

¹⁶E. Ishiguro and M. Kobori, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 263 (1967).

¹⁷J. Lebreton, G. Bossert, and L. Marsigny, *J. Phys. B* **6**, L226 (1973).

¹⁸R. W. Field, B. G. Wicke, J. D. Simmons, and S. G. Tilford, *Mol. Spectrosc.* **44**, 383 (1972).

¹⁹J. Schamps, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (to be published).

CHAPITRE IV

ÉTUDE AB-INITIO DU SPECTRE ÉLECTRONIQUE
ET DES PARAMÈTRES DE PERTURBATION DE LA MOLÉCULE SiO

La molécule SiO est avec la molécule CS celle que l'on peut soupçonner d'avoir le plus de ressemblance avec la molécule CO et bon nombre d'études expérimentales ont été basées sur la comparaison de ces deux molécules. En fait, hormis l'interversion des états $^3\Pi$ et $^3\Sigma^+$, le spectre électronique de ces molécules présente bien des points de similitude.

A la différence de la molécule CS, un second état $^3\Pi$ a été observé dans SiO dont la constante spin-orbite vaut -21 cm^{-1} . Nous avons prédit un état $^3\Pi$ environ 10000 cm^{-1} plus bas que cet état $^3\Pi_1$ et qui serait régulier avec une constante spin-orbite égale à 45 cm^{-1} . Cet état serait l'équivalent de l'état $k^3\Pi$ de CS.

De nouvelles expériences menées par R. DUBOIS sont en cours à Liège pour tester la validité de cette prédiction.

Une autre différence entre SiO et le groupe CO, CS vient de la valeur de la constante spin-orbite de l'état $^3\Delta$ qui vaut $+8 \text{ cm}^{-1}$ pour SiO contre -16.0 cm^{-1} pour CO et -58.5 cm^{-1} pour CS.

Mais la différence la plus importante est apparue dans le calcul des éléments de matrice non diagonaux de l'opérateur spin-orbite. Tout d'abord les interactions entre l'état $^1\Pi$ et l'état $^3\Sigma^-$ diffèrent des interactions entre l'état $^1\Pi$ et l'état $^3\Delta$ de 30 %, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux de FIELD *et al* (3).

Ensuite les interactions avec l'état $b^3\Pi$ peuvent varier de $+50 \text{ cm}^{-1}$ à 130 cm^{-1} selon l'état perturbateur. Nous avons montré que cela est dû à un brusque échange de la localisation des orbitales 6σ et 7σ . L'article n°3 faisant l'objet de ce chapitre est accepté au J. Mol. Spectry.

ELECTRONIC STRUCTURE AND PERTURBATIONS :
INTERPRETATION IN THE SiO VALENCE STATES.

J.M. ROBBE and J. SCHAMPS
Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 303
Université de LILLE I
B.P. 36 - 59650 VILLENEUVE D'ASCQ FRANCE

H. LEFEBVRE-BRION
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée
23, rue du Maroc - 75019 PARIS FRANCE
and
Laboratoire de Photophysique Moléculaire (Bât. 213)
Faculté des Sciences d'Orsay
91405 ORSAY FRANCE

G. RASEEV
CECAM Bâtiment 506
Campus d'Orsay
91405 ORSAY FRANCE

Accepté au J. Mol. Spectry.

Number of pages : 11
Number of tables : 3
Number of figures : 7

ABSTRACT :

Using SCF-CI-wavefunctions, we have calculated energies and spectroscopic constants of low-lying states of SiO. Special attention has been paid to the $^3\Pi$ states and has led to the prediction of a new state lying close to the observed $c^3\Pi_1$ state. Ab initio calculations of parameters characteristic of the perturbations occurring between the valence states of SiO have been performed and compared to experimental deperturbation analysis of FIELD, LAGERQVIST and RENHORN.

I - INTRODUCTION

The recent development of new numerical techniques in the analysis of spectroscopic perturbations has induced a renewal of interest in diatomic molecules exhibiting such phenomena. This is especially the case with SiO which is the subject of the present paper. A fairly complete summary of the experimental situation in SiO can be found in the introductions of recent papers by FIELD, LAGERQVIST and RENHORN (1,2), and ODDERSHEDE and ELANDER (3).

The present theoretical work was undertaken in the context of a general study of perturbations observed in molecules of the ten-valence electron isoelectronic group. It comes after analogous studies on CO (4) and CS (5). In SiO, as in these molecules, the perturbations between the excited electronic states of the $(\sigma\pi^4\pi^*)$ and the $(\sigma^2\pi^3\pi^2\pi^*)$ configurations have been widely studied from accurate experimental analysis of spectroscopic data. This makes comparison with ab initio calculations of the corresponding perturbation parameters quite interesting as a test of the validity of internuclear distance and state-to-state variation of these parameters.

Furthermore, although this was not our initial goal, ab initio calculations on SiO can be expected to provide interesting information relating to the configurations and potential curves of observed high-lying states whose electronic assignment is not clearly established. This is particularly the case for two states observed in transition with the $b^3\Pi_r$ metastable state, namely the $^3\Pi_i$ state observed by CORNET and DUBOIS (6) at $T_e = 60\,300\text{ cm}^{-1}$ and a $^3\Sigma$ state found by NAGARAJ and VERMA to lie at $T_e = 53\,000\text{ cm}^{-1}$ (7), and also another $^3\Pi_i$ state which was discovered by LAGERQVIST and RENHORN (8) through the perturbations that it induces in the $H^1\Sigma^+$ state.

Since the assignments of some of the states have been frequently changed in the literature on SiO, it seems useful to clarify the notation adopted here : we follow FIELD et al's notation (2), for all valence states, i e : $X^1\Sigma^+$, $b^3\Pi_r$, $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta_r$, $e^3\Sigma^-$, $C^1\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $A^1\Pi$; the $^3\Pi_i$ state observed by CORNET and DUBOIS (6) and also by SHANKER, LINTON and VERMA (9) will be labelled $c^3\Pi_i$.

II - CALCULATIONS OF WAVEFUNCTIONS AND ENERGIES

Our first task has been to calculate accurate Self-Consistent Field-Configuration Interaction (SCF-CI) wavefunctions suitable for the calculation of perturbation parameters. An extended basis set including 20 σ -type and 10 π -type Slater-type orbital (STO) functions was built from CADE's and HUO's silicon basis as used in their SiH calculations (10) and from HUO's oxygen basis in her calculations on CO (11). Using the ALCHEMY program, developed at the IBM Research Laboratory, San José, California (12), Hartree-Fock wavefunctions were determined for six internuclear separations equally spaced between 2.7 and 3.7 bohrs for the following electronic states :

$(1\sigma^2 \dots\dots\dots 6\sigma^2 7\sigma^2 \quad 1\pi^4 2\pi^4)$:	$X^1\Sigma^+$
$(1\sigma^2 \dots\dots\dots 6\sigma^2 7\sigma \quad 1\pi^4 2\pi^4 3\pi)$:	$b^3\Pi_g, A^1\Pi$
$(1\sigma^2 \dots\dots\dots 6\sigma^2 7\sigma^2 \quad 1\pi^4 2\pi^3 3\pi)$:	$d^3\Delta, D^1\Delta, e^3\Sigma^-, a^3\Sigma^+, C^1\Sigma^-$

The Hartree-Fock molecular orbitals then served as basis orbitals for limited configuration interaction (CI) calculations (about 150 configuration state functions except for $^3\Pi$ states for which 376 configuration state functions were used). The configurations included in the CI process were chosen following criteria defined in ref (4) and (5) in order to make the wavefunctions suitable not only to energy calculations but also to perturbation parameter calculations.

Previously, HEIL and SCHAEFER (13) have performed CI calculations which have allowed a correct assignment of states perturbing the $A^1\Pi$ state. But as they started from a minimal basis set, they were unable to account for highly excited states such as $c^3\Pi_g$ and $^3\Sigma$ states observed in ref (6) and (7).

The results of the present calculations are given in two tables. Table I gives the CI energy values (H.F. values in parentheses for the variational states), and Table II gives the spectroscopic constants deduced from the potential curves, represented on Figure 1.

The results show very satisfying agreement with the experimental data for both the relative locations and vibrational and rotational constants of the low-lying valence states. However, some problems arise with higher states, and we shall now discuss them.

STATE	main configuration (a)	R a.u.				
		R = 2.7	R = 2.9	R = 3.1	R = 3.3	R = 3.5
$X^1\Sigma^+$	$(2\pi^4 7\sigma^2)$	-363.83058 (-363.78477)	-363.83701 (-363.78476)	-363.82183 (-363.76127)	-363.79622 (-363.72550)	-363.76666 (-363.68421)
$a^3\Sigma^+$	$(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$	-363.64977 (-363.62912)	-363.69279 (-363.67156)	-363.70964 (-363.68754)	-363.71121 (-363.68802)	-363.70398 (-363.67965)
$b^3\Pi_r$	$(2\pi^4 7\sigma 3\pi)$	-363.66276 (-363.63533)	-363.68063 (-363.64316)	-363.69282 (-363.64142)	-363.68283 (-363.62611)	-363.66777 (-363.62615)
$d^3\Delta$	$(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$	-363.63466 (-363.61549)	-363.67832 (-363.65881)	-363.69590 (-363.67587)	-363.69820 (-363.67756)	-363.69167 (-363.67042)
$e^3\Sigma^-$	$(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$	-363.62578 (-363.60344)	-363.66969 (-363.64768)	-363.68772 (-363.66582)	-363.69061 (-363.66867)	-363.68472 (-363.66272)
$C^1\Sigma^-$	$(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$		-363.66604 (-363.64768)	-363.68448 (-363.66582)	-363.68775 (-363.66867)	-363.68225 (-363.66272)
$D^1\Delta$	$(2\pi^3 7\sigma^2 3\pi)$	-363.62307 (-363.60296)	-363.66677 (-363.64703)	-363.68473 (-363.66516)	-363.68769 (-363.66812)	-363.68200 (-363.66235)
$A^1\Pi$	$(2\pi^4 7\sigma 3\pi)$	-363.61178 (-363.57839)	-363.64244 (-363.61013)	-363.65134 (-363.62026)	-363.64825 (-363.61825)	-363.63883 (-363.60965)
$^3\Pi_r$			-363.54608	-363.59548	-363.59350	-363.58472
$c^3\Pi_f$	$(2\pi^3 8\sigma)$		-363.46406		-363.56199	-363.56036
$^3\Sigma^+$	$(2\pi^4 7\sigma 8\sigma)$		-363.56737	-363.57103	-363.56579	-363.55802
$^3\Sigma^-$	$(2\pi^4 3\pi^2)$	-363.48633	-363.52049	-363.53271	-363.53281	-363.52679
$E^1\Sigma^+$	$(2\pi^4 7\sigma 8\sigma)$	-363.49810	-363.53289	-363.54875	-363.55499	-363.55648
$^1\Pi_{II}$	$(2\pi^3 7\sigma^2 8\sigma)$	-363.49736	-363.53194	-363.54595	-363.54867	-363.54571
$^1\Sigma^+_{III}$		-363.43166	-363.44458	-363.43292	-363.41156	-363.39566
$^1\Pi_{III}$		-363.46125	-363.49460	-363.50342	-363.49907	-363.48809

(a) $^3\Pi_r$, $^1\Sigma^+_{III}$, $^1\Pi_{III}$ cannot be simply represented by only one configuration

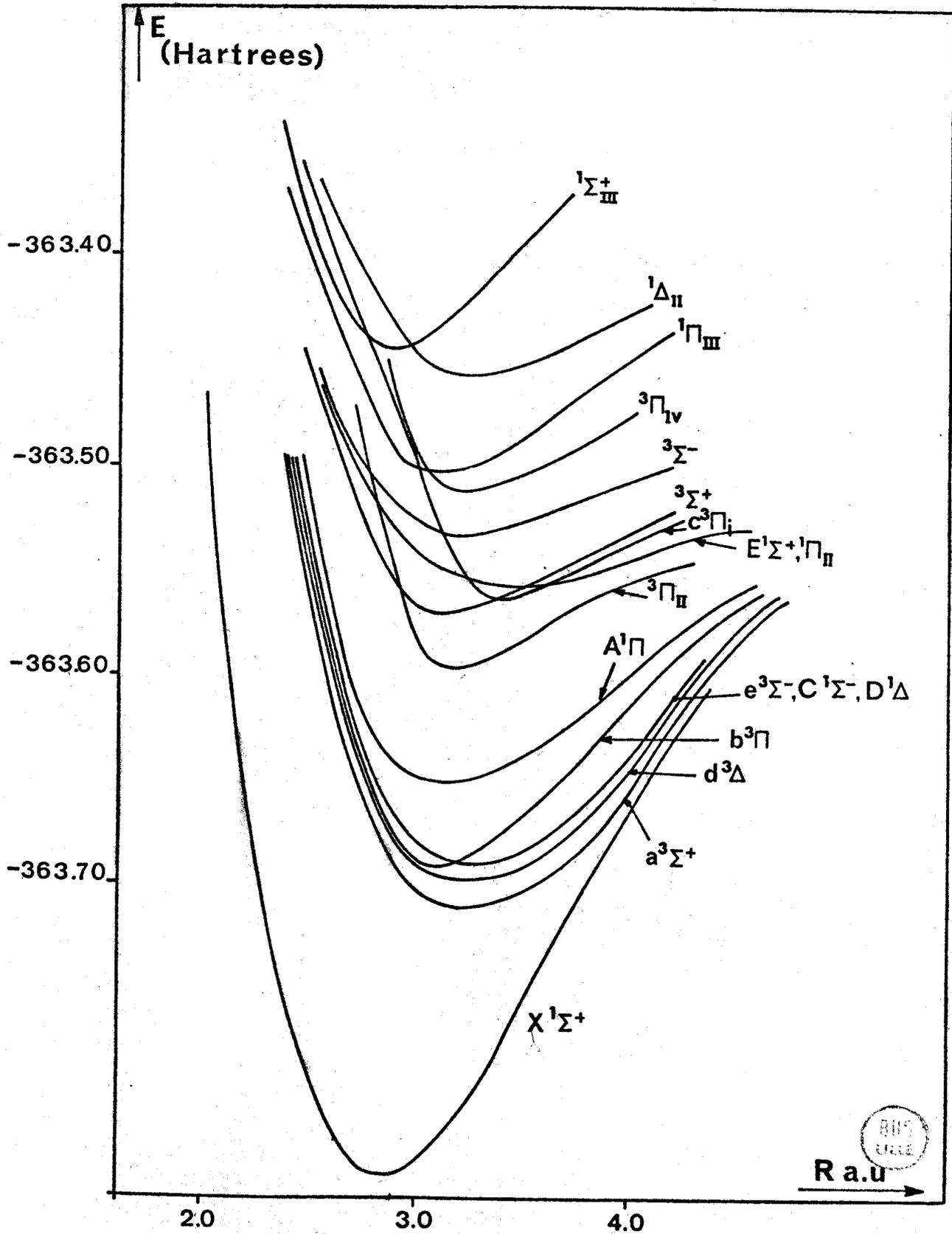
Table I

Résultats des calculs d'énergie en interaction de configuration pour les plus bas états de SiO

(résultats SCF entre parenthèses)



Figure 1



Theoretical potential curves of SiO



STATE	T_e (cm ⁻¹)			ω_e (cm ⁻¹)			B_e (cm ⁻¹)		
	HF	CI	exp	HF	CI	exp	HF	CI	exp
$\chi^1\Sigma^+$	0	0	0	1380	1365	1241.56	0.756	0.730	0.72651
$a^3\Sigma^+$	19550	27625	33409	885	860	~790	0.576	0.569	~0.57
$b^3\Pi_r$ (a)	31820	31820	33947.2	730	1235	1012	0.681	0.621	0.6789
$d^3\Delta_r$ (b)	24310	30700	36487	860	835	767	0.576	0.572	0.563
$e^3\Sigma^-$	26530	32470	38309	820	810	748	0.568	0.567	0.5563
$C^1\Sigma^-$	27150	33370	38624	810	780	740	0.568	0.562	0.5555
$D^1\Delta$	26500	33075	38823	810	800	730	0.568	0.567	0.5538
$A^1\Pi$	36810	40900	42835.4	830	845	852.8	0.594	0.602	0.6307
$E^1\Sigma^+$		61750	52861		430	675.52		0.486	0.5473
$^3\Pi_r$ (c)		53910			870			0.551	
$^3\Sigma^+$		58525	~57500		810	949.1		0.631	
$c^3\Pi_f$ (d)		59825	~59250		~890	482		0.516	0.572
$^1\Pi_{II}$		63650			655			0.554	
$^3\Sigma^-$		66720	~67845		775			0.579	
$^1\Pi_{III}$		73590			904			0.608	
$^1\Sigma^+$ III		86501			1290			0.710	

- (a) $A(^3\Pi)_{exp} = 73 \text{ cm}^{-1}$, $A(^3\Pi)_{calc}^* = 61.5 \text{ cm}^{-1}$
(b) $A(^3\Delta)_{exp} = 8 \text{ cm}^{-1}$, $A(^3\Delta)_{calc} = 3.3 \text{ cm}^{-1}$
(c) yet unobserved. $A(^3\Pi)_{calc} = +40 \text{ cm}^{-1}$
(d) $A(^3\Pi)_{exp} = -24 \text{ cm}^{-1}$, $A(^3\Pi)_{calc} = -48 \text{ cm}^{-1}$



Table II

Constantes spectroscopiques des états de valence de SiO

III - DISCUSSION

3-1 : ${}^3\Pi$ states

CORNET and DUBOIS (6) have observed the transition $c^3\Pi_i - b^3\Pi_r$ and have found a spin-orbit coupling constant equal to -21 cm^{-1} for the $c^3\Pi_i$ state, located at about $T_e = 59250 \text{ cm}^{-1}$. Their analysis has been recently confirmed by the deperturbation study of the (0-1) band of the same system by VERMA and SHANKER (14) who have found $A = -24 \text{ cm}^{-1}$.

Our calculations give rise to two ${}^3\Pi$ states in the same energy range. The lowest one, labelled ${}^3\Pi_{II}$ is associated with the $(\sigma 2\pi^3 3\pi^2)$ configuration-type (σ being 6σ or 7σ varying with internuclear separation) and found to lie at 54000 cm^{-1} while the other one labelled ${}^3\Pi_{III}$, essentially of $(2\pi^3 8\sigma)$ configuration lies at 59800 cm^{-1} . We cannot choose which of these calculated states is the experimental $c^3\Pi_i$ state on the basis of energy location alone. To resolve this question, we have performed diagonal spin-orbit coupling constant calculations for these two ${}^3\Pi$ states using a program written by HALL (4).

These calculations have yielded the values $A({}^3\Pi_{II}) = 40 \text{ cm}^{-1}$ and $A({}^3\Pi_{III}) = -48 \text{ cm}^{-1}$. This latter value is in relatively better agreement than the first one with the value experimentally found, $A(c^3\Pi_i) = -24 \text{ cm}^{-1}$.

In the CO molecule, the corresponding ${}^3\Pi_{II}$ state has been calculated as a quasi-repulsive one, but in CS, the $k^3\Pi$ state, analogous to the SiO ${}^3\Pi_{II}$ state is calculated to be bound and its spin-orbit coupling constant has been estimated to be 45 cm^{-1} (5).

The situation seems similar in SiO and in CS and for these reasons we have assumed that the observed $c^3\Pi_i$ state of SiO corresponds to the calculated ${}^3\Pi_{III}$ state rather than to the ${}^3\Pi_{II}$ one.

VERMA and SHANKER (14) have observed that the $c^3\Pi_i$ ($v=0$) level was perturbed by a state having $\Omega = 1$. They have proposed that the perturbing state would be the $v = 23$ level of the $A^1\Pi$ state. We cannot follow this suggestion because the vibrational overlap between the two levels is too small ($\sim 10^{-6}$) to give rise to an interaction matrix element H of 21.92 cm^{-1} as found by VERMA and SHANKER (14). With our attribution, we can suggest that the ${}^3\Pi_{III}$ state is perturbed by a high vibrational level of the lower ${}^3\Pi_{II}$ state which is in an intermediate coupling case between Hund's cases a and b. Using calculated r_e values, a vibrational overlap between the ${}^3\Pi_{III}$ ($v=0$) and the ${}^3\Pi_{II}$ ($v=12$) of about 0.008 is found which, with an electronic interaction of about 2500 cm^{-1} , could explain the observed value of H .

Another explanation would be a spin-orbit interaction between the ${}^3\Pi_{III}$ and the ${}^1\Pi_{II}$ states, assuming that this last state has been calculated to lie too high. The calculated overlap factor between the ${}^3\Pi_{III}(v=0)$ and ${}^1\Pi_{II}(v=1)$ is about 0.5 and the spin-orbit interaction of about 43 cm^{-1} . Isotope effect could help to understand this perturbation.

In conclusion, to verify our assignment of the $c^3\Pi_i$, a more convincing test would be to observe the ${}^3\Pi_{II}-b^3\Pi_r$ transition which would appear in the spectral region $5\ 000 - 5\ 500\ \text{\AA}$.

Another ${}^3\Pi_i$ state lying at $T_0 = 70\ 820\text{ cm}^{-1}$ has been observed by LAGERQVIST and RENHORN (8) as a perturbing state of the $H^1\Sigma^+$ state. We agree with these authors when they say that this ${}^3\Pi_i$ cannot be considered as a high vibrational level of the $c^3\Pi_i$ state and we suggest that it is more probably one of the two inverted states coming from the $(2\pi^33\pi^27\sigma)$ configuration.

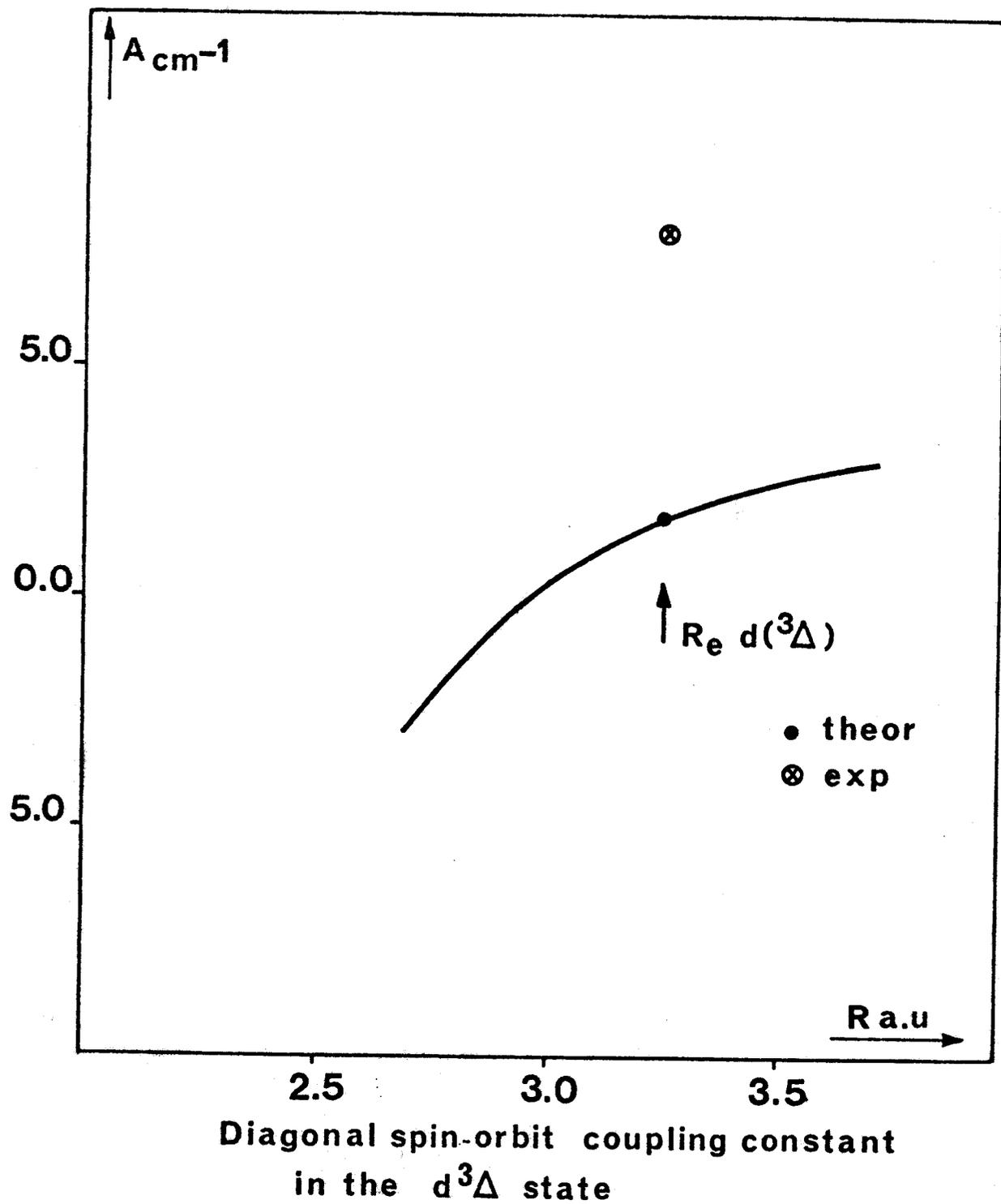
3-2 : ${}^3\Sigma$ states

Two transitions connecting ${}^3\Sigma$ states with the $b^3\Pi_r$ state have been observed : the first one by NAGARAJ and VERMA (7) at $4\ 250\ \text{\AA}$ and the second one by CORNET and DUBOIS (5) at $2\ 950\ \text{\AA}$. Our calculations confirm previous studies of ODDERSHEDE and ELANDER (3) and lead us to assign the symmetry ${}^3\Sigma^+$ to the state observed by NAGARAJ and VERMA, this state being dominated by the $2\pi^47\sigma8\sigma$ configuration. In their rotational analysis of the ${}^3\Sigma-b^3\Pi_r$ transition observed at $2\ 950\ \text{\AA}$, SINGH et al (15) have pointed out that this ${}^3\Sigma$ should have the same symmetry as that of the ${}^3\Sigma$ state involved in the NAGARAJ's and VERMA's transition, which is ${}^3\Sigma^+$, since the observed combination defects are in the same direction for these two transitions. This ${}^3\Sigma^+$ could be associated with the $F(4s\sigma)^1\Sigma^+$ Rydberg state as suggested by CORNET and DUBOIS (6) on the basis of comparisons with the isoelectronic CO molecule, and also by the value of the B_e constant = 0.716 cm^{-1} (close to $B_e(X^1\Sigma^+) = 0.727\text{ cm}^{-1}$). This state does not appear in our calculations since no diffuse orbitals were included in the basis set ; on the contrary a ${}^3\Sigma^-$ state, yet unobserved, is predicted in the same energy range (see table II). Both higher lying ${}^3\Sigma^+_{III}$ and ${}^3\Sigma^-_{III}$ have been calculated as repulsive states.

3-3 : ${}^3\Delta$ state

Contrary to the situation observed in both CO and CS molecules, the $d^3\Delta$ state of SiO has been observed to be a regular state. FIELD et al (2), using electronegativity considerations, have predicted some upper bounds to spin-orbit coupling constant, $A(d^3\Delta)$, values and particularly recommended a value of 9 cm^{-1} for $A(d^3\Delta)$ of SiO which is very close to the experimental value of 8 cm^{-1} . Our calculated value (about 3.2 cm^{-1} at the equilibrium internuclear separation) confirms the experimental data. Figure 2 shows the very strong R-dependence of the value of this spin-orbit constant.

Figure 2



3-4 : Other higher states

We have assumed the second root of our CI calculations of the $^1\Sigma^+$ states to be the $E^1\Sigma^+$ state observed by ELANDER and LAGERQVIST (16). Since our calculations were chiefly adapted to the ground state, the calculated term value is rather poor just as for the calculation of the $A^1\Sigma^+$ state in CS (5). This result can be explained by the fact that this state cannot be represented by a single configuration but rather by a strong mixing of essentially three configurations, mainly $(7\sigma^2 2\pi^3 3\pi)$, $(7\sigma 8\sigma 2\pi^4)$ and $(7\sigma^2 2\pi^4)$.

A linear extrapolation of the vibrational levels of $E^1\Sigma^+$ gives $D_0 = 26800 \text{ cm}^{-1}$ and leads ELANDER and LAGERQVIST (17) to the conclusion, that this state dissociates rather in $\text{Si}(^1\text{D}) + \text{O}(^1\text{D})$ than in $\text{Si}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$. In that case, it would miss one state of $^1\Sigma^+$ symmetry in the $\text{Si}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ separated atom limit, as already suggested by ODDERSHEDE and ELANDER (3). So we have to assume that this $E^1\Sigma^+$ state dissociates in $\text{Si}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ through a high potential maximum at large internuclear separation.

It seems now, quite impossible to put into correspondence other calculated states with experimental ones, especially Rydberg-type states F, H, J, L (18) since no suitable diffuse orbitals were included in our basis set.

IV - ELECTRIC DIPOLE MOMENT CALCULATIONS

The electric dipole moment of the $X^1\Sigma^+$ state of SiO has been well studied as a function of vibrational energy by RAYMONDA, MUENTER and KLEMPERER (19) and it is interesting to compare their results and our calculated ones.

Setting $\mu_v = \mu_e - \alpha_\mu (v + \frac{1}{2})$

these authors have obtained $\mu_e = 3.0882 \text{ D}$ and $\alpha_\mu = -0.0197 \text{ D}$.

Fig. 3 gives the variation with R of the dipole moments of the $X^1\Sigma^+$, $b^3\Pi_r$ and $a^3\Sigma^+$ states.

From these curves, as already done in ref (5), we can deduce theoretical values of $\frac{d\mu}{dR}$.

Thus setting :

$$\alpha_\mu = -\frac{\mu_J}{D} \left(\alpha_e + 6 \frac{B_e^2}{\omega_e^2} \right) \text{ with}$$

$$\mu_J = 2 \left(\frac{d\mu}{dR} \right)_{R_e} \times R_e \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right)^2$$

we have obtained for the $X^1\Sigma^+$ state.

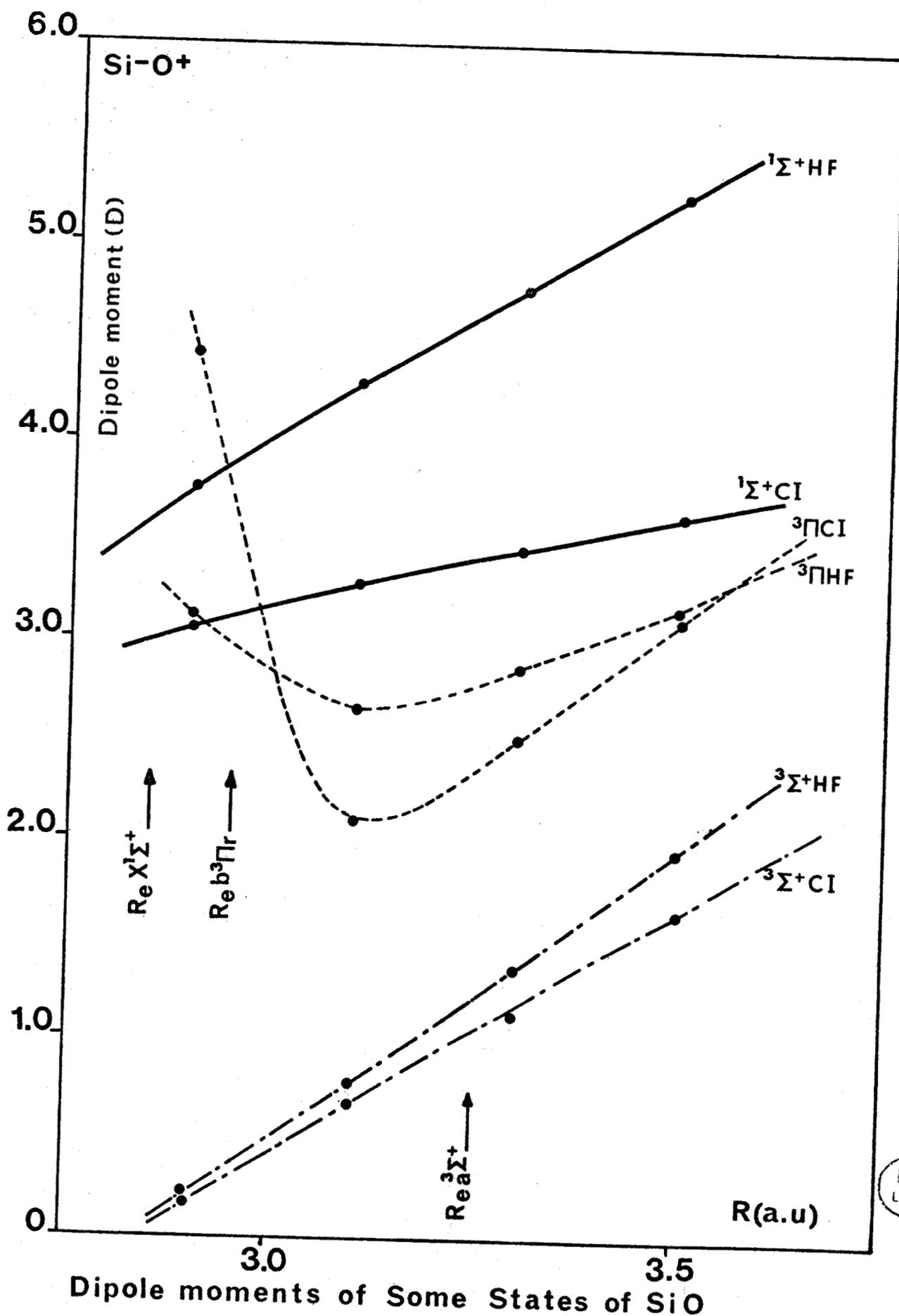
$$\mu_e(\text{HF}) = 3.60 \text{ D}$$

$$\alpha_\mu = -0.035 \text{ D}$$

$$\mu_e(\text{CI}) = 3.02 \text{ D}$$

$$\alpha_\mu = -0.010 \text{ D}$$

Figure 3



These last results are very close to experimental measurements (18) and quite comparable to YOSHIMINE's and Mc LEAN's calculations (19).

For the $a^3\Sigma^+$ state, we have obtained $\mu_e = 1.06$ D, $\alpha_\mu \approx -0.063$ D and for the $b^3\Pi_r$ state, the electric dipole moment must be close to 3.0 D, at the internuclear equilibrium distance (see fig. 3). We have obtained a value of about 2.20 D for the new $^3\Pi_r$ state, and 0.7 D for the $c^3\Pi_q$ state.

V- PERTURBATION PARAMETER CALCULATIONS

It is now well known that perturbations due to spin-orbit or electronic rotational interactions can be expressed, in first approximation, in terms of a single a parameter $\underline{a} = \langle \pi | a \ell^+ | \sigma \rangle$ and a single b parameter $\underline{b} = \langle \pi | \ell^+ | \sigma \rangle$.

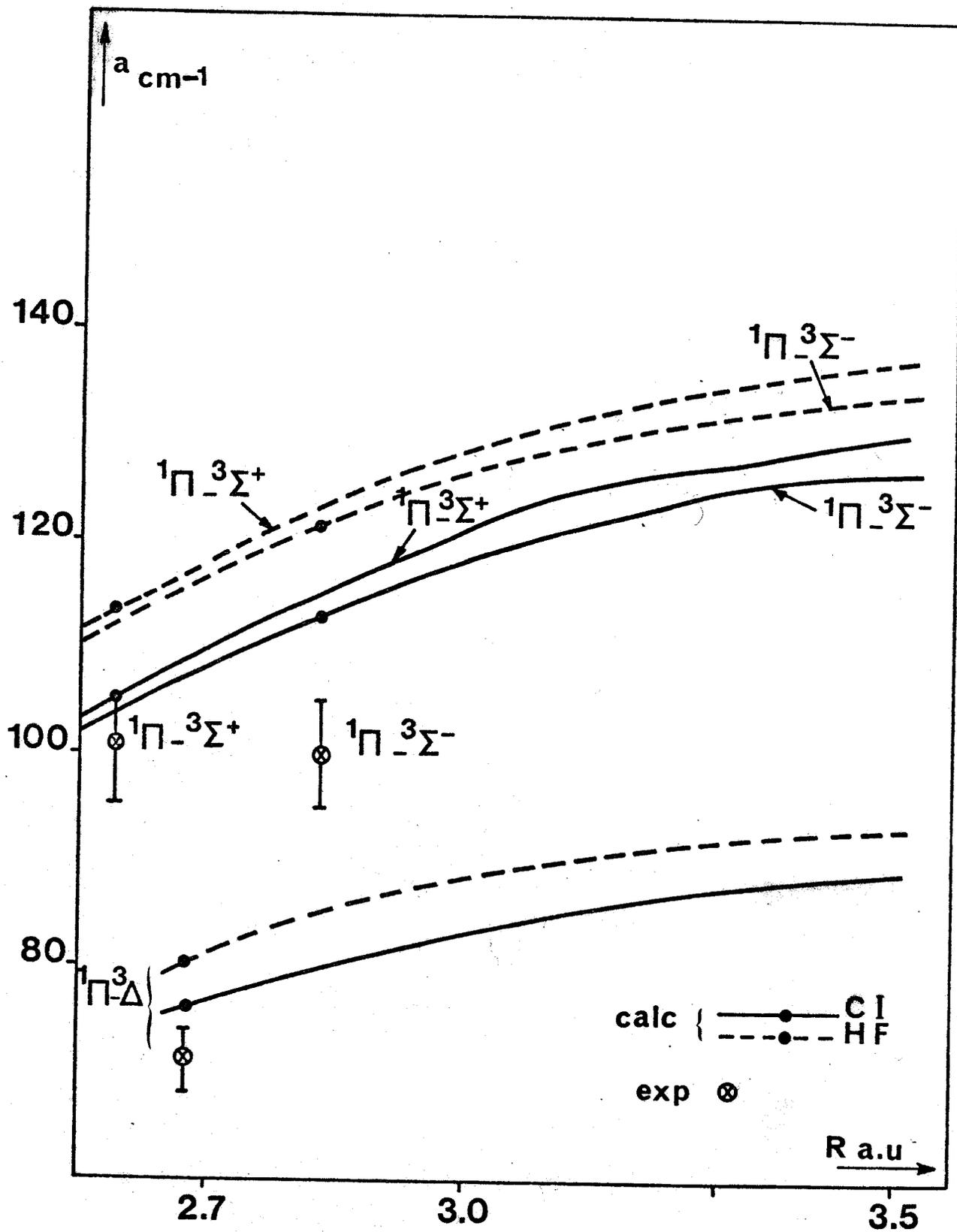
Previous studies on CO (4) and CS (5) have shown that in fact these parameters vary with internuclear separation and consequently observed perturbations can be taken equal to the product of the vibrational overlap of interacting levels by the value at the *r*-centroid of these electronic parameters.

Fig. 4 and 5 show the variation of the a spin-orbit parameter and the b electronic rotational parameter in the $A^1\Pi$ perturbations. It may be noted that the discrepancy between experimental and theoretical values never exceeds 10 %, (see table III), which is usual error limit for this kind of calculation. In the $b^3\Pi$ perturbations, represented on figure 6 the situation is quite different and it is difficult to speak of a quasi-constant parameter a, its value varying from 7 cm^{-1} at 2.7 bohrs to 130 cm^{-1} at 3.5 bohrs. Thus, the weak value of a calculated at the *r*-centroid of the $a^3\Sigma^+ - b^3\Pi$ perturbations ($\underline{a} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ at $r = 3.0$ bohrs) could explain why no $a^3\Sigma^+ - b^3\Pi$ perturbations have been so far detected in experimental studies involving the $b^3\Pi$ or the $a^3\Sigma^+$ states of SiO (14) whereas these perturbations were so important in CO (20) and CS (21).

This so fast variation of the a parameter with *R* when the $b^3\Pi_r$ is involved, which contrasts with the relative constancy of this parameter when the $A^1\Pi$ state is concerned, may be better understood with reference to Fig. 7 which represents the variation versus *R* of the partial atomic population of oxygen 2p orbital in each of the 6σ , 7σ , 2π and 3π valence orbitals of the $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^3\Sigma^+$ states.

The π orbitals are localized either on $2p_0$ atomic orbital (2π orbital) or on $3p_{Si}$ atomic orbital (3π orbital) over the whole range of internuclear distances of interest for all the states. This situation appears also for the σ orbitals in the $A^1\Pi$ state where the 6σ orbital remains a silicon 3s orbital and the 7σ orbital an oxygen 2p orbital. But for the $b^3\Pi_r$ state around 3.0 bohrs, the 6σ and 7σ orbital undergo a very fast exchange of their localization, which is undoubtedly responsible for the difficulty found for the SCF convergence of this state.

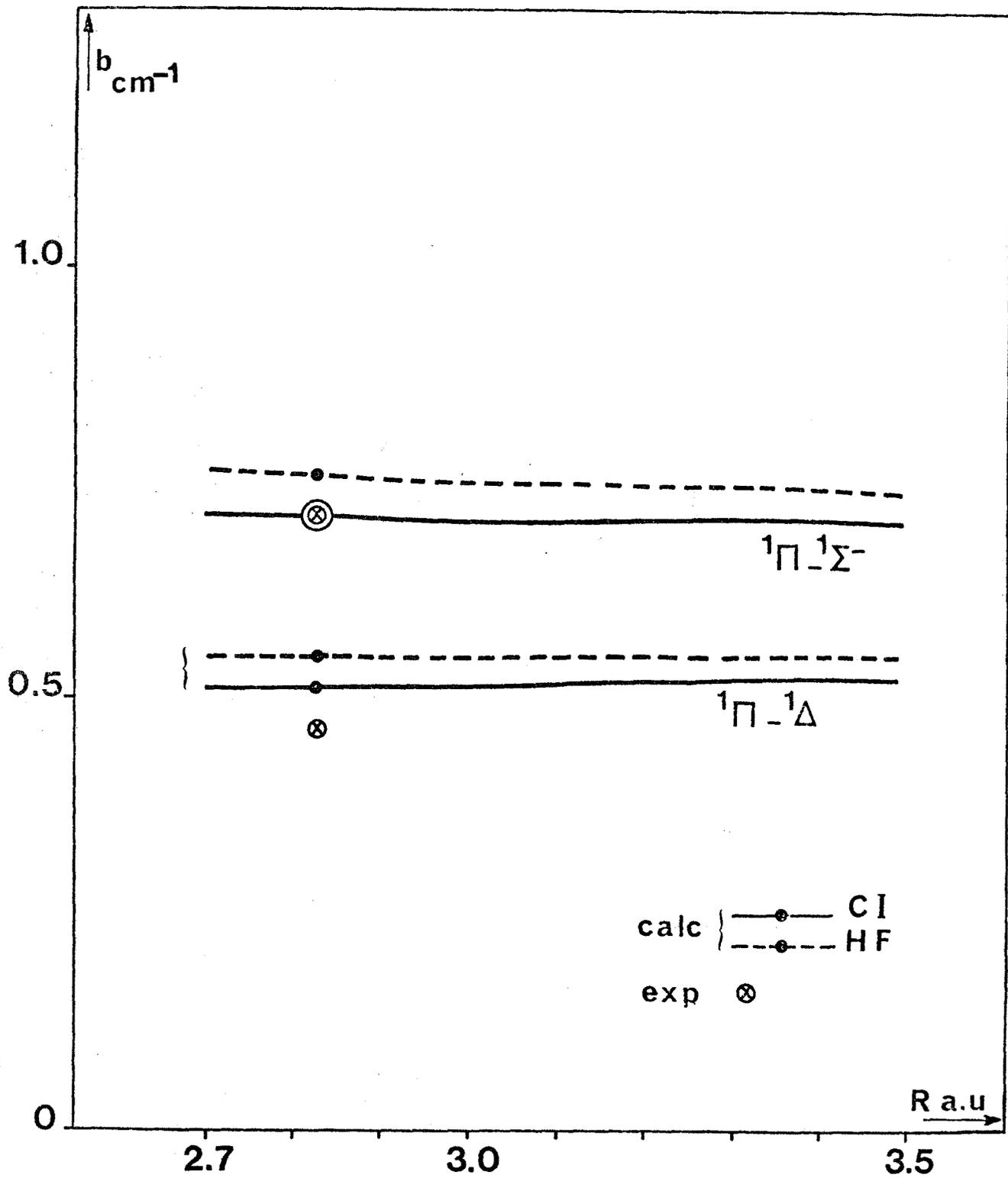
Figure 4



Calculated a parameter: interactions involving the $A^1\Pi$ state



Figure 5



Some Calculated values for the b parameter



As R increases, the 6σ orbital passes from oxygen 2p to silicon 3s and conversely for the 7σ orbital.

Such a situation do not appear in the CO and CS molecules.

This change in the localization of the 7σ valence orbital in the $b^3\Pi_r$ state and not in $A^1\Pi$ explains the difference between curves of Fig. 6 compared with those of Fig. 4.

VI - CONCLUSION

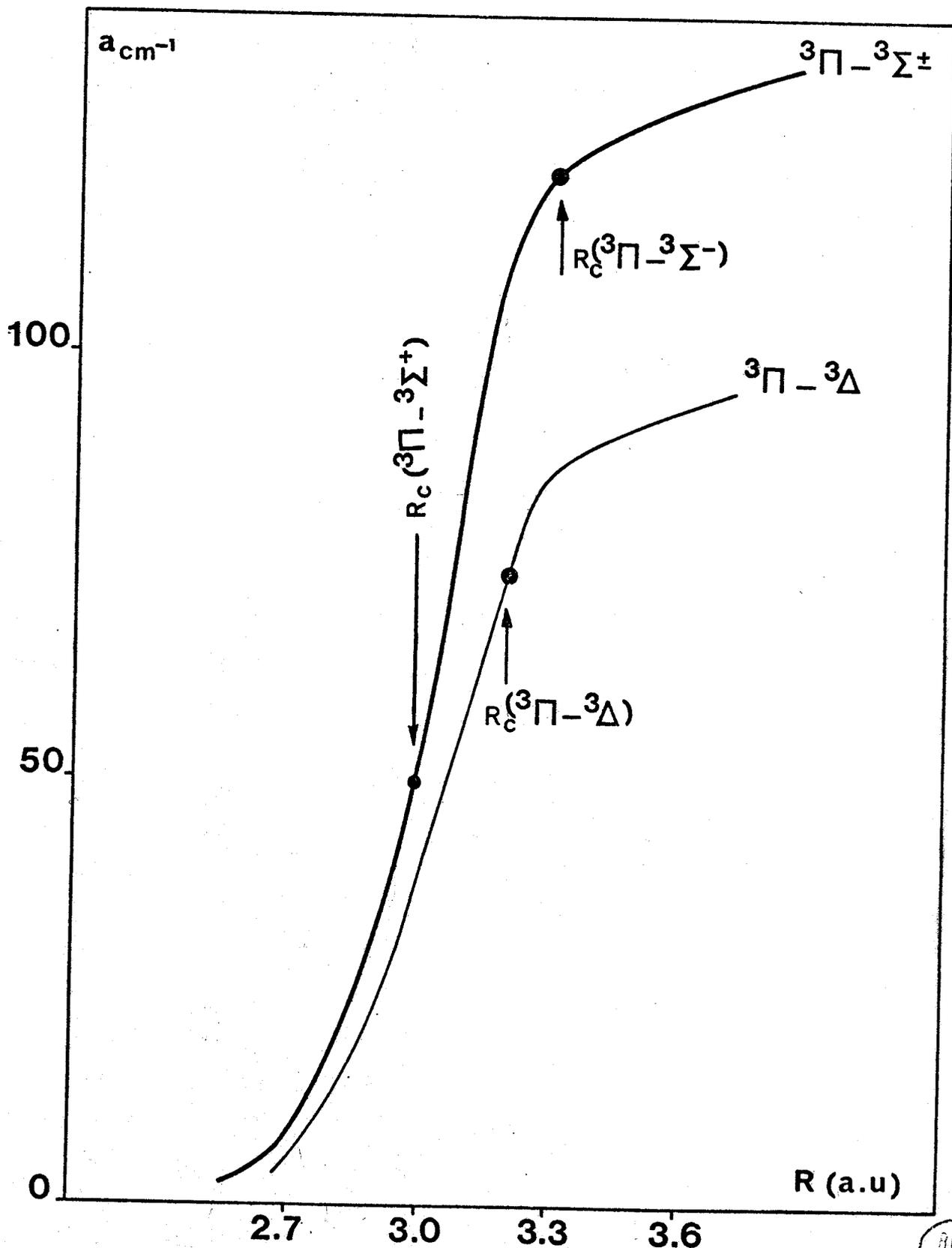
We think that the calculations reported here will help to clarify the complicated pattern of observed excited states of SiO by assigning configurations to these states.

As expected, the ordering of the low-lying valence states is fairly similar to that found in CO and CS except for $^3\Pi$ and $^3\Sigma^+$ states for which the ordering reverses. This phenomenon cannot be simply explained. FIELD *et al* (2) think that the $^3\Sigma^+$ state lies at lower energy than the $^3\Pi$ because the 7σ orbital is more stable than the 2π . This is inconsistent with recent experiments by COLBOURN *et al* (22), who have observed the photoelectron spectrum of SiO and obtained vertical excitation energies equal to 11.61 eV for the 7σ orbital, 12.19 eV for the 2π and 14.80 eV for the 6σ , giving rise to $a^2\Sigma^+$ fundamental state for the ion. On the contrary, for CO and CS, of which fundamental ion states are both $^2\Sigma^+$, such an explanation could be correct. Our calculations have shown that the relative energies of the σ and π orbitals change with the molecular state involved and therefore that the role of the interelectronic integrals is determining. An analogous situation could be encountered in homonuclear molecules : BRION and MALICET (23) have recently observed spectra involving P_2 and P_2^+ molecules. In P_2 , the $^3\Sigma_u^+$ lies at lower energy than the $^3\Pi_g$, which can be explained by the stability of the $5\sigma_g$ orbital which is greater than that of the $2\pi_u$. The fundamental state of P_2^+ is $X^2\Pi$ but for N_2^+ , the corresponding state is $X^2\Sigma_g^+$ while in N_2 , the $A^3\Sigma_u^+$ lies also at lower energy than the $B^3\Pi_g$.

For the states lying above $A^1\Pi$, the situation is a little more complicated, and new experiments, particularly with isotope species, would be very interesting. Pr. DUBOIS (University of Liège) is already going to reanalyse the spectral region 5000 - 5500 Å to verify our prediction of a new $^3\Pi_r$ state.

The calculation of spin-orbit off-diagonal parameters is a further confirmation of the general conclusion already drawn from our similar studies on CO and CS :

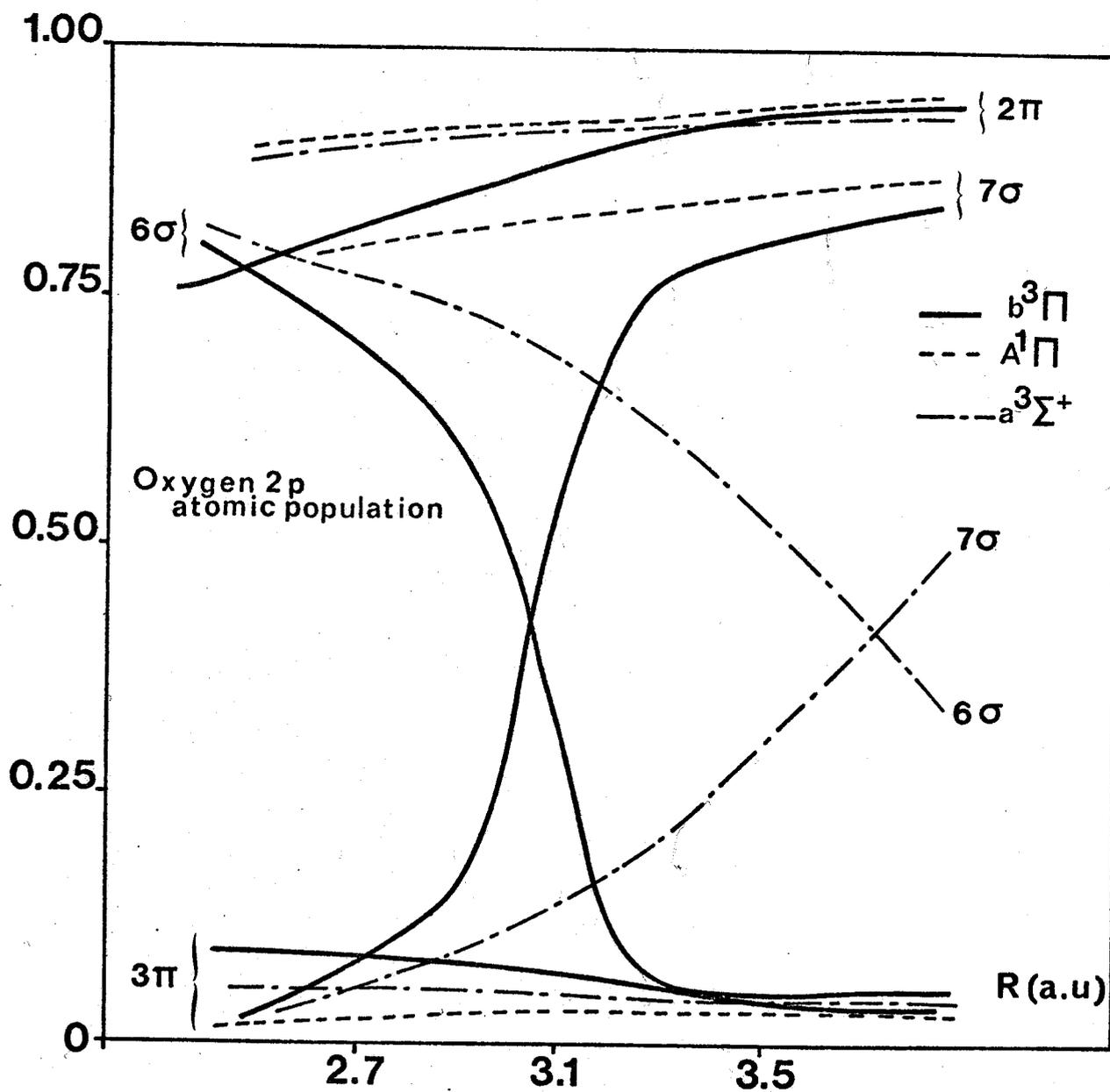
Figure 6.



Calculated a parameter: interactions involving the $b^3\Pi_r$ state



Figure 7



The oxygen 2p atomic population for different excited states of SiO



Interacting States	R.Centroïd	"a.theor." (cm ⁻¹)		"a.exp" (cm ⁻¹)
		a.u.	HF CI	
A ¹ Π-a ³ Σ ⁺	2.57	112.5	104	100
A ¹ Π-e ³ Σ ⁻	2.83	120.5	111.6	100
A ¹ Π-d ³ Δ	2.68	80	76	71
b ³ Π-a ³ Σ ⁺	3.02	50		
b ³ Π-e ³ Σ ⁻	3.38	121		
b ³ Π-d ³ Δ	3.23	74		

Interacting States	R.Centroïd	"b.theor."		"b.exp"
		HF	CI	
A ¹ Π-C ¹ Σ ⁻	2.83	0.76	0.71	0.71
A ¹ Π-D ¹ Δ	2.83	0.55	0.51	0.46

Table III

Interactions spin-orbite non diagonales et électronique-rotation dans SiO



the semi-empirical point of view of considering constant perturbation parameters between configurations is useful as a first-order approximation for deperturbation studies but a detailed interpretation of the results requires more refined ab initio calculations allowing different orbitals and different perturbation parameters for different pairs of interacting states.

In SiO, our calculations reproduce the unprecedentedly large differences and provide dramatic evidence in favor of the R and orbital dependence of perturbation parameter contrary to the circumstantial evidence for CO. Here again, experimental confirmations are needed. Preliminary calculations on SiS (24) indicate that the same problem is expected to occur in this molecule.

Acknowledgments

The authors wish to thank Professors R.W. FIELD, I. DUBOIS and Dr. R.A. GOTTSCHO for very helpful comments and suggestions.

They thank also Drs P.S. BAGUS, A.D. Mc LEAN, B. LIU and M. YOSHIMINE for making available their ALCHEMY program.

REFERENCES

- (1) R.W. FIELD, A. LAGERQVIST and I. RENHORN, *J. Chem. Phys.* 66, 868-869, (1977)
- (2) R.W. FIELD, A. LAGERQVIST and I. RENHORN, *Phys. Scripta*. 14, 298-319, (1976)
- (3) J. ODDERSHEDE and N. ELANDER, *J. Chem. Phys.* 65, 3495-3505, (1976)
- (4) J.A. HALL, J. SCHAMPS, J.M. ROBBE and H. LEFEBVRE-BRION, *J. Chem. Phys.* 59, 3271-3283, (1973)
- (5) J.M. ROBBE and J. SCHAMPS, *J. Chem. Phys.* 65, 5420-5426, (1976)
- (6) R. CORNET and I. DUBOIS, *Canad J. Phys.* 50, 630-635, (1972)
- (7) S. NAGARAJ and R.D. VERMA, *Canad J. Phys.* 48, 1436-1440, (1970)
- (8) A. LAGERQVIST and I. RENHORN, *Act. Phys. Ac. Sc. Hung.* 35, 155-165, (1974)
- (9) R. SHANKER, C. LINTON and R.D. VERMA, *J. Mol. Spectry.* 50, 197-209, (1976)
- (10) P.E. CADE and W.M. HUO, *J. Chem. Phys.* 47, 649-672, (1967)
- (11) W.M. HUO, *J. Chem. Phys.* 45, 1554-1564, (1966)
- (12) P.S. BAGUS, B. LIU, A.D. Mc LEAN and M. YOSHIMINE, *Alchemy, I.B.M. Research Laboratory, San José, California 95114*, (1972)
- (13) T.G. HEIL and H.F. SHAEFFER III, *J. Chem. Phys.* 56, 958-968, (1972)
- (14) R.D. VERMA and R. SHANKER, *J. Mol. Spectry.* 63, 553-563, (1976)
- (15) M. SINGH, H. BREDOHL, F. REMY and I. DUBOIS, *Canad J. Phys.* 52, 569-574, (1974)
- (16) N. ELANDER and A. LAGERQVIST, *Phys. Scripta* 3, 267-273, (1971)
- (17) A. LAGERQVIST, I. RENHORN and N. ELANDER, *J. Mol. Spectry.* 46, 285-315, (1973)
- (18) J.N. RAYMONDA, J.S. MUENTER and W.A. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* 52, 3458-3461, (1970)
- (19) M. YOSHIMINE and A.D. Mc LEAN, *Int. J. Quant. Chem.* 1S, 313-326, (1967)
- (20) R.W. FIELD, B.G. WICKE, J.D. SIMMONS and S.G. TILFORD, *J. Mol. Spectry.* 44, 383-399, (1972)
- (21) D. COSSART, M. HORANI and J. ROSTAS, *J. Mol. Spectry.* 67, 283-303, (1977)
D. COSSART and T.H. BERGEMAN, *J. Chem. Phys.* 65, 5462-5468, (1976)
- (22) E.A. COLBOURN, J.M. DYKE, E.P.F. LEE, A. MORRIS and I.R. TRICKLE (to be published)
- (23) J. BRION, Thesis, University of Reims (France), (1977)
J. MALICET, Thesis, University of Reims (France), (1978)
- (24) J.M. ROBBE, J. SCHAMPS and R.A. GOTTSCHO (to be published)

CHAPITRE V

COMPARAISON DES STRUCTURES ÉLECTRONIQUES DE
CO, CS ET SiO

Après cette étude systématique de la série des molécules du groupe CO et pour conclure cette première partie, nous pouvons dégager quelques enseignements des résultats obtenus.

Le premier élément d'importance pour le calcul des fonctions d'onde d'états moléculaires est le choix de la base d'orbitales atomiques. Nous avons choisi d'utiliser des bases au moins du type double-zéta (CS) et même renforcées dans leur représentation en orbitales p (CO et SiO). Avec de telles bases, nous avons limité la taille des interactions de configurations à environ 250 fonctions propres de S^2 maximum, selon les symétries et nous avons pu constater que l'on peut ainsi rendre correctement compte des propriétés spectroscopiques des états étudiés.

Cette méthode semble à ce point de vue plus satisfaisante que celle qui consiste à choisir une base minimale d'orbitales atomiques et à utiliser des interactions de configurations de 5 à 600 états, mais a l'inconvénient d'être difficilement utilisable pour des molécules lourdes type AsN car le temps de calcul croît au moins comme le carré du nombre d'orbitales atomiques de base. Pour les molécules de ce type, il faudra utiliser des techniques, dites à coeur gelé, qui permettront de ne considérer que les orbitales les plus externes.

Les fonctions d'onde que nous avons ainsi déterminées sont bien adaptées à rendre compte au moins du premier état de chaque symétrie, comme en témoignent les calculs de moment dipolaire que nous avons effectués dans le cas des molécules CS et SiO. Il est certes possible d'améliorer les résultats de calcul de moment dipolaire en utilisant des bases spécifiques, mieux représentées en orbitales de polarisation ainsi que GREEN (17) l'a montré.

Mais de telles bases n'apportent pas d'amélioration sensible dans les calculs d'énergie d'états moléculaires.

Nos fonctions d'onde servent de point de départ aux calculs ab-initio des paramètres diagonaux et non diagonaux de couplage spin-orbite pour cette série de molécules. Nous avons alors montré de façon indiscutable l'importance de la variation avec la distance internucléaire et la nécessité de considérer des paramètres différents pour des interactions mettant en jeu des états différents. Ceci est apparu particulièrement sensible dans le cas de SiO et est confirmé dans une étude de SiS que nous avons entreprise. Ces résultats nous incitent à une grande prudence en matière de prédiction, mais il semble que si l'on cherche à classer en séries les phénomènes comparables, on puisse définir une série de composés du carbone qui comprendrait CO, CS, CSe, CTe, et une série de composés du silicium qui comprendrait SiO, SiS, SiSe. Cette deuxième série se caractériserait expérimentalement par une grande différence entre les valeurs des paramètres de perturbation mettant en cause l'état $^1\Pi$ et celles dues à l'état $^3\Pi$. En fait, d'un point de vue théorique, cette différence s'explique simplement par le fait que le changement de localisation de l'orbitale liante σ se produit de manière très rapide et à une distance internucléaire proche des R-centroïd de perturbation pour les molécules type SiO alors que ce changement a lieu à des distances internucléaires plus grandes dans le cas de CO et CS ; ceci est illustré dans chacun des trois articles dans l'ordre figure 1, figure 1, figure 7. Enfin on pourrait presque constituer une série intermédiaire avec les molécules du type PN étudié par GOTTSCHO, FIELD et LEFEBVRE-BRION (18) et AsN.

La table I montre la comparaison de quelques valeurs des paramètres de perturbation pour cette série de molécules. Il est clair d'après cette table que pour l'opérateur $a\ell^+$, c'est la contribution de l'atome le plus lourd qui est prédominante. Ainsi on retrouve la même augmentation de 160 cm^{-1} à 220 cm^{-1} quand on passe de CO à CS et de SiO à SiS. Pour l'opérateur ℓ^+ , les orbitales p des deux atomes jouent des rôles identiques et on ne peut donc dégager d'évolution aussi sensible.

Compte-tenu de la difficulté de ce genre de calculs, la précision atteinte, de l'ordre de 85 % à 90 % dans la majorité des cas, est tout à fait satisfaisante et permet d'utiliser cette méthode pour permettre la numérotation vibrationnelle d'états perturbateurs au même titre que les méthodes basées sur les déplacements isotopiques. Ainsi cette technique a-t-elle été testée dans le cas de SiO (3).

TABLE I

COMPARAISON DE QUELQUES VALEURS DES PARAMETRES DE PERTURBATION

Molécule Opérateur	C O	C S	SiO ⁽¹⁾	SiS ⁽¹⁾	P N ⁽²⁾
$a\ell^+$ (unité : cm^{-1})	83 à 100	240 à 320	100 à 130	260 à 350	40 à 60
ℓ^+ (sans dimension)	0,20	0,40	0,70	0,60	$\sim 0,60$

(1) Pour SiO et SiS, la valeur de $a\ell^+$ donnée correspond à des interactions avec l'état 1Π

(2) GOTTSCHO, FIELD, LEFÈVRE-BRION réf. 18



Dans le cas de la molécule SiS, elle a permis de lever l'ambiguïté d'une unité dans la numérotation vibrationnelle de l'état $e^3\Sigma^-$ qui perturbe l'état $A^1\Pi$ et a permis par ailleurs de résoudre un délicat problème de perturbation de l'état $A^1\Pi$ par les deux états $e^3\Sigma^-$ et $^3\Delta$.

Finalement, d'un point de vue général, ces études nous ont permis de mettre au point un double ensemble de moyens d'investigation de la structure électronique des composés diatomiques. Nous sommes en effet à même de prévoir la présence d'éventuels états électroniques non encore observés expérimentalement et de calculer de plus les valeurs des paramètres d'interaction qui permettront d'expliquer les perturbations relevées lors de l'analyse spectroscopique expérimentale. La théorie apparaît ainsi comme un complément indispensable à toute analyse détaillée de la structure électronique des molécules diatomiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1° partie

- (1) M. BORN et R. OPPENHEIMER, Ann. Physik 84, 457, (1927)
- (2) R.W. FIELD, B.G. WICKE, J.D. SIMMONS et S.G. TILFORD, J. Mol. Spectry. 44, 383, (1972)
- (3) R.W. FIELD, A. LAGERQVIST et I. RENHORN, Phys. Scripta. 14, 298, (1976)
- (4a) D. COSSART and T.H. BERGEMAN, J. Chem. Phys. 65, 5462, (1976)
- (4b) D. COSSART, M. HORANI et J. ROSTAS, J. Mol. Spectry. 67, 283, (1977)
- (5) F. HUND et R.S. MULLIKEN, Phys. Rev. 32, 186, (1928)
- (6) C.C.J. ROOTHAAN, Rev. mod. Phys. 23, 69, (1951)
- (7) C.C.J. ROOTHAAN, Phys. Rev. 32, 179, (1960)
- (8) P.S. BAGUS, B. LIU, A.D. Mc LEAN and M. YOSHIMINE, Alchemy, I.B.M. Research Lab. San José, CA 95114, (1972)
- (9) M. BLUME et R.E. WATSON, Proc. Roy. Soc. A270, 127, (1962)
- (10) H. LEFEBVRE-BRION et N. BESSIS, Canad. J. Phys. 47, 2727, (1969)
- (11) J.T. HOUGEN, Monograph 115, National Bureau of Standards, Washington, (1970)
- (12) T.E.H. WALKER et W.G. RICHARDS, J. Chem. Phys. 52, 1311, (1970)
- (13) J. SCHAMPS, Thèse de Doctorat, Lille, (1973)
- (14) W.M. HUO, J. Chem. Phys. 45, 1554, (1966)
- (15) J.M. ROBBE et J. SCHAMPS, Chem. Phys. Lett. 15, 596, (1972)
J.M. ROBBE, Thèse de Spécialité, Lille, (1972)
- (16) J. LEBRETON, G. BOSSER et L. MARSIGNY, J. Phys. B6, L226, (1973)
- (17) S. GREEN, J. Chem. Phys. 54, 827, (1971) ; 54, 3051, (1971), 56, 739, (1972)
- (18) R.A. GOTTSCHO, R.W. FIELD and H. LEFEBVRE-BRION, J. Mol. Spectry 70, 420, (1978)

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PREDISSOCIATIONS OBSERVEES DANS

LES NIVEAUX VIBRATIONNELS DES ETATS

$C^3\Pi_U$ ET $B^1\Pi_U$ DE LA MOLECULE N_2

CHAPITRE I

PRESENTATION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DU PHENOMENE DE PREDISSOCIATION

I-A . INTRODUCTION

La prédissociation d'un niveau rovibronique d'une molécule diatomique est un phénomène bien connu en spectroscopie moléculaire électronique qui traduit l'interaction entre un niveau d'un état lié et un continuum de dissociation. La figure I-1 illustre cette définition.

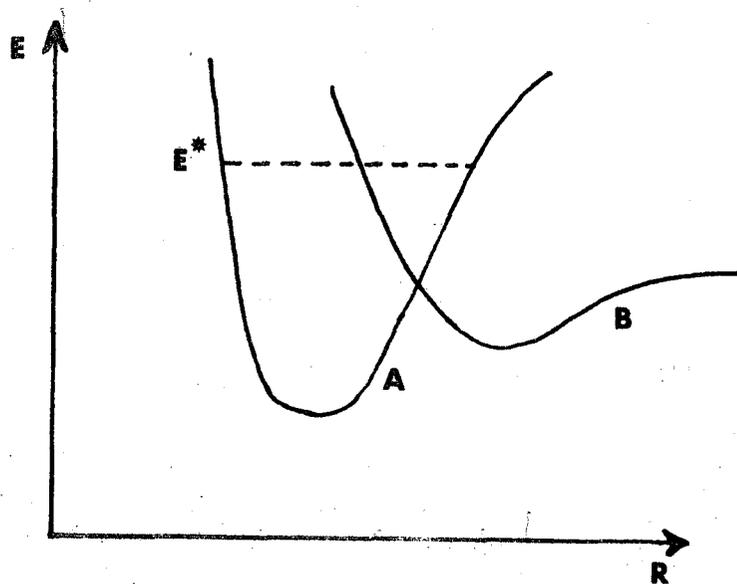


Figure I-1

La situation qui se présente est la suivante : si l'énergie E^* est celle d'un niveau rovibronique stable de la molécule dans l'état électronique A, elle appartient en même temps au domaine du spectre continu dans l'état B. Lors de la transition non radiative de l'état A à l'état B, il existe une certaine probabilité pour que la molécule se dissocie et ce phénomène porte le nom de prédissociation.

L'objet de ce chapitre sera donc de présenter les propriétés générales de ces phénomènes de prédissociation. Nous préciserons dans le paragraphe suivant quelques aspects expérimentaux des phénomènes de prédissociation et nous serons alors amenés à présenter leurs classements proposés par MULLIKEN (1). Nous définirons aussi les règles de sélection qui gouvernent les prédissociations. Après cette revue qualitative des prédissociations nous exposerons les différentes méthodes quantitatives de traitement des phénomènes observés et qui sont essentiellement de trois ordres :

- une première méthode proposée par FANO (2) qui consiste en un traitement d'interaction de configuration entre une configuration appartenant au spectre discret et les configurations du spectre continu.

- une seconde méthode, de portée moins générale, fondée sur l'approximation quasi-classique menant à des expressions analytiques, d'usage souvent plus commode et plus rapide que la méthode de FANO et qui donnent une précision tout à fait acceptable.

- une troisième méthode, exacte, qui suppose la résolution d'un système d'équations couplées.

C'est cette troisième méthode que nous étendrons au cas des prédissociations indirectes mettant en jeu, face au continuum, plus d'un état électronique discret.

I-B . ASPECT EXPERIMENTAL

L'intérêt porté aux phénomènes de prédissociation est justifié par les renseignements que peut fournir l'étude de ces phénomènes : tout d'abord dans les cas favorables, ils permettent d'atteindre des valeurs très précises des énergies de dissociation ou au moins une borne supérieure pour leur valeur ; ils permettent aussi de détecter la présence d'états qui ne peuvent être observés directement. Ce sera en particulier le cas pour des états électroniques purement dissociatifs, c'est-à-dire des états dont la courbe d'énergie potentielle ne présente aucun minimum. Ce sont les travaux de KRONIG (3), de GAYDON (4) et d'HERZBERG (5) qui ont largement contribué à la compréhension de ces phénomènes.

On distingue habituellement trois types principaux de prédissociation :

- tout d'abord le cas le plus fréquent dans les molécules diatomiques, qui est l'interaction d'un état électronique discret avec le continuum de dissociation d'un autre état électronique. En spectroscopie d'absorption, on pourra observer un élargissement des raies de rotation pour des niveaux rovibroniques d'énergie au moins supérieure à celle de la première limite de dissociation. Mais si cet élargissement est supérieur à l'espacement rotationnel ou vibrationnel, on obtiendra un spectre diffus. La largeur à mi-hauteur Γ d'une raie spectrale de profil lorentzien est reliée à la durée de vie τ du niveau considéré par la relation d'incertitude d'HEISENBERG :

$$\Gamma \cdot \tau = \hbar$$

$$\text{soit } \tau (\text{en secondes}) = \frac{5.3 \times 10^{-12}}{\Gamma (\text{cm}^{-1})}$$

Pour les transitions radiatives, la durée de vie naturelle d'un niveau se situe à environ 10^{-7} à 10^{-8} s, ce qui correspond à des largeurs de raie de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} cm^{-1} parfaitement inobservables en spectroscopie classique où la largeur des raies est en fait dominée par l'effet DOPPLER et dont la mesure est limitée expérimentalement par la largeur instrumentale. Des techniques récentes permettent d'améliorer très nettement ces mesures de raies en s'affranchissant en particulier de la largeur DOPPLER, mais ne peuvent encore être étendues à tous les domaines spectraux couverts par la spectroscopie classique, en particulier celui qui s'étend de l'ultra-violet du vide au visible. Pour obtenir des largeurs de raie spectroscopiquement mesurables, il faut que le temps de vie non radiatif soit de même ordre de grandeur que la période de rotation de la molécule et nettement inférieur à la période de vibration.

Dans le cas de N_2 on atteint les valeurs de $8 \cdot 10^{-15}$ s pour la période de vibration et $3 \cdot 10^{-12}$ s pour la période de rotation, cette dernière valeur correspondant à des largeurs de l'ordre de 1 cm^{-1} . Lorsque la largeur des raies est inférieure à la largeur instrumentale, la prédissociation n'est plus observable en spectroscopie d'absorption, mais le reste en émission. La durée de vie d'un niveau étant donnée par la relation $\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}$, il faut alors comparer les temps de vie non radiatifs et radiatifs.

Si $\tau_{nr} \ll \tau_r$, la plupart des molécules seront dissociées : l'émission sera donc très affaiblie et ne pourra être observée facilement. Dans certains cas, on pourra même observer un arrêt brusque de la structure de rotation. Mais si $\tau_{nr} \approx \tau_r$, on observera des anomalies d'intensité dans le spectre d'émission parce qu'il y a compétition entre l'émission et la prédissociation. Ce type de prédissociation a été observé dans l'état $C^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ et étudié par A. L. ROCHE (6) dans sa thèse de doctorat.

L'interaction avec le continuum, outre un élargissement des raies de rotation provoque aussi un déplacement des niveaux liés. Ceci a été observé par exemple par BARROW, CHANDLER et MEYER (7) dans le cas de la transition $BO_u^+ \leftarrow XO_g^+$ de la molécule Se_2 . Nous verrons que ceci explique pourquoi les niveaux actuellement connus de l'état $C^3\Pi_u$ de N_2 suivent une progression anormale (voir article de CARROLL et MULLIKEN (8)).

- le second type est celui des prédissociations par vibration que l'on ne rencontre que dans les molécules polyatomiques et le troisième type est celui dans lequel les niveaux rotationnels d'un état électronique donné sont prédissociés par effet tunnel par le continuum de ce même état. Il s'agit des prédissociations par rotation. Nous n'étudierons pas dans le cadre de ce travail, ces deux derniers types de prédissociation.

I-C-1 . ASPECT THEORIQUE QUALITATIF

Tout comme dans le cas des transitions radiatives, les prédissociations doivent satisfaire un certain nombre de règles de sélection pour se produire avec une probabilité non négligeable. En fait ce sont les mêmes règles que celles qui régissent les phénomènes de perturbation, la prédissociation n'étant qu'un cas particulier de perturbation dans lequel l'état perturbateur est un continuum. Ainsi la règle de sélection sur le nombre quantique de rotation $\Delta J = 0$ reste-t-elle tout à fait valable dans le cas des prédissociations. Suivant la classification proposée par HOUGEN (9), nous définirons deux types de prédissociations :

- les prédissociations homogènes qui obéissent à la règle $\Delta\Omega = 0$, c'est-à-dire dont l'élément de matrice d'interaction est indépendant du nombre quantique de rotation J.

a) celles causées par les éléments de matrice électroniques sont définies en plus par les règles :

$$\Delta\Lambda = 0, \Delta\Sigma = 0, \Delta S = 0$$

Cet élément de matrice est dû soit à l'interaction électrostatique dans le cas de courbes de potentiel qui se croisent, soit à l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux dans le cas de courbes de potentiel qui s'évitent.

b) celles causées par l'opérateur spin-orbite sont définies soit par les règles $\Delta\Lambda = 0, \Delta\Sigma = 0$ soit par les règles $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$ avec $\Delta S = 0, \pm 1$.

- les prédissociations hétérogènes qui obéissent à la règle $\Delta\Omega = \pm 1$ dépendent du nombre quantique de rotation J.

A ces règles de sélection, s'ajoutent les règles concernant la symétrie des états électroniques concernés et celle des niveaux rotationnels :

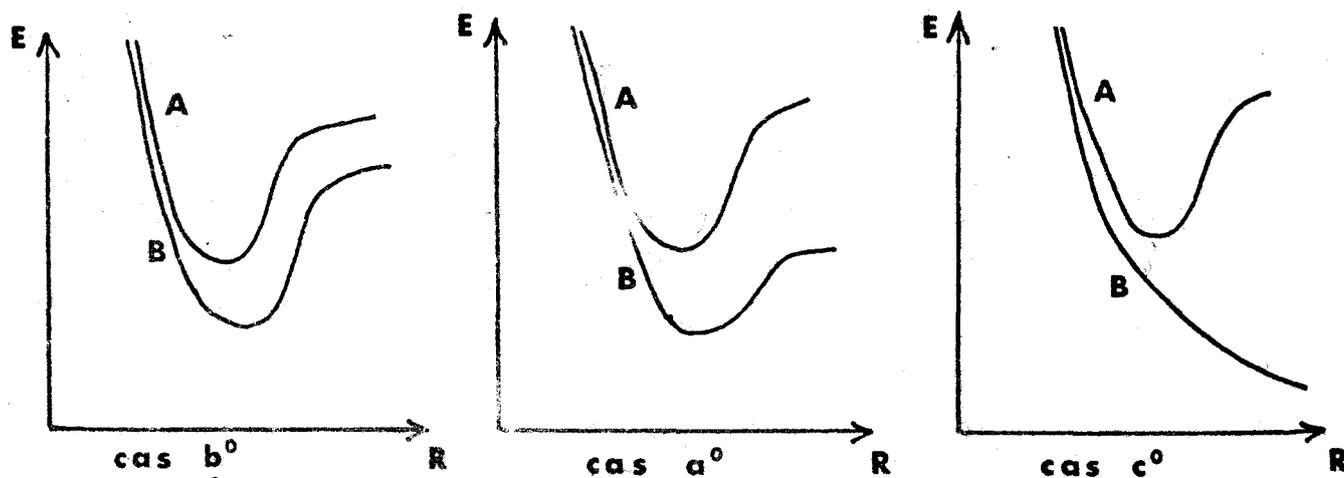
$$g \leftrightarrow u \text{ et } e \leftrightarrow f, \text{ (BROWN et al (10))}$$

Les diverses règles de sélection que nous venons d'évoquer sont les conditions nécessaires pour que deux états quelconques puissent interagir.

Il faut pourtant noter que ce ne sont pas des conditions suffisantes car il faut tenir compte de l'intensité du couplage entre l'état lié et le continuum et aussi des intégrales de recouvrement entre les niveaux de vibration dans le cas où ces intégrales sont petites, il peut ne pas y avoir de prédissociation décelable.

Les prédissociations les plus fortes se produisent au point de croisement des courbes de potentiel et se manifestent particulièrement dans les niveaux situés au-dessus du point de croisement. Selon la position respective des courbes de potentiel des états concernés, MULLIKEN (1) a classé en trois catégories les cas de prédissociations possibles:

1° cas : les courbes de potentiel sont très proches l'une de l'autre mais ne se croisent pas



MULLIKEN (1) distingue trois subdivisions de ce premier cas selon que la limite de dissociation de l'état perturbateur B est située au-dessus, à même énergie, au-dessous du minimum de potentiel de l'état prédissocié A. Les prédissociations observées dans ces cas sont généralement très faibles (cas de l'état $C^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ (6))

2° cas : Les courbes de potentiel se croisent et le point de croisement est situé au-dessus de la limite de dissociation de l'état dissociatif. Il s'agit alors du type c de prédissociation avec trois subdivisions notées -, i, + selon que la position du point de croisement r_c des courbes de potentiel est située à gauche, est égale, est située à droite de la valeur r_c de la distance d'équilibre de l'état lié.

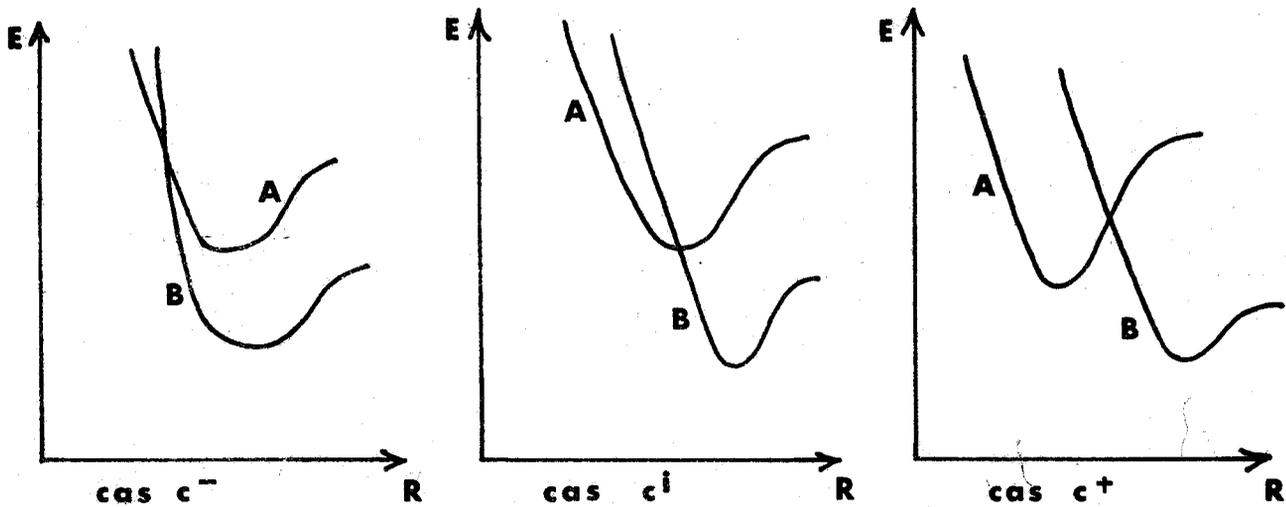


Figure I-3

3° cas : Les courbes de potentiel se croisent et le point de croisement est situé au-dessous de la limite de dissociation de l'état B. On retrouve ici encore les indices -, i, +.

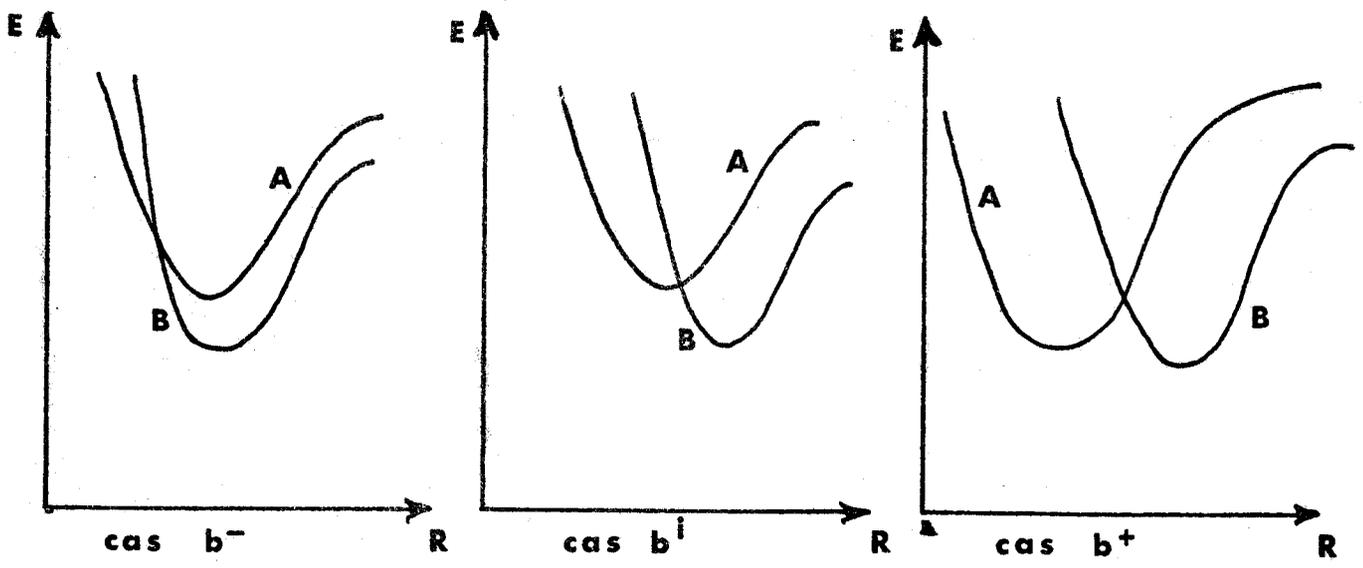


Figure I-4

On pourrait encore tracer des courbes analogues pour le cas a où la limite de dissociation de B est située pratiquement à l'énergie du minimum de l'état A. Mais les cas de prédissociation les plus couramment observés en spectroscopie des molécules diatomiques sont les cas c^+ , b^+ , c^- , b^- . A partir de l'étude de la variation avec v et avec J des largeurs de raie, on peut atteindre certaines informations concernant le type de prédissociation. En particulier, si les niveaux situés sous le point de croisement sont repoussés vers le bas, ce qui se mesure à partir des variations de la seconde différence vibrationnelle $\Delta^2 G_v$, on se trouve dans un cas c^+ ou b^+ . Les oscillations des largeurs et des déplacements des niveaux situés au-dessus du point de croisement dans ces deux cas peuvent être importants et sont maximum au point de croisement dans le cas c^+ . Ces oscillations sont reliées au comportement oscillatoire du facteur de FRANCK-CONDON, défini par $\langle \chi_V | \chi_E \rangle$ où $|\chi_V\rangle$ et $|\chi_E\rangle$ sont les fonctions d'onde vibrationnelles des niveaux discret et continu. (La fonction d'onde vibrationnelle du niveau continu n'étant pas quantifiée, est définie par la valeur de l'énergie E au-dessus de la limite de dissociation).

Par contre dans un cas c^- ou b^- , les niveaux situés sous le point de croisement sont repoussés vers le haut et les largeurs et les déplacements des niveaux au-dessus du point de croisement suivent une courbe régulière, dans le cas c^- . Voir à ce propos la figure I-5 où sont illustrés les comportements des largeurs dans un cas c^+ et c^- de prédissociation, d'après un calcul effectué par MURRELL et TAYLOR (11).

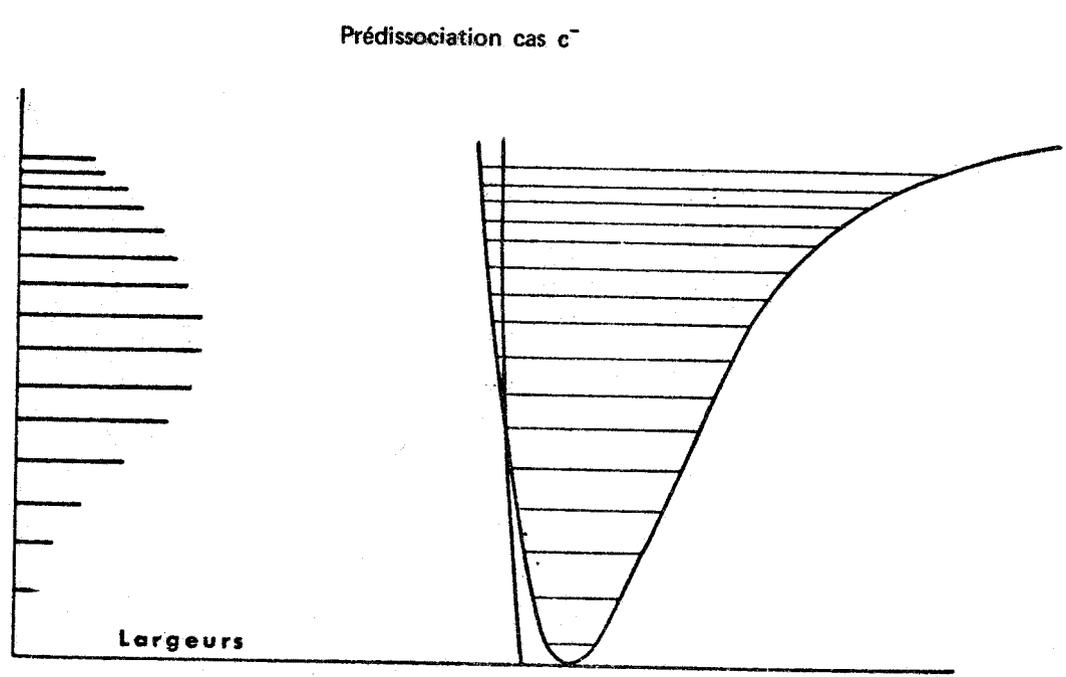
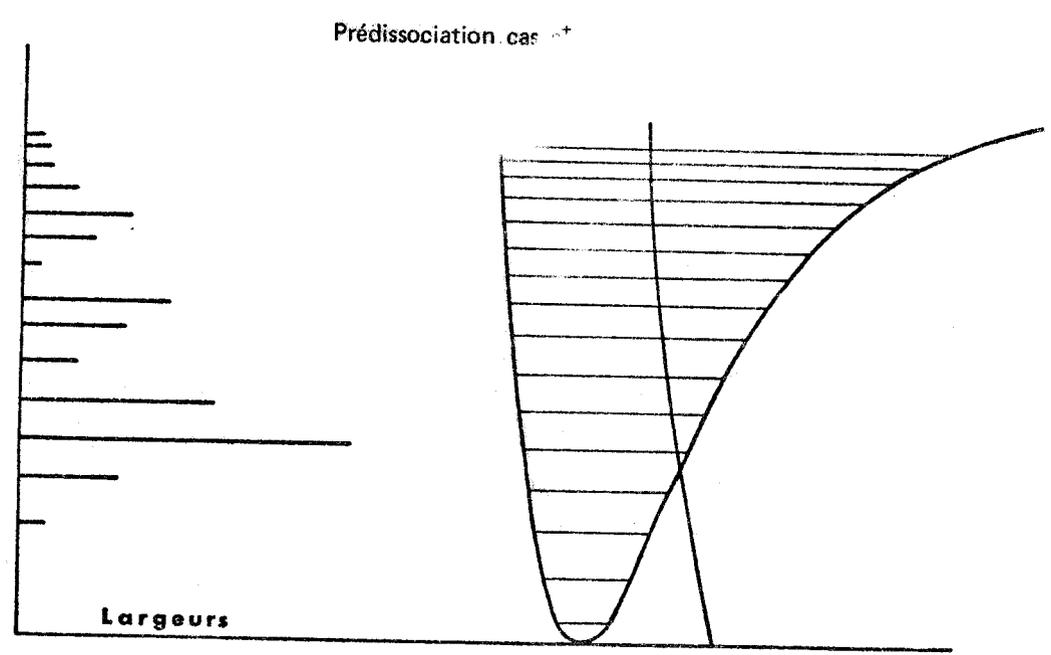


FIGURE I-5 : d'après MURRELL et TAYLOR (réf. 11)
Comparaison des largeurs de raie dans les cas c^+ et c^-
de prédissociation.



Ainsi, à partir de mesures précises de la largeur des niveaux de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 (bandes de SCHUMANN-RUNGE de O_2) en fonction de v , MURRELL et TAYLOR ont pu déterminer une forme analytique du potentiel de l'état dissociatif.

A l'aide d'une méthode d'approximation semi-classique CHILD (12) a pu ensuite retrouver le comportement oscillatoire des largeurs de raie en fonction de v . Ceci n'est cependant qu'un aspect des méthodes théoriques de traitement des prédissociations dont nous allons faire une brève revue dans le paragraphe qui suit.

I-C-2 . ASPECT THEORIQUE QUANTITATIF

Nous ne traiterons dans ce paragraphe que du cas le plus simple d'un seul état lié en face d'un seul continuum.

En raison de la coïncidence exacte des énergies de l'état discret et du continuum, l'usage de la théorie des perturbations est tout à fait inadéquat pour résoudre ce problème. C'est pourquoi des procédures spéciales ont été mises au point. Mais avant d'aborder les différentes méthodes de traitement quantitatif des prédissociations, nous sommes confrontés au problème délicat de la normalisation des fonctions d'onde du continuum. Nous utiliserons dans la plupart des cas des fonctions d'onde dites normées à l'énergie et le lecteur est renvoyé en appendice I pour plus de détails sur les techniques de normalisation. Voyons pour commencer la méthode de FANO (2) qui est surtout destinée à l'étude des phénomènes d'autoionisation, mais s'applique parfaitement aux prédissociations.

I-C-2-a . INTERACTION DE CONFIGURATION ENTRE UN ETAT DISCRET ET UN CONTINUUM

Si on appelle $|\phi_r\rangle$, le ket de l'état discret, $|\phi_E\rangle$ celui de l'état du continuum d'énergie E et si H est l'hamiltonien du système, on doit chercher les solutions stationnaires de :

$$(H - E) |\psi_E\rangle = 0$$

où le ket $|\Psi_E\rangle$ peut être développé sur la base définie par $|\phi_r\rangle$ et l'ensemble des fonctions du continuum sous la forme :

$$|\Psi_E\rangle = a(E) |\phi_r\rangle + \int dE' b_{E'}(E) |\phi_{E'}\rangle$$

Les fonctions de base sont orthonormées. Ainsi :

$$\langle \phi_r | \phi_r \rangle = 1 \quad \langle \phi_E | \phi_{E'} \rangle = \delta(E-E')$$

$$\langle \phi_r | \phi_E \rangle = 0$$

L'hamiltonien possède des éléments non diagonaux notés :

$$\langle \phi_{E'} | H | \phi_r \rangle = V_{E'}$$

et enfin les fonctions d'onde du continuum prédiagonalisent l'hamiltonien, ce qui signifie :

$$\langle \phi_E | H | \phi_E \rangle = E \delta(E'-E)$$

Multipliant à gauche par $\langle \phi_r |$ et par $\langle \phi_{E''} |$, on obtient les équations séculaires du problème :

$$(1) \quad : \quad a(E) [E_r - E] + \int dE' b_{E'}(E) V_{E'} = 0$$

$$(2) \quad : \quad a(E) V_{E''} + b_{E''}(E) [E'' - E] = 0$$

FANO (2) a montré que la solution de ces équations est une distribution :

$$b_{E'}(E) = \left[\frac{PP}{E' - E} + Z(E) \delta(E' - E) \right] V_{E'} \quad a(E)$$

où PP signifie distribution "partie principale", c'est-à-dire que lors de toute intégration dont l'intégrand contient cette distribution, la singularité obtenue pour $E'=E$ doit être supprimée.

En reportant cette expression de $b_{E'}$ dans (1) on trouve alors l'expression de $Z(E)$, qui est le terme important de la théorie :

$$Z(E) = \frac{E - E_r - F(E)}{|V_E|^2}$$

$$\text{avec } F(E) = \mathcal{P} \int \frac{dE' |V_{E'}|^2}{E' - E}$$

où \mathcal{P} désigne la partie principale au sens de CAUCHY de l'intégrale. $F(E)$ traduit le déplacement de la position de la résonance, c'est-à-dire le déplacement du niveau lié par rapport à sa position déperturbée, sous l'action du continuum (le terme de résonance provenant des analogies faites entre la théorie de la diffusion et celle des prédissociations).

La résonance se trouve donc maintenant à l'énergie $E = E_r + F(E)$.

ATABEK et LEFEBVRE (13) ont montré que cette équation implicite pouvait être remplacée par une relation approximative mais explicite $E = E_r + F(E_r)$ sans affecter sensiblement les résultats.

Il reste à déterminer $a(E)$. Pour cela, on considère le comportement asymptotique de $|\psi_E\rangle$:

$|\psi_E\rangle \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C(E) \sin(k(E)R + \delta(E))$ où $C(E)$ est le coefficient de normalisation à l'énergie de la fonction d'onde du continuum. On reporte cette expression dans l'équation (1) pour trouver que :

$$|\psi_E\rangle \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C(E) a(E) V_E |\pi^2 + Z^2(E)|^{1/2} \sin(k(E)R + \delta(E) + \eta(E))$$

où $\eta(E) = -\arctg\left(\frac{\pi}{Z(E)}\right)$ représente le changement de phase dans la fonction d'onde du continuum dû à l'interaction de configuration entre la fonction d'onde de l'état lié et celle du continuum. On obtient :

$$a(E) = \frac{|V_E|}{E - E_r - F(E) + i\pi |V_E|^2}$$

En prenant pour $F(E)$ la valeur $F(E_r)$ et pour $|V_E|$ la valeur $|V_{E_r}|$, la variation de la quantité $|a(E)|^2$, qui est proportionnelle à l'intensité de la raie, en fonction de l'énergie est une fonction lorentzienne centrée à $E = E_r + F(E_r)$ et dont la largeur totale à mi-hauteur est $\Gamma_{E_r} = 2\pi |V_{E_r}|^2$.

Cette dernière formule est encore appelée Règle d'Or de FERMI-WENTZEL, pour des fonctions d'onde normées à l'énergie.

Elle permet d'atteindre la largeur d'un niveau prédissocié, (et donc la durée de vie $\tau = \hbar/\Gamma$), quand on connaît l'élément de matrice non diagonal

$$V_E = \langle \phi_r | H | \phi_E \rangle.$$

Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER qui consiste, rappelons-le, à séparer les mouvements des noyaux et des électrons, on peut écrire $|\phi_E\rangle$ sous la forme du produit d'une fonction purement électronique $|\phi_E^e(q,R)\rangle$ où q sont les coordonnées des électrons dans le référentiel choisi et R la distance internucléaire, par une fonction de la coordonnée R dépendant de l'énergie $|\chi_E(R)\rangle$:

$$|\phi_E\rangle = |\phi_E^e(q,R)\rangle \otimes |\chi_E(R)\rangle$$

et $|\phi_r\rangle$ sous la forme :

$$|\phi_r\rangle = |\phi_r^e(q,R)\rangle \otimes |\chi_r(R)\rangle$$

Si le terme de couplage électronique est une fonction constante ou lentement variable de l'énergie, ce qui est le cas pour l'opérateur spin-orbite ou le couplage électrostatique, mais ne l'est plus pour l'opérateur d'énergie cinétique de vibration ou de rotation des noyaux, on peut alors écrire :

$$\langle \phi_r | H | \phi_E \rangle \approx \langle \phi_r^e | H | \phi_E^e \rangle \langle \chi_r | \chi_E \rangle$$

Cette séparation n'est autre que l'approximation de CONDON.

L'élément de matrice non diagonal de H est alors égal au produit du couplage électronique par le recouvrement vibrationnel de l'état lié et de l'état continu.

La règle d'or de FERMI-WENTZEL s'exprimera de manière un peu différente si on utilise des fonctions d'onde du continuum normées dans une boîte, selon la procédure de GORDON et CASHION (14), au lieu des fonctions d'onde normées à l'énergie. Son expression devient :

$$\Gamma = 2\pi |\langle \phi_E | H | \phi_r \rangle|^2 \rho_E$$

où $\rho(E)$ est la densité d'états du quasi-continuum par unité d'énergie, à l'énergie $E=E_r$ considérée ; $\rho(E) = 1/\Delta E$ où ΔE est la distance qui sépare deux niveaux du quasi-continuum.

Il reste à rappeler une propriété intéressante du terme de phase supplémentaire $\eta(E) = - \arctg \left(\frac{\pi}{Z(E)} \right)$. Chaque fois que $Z(E)$ s'annule, c'est-à-dire au passage d'une résonance centrée à $E_r + F(E)$, $\eta(E)$ varie de π . Cette propriété sera utilisée dans la suite de l'exposé.

A noter que $\eta(E)$ est une fonction lentement variable de l'énergie E .

On peut désormais résumer ainsi les résultats suivants de la méthode de FANO (2) : l'interaction de configuration entre un état discret et un continu se traduit :

1- par un déplacement du niveau lié égal à $F(E) = \mathcal{P} \int \frac{dE' |V_{E'}|^2}{E' - E}$

2- par un élargissement de ce niveau, suivant la règle d'or de FERMI-WENTZEL $\Gamma = 2\pi |V_E|^2$

3- par l'introduction d'un déphasage supplémentaire dans l'expression asymptotique de la fonction d'onde du continuum, qui varie brusquement de π au passage d'une résonance.

ATABEK et LEFEBVRE (13) ont utilisé la méthode de FANO (2) pour étudier théoriquement les déplacements et les largeurs des niveaux discrets de l'état BO_u^+ de la molécule Se_2 .

Ces auteurs ont localisé les résonances en évaluant numériquement les quantités $F(E_r)$. Ils ont obtenu des résultats compatibles avec une prédissociation de type c^+ : les niveaux situés au-dessous du point de croisement sont repoussés vers le bas. Pour les niveaux situés au-dessus du point de croisement, on remarque un comportement oscillatoire de la position des niveaux par rapport à la position déperturbée, avec un déplacement maximum pour les niveaux situés près du point de croisement.

Cette méthode suppose la détermination d'un nombre très important d'éléments de matrice non diagonaux V_E et donc de fonctions d'onde du continuum sur un grand domaine d'énergie, ainsi que le calcul des intégrales donnant le déplacement du niveau :

$$F(E) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'} dE'$$

Il s'agit d'une méthode qui a l'inconvénient d'être d'un usage peu commode. C'est pourquoi des approximations analytiques ont été développées.

I-C-2-b . APPROXIMATIONS ANALYTIQUES

CHILD (15) a développé des approximations analytiques pour les élargissements et les déplacements des niveaux. Sa méthode consiste à représenter les fonctions d'onde de vibration par leur forme semi-classique dans l'approximation W.K.B.

$$\chi_{2V} = \left\{ \frac{2\mu \hbar \omega}{\pi \hbar^2 k_2(R)} \right\}^{1/2} \sin \left(\int_r^{b_2} k_2(R) dR + \frac{\pi}{4} \right) \text{ pour l'état lié}$$

$$\chi_{1E} = \left\{ \frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_2(R)} \right\}^{1/2} \sin \left(\int_{a_1}^r k_1(R) dR + \frac{\pi}{4} \right) \text{ pour le continuum}$$

Les potentiels choisis et les notations utilisées sont précisés sur la figure I-6.

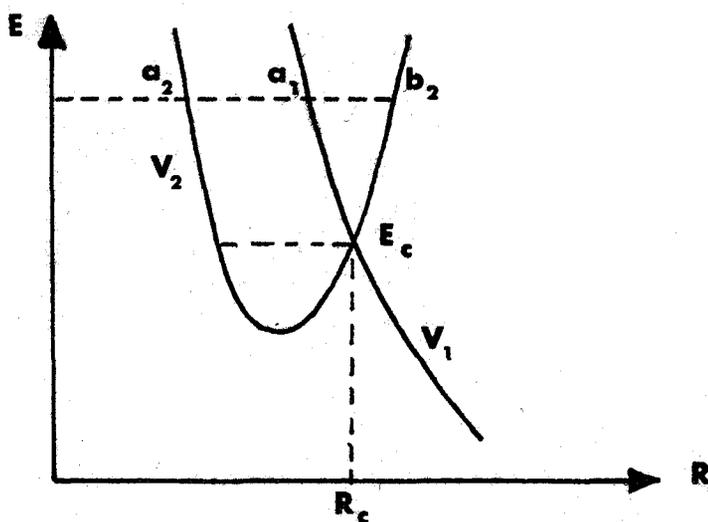


Figure I-6

μ : masse réduite de la molécule, $k_1(R) = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V_1(R))}$

$k_2(R) = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V_2(R))}$, $\hbar\omega$ est la distance qui sépare deux niveaux de vibration successifs à l'énergie E.

$\hbar\omega = \frac{\partial E}{\partial n}$, sachant qu'un niveau lié est défini par la condition de quantification de BOHR-SOMMERFELD :

$$2\pi(n + \frac{1}{2}) \hbar = \oint p dx, \text{ peut encore s'écrire :}$$

$$\hbar\omega = \pi \int_{a_1}^{b_2} \frac{dR}{\hbar v_2(R)}$$

où $v_2(R)$ représente la vitesse classique $v_2(R) = \sqrt{\frac{2}{\mu} (E - V_2(R))}$

CHILD (15) a alors trouvé que l'élargissement des niveaux liés peut se mettre sous la forme :

$$\Gamma = \Gamma_0 \sin^2(\phi^+ + \frac{\pi}{4})$$

où $\Gamma_0 = \frac{4 \hbar \omega V_{12}^2}{\hbar v \Delta F}$

ΔF est la différence des pentes des deux potentiels au point de croisement, v est la vitesse classique précédemment définie, V_{12} le couplage entre les fonctions électroniques, compte-tenu du recouvrement vibrationnel, ϕ^+ est une intégrale de phase.

Si la prédissociation est du type a^+ , b^+ ou c^+ selon la nomenclature de MULLIKEN, on utilise :

$$\phi^+ = \int_{a_1}^R k_1(R) dR + \int_{R_c}^{b_2} k_2(R) dR$$

Si la prédissociation est du type a^- , b^- ou c^- , on utilise :

$$\phi^- = \int_{a_2}^R k_2(R) dR - \int_{a_1}^R k_1(R) dR$$

LANDAU (16) puis ZENER (17) et STUCKELBERG (18) avaient précédemment déterminé une formule tout à fait équivalente à celle obtenue par CHILD pour la probabilité de prédissociation d'un niveau discret :

$$k_p = \frac{8\pi}{\hbar} \frac{|\langle \psi_A | V | \psi_B \rangle|^2}{v \Delta F} \cos^2 \left(\frac{S_0}{\hbar} + \frac{\pi}{4} \right) \text{ où } S_0 \text{ est une intégrale de phase.}$$

Mais on a souvent utilisé cette formule en remplaçant \cos^2 par sa valeur moyenne $\frac{1}{2}$. On perdait ainsi tout caractère oscillatoire de la probabilité de prédissociation et les résultats obtenus étaient tout à fait médiocres.

Quant au déplacement des niveaux, l'expression donnée par CHILD est :

$$\Delta E = \pm \frac{1}{2} \Gamma_0 \sin \left(\phi^\pm + \frac{\pi}{4} \right) \cos \left(\phi^\pm + \frac{\pi}{4} \right)$$

Il est intéressant de noter d'après les deux formules de CHILD concernant les largeurs et les déplacements qu'à $\Delta E = 0$ correspond un élargissement maximum ou nul.

L'expression des fonctions d'onde dans l'approximation semi-classique n'est pourtant pas valable pour les niveaux situés près du point de croisement des courbes de potentiel puisqu'alors la quantité Γ_0 tend vers l'infini. Il faut alors remplacer les fonctions d'onde semi-classiques par une représentation à l'aide des fonctions d'AIRY (19) du type :

$$\chi_{2V} = \left\{ \frac{2 \mu \hbar \omega}{\alpha_2 \hbar^2} \right\}^{1/2} \text{Ai}(-\alpha_2 (R-a_2))$$

$$\chi_{1E} = \left\{ \frac{2\mu}{\alpha_1 \hbar^2} \right\}^{1/2} \text{Ai}(-\alpha_1 (R-a_1))$$

où Ai est la fonction d'Airy et $\alpha_i = \left\{ -\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{\partial V_i}{\partial R} \right)_{R=R_c} \right\}^{1/3}$

Ces fonctions d'onde conduisent aux expressions suivantes des déplacements et des élargissements des niveaux, établies par CHILD et LEFEBVRE (20)

$$(3) \quad \Delta E1 = - \int_{a_2}^{b_2} \frac{v_{12}^2 dR}{|V_1(R) - V_2(R)| v_2(R)} / \int_{a_2}^{b_2} \frac{dR}{v_2(R)} \quad \text{pour } E < E_c$$

$$(4) \quad \Delta E2 = \mathcal{P}(\Delta E1) + \frac{2 \pi \hbar \omega v_{12}^2}{\hbar v \Delta F} \zeta^{1/2} \text{Ai}(-\zeta) \text{Bi}(-\zeta) \quad \text{pour } E > E_c$$

$$(5) \quad \Gamma = \frac{4 \pi \hbar \omega v_{12}^2}{\hbar v \Delta F} \zeta^{1/2} \text{Ai}^2(-\zeta) \quad \text{avec } \zeta = \left(\frac{3}{2} \phi^\pm \right)^{2/3}$$

Pour $\zeta \gg 1$, la fonction d'AIROY a un comportement asymptotique qui est :

$$\text{Ai}(-\zeta) \rightarrow \pi^{-1/2} \zeta^{-1/4} \sin \left(\frac{2}{3} \zeta^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right)$$

On retrouve alors les résultats précédemment établis par CHILD en effectuant le changement de variable $\zeta = \left(\frac{3}{2} \phi^{\pm} \right)^{2/3}$ selon le type de prédissociation. Pour l'expression de la largeur du niveau on a bien :

$$\Gamma = \Gamma_0 \sin^2 \left(\phi^{\pm} + \pi/4 \right)$$

Pour le déplacement, l'expression est un peu plus complexe et le lecteur est renvoyé à l'appendice II pour quelques détails sur les fonctions d'AIROY. Nous comparerons ultérieurement les résultats de cette théorie avec les résultats donnés par la résolution des équations couplées dans le calcul des prédissociations de l'état $C^3\Pi_u$ de N_2 . Mais voyons d'abord en quoi consiste cette méthode.

I-C-2-c METHODE DES EQUATIONS COUPLEES

C'est la méthode que nous avons utilisée plus particulièrement dans l'étude des perturbations et des prédissociations de l'état $C^3\Pi_u$ mais surtout que nous avons développée pour permettre le traitement des prédissociations indirectes telles que celles observées dans l'état $b^1\Pi_u$ de N_2 . Elle est basée sur l'analogie directe qui existe entre les phénomènes de prédissociation et les problèmes de diffusion. En effet ces deux classes de phénomènes font intervenir des continua, qui correspondent donc à des énergies non quantifiées. Soient alors deux états électroniques d'une molécule diatomique représentés par les potentiels $V_1(R)$ et $V_2(R)$ (y compris la rotation dans le cas le plus général). Nous devons résoudre le système d'équations couplées suivant :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_1(R) - E \right\} \chi_1(R) = V_{12}(R) \chi_2(R) \quad (6)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_2(R) - E \right\} \chi_2(R) = V_{12}(R) \chi_1(R) \quad (7)$$

où R est la distance interatomique, μ la masse réduite de la molécule, $V_{12}(R)$ est en général réel et très lentement variable avec R dans le domaine d'interaction de telle sorte qu'on le prend généralement constant (approximation de CONDON). Dans le cas d'une prédissociation, on suppose que dans le système d'équations ci-dessus $V_1(R)$ correspond au continuum et $V_2(R)$ à l'état lié pour être cohérent avec les notations habituelles de CHILD (15).

On dira alors que l'équation (6) définit un canal ouvert et que l'équation (7) définit un canal fermé, en l'absence de couplage.

Il est connu que le comportement asymptotique de la fonction d'onde d'un continuum est de la forme :

$$\chi_1^0(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\rightarrow} A \sin(k(E)R + \delta(E))$$

Quand les équations sont couplées, la théorie de FANO (2) nous a montré que le comportement asymptotique de $\chi_1(R)$ devenait :

$$\chi_1(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\rightarrow} A \sin(k(E)R + \delta(E) + \eta(E))$$

où $\eta(E)$ est une variation supplémentaire de la phase du canal ouvert.

De plus $\eta(E)$ varie de π au passage à travers une résonance.

Nous allons utiliser ces propriétés dans la recherche des positions et des largeurs des niveaux de l'état discret. Nous supposons que le couplage $V_{12}(R)$ est suffisamment faible pour que les largeurs induites restent petites devant la distance qui sépare les niveaux, c'est-à-dire que les résonances restent bien isolées et individualisées.

(A noter que pour $V_{12}(R)$ très petit, les résonances restent localisées au voisinage des positions déperturbées de l'état discret).

Enfin le couplage $V_{12}(R)$ est choisi tel que le profil d'un niveau discret élargi soit une fonction lorentzienne. On peut relier le changement de phase $\eta(E)$ à la position de la résonance déplacée sous l'action du continuum

$E_S = E_R + F(E_R)$ et sa largeur $\Gamma(E)$ par la relation (voir CHILD (21))

$$\tan \eta(E) = \frac{\Gamma(E)}{2(E-E_R-F(E))} \quad \text{qui est approchée par } \tan \eta(E) = \frac{\Gamma(E_R)}{2(E-E_S)}$$

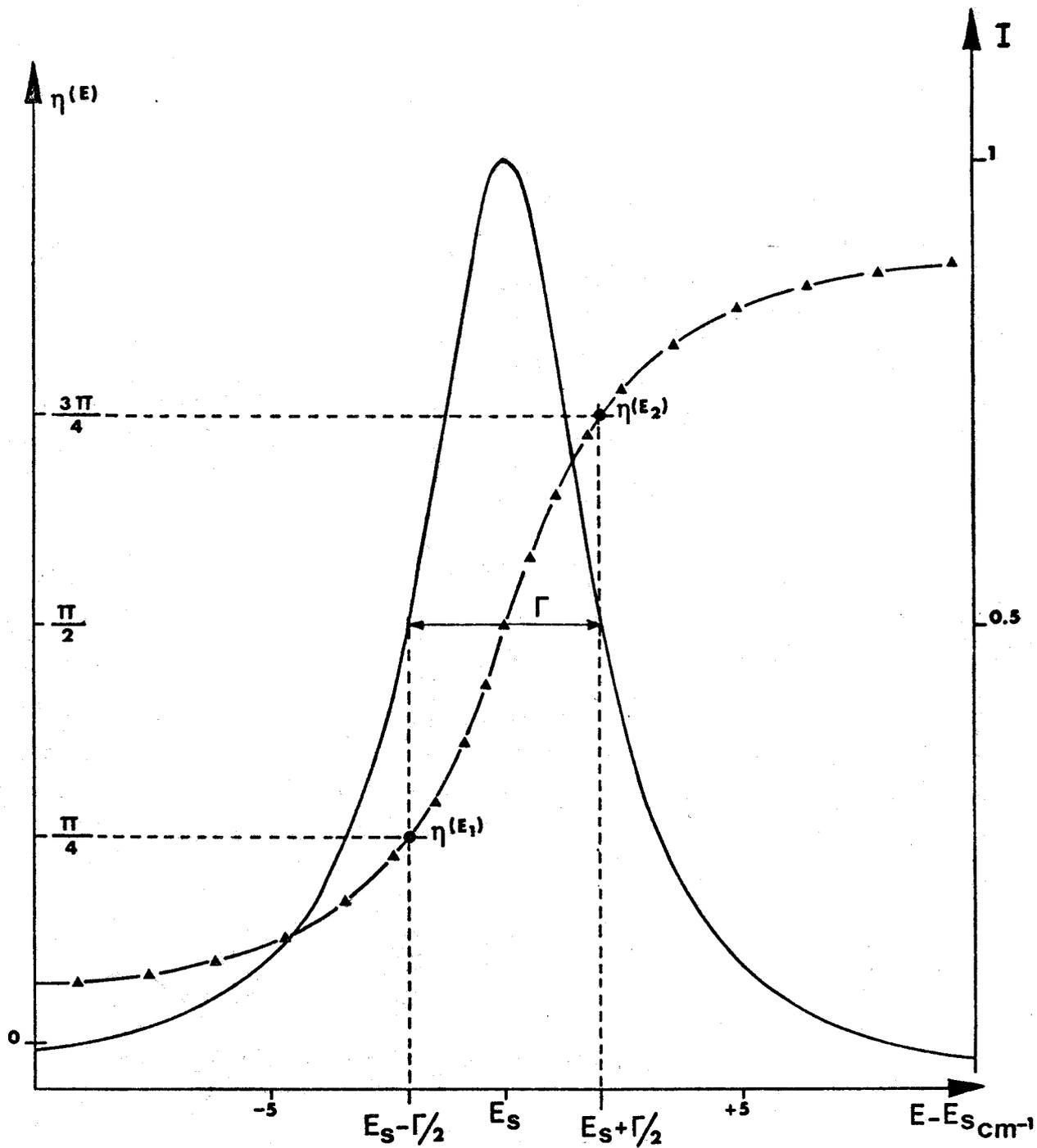


FIGURE I-7 : Variation de la phase $\eta(E)$ en fonction de l'énergie et profil de la raie correspondant.



Sur la figure I-7 nous avons tracé simultanément la variation de la phase $\eta(E)$ au passage d'une résonance localisée à l'énergie E_S , de largeur $\Gamma = 2 \text{ cm}^{-1}$ et le profil de raie correspondant qui est proportionnel à $|a(E)|^2$ défini dans la théorie de FANO (2).

D'après cette figure, on peut comprendre en quoi consiste la méthode.

On cherche la valeur de la phase de la fonction d'onde du canal ouvert à l'infini, avec et sans couplage $V_{12}(R)$, pour deux valeurs d'énergie E_1 et E_2 . On détermine ainsi $\eta(E_1)$ et $\eta(E_2)$.

Par un processus itératif, on fait varier les valeurs des énergies E_1 et E_2 jusqu'à ce que $\eta(E_1) = \frac{\pi}{4}$ et $\eta(E_2) = \frac{3\pi}{4}$ à une précision près, préalablement définie.

Si la fonction $|a(E)|^2$ est lorentzienne, le maximum en est atteint pour la valeur de l'énergie $\frac{E_1 + E_2}{2}$, ce qui donne donc la position du niveau déplacé et la distance $(E_2 - E_1)$ est la largeur totale à mi-hauteur Γ .

Mais des problèmes apparaissent dès qu'il s'agit de détecter des niveaux dont la largeur est très faible soit parce qu'ils sont situés loin en-dessous de la limite de dissociation de l'état répulsif (la largeur est même nulle dans ce cas) ou bien en raison des fluctuations FRANCK-CONDON dont nous avons parlé, pour les niveaux situés au-dessus de la limite de dissociation.

Il suffit alors d'introduire un canal ouvert artificiel, couplé seulement à l'état discret dont on cherche la position pour deux valeurs différentes du couplage et on extrapole les résultats obtenus à couplage nul.

On voit dès lors que cette méthode peut être étendue aussi à l'étude des perturbations entre niveaux discrets par l'introduction de ce canal artificiel. C'est cette méthode que nous avons utilisée dans la recherche des déplacements des niveaux de l'état $C^3\Pi_u$ de N_2 situés au-dessous de la limite de dissociation de l'état $C^3\Pi_u$.

Néanmoins il faut faire très attention dans l'interprétation des résultats, car cette méthode permet de localiser une résonance qui n'est plus un niveau caractérisé de l'un ou l'autre état avant interaction, mais un niveau dont la fonction d'onde est un mélange proportionnel à l'interaction elle-même.

L'avantage essentiel de la méthode des équations couplées réside dans le fait qu'elle peut être étendue au cas de plusieurs canaux fermés, ou ouverts découplés, sans difficultés spéciales et c'est la raison pour laquelle nous nous sommes plus particulièrement intéressés à cette méthode pour traiter le problème de la prédissociation indirecte de l'état $b^1\Pi_u$ de N_2 .

Par contre, elle ne peut être appliquée sans précautions au cas de plusieurs canaux ouverts s'ils sont couplés.

CHAPITRE II

SITUATION EXPÉRIMENTALE DU PROBLÈME DE N₂

La région spectrale que nous avons étudiée plus particulièrement se situe aux environs des 12 eV, soit à peu près à 100.000 cm^{-1} au-dessus de l'énergie de l'état $X^1\Sigma^+_g$ fondamental pris comme origine. Dans cette région spectrale, la densité des états est assez importante. Il suffit pour s'en convaincre de se reporter aux courbes de potentiel de la figure II-1 que nous avons tracée à partir des données publiées dans la littérature (22, 23, 24). Par souci de clarté, nous n'avons pas fait figurer les états de RYDBERG de symétrie $^3\Pi_u$ associés aux états $o^1\Pi_u$ et $c^1\Pi_u$, ni les états de RYDBERG de symétrie $^3\Sigma^+_u$ situés dans la même région.

Il apparaît dès lors très nettement que les prédissociations ne sont pas un phénomène d'exception dans cette région du spectre de la molécule N₂, puisque même les états usuels de valence ont leurs niveaux de vibration de nombre quantique v élevé, au-dessus de la première limite de dissociation $N(^4S) + N(^4S)$ ce qui a permis une détermination relativement précise de l'énergie de cette première limite de dissociation $D_0^0(N_2) = 78719 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ (25).

Ce qui a motivé plus spécialement notre intérêt pour les prédissociations observées dans l'état $b^1\Pi_u$ est un article de LEONI et DRESSLER (26). C'était la première fois qu'un article contenait une étude quantitative expérimentale des largeurs de raie et donc des temps de vie des niveaux de cet état. De plus cet article posait le problème de l'interprétation des prédissociations. Les résultats nous donnaient alors la possibilité de tester théoriquement les différentes méthodes que nous venons d'exposer succinctement et d'en évaluer les limites de validité, le but étant de disposer en fin de compte d'outils suffisamment fiables qui permettraient de développer des études à priori de tels phénomènes.

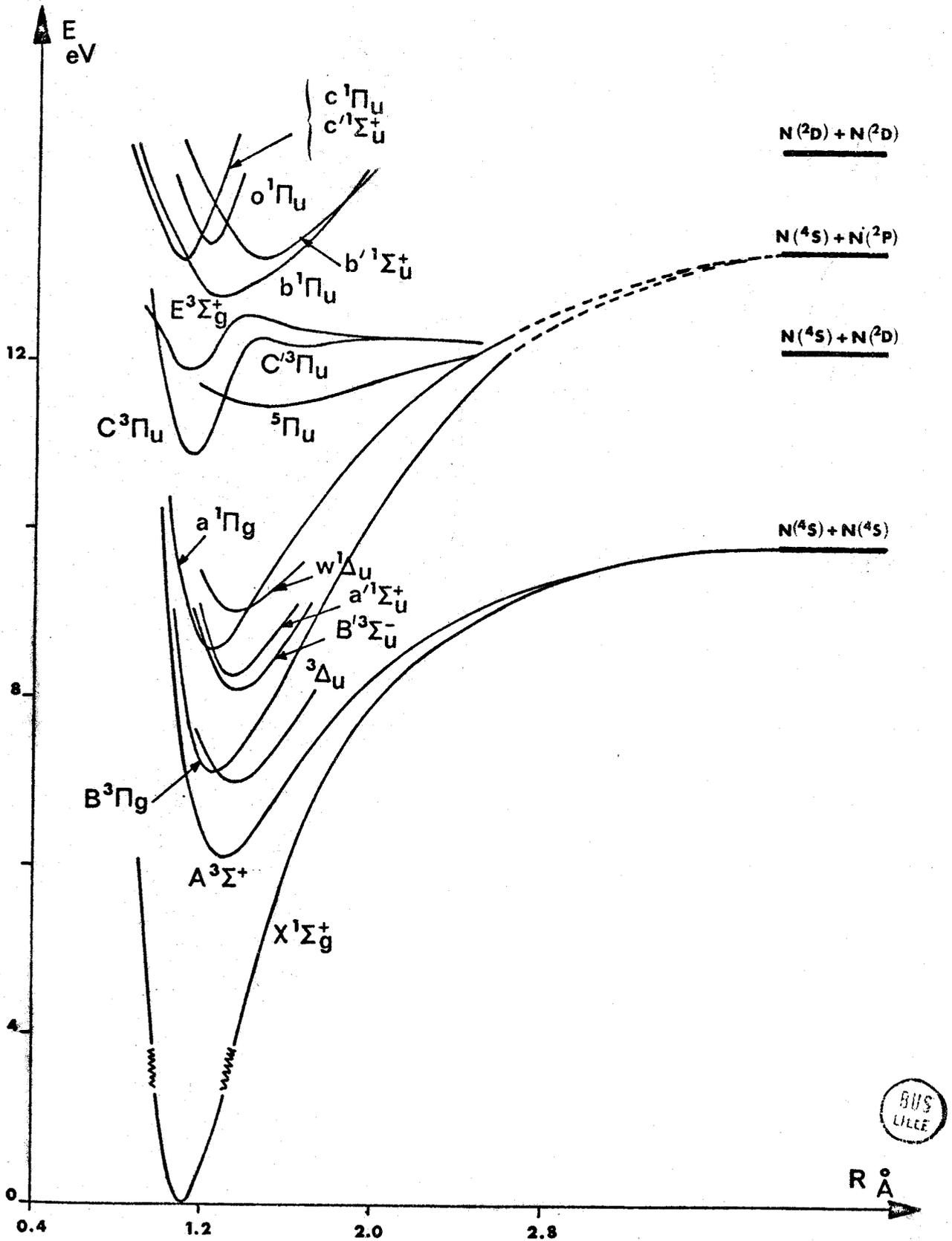


FIGURE II-1 : Courbes d'énergie potentielle expérimentales de N_2

II-A . RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT L'ETAT $b^1\Pi_u$ ET
PRESENTATION DES MECANISMES POSSIBLES DE PREDISSOCIATION
DE CET ETAT.

L'état $b^1\Pi_u$ de N_2 n'est bien connu que depuis les travaux de CARROLL et COLLINS (27) et de DRESSLER (28). Ces auteurs ont réussi à classer en un seul système : $b^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ un certain nombre de bandes observées précédemment par WORLEY (29) et quelques nouvelles bandes, par une nouvelle analyse de cette région spectrale à haute résolution par spectroscopie d'absorption. Leur travail est remarquable :

- d'un point de vue expérimental tout d'abord, parce que les spectres observés se situent au-dessous de 1000 Å et qu'à de telles longueurs d'onde, les techniques spectroscopiques sont délicates ;
- du point de vue de l'analyse également car l'état $b^1\Pi_u$ est perturbé, ainsi que l'a montré DRESSLER (28), par les états de RYDBERG $c^1\Pi_u$ et $o^1\Pi_u$ de même symétrie, par les états de symétrie $^1\Sigma_u^+$ (l'état de valence $b'^1\Sigma_u^+$ et l'état de RYDBERG c') et aussi par l'état $C^3\Pi_u$ de même configuration.

Toutes ces perturbations ont pour conséquences :

- a) un comportement anormal du ΔG_v de l'état $b^1\Pi_u$
- b) une variation non régulière de la constante de rotation B_v et des valeurs anormales de la constante de distorsion centrifuge D_v dont la valeur effective pour cet état atteint $22.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ alors que pour la plupart des états de N_2 , la valeur de cette constante se situe à environ $10.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. De plus cet état $b^1\Pi_u$ est prédissocié dans ses niveaux 0, 2, 3, 4, 11, ces niveaux n'apparaissant pas en émission et présentant en absorption des largeurs de raie anormales surtout en ce qui concerne le niveau $v=3$.

Il est important de noter que la prédissociation touche presque toutes les raies de chaque niveau vibrationnel. Mais à ce stade de leur analyse, CARROLL et COLLINS (27) ne disposaient pas de mesures précises de largeurs de raies. Toutefois, ils ont pensé que la prédissociation des niveaux de $b^1\Pi_u$ pouvait être attribuée à un état triplet et le plus probablement à l'état $C^3\Pi_u$ qui se dissocie en $N(^4S) + N(^2D)$.

La figure II-2 montre un agrandissement de la région 90 000 - 110 000 cm^{-1} et permet de mieux comprendre les notations utilisées.

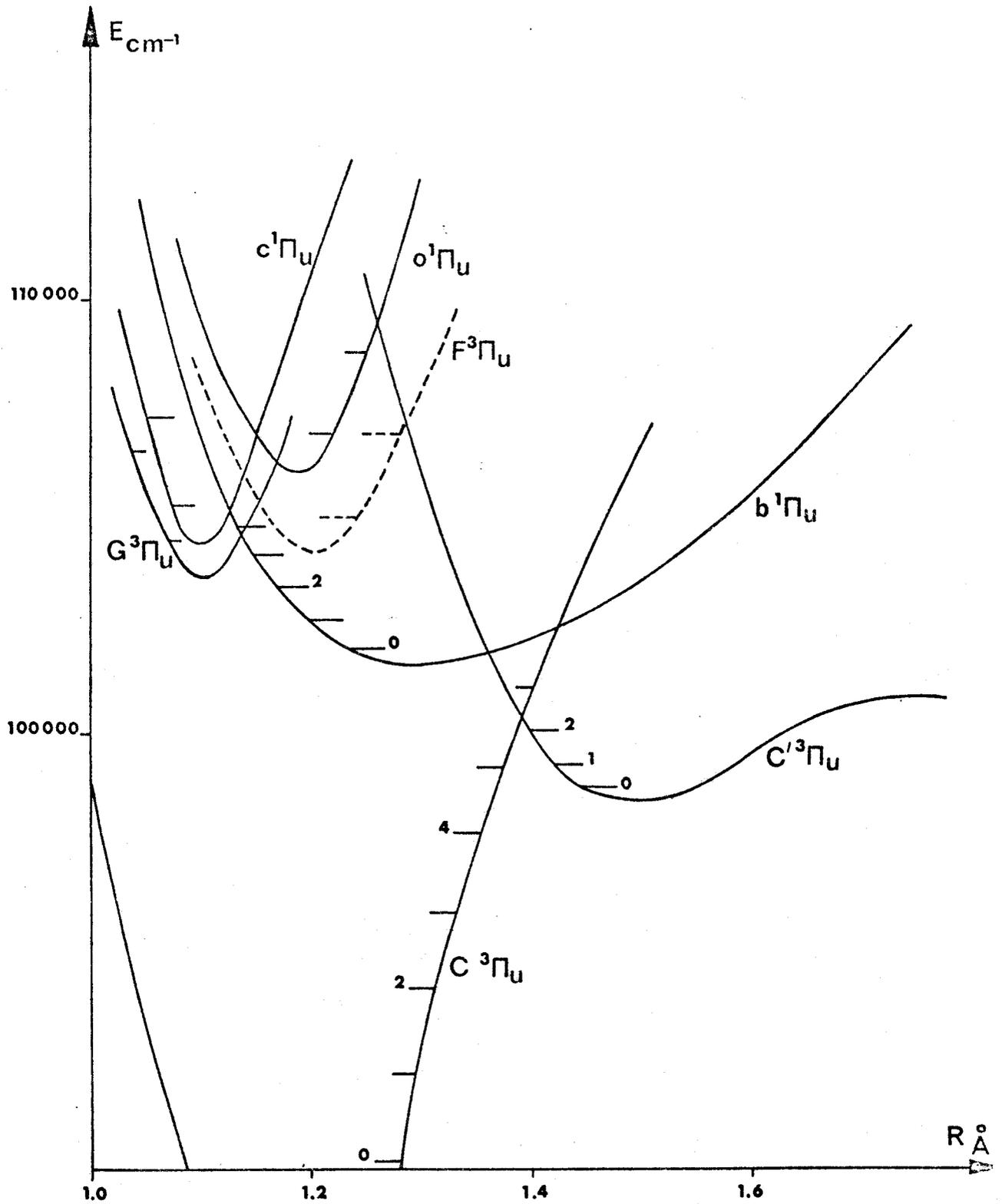


FIGURE II-2 : Détail des courbes de potentiel dans la région 90 000 - 110 000 cm^{-1}



DRESSLER (28) fournissait, quant à lui, deux explications possibles des prédissociations dans les niveaux bas de l'état $b^1\Pi_u$:

- un mécanisme direct mettant en jeu le continuum de l'état $C^3\Pi_u$;
- un mécanisme indirect dans lequel l'état $C^3\Pi_u$ prédissocierait l'état $b^1\Pi_u$ par couplage spin-orbite puisqu'il serait lui-même prédissocié par l'état $C^3\Pi_u$.

Il a fallu attendre 1971 pour que LEONI et DRESSLER (26) publient les premières et uniques mesures des largeurs de raie des niveaux prédissociés de l'état $b^1\Pi_u$. Ces mesures ont été déduites d'enregistrements photoélectriques et les résultats les plus marquants ont été réunis dans la table II-1 :

Niveau vibrationnel de l'état $b^1\Pi_u$	Largeur de raie expérimentale en cm^{-1}
0	0.13
1	<0.003
2	0.20
3	20.0
4	0.25
5	0.07

Table II-1

LEONI et DRESSLER (26) parviennent à expliquer les largeurs des niveaux autres que $v=3$ par une interaction directe entre les états $b^1\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$, mais une telle interprétation ne peut tenir pour justifier la largeur de 20.0 cm^{-1} obtenue pour le niveau $v=3$.

Si on se reporte à la figure II-1, on constate que seul un mécanisme indirect peut alors être invoqué. En effet seuls les états $A^3\Sigma_u^+$, $W^3\Delta_u$ et un état $^3\Sigma_u^+$ de même configuration que l'état $W^3\Delta_u$ ($3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$) pourraient en principe prédissocier l'état $b^1\Pi_u$. En ce qui concerne les états $A^3\Sigma_u^+$ et $W^3\Delta_u$, on peut penser qu'ils se trouvent trop loin de l'état $b^1\Pi_u$ pour agir efficacement sur lui - (nous avons d'ailleurs obtenu une confirmation théorique de cette hypothèse) -.

Le second état $^3\Sigma_u^+$ n'est pas observé et est sûrement dissociatif, sa limite de dissociation étant $N(^4S) + N(^2D)$.

Or il est peu vraisemblable que cet état $3\Sigma_u^+$ puisse couper l'état $b^1\Pi_u$ à la hauteur du niveau $v=3$ (seule possibilité permettant de justifier une largeur de 20.0 cm^{-1}). Il ne reste donc qu'un seul continuum à la hauteur du niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$, c'est celui de l'état $C^3\Pi_u$.

Il faut donc trouver l'état intermédiaire entre ce continuum et l'état $b^1\Pi_u$. LEONI et DRESSLER (26) ont alors supposé que le niveau $v=0$ de l'état $F^3\Pi_u$, état triplet analogue à l'état $o^1\Pi_u$ de la série de RYDBERG convergeant vers l'état $A^2\Pi_u$ de l'ion N_2^+ , est dégénéré en énergie avec le niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ et prédissocie ce niveau par couplage spin-orbite puisqu'il est lui-même prédissocié par couplage électronique avec le continuum de l'état $C^3\Pi_u$. Depuis ces travaux, aucune nouvelle mesure n'a été publiée, ni aucune expérience de spectroscopie classique tentée pour vérifier la présence de cet état $F^3\Pi_u$. Par contre MAZEAU et ses collaborateurs (30) ont pu observer par une technique d'impact électronique la présence de cet état $F^3\Pi_u$, mais n'ont pas détecté dans le pic observé à 12.75 eV, correspondant au niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$, la présence d'un niveau triplet.

La figure II-3 montre un spectre d'excitation au seuil obtenu par MAZEAU et ses collaborateurs, qui confirme que le niveau $v=0$ de l'état $F^3\Pi_u$ est situé à 12.98 eV.

Aussi voilà résumées les informations expérimentales relatives à l'état $b^1\Pi_u$ et il apparaît dès lors que le problème de l'interprétation de la prédissociation de cet état reste posé. Il semble admis que le continuum de l'état $C^3\Pi_u$ soit la cause essentielle mais non directe de cette prédissociation et il reste à déterminer les parts respectives des états $C^3\Pi_u$ et $F^3\Pi_u$ dans ce mécanisme. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aussi aux états $C^3\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$.

II-B . RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES ETATS $C^3\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$

CARROLL et MULLIKEN (8) ont contribué à mieux comprendre la situation des états $C^3\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$ par leurs études du système Second Positif. ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) et des bandes de GOLDSTEIN - KAPLAN ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$).

En particulier, ils ont pu attribuer l'origine de la prédissociation des niveaux de rotation élevés des niveaux 2, 3, 4 de l'état $C^3\Pi_u$,

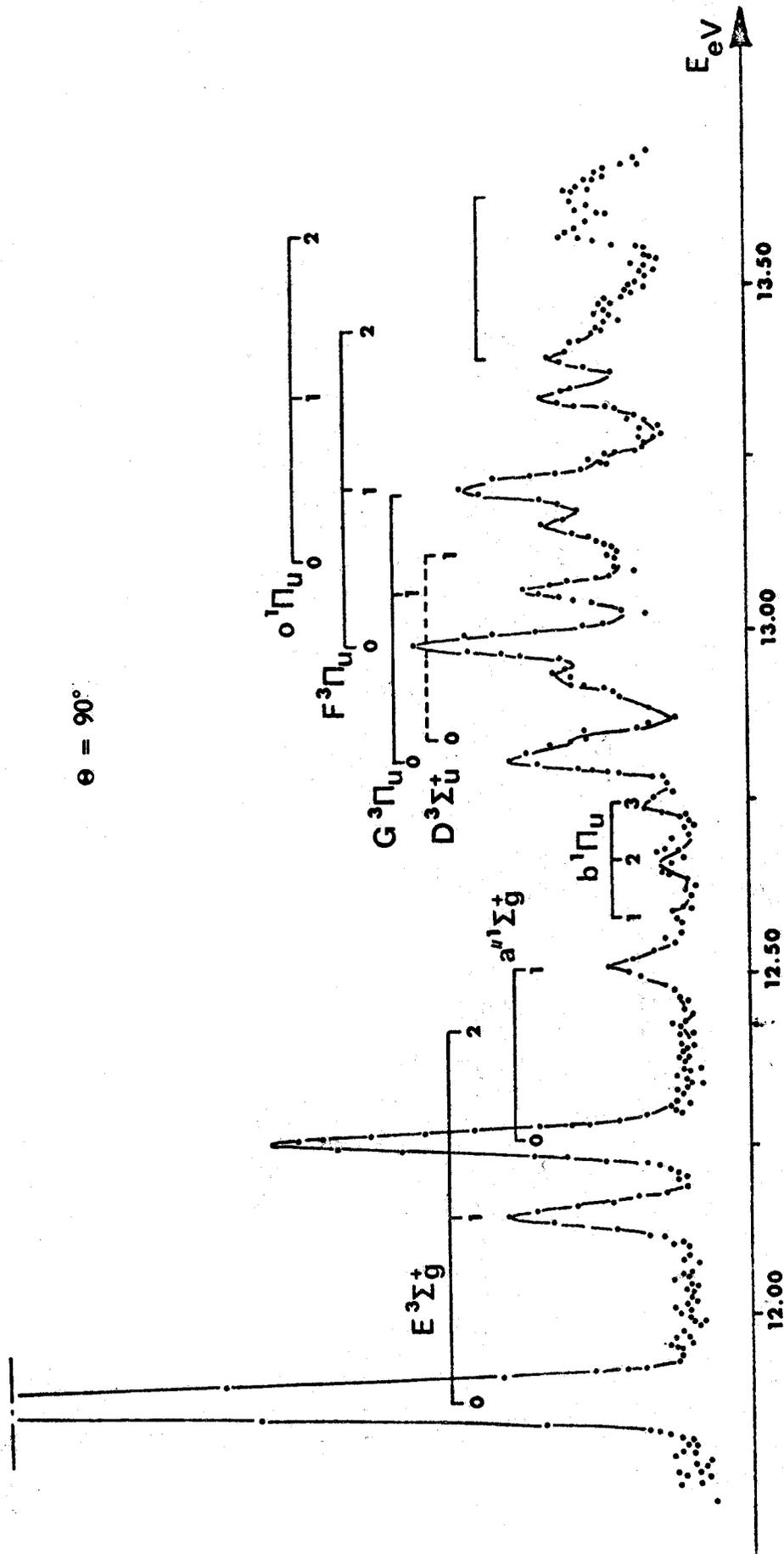


FIGURE II-3 : Spectre d'excitation au seuil d'après réf. 30.



étudiée par BUTTENBENDER et HERZBERG (31), non à un état de symétrie $^3\Pi_u$ mais à un état $^5\Pi_u$ de même configuration électronique que l'état $C'^3\Pi_u$ et qui interagit avec l'état $C^3\Pi_u$ par couplage spin-orbite. De plus, en examinant de nouveau les données de HORI et ENDO (32), CARROLL et MULLIKEN ont pu conclure que l'état $C'^3\Pi_u$ devait se dissocier en $N(^4S) + N(^2D)$, limite de dissociation située à 97940 cm^{-1} et que la courbe de potentiel de l'état $C'^3\Pi_u$ devait présenter un maximum situé à environ 2 \AA . Ils ont alors expliqué les ΔG anormaux, observés dans l'état $C^3\Pi_u$ pour les niveaux 0 à 4 inclus, par une très forte interaction, entre états de même symétrie $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$. Dans la zone d'énergie où devrait se trouver le niveau $v=5$ de $C^3\Pi_u$, on observe en fait deux niveaux séparés de 140 cm^{-1} , l'un observé par PANNETIER et collaborateurs (33) est situé 280 cm^{-1} au-dessus de la limite de dissociation $N(^4S) + N(^2D)$, l'autre observé par TANAKA et JURSA (34) est situé à 420 cm^{-1} au-dessus de cette même limite.

Ces deux états résulteraient en fait de mélanges entre $C(5)$ et $C'(1)$ dans des proportions différentes.

L'étude de ces niveaux vient d'être réalisée plus finement par LEDBETTER et DRESSLER (35) qui ont pu effectuer une étude de déperturbation dans les trois isotopes $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}_2$ et par LEDBETTER (36). Les résultats les plus marquants de ces analyses sont la détermination expérimentale précise des constantes spectroscopiques de ces niveaux et en particulier des constantes spin-orbite diagonales, ainsi que la valeur du paramètre de perturbation électronique trouvée égale à 700 cm^{-1} .

Finalement, en conséquence de leur étude, LEDBETTER et DRESSLER (35) et LEDBETTER (36) ont remis en question la transition observée par PANNETIER et collaborateurs (33), comme mettant en jeu l'état $C^3\Pi_u$.

Un dernier niveau vibrationnel de l'état $C^3\Pi_u$ a été observé par MAZEAU et collaborateurs (37) ; il s'agit du niveau $v=6$.

A l'aide d'une technique d'impact électronique, ces auteurs ont obtenu des informations sur des transitions optiquement interdites en particulier sur les transitions singulet - triplet en utilisant des électrons de faible énergie incidente. Ils ont localisé ce niveau à 101020 cm^{-1} au-dessus de l'énergie de l'état $X^1\Sigma_g^+$ à $\pm 50\text{ cm}^{-1}$ près.

Si on se reporte à la figure II-2, il est clair que les niveaux au-dessus de $v=6$ de $C^3\Pi_u$ seront très fortement redissociés par le continuum de l'état $C'^3\Pi_u$ et qu'il est ainsi peu probable que l'on puisse les observer expérimentalement. Ceci sera démontré d'ailleurs théoriquement dans un chapitre ultérieur.

Mais voyons d'abord, compte-tenu des résultats expérimentaux connus, quel est le mécanisme le plus probable pour expliquer la prédissociation de l'état $b^1\Pi_u$.

II-C . DISCUSSION DES MECANISMES DE PREDISSOCIATION PRECEDEMMENT PROPOSES ET CHOIX D'UN MODELE POUR UNE ETUDE QUANTITATIVE.

Considérons tout d'abord l'hypothèse de LEONI et DRESSLER (26) selon laquelle le niveau $v=0$ de l'état de RYDBERG $F^3\Pi_u$, prédissocié par le continuum de l'état $C^3\Pi_u$, pourrait à son tour prédissocier le niveau $v=3$ de $b^1\Pi_u$ qui serait situé à la même énergie.

- La première objection à ce mécanisme vient des résultats récents de MAZEAU (37) qui a montré qu'il n'y a pas trace du niveau $v=0$ de l'état $F^3\Pi_u$ à 12.75 eV. Ensuite, LEFEBVRE-BRION et MOSER (38) ont calculé théoriquement l'écart entre l'état $F^3\Pi_u$ et l'état $o^1\Pi_u$ et a trouvé une valeur de 1600 cm^{-1} environ. Dans l'hypothèse ci-dessus, on atteindrait 3600 cm^{-1} ce qui peut sembler excessif.

- La seconde objection vient de considérations concernant les configurations électroniques : nous verrons que l'état de valence $b^1\Pi_u$ est essentiellement représenté par deux configurations électroniques :

$$\left| 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u 1\pi_u^4 1\pi_g \right| \text{ et } \left| 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 1\pi_g^2 \right|$$

L'état $F^3\Pi_u$, qui est un état de RYDBERG de coeur $A^2\Pi_u$ de l'ion N_2^+ , a pour configuration électronique $\{ | 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 | \times 3s\sigma_g \}$

Cette configuration est diexcitée par rapport à celle de l'état $b^1\Pi_u$.

L'interaction spin - orbite (qui est un opérateur monoélectronique) entre ces deux états risque donc d'être trop faible.

Pour fixer les idées, si l'on décompose ce problème à trois états en deux étapes successives : d'abord la perturbation des deux états discrets puis l'effet du continuum de l'état $C^3\Pi_u$ sur le niveau $v=0$ de l'état $F^3\Pi_u$, la largeur d'un niveau de l'état $b^1\Pi_u$ se met sous la forme

$$(1) \quad \Gamma(b^1\Pi_u)_v = \sum_{v'} \frac{|\langle b^1\Pi_u | H_{so} | F^3\Pi_u \rangle|^2}{E_v(b^1\Pi_u) - E_{v'}(F^3\Pi_u)} \Gamma(F^3\Pi_u)_{v'}$$

expression qui fait bien apparaître la dépendance sur l'écart énergétique et qui est proportionnelle à la valeur de l'interaction spin - orbite entre $b^1\Pi_u$ et $F^3\Pi_u$.

Cette théorie n'est pas applicable au cas des niveaux $v=3$ de $b^1\Pi_u$ et $v=0$ de l'état $F^3\Pi_u$ puisque LEONI et DRESSLER (26) ont supposé que ces états étaient dégénérés. Il faudrait alors utiliser une technique de diagonalisation directe pour les états discrets, dans laquelle la largeur transmise au niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ serait alors égale à la moitié de celle de l'état $F^3\Pi_u$.

Donc pour justifier la valeur 20.0 cm^{-1} mesurée par LEONI et DRESSLER (26) pour le niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$, la largeur indirecte dans le niveau $v=0$ de $F^3\Pi_u$ par l'interaction avec le continuum de l'état $C'^3\Pi_u$ devrait valoir au moins 40 cm^{-1} . Mais ce raisonnement n'est pas tout à fait exact car l'un des trois états concernés est un continuum et il n'est plus possible dans ces conditions de ne pas considérer le problème dans son ensemble. Néanmoins, en admettant ce résultat, il nous semble peu probable qu'une telle valeur puisse être atteinte, car si l'on se reporte à la figure II-2, on peut voir que le niveau $v=0$ de l'état $F^3\Pi_u$ se trouve environ 2000 cm^{-1} sous le point de croisement des courbes de potentiel des états $F^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ et que la largeur induite dans ces conditions est vraisemblablement assez faible.

Ainsi, pour les raisons exposées, nous sommes amenés à rejeter cette explication de la prédissociation au moins pour le niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$. Mais cela n'exclut pas la possibilité pour les états $F^3\Pi_u$ et $G^3\Pi_u$ de contribuer à la prédissociation de niveaux de nombre quantique de vibration plus élevé dans l'état $b^1\Pi_u$.

Nous testerons donc l'autre mécanisme indirect précédemment évoqué par DRESSLER : l'état $b^1\Pi_u$ est prédissocié à cause de son couplage spin - orbite avec l'état $C^3\Pi_u$ lui-même fortement prédissocié par le continuum de l'état $C'^3\Pi_u$.

Nous verrons qu'avec une interaction électronique entre les états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ de l'ordre de 700 cm^{-1} , telle qu'elle a été déterminée par LEDBETTER et DRESSLER (35), la largeur du niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ atteint une valeur de 85 cm^{-1} . Le couplage spin - orbite entre les niveaux $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ et $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ a été calculé égal à 6 cm^{-1} , compte-tenu du recouvrement vibrationnel et nous montrerons que ces valeurs sont maintenant suffisantes pour justifier des largeurs observées dans l'état $b^1\Pi_u$.

Nous avons supposé de plus que le maximum de largeur est transmis au niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ si ce niveau est dégénéré en énergie avec le niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$.

Toutefois, une objection a été faite à ce mécanisme : si les niveaux $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ et $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ sont en coïncidence énergétique, il est possible que d'autres niveaux des états $b^1\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$ le soient aussi au vu des valeurs des constantes vibrationnelles respectives de ces deux états, en particulier entre les niveaux $v=1$ de l'état $b^1\Pi_u$ et $v=7$ de l'état $C^3\Pi_u$.

Or les niveaux de l'état $b^1\Pi_u$ autres que le niveau $v=3$ sont peu ou pas pré-dissociés - en particulier le niveau $v=1$ est observé en émission -

Mais cette objection peut tomber si l'on se souvient que les largeurs et les déplacements des niveaux d'un état discret situés face à un continuum ont une structure fortement oscillatoire.

II-D . CONSEQUENCES

Dans le modèle que nous allons tester, nous avons donc supposé une dégénérescence quasi-parfaite entre les niveaux $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ et $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ dans l'isotope $^{14}\text{N}_2$ pour expliquer la largeur observée par LEONI et DRESSLER (26). Mais une telle coïncidence, si elle existe, ne peut se produire à la fois dans l'isotope $^{14}\text{N}_2$ et dans les autres isotopes, en particulier $^{15}\text{N}_2$. Dans ces conditions, l'étude de l'isotope $^{15}\text{N}_2$ risque d'être déterminante pour confirmer ou infirmer la validité du modèle étudié.

C'est pourquoi nous n'avons pas limité notre étude à la seule molécule $^{14}\text{N}_2$. Mais en ce qui concerne l'isotope $^{15}\text{N}_2$, il est apparu rapidement un cruel manque de données surtout expérimentales, puisque excepté les articles de MAHON - SMITH et CARROLL (39) et (40) d'une part, d'OGAWA, TANAKA et JURSA (41) d'autre part, qui donnent quelques valeurs de déplacements isotopiques pour les niveaux qui nous intéressent, il n'existe aucune valeur de largeurs de raie dans l'isotope $^{15}\text{N}_2$. Nous avons donc décidé de réaliser ces mesures pour l'isotope $^{15}\text{N}_2$ et simultanément pour l'isotope $^{14}\text{N}_2$, pour avoir les mêmes conditions expérimentales pour les deux isotopes.

Ce travail a pu être effectué avec la collaboration de F. LAUNAY à l'observatoire de Meudon, à l'aide du spectrographe sous vide de 10 mètres.

BUS
LILLE

Pour tester l'interprétation, une étude théorique complète est nécessaire pour obtenir les valeurs d'un certain nombre de paramètres que l'expérience ne peut fournir tels que les valeurs des interactions électroniques, obtenues à partir des courbes de potentiel ab-initio, entre états de même symétrie et les valeurs des interactions spin - orbite calculées à partir des fonctions d'onde d'interaction de configuration.

Ce sera l'objet des prochains chapitres.

CHAPITRE III

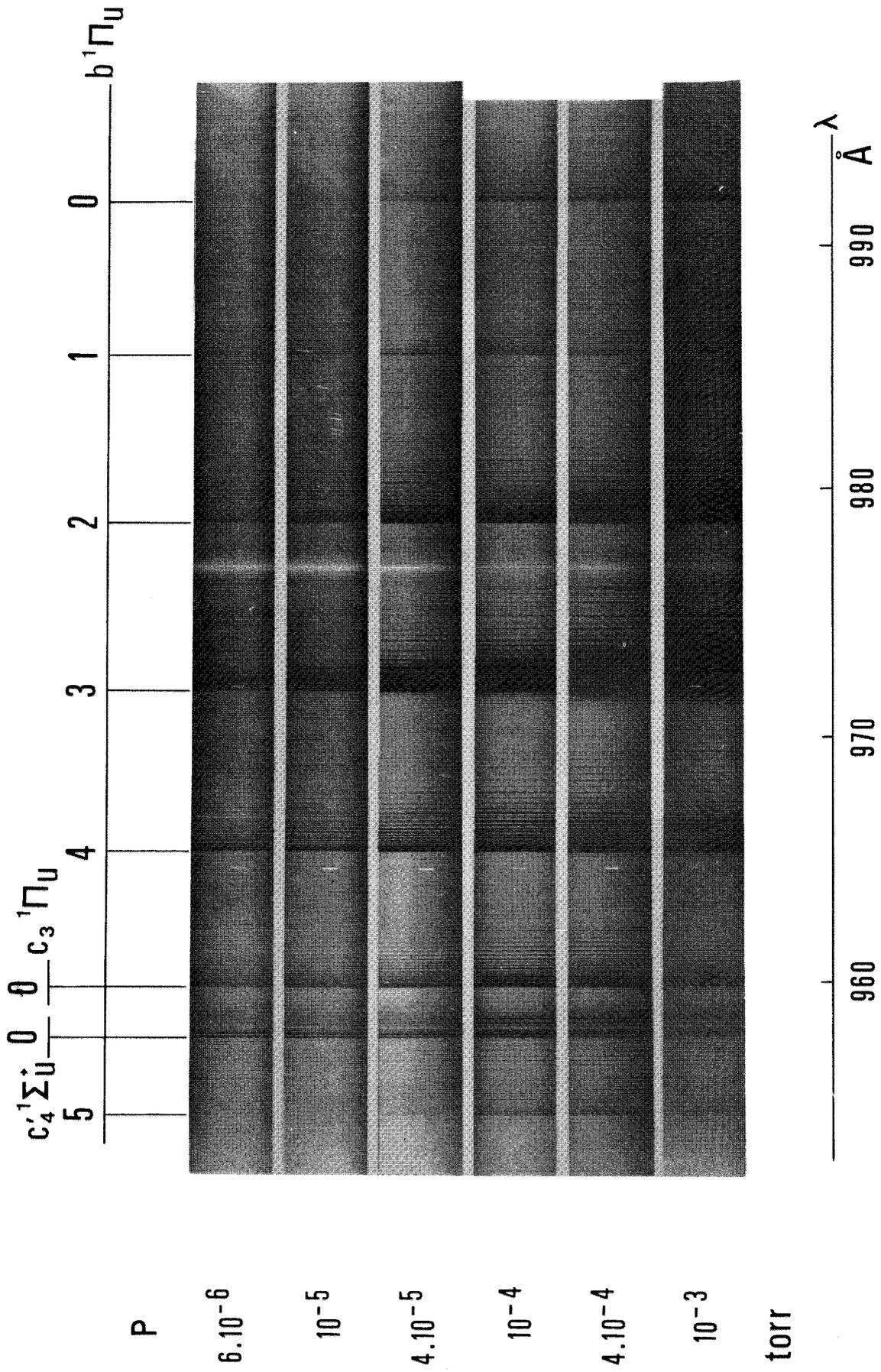
NOUVEAUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

III - A . DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les spectres d'absorption étudiés couvrent la région 950 - 1000 Å dans laquelle se trouvent les bandes 0-0 à 5-0 du système $b^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$. Ils ont été photographiés sur plaque Ilford Q2 à l'aide du spectrographe de 10 mètres sous vide de l'observatoire de Meudon, maintenant équipé d'un réseau holographique de 3600 tr/mm fourni par Jobin-Yvon. La dispersion linéaire inverse sur la plaque est d'environ 0.26 Å/mm dans le 1er ordre et la limite de résolution d'environ 0.005 Å avec une largeur de la fente d'entrée du spectrographe égale à 15 µm.

La source de fond continu est du type B.R.V., mise au point au laboratoire des Hautes Pressions de Bellevue. Il s'agit d'une source à étincelles à cathode d'uranium refroidie par eau et fonctionnant sous vide poussé (au moins de 10^{-4} torr) pour éviter des phénomènes d'arc entre anode et cathode. L'étincelle est produite par la décharge d'une capacité chargée à 20 kV. Le nombre d'étincelles nécessaire à l'obtention d'un spectre est d'environ 4000 à raison d'une par seconde, soit des temps de pose de l'ordre d'une heure. La lumière émise par la source est focalisée sur la fente d'entrée du spectrographe à l'aide d'un miroir torique recouvert d'or pour en améliorer le pouvoir réflecteur.

La cellule d'absorption est constituée par le spectrographe lui-même, ce qui donne une longueur d'absorption d'environ 21 mètres. Les spectres ont été pris à des pressions variables échelonnées entre 6.10^{-6} et 10^{-3} torr. Au-delà de 10^{-3} torr un système de pompage différentiel s'impose puisque à ces longueurs d'onde, on ne peut utiliser de fenêtres.



805
LILLE

$^{15}\text{N}_2$



P

$6 \cdot 10^{-6}$

10^{-5}

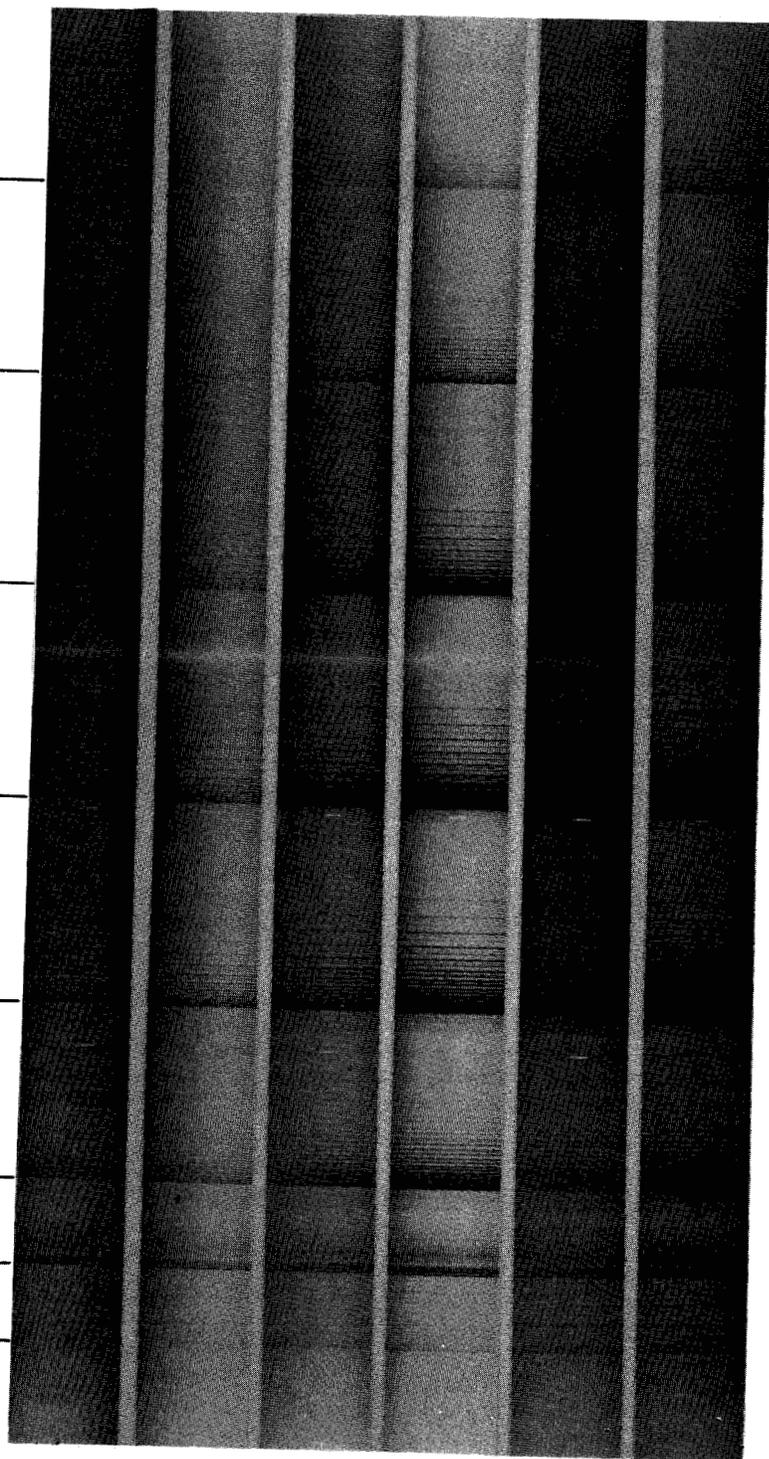
$4 \cdot 10^{-5}$

10^{-4}

$4 \cdot 10^{-4}$

10^{-3}

torr



RHS
LILLE

Les figures III-1 et III-2 montrent l'aspect général des spectres obtenus tant pour $^{14}\text{N}_2$ et $^{15}\text{N}_2$. Les raies de référence des spectres sont les raies du Krypton et la position des raies a été comparée aux mesures publiées par CARROLL et COLLINS (27). Notre but n'étant pas d'améliorer les valeurs des constantes spectroscopiques déjà publiées, mais d'atteindre des valeurs des largeurs de raie, ces références se sont avérées tout à fait satisfaisantes. Il faut noter que l'obtention de spectres de référence est très délicate dans cette zone particulière de longueurs d'onde.

III-B . MESURE DES LARGEURS DE RAIE

Des enregistrements microdensitométriques ont été réalisés grâce au microdensitomètre Joyce de l'Observatoire de Meudon, et nous ont permis d'atteindre les valeurs des largeurs de raie de chacune des bandes observées.

Il est bien connu que la largeur à mi-hauteur d'une raie sur un enregistrement est un produit de convolution entre la largeur vraie de la raie et la fonction d'appareil du dispositif enregistreur. Il est admis que la fonction d'appareil d'un spectrographe peut être représentée par un profil de Voigt et si on admet que la forme de la raie est une fonction lorentzienne, il reste à faire la convolution d'un profil de Voigt et d'une lorentzienne.

La largeur à mi-hauteur V peut alors être calculée avec une erreur de 0,8 % grâce à la formule suivante.

$$V = \frac{L}{2} + \sqrt{\left(\frac{L}{2}\right)^2 + G^2}$$

où $L = \Sigma l$

$$G = (\Sigma g^2)^{1/2} \quad (\text{Allen, Astrophysical quantities})$$

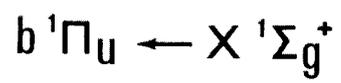
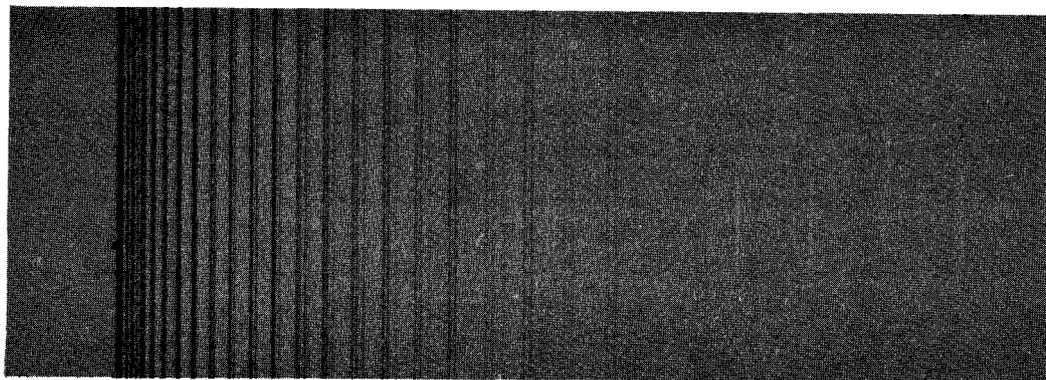
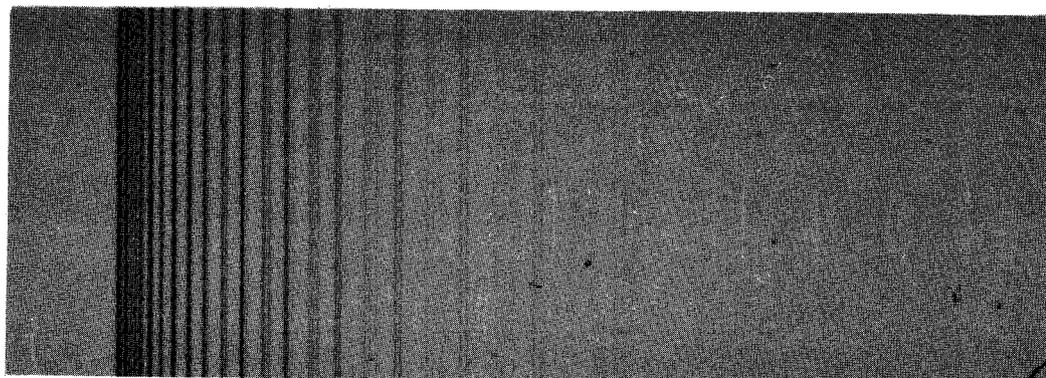
Si on admet ici que le profil instrumental est gaussien, compte-tenu du fait que la résolution de l'instrument est limitée par la largeur de la fente, on a $G = g$: largeur à mi-hauteur du profil instrumental et

$L = l$: largeur vraie de la raie à mi-hauteur.

On peut alors calculer la variation de la largeur résultante à mi-hauteur V en fonction de l sachant que $g = 0.8 \text{ cm}^{-1}$ avec une fente d'entrée de $30 \mu\text{m}$ dans la région spectrale 1000 \AA .

l cm^{-1}	1.0	1.5	2.0	2.5	2.7
V_M cm^{-1}	1.44	1.85	2.28	2.73	2.92

Table III-1


$$(1-0)$$
 $^{14}\text{N}_2$  $^{15}\text{N}_2$ 

0 100 200
|-----|-----|
cm⁻¹

BIIS
LILLE

$$P = 10^{-4} \text{ torr}$$

Ce tableau nous permettra d'atteindre les largeurs vraies des raies à mieux que 10 % ce qui est très satisfaisant.

III-C . RESULTATS DES MESURES DE LARGEURS DE RAIE DANS LES DEUX ISOTOPES

III-C-1 Bandes 1-0 et 5-0

La largeur mesurée des raies correspond à la largeur instrumentale soit 0.8 cm^{-1} pour toutes les raies quelle que soit la pression à laquelle on effectue la mesure. Cela signifie que ces deux niveaux ne sont pas prédissociés. Ce résultat était attendu puisque l'on sait que ces deux niveaux apparaissent en émission. La figure III-3 montre une vue détaillée de cette bande 1-0 pour les deux isotopes.

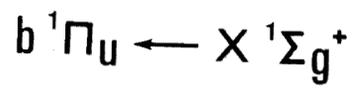
III-C-2 Bandes 2-0 et 4-0

A très faible pression, les raies ne sont pas élargies. Par contre, dès que l'on augmente un peu la pression, un léger élargissement se manifeste pour les raies situées près de la tête de bande, et décroît en fonction de J. A noter que cet effet se manifeste de façon identique dans les deux isotopes.

III-C-3 Bande 3-0

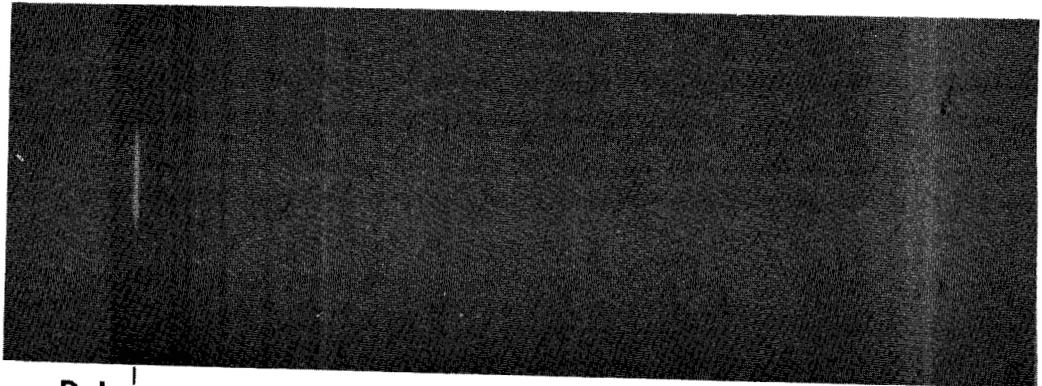
C'est de loin la bande la plus élargie. De plus, par une circonstance assez exceptionnelle, toutes les raies P sont confondues avec les raies Q. Contrairement à ce que nous avons observé pour les autres bandes, l'élargissement des raies se produit même aux pressions les plus basses (voir figure III-4).

Les raies du spectre en $^{14}\text{N}_2$ sont environ deux fois plus larges que celles du spectre en $^{15}\text{N}_2$ et cela quelque soit le nombre quantique de rotation J. Elles atteignent environ 3 cm^{-1} de largeur sur la plaque pour $^{14}\text{N}_2$ contre 1.5 cm^{-1} pour l'isotope $^{15}\text{N}_2$, ce qui correspond à 2.7 cm^{-1} et 1 cm^{-1} respectivement pour les largeurs vraies. Dès que l'on augmente la pression, les largeurs augmentent, toujours en fonction de J décroissant, d'où l'aspect diffus de la tête de bande à "forte" pression (voir figure III-5).



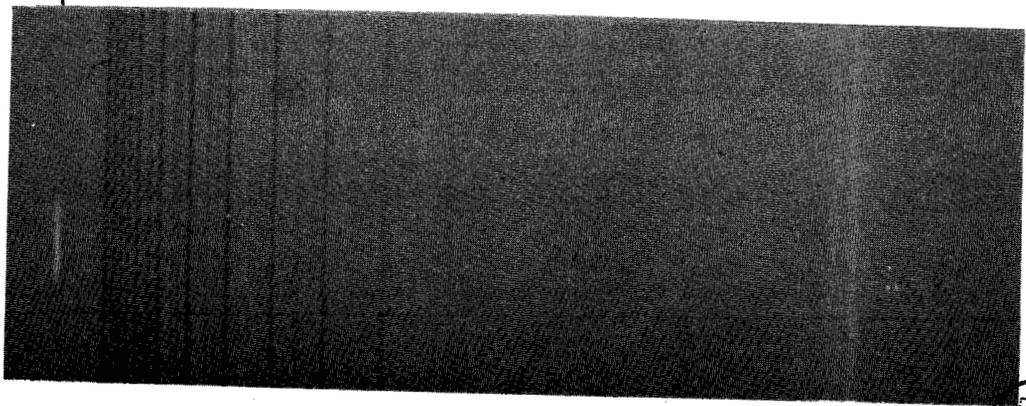
(3-0)

$^{14}\text{N}_2$



D, Ly

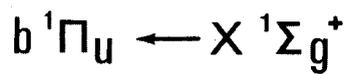
$^{15}\text{N}_2$



0 100 200
cm⁻¹

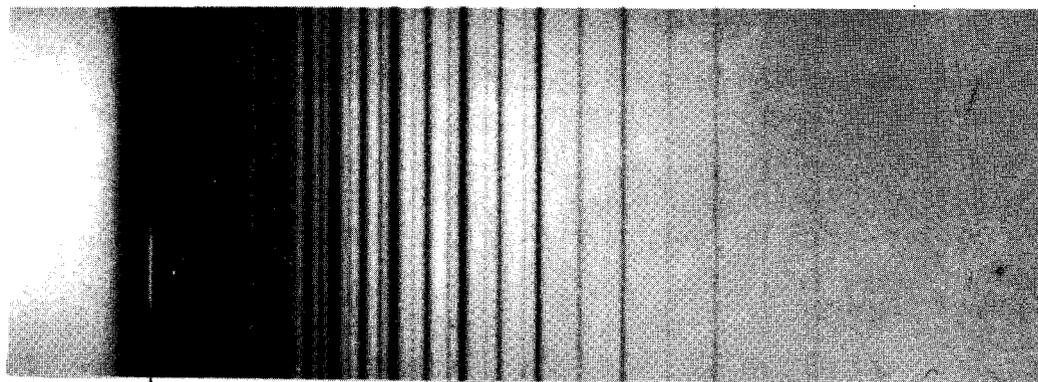
BUS
LILLE

$P = 6 \cdot 10^{-6}$ torr



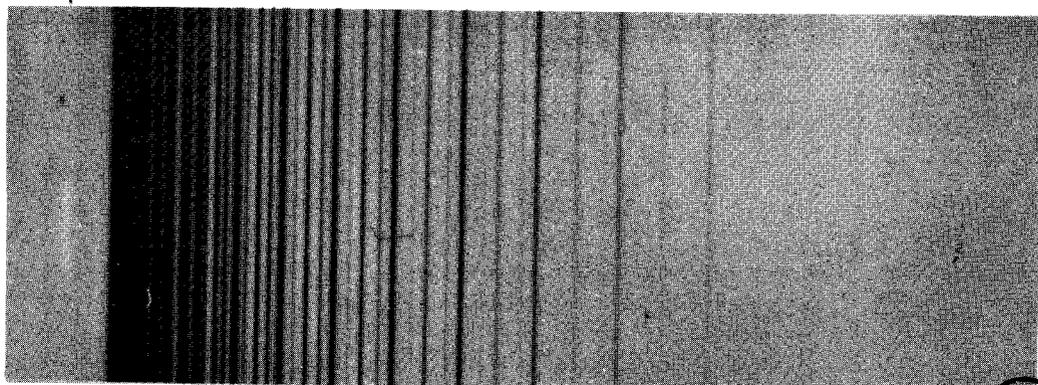
(3-0)

$^{14}\text{N}_2$



D, Ly

$^{15}\text{N}_2$



0 100 200 cm^{-1}

BIS
LILLE

$P = 10^{-4}$ torr

Ces résultats appellent des commentaires :

- le premier concerne la mesure de la largeur du niveau $v=3$.

Nos résultats sont très sensiblement différents de ceux obtenus par LEONI et DRESSLER (26) et sont confirmés par des résultats non publiés que le Dr YOSHINO a bien voulu nous communiquer;

- le second résultat intéressant réside dans le fait que contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, le niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ dans l'isotope $^{15}N_2$ a une largeur de l'ordre de 1 cm^{-1} ;

- enfin, il y a incontestablement dans tous ces spectres, un effet révélé par la pression qui reste pour le moment inexpliqué car on ne peut invoquer des prédissociations par collision à des pressions inférieures à 10^{-3} torr et il semble qu'il faille aussi exclure des effets de saturation de plaque.

CHAPITRE IV

CALCULS AB-INITIO DES COURBES D'ÉNERGIE POTENTIELLE
ET DES PARAMÈTRES D'INTERACTION SPIN-ORbite

Jusqu'à ce jour, un grand nombre de travaux théoriques ont été consacrés à la molécule N_2 . Cela s'explique tout naturellement par le fait que c'est une molécule légère, c'est-à-dire dont le coût du calcul n'est pas prohibitif et pour laquelle les théories actuelles donnent des résultats tout à fait satisfaisants. Nous pouvons citer les travaux de SCHERR (42) et de RICHARDSON (43) qui ont calculé les fonctions d'onde SCF et les énergies de l'état fondamental et de quelques états excités, mais pour une seule valeur de la distance internucléaire, celle correspondant au minimum d'énergie de l'état fondamental.

RICHARDSON, en particulier, a utilisé pour ses calculs une base double-zéta d'orbitales de SLATER. On trouve aussi les travaux de SAHNI et de LORENZO (44) qui ont calculé les énergies d'ionisation et d'excitation à partir de la méthode SCF-MO alors que ROSE, SHIBUYA et MCKOY (45) l'ont fait à partir de la méthode de l'équation de mouvement.

Précédemment MICHELS (46) a calculé les 102 plus bas états de la molécule N_2 en partant d'une base minimale d'orbitales atomiques, mais en utilisant de très larges interactions de configurations.

Enfin, THULSTRUP et ANDERSEN (47) ont fait des calculs CI poussés, mais avec une base minimale, pour les états de symétrie $1\Sigma_g^+$ et $1\Sigma_g^-$ et tout récemment BUTSCHER, BUENKER et PEYERIMHOFF (48) ont calculé les énergies d'excitation verticale pour un certain nombre d'états de N_2 dont l'état $b^1\Pi_u$.

De tous ces travaux théoriques, seuls ceux de RICHARDSON et de MICHELS sont proches de nos préoccupations. Malheureusement, les premiers ne permettent pas de définir des courbes de potentiel ; quant aux seconds, nos études précédentes ont montré qu'il est illusoire d'espérer rendre compte précisément des courbes de potentiel d'états moléculaires dans la zone des transitions optiques (c'est-à-dire proche de leur distance d'équilibre),

si on ne choisit pas, comme point de départ des calculs théoriques, une base d'orbitales atomiques suffisamment importante. Par contre cette méthode donne de bons résultats pour les calculs à grande distance internucléaire et en particulier pour calculer les limites de dissociation.

IV-A . PRESENTATION DES CALCULS D'ENERGIE

Notre problème se situant aux courtes distances internucléaires, nous avons choisi comme base d'orbitales atomiques, la base 2D d'orbitales de SLATER utilisée par CADE et ses coauteurs (49) pour calculer les orbitales moléculaires σ_g de l'état fondamental de N_2 en ne gardant qu'une seule orbitale 3d destinée à rendre compte de la polarisation de la molécule.

Il s'agit d'une base comprenant 18 orbitales σ et 8 orbitales π dont les valeurs des exposants ont été rassemblés dans la table IV-1.

Tous les calculs de fonctions d'onde et d'énergies des états moléculaires concernés ont été effectués au CIRCE sur un ordinateur IBM 370-168 à l'aide du programme Alchemy écrit par BAGUS, LIU, Mc LEAN et YOSHIMINE (50). Dans une première étape, nous avons calculé les fonctions d'onde SCF des états suivants :

$X^1\Sigma_g^+$ de configuration : $| 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 |$

$^1\Pi_u$ et $^3\Pi_u$ de configuration : $| 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g |$

notée configuration I

$^5\Pi_u$ de configuration : $| 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 1\pi_g^2 |$

notée configuration II

Cette configuration donne aussi naissance

à quatre états $^3\Pi_u$ et à trois états $^1\Pi_u$

$^3\Sigma_g^+$ de configuration : $| 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 3\sigma_u 1\pi_u^3 1\pi_g |$

Les calculs de ces deux derniers états ne nous intéressaient pas directement dans notre problème de prédissociation, mais étaient destinés à vérifier des hypothèses émises par MAZEAU et son équipe lors de l'interprétation de leurs spectres d'impact électronique.

Nous n'avons pas dénommé les états de symétrie Π_u provenant de la configuration I.

Table IV-1

Valeurs des exposants de la base d'orbitales
atomiques choisie pour les calculs
SCF - CI de N_2

Symétrie σ 18 orbitales ($9\sigma_g$, $9\sigma_u$)

Symétrie	Exposants ξ
σ 1s	10.34240
σ 1s'	5.68298
σ 2s	2.43875
σ 2s'	1.45349
σ 3s	7.04041
σ 2p	6.21698
σ 2p'	2.56988
σ 2p''	1.28261
σ 3d	1.90670

Symétrie π 8 orbitales ($4\pi_g$, $4\pi_u$)

Symétrie	ξ
π 2p	6.21698
π 2p'	2.56988
π 2p''	1.28261
π 3d	1.90670



En effet, les états $b^1\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$ de N_2 ne peuvent être représentés correctement par une seule configuration, mais par un mélange de configurations I et II dont les proportions varient avec la distance internucléaire.

Le même genre de problème a été rencontré par ROCHE et LEFEBVRE-BRION (51) dans leur calcul des états $^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ qui correspondent à ces mêmes configurations moins un électron $1\pi_g$. La solution adoptée par ces auteurs avait consisté à minimiser la configuration dont le poids était le plus important à une distance internucléaire donnée. Mais pourvu que la CI utilisée soit suffisamment étendue (de l'ordre de 350 fonctions propres de S^2), on peut constater que l'énergie finalement obtenue est la même quelle que soit la configuration minimisée dans l'étape SCF. Seul un calcul utilisant la technique MC-SCF (multi-configuration - SCF) qui consiste non pas à minimiser l'énergie d'une seule configuration mais d'un petit nombre de configurations et donc à obtenir une fonction d'onde SCF représentative de toutes ces configurations, pourrait en principe apporter quelques améliorations.

Malheureusement, cette méthode est très fastidieuse car les poids des différentes configurations varient avec la distance internucléaire.

Il est nécessaire alors d'effectuer au préalable un calcul d'interaction de configurations pour déterminer ces poids respectifs et tout ceci a pour conséquence de rendre la méthode assez onéreuse. C'est pourquoi comme point de départ de nos calculs en interaction de configuration, nous avons pris les fonctions d'onde SCF monoconfigurationnelles précédemment déterminées.

Les configurations que nous avons incluses dans les calculs CI des états $^3\Pi_u$ et des états $^1\Pi_u$ ont été choisies en considérant toutes les mono-excitations et les diexcitations par rapport aux configurations I et II respectivement. De plus, pour obtenir des fonctions qui se dissocient correctement à l'infini, il faut inclure dans la CI des configurations triplement ou même quadruplement excitées pour tenir compte du fait qu'à l'infini les orbitales $3\sigma_g$ et $3\sigma_u$, $1\pi_g$ et $1\pi_u$ sont dégénérées.

Ces configurations, au nombre de six, sont les suivantes :

- $1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 3\sigma_u 1\pi_g^3$
- $1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 3\sigma_u 1\pi_g^2 1\pi_g$
- $1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 3\sigma_u^2 3\sigma_g 1\pi_u^3$
- $1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u 3\sigma_u^2 3\sigma_g 1\pi_u 1\pi_g^2$

$$\begin{array}{l}
 - 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g 1\pi_u^3 1\pi_g^2 \\
 - 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 3\sigma_u 1\pi_g^3 1\pi_u^2
 \end{array}$$

Afin de limiter la taille des interactions de configuration, nous avons gelé les orbitales $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$. Finalement nous avons obtenu 319 fonctions propres de S^2 pour les états de symétrie $^3\Pi_u$ et 178 pour ceux de symétrie $^1\Pi_u$. Ces calculs CI ont été menés pour 17 distances internucléaires échelonnées de 1.9 à 50.0 bohrs.

IV-B . RESULTATS DES CALCULS D'ENERGIE

L'ensemble des valeurs d'énergie calculées a été consigné dans la table IV-2 tandis que les courbes de potentiel obtenues pour les états $^3\Pi_u$ et $^1\Pi_u$ sont représentés figure IV-1.

Nous n'avons représenté que les états $^3\Pi_u$ et $^1\Pi_u$ qui nous intéressent directement pour notre problème de prédissociation. A droite de cette figure, nous avons indiqué les limites de dissociation calculées à l'aide d'un programme SCF atomique et dont les résultats figurent dans la table IV-3. On peut remarquer que l'état $C'^3\Pi_u$ a été calculé environ 0.042 Hartree au-dessus de la limite de dissociation $N(^4S) + N(^2D)$ alors que pour l'état $b^1\Pi_u$ qui se dissocie en $N(^2D) + N(^2D)$, il n'y a plus que 0.014 Hartree de différence. Cela signifie qu'il manque dans la CI des états $^3\Pi_u$ quelques configurations plus excitées encore que celles déjà incluses, permettant d'assurer une meilleure dissociation, mais il est à remarquer que de telles configurations sont sans effet dans le domaine optique 1.5 - 5.0 bohrs.

Les courbes de potentiel nous permettent aussi d'atteindre des valeurs théoriques des constantes spectroscopiques des états observés (voir table IV-4). Il apparaît clairement que l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est généralement bon.

On remarque pourtant que si les valeurs absolues des T_e ne sont pas très bonnes, l'écart entre les minimas des états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ est correctement rendu.

ENERGIES SCF-CI DES ETATS $X^1\Sigma_g^+$, $3\Pi_u$, $1\Pi_u$, $5\Pi_u$ (Hartrees)

		R en unités atomiques									
ETAT		1.90	2.25	2.45	2.65	2.85	3.00	4.00	5.00	50.00	
$X^1\Sigma_g^+$	HF	-108.96252	-108.94371	-108.87210	-108.78699	-108.69962	-108.63611				
	CI	-108.97887	-108.97847	-108.93287	-108.87328	-108.80891	-108.76133				
$C^3\Pi_u$	HF	-108.48862	-108.50826	-108.44918	-108.37136	-108.28743	-108.22472	-107.88458	-107.68386	-107.28231	
	CI	-108.60151	-108.66490	-108.64082	-108.61224	-108.60974	-108.60583	-108.61560	-108.64302	-108.65003	
$C^3\Pi_u$ adiab.	CI	-108.26542	-108.52725	-108.58213	-108.60046	-108.60046	-108.58595	-108.56226	-108.55682	-108.55072	
$b^1\Pi_u$	HF		-108.36018	-108.30064	-108.22223	-108.13774	-108.07474	-108.73640	-108.54005	-107.14691	
	CI		-108.58175	-108.58823	-108.58674	-108.58114	-108.57543	-108.55259	-108.56693	-108.57279	
$5\Pi_u$	HF		-108.05195	-108.21549		-108.41727	-108.45754				
	CI		-108.60576	-108.66567		-108.70117	-108.70121				

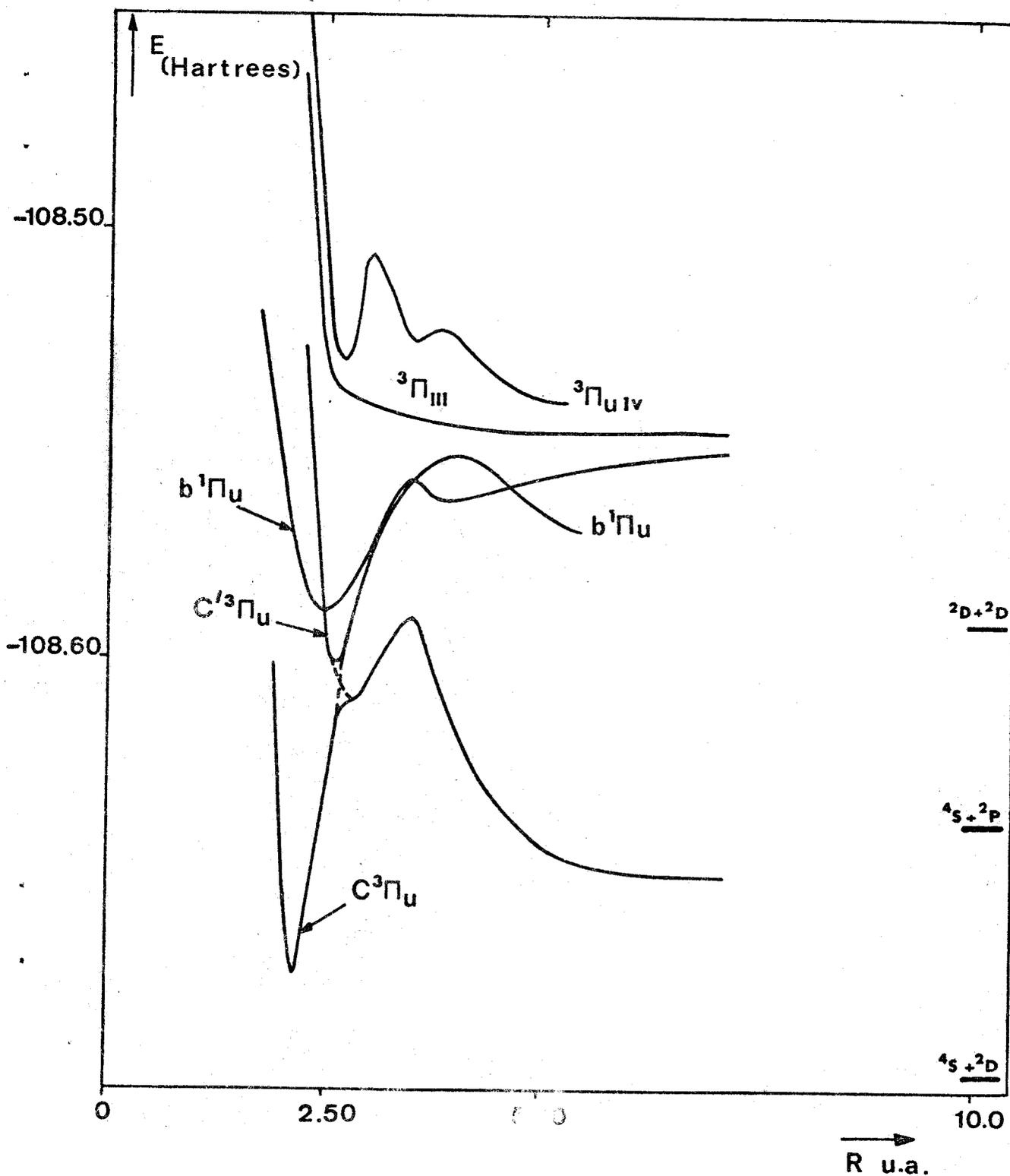


FIGURE IV-1 : Courbes d'énergie potentielle théorique des états $^3\Pi_u$ et $^1\Pi_u$ de N_2

Table IV-3

Résultats des calculs des limites de dissociation

Atome	Configuration	Symétrie	Energie calculée (Hartrees)	Energie Hartree- Fock (Hartrees)
N(⁴ S)	1s ² 2s ² 2p ³	⁴ S	-54.40091	-54.40114
N(² D)	1s ² 2s ² 2p ³	² D	-54.29615	
N(² P)	1s ² 2s ² 2p ³	² P	-54.22736	

Limites de dissociation calculées	Energies (Hartrees)
N(⁴ S) + N(⁴ S)	-108.80182
N(⁴ S) + N(² D)	-108.69706
N(⁴ S) + N(² P)	-108.63827
N(² D) + N(² D)	-108.59230



Constantes spectroscopiques de N_2

ETATS	$\omega_e \text{ cm}^{-1}$		$B_e \text{ cm}^{-1}$		$r_e \text{ \AA}$		$T_e \text{ cm}^{-1}$ xx	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
$X^1\Sigma_g^+$	2347	2358.027	2.029	1.9980	1.089	1.0977	0	0
$C^3\Pi_u$	2020	2047.178	1.796	1.82473	1.1578	1.1487	73140	88977.9
$C^1^3\Pi_u$ adiabatique	2060	727	1.263	1.0496	1.381	1.508	87515	97580
$C^1^3\Pi_u$ diabatique	1000	727	1.089	1.0496	1.487	1.508	85856	97580
$b^1\Pi_u$	815	461 ^x	1.376	1.448	1.322	1.279	9035	100558
$5\Pi_u$	850		1.007		1.546		65480	

x Résultat donné par LEONI pour l'état déperturbé dans sa thèse avec $\omega_e X_e = -132 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_e Y_e = 35 \text{ cm}^{-1}$.

xx Les T_e sont calculés à partir de l'état $X^1\Sigma_g^+$ pour lequel une CI de 14 états seulement a été faite au lieu des 319 fonctions propres de S^2 pour les états de symétrie $3\Pi_u$ et 178 pour les états de symétrie $1\Pi_u$. Si l'on admet que l'énergie de l'état $X^1\Sigma_g^+$ est $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ trop haute environ, l'accord expérience-théorie est très correct.

Que les valeurs absolues des T_e soient systématiquement 12000 cm^{-1} trop basses s'explique simplement par le fait que la CI des états $^1\Sigma_g^+$ (qui nous sert de référence pour ce calcul des T_e) a été limitée à 14 états ce qui est très peu par rapport aux 319 fonctions propres de S^2 incluses pour les états $^3\Pi_u$. On peut raisonnablement espérer gagner 10000 cm^{-1} en augmentant la taille de la CI des états $^1\Sigma_g^+$, mais cela n'apporterait aucun renseignement supplémentaire dans l'interprétation de notre problème. Enfin, nous avons fait figurer dans cette table deux valeurs calculées pour toutes les constantes spectroscopiques de l'état $C^3\Pi_u$, l'une dite adiabatique, c'est-à-dire calculée à partir du modèle dans lequel les courbes ne se coupent pas, l'autre diabatique.

IV-C . APPROXIMATIONS ADIABATIQUE ET DIABATIQUE

Si on écrit l'hamiltonien non relativiste du système sous la forme de la somme d'un terme purement électronique et d'un terme d'énergie cinétique des noyaux soit :

$$H = H_{el} + T_N$$

et que l'on choisit d'écrire la fonction d'onde totale sous la forme d'un produit BORN-OPPENHEIMER

$$\Psi = \phi(q, R) \chi_v(R) \theta_J(\theta, \phi)$$

où q sont les coordonnées électroniques, R la distance internucléaire, θ et ϕ des coordonnées angulaires définissant les positions des noyaux dans le référentiel choisi. On peut trouver des solutions exactes de H_{el} qui sont appelées solutions adiabatiques et qui sont telles que :

$$\langle \phi_1^A | H_{el} | \phi_2^A \rangle = 0$$

$$H_{12} = \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle \text{ s'écrit}$$

$$H_{12}^A = -\frac{1}{2\mu} \langle \chi_1^A | X^A \rangle \langle \phi_1^A | T_N | \phi_2^A \rangle - \frac{1}{\mu} \langle \chi_1^A | \frac{d}{dR} | \chi_2^A \rangle \langle \phi_1^A | \frac{d}{dR} | \phi_2^A \rangle$$

En raison de la règle de non croisement entre états de même symétrie, les courbes de potentiel adiabatiques ne peuvent se croiser. Les courbes de potentiel CI ab-initio sont de ce type.

S'il y a croisement évité, c'est-à-dire si la distance qui sépare des états adiabatiques devient petite, les fonctions ϕ_i varient très rapidement avec R et l'élément de matrice H_{12} peut devenir grand.

On montre en effet que

$$\langle \phi_1^A | \frac{d}{dR} | \phi_2^A \rangle = \frac{\langle \phi_1^A | \frac{d}{dR} H_{el} | \phi_2^A \rangle}{E_2^A - E_1^A}$$

Il faut alors choisir un autre type de solution telle que :

$$\langle \phi_i^D | \frac{d}{dR} | \phi_j^D \rangle = 0 \text{ pour tout } i, j \text{ et } R$$

Ces solutions, appelées fonctions diabatiques, ne sont pas des solutions exactes de l'hamiltonien et conduisent en conséquence à des courbes de potentiel qui peuvent se croiser. On a :

$$\langle \phi_i^D | H_{el} | \phi_j^D \rangle = H_e$$

Cet élément H_e représente la moitié de l'écart entre les courbes de potentiel adiabatiques à la distance internucléaire du point de croisement des courbes diabatiques correspondantes (voir LEFEBVRE-BRION (52) et ROCHE (6)). Dans le cas des états $^3\Pi_u$ de N_2 , on trouve dans nos calculs pour H_e une valeur de 1000 cm^{-1} , dans la région de 2.65 bohrs où il existe un croisement évité très net entre ces deux états, qui peut être comparée à la valeur de 700 cm^{-1} obtenue par déperturbation par LEDBETTER et DRESSLER (35) dans leur étude des interactions entre $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$. Si l'on regarde le poids respectif des configurations I et II dans la fonction d'onde de l'état $C^3\Pi_u$ (voir table IV-5), on assiste à un changement complet de configuration à partir de 2.61 bohrs, en prenant pour valeur du coefficient C_{II} , une valeur moyenne des quatre coefficients de la configuration $| 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 1\pi_g^2 |$ qui garde la fonction d'onde CI normalisée.

Par contre pour l'état noté $C'^3\Pi_u$, le poids de la configuration I passe par un maximum égal à 25 % aux environs de 2.75 bohrs. Ceci s'explique par le fait que la configuration II donne naissance à quatre états et donc que le croisement évité ne se produit pas entre deux états représentés chacun par une seule configuration.

Table IV-5

Poids des principales configurations en fonction
de la distance internucléaire

Configuration I $1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u 1\pi_u^4 1\pi_g$
Configuration II $1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 1\pi_g^2$

Etat $C^3\Pi_u$

R	2.25	2.45	2.55	2.65	2.75	2.85	3.00	3.20
I	0.909	0.850	0.784	0.568	0.218	0.120	0.073	0.049
II	0.334	0.439	0.534	0.751	0.925	0.947	0.951	0.936

Etat $C^13\Pi_u$

R	2.25	2.45	2.55	2.65	2.75	2.85	3.00	3.20
I	0.027	0.075	0.149	0.413	0.522	0.408	0.268	0.166
II	0.965	0.962	0.956	0.879	0.810	0.874	0.927	0.940

Etat $b^1\Pi_u$

R	2.25	2.45	2.65	2.85	3.00
I	0.771	0.618	0.460	0.344	0.280
II	0.581	0.720	0.821	0.872	0.895

A noter que la configuration II donne naissance à quatre états $^3\Pi_u$ et trois états $^1\Pi_u$. Les coefficients donnés pour cette configuration correspondent à une valeur moyenne calculée qui garde la fonction d'onde CI normalisée.



IV-D . VALIDITE DE L'APPROCHE ADIABATIQUE

La validité de l'approche adiabatique peut être testée par l'étude du comportement de l'élément de matrice de l'opérateur $\frac{d}{dR}$ entre les fonctions d'onde adiabatiques en fonction de la distance internucléaire.

Soit $W(R)$ cet élément de matrice :

$$W(R) = \langle \phi_1^A | \frac{d}{dR} | \phi_2^A \rangle$$

où ϕ_1^A et ϕ_2^A sont les fonctions d'onde adiabatiques CI des états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$. Si l'on écrit les fonctions ϕ_i^A sous la forme $\phi_i^A(R) = \sum_j c_{ij} \psi_j(R)$ on peut montrer que $W(R)$ se réduit à

$$W(R) = \sum_{i=1}^5 c_{i1} \frac{d}{dR} c_{i2} + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} c_{i1} c_{j2} \langle \phi_1^A | \frac{d}{dR} | \phi_2^A \rangle$$

puisque les fonctions propres de S^2 sont orthonormées et que l'on a limité les calculs aux fonctions propres des configurations I (1 état) et II (4 états).

Le premier terme de ce développement dépend du poids de chacune des configurations dans les fonctions d'onde d'interaction de configuration, le second n'est différent de zéro que si les fonctions propres de S^2 , ϕ_1 et ϕ_2 sont monoexcitées l'une par rapport à l'autre puisque $\frac{d}{dR}$ est un opérateur monoélectronique.

Nous avons tracé figure IV-2 l'évolution des coefficients des fonctions propres de S^2 de configuration I et II pour chacun des deux états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ en fonction de la distance internucléaire de part et d'autre de la zone du croisement évité. A partir de ces courbes, nous avons estimé graphiquement les valeurs des dérivées $\frac{d}{dR} c_{i2}$. Avoir limité aux deux seules configurations, I et II, les calculs de $W(R)$ introduit certes des erreurs qui s'ajoutent aux erreurs dues à la trop grande distance qui sépare deux points calculés successifs (0.1 bohr dans notre cas).

Néanmoins, on peut admettre que la courbe représentant la variation de W avec la distance internucléaire figure IV-3 a une allure de lorentzienne et ce comportement n'est pas anormal puisque OPPENHEIMER (53) a montré que l'évolution de $W(R)$ par rapport à R doit avoir une forme lorentzienne tant que la différence $E_1 - E_2$ des énergies diabatiques et V_{12} , l'élément de couplage électronique diabatique varient lentement avec R au voisinage du point de croisement.

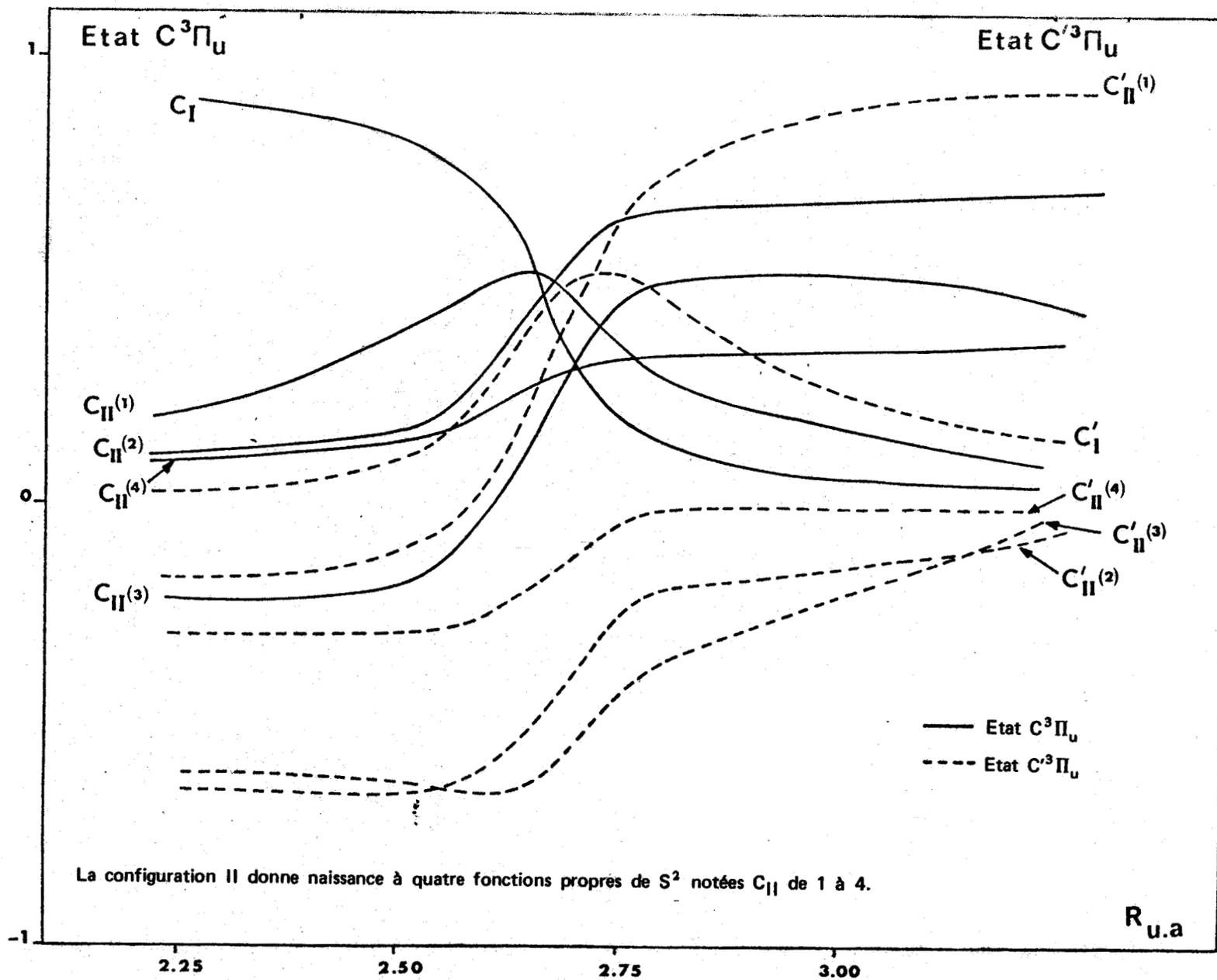


FIGURE IV-2 : Variation des coefficients des fonctions propres de S^2 des configurations I et II dans les états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ en fonction de la distance internucléaire.



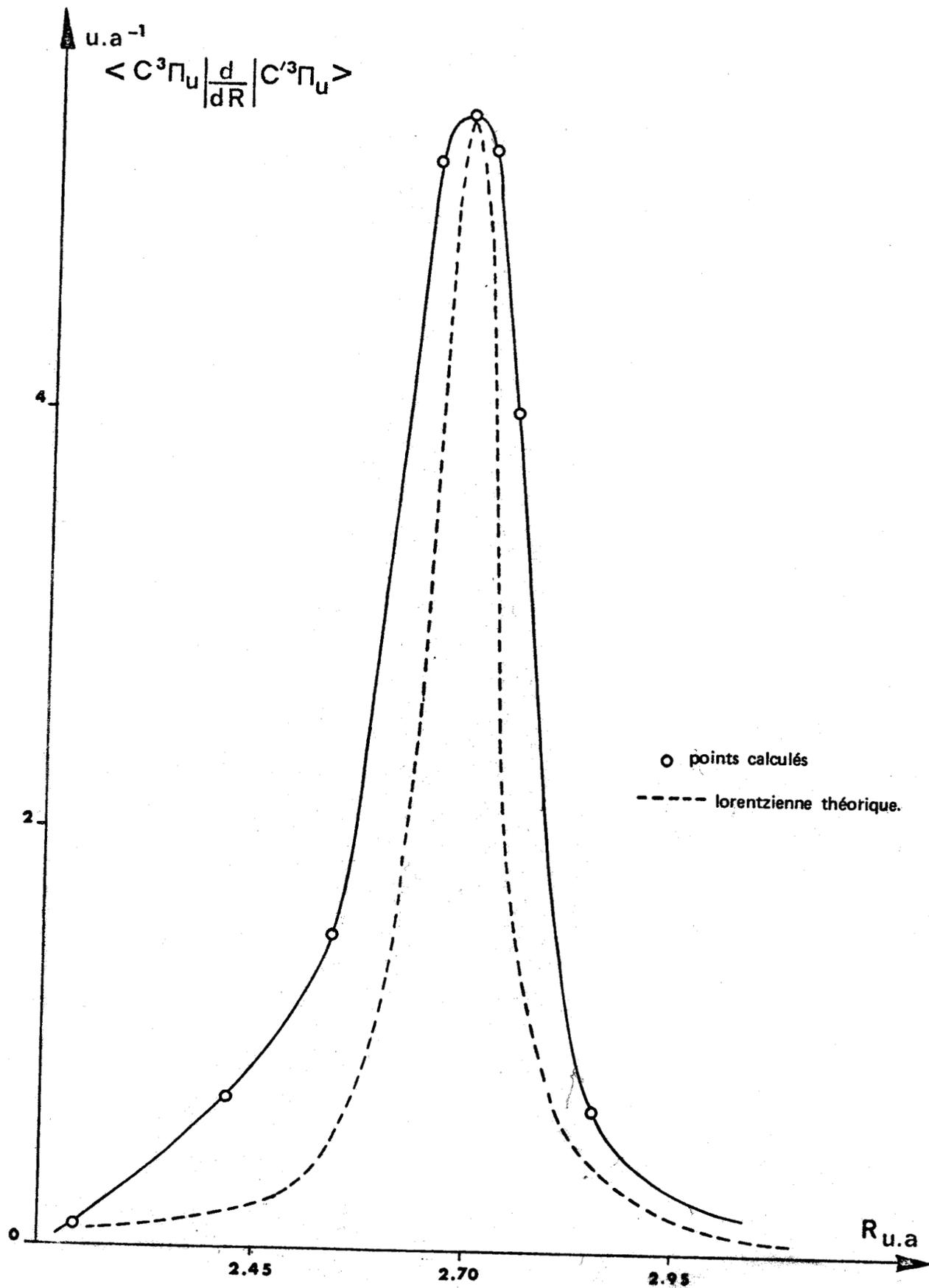


FIGURE IV-3 : Variation de l'élément de matrice $\frac{d}{dR}$ en fonction de la distance internucléaire.



Cette lorentzienne a pour équation :

$$W(R) = \frac{1}{2} \frac{V_{12}/A}{(R-R_{\max})^2 + 4 \frac{V_{12}^2}{A^2}}$$

où $A = \frac{d(E_1 - E_2)}{dR}$ au voisinage du point de croisement,

R_{\max} est la valeur de la distance internucléaire au maximum de $W(R)$. Avec une valeur de A égale à 0.23, compte-tenu de la précision sur le maximum de $W(R)$ égal à $5.40 \pm 1.5 \text{ bohrs}^{-1}$, on atteint des valeurs de V_{12} comprises entre 1150 et 900 cm^{-1} à la distance $R = 2.68 \text{ bohrs}$ et une largeur à mi-hauteur égale à environ 0.09 bohr.

Ces résultats confirment la valeur de V_{12} obtenue par la distance qui sépare les courbes adiabatiques, et peuvent être comparés à ceux obtenus par YOSHIMINE et TANAKA (54) pour l'interaction entre les états $B^3\Sigma_u^-$ et $B'^3\Sigma_u^-$ de O_2 . Dans leur cas le maximum de $W(R)$ vaut 5.73 bohrs^{-1} , est situé à $R = 2.215 \text{ bohrs}$ et la largeur à mi-hauteur vaut 0.11 bohr. Pour O_2 le paramètre d'interaction électronique vaut 4000 cm^{-1} .

De telles valeurs du maximum de $W(R)$ montrent que les dérivées des coefficients par rapport à R sont très grandes dans N_2 et O_2 . A l'opposé dans N_2^+ , ROCHE et LEFEBVRE-BRION (51) ont obtenu dans leur calcul d'interaction des états $2\Sigma_u^+$, un maximum pour $W(R)$ de 1.587 bohrs^{-1} et une largeur à mi-hauteur de 0.65 bohr correspondant à un $V_{12} = 10000 \text{ cm}^{-1}$.

Dans ce dernier cas, la représentation adiabatique des états est correcte, tandis que pour N_2 , seule une représentation diabatique des états $3\Pi_u$ a un sens, (comme le laissent présager les valeurs des constantes spectroscopiques table IV-4).

Il nous reste à calculer les valeurs des paramètres d'interaction spin-orbite à partir des fonctions d'onde CI que nous avons calculées.

IV-E . RESULTATS DES CALCULS DES CONSTANTES D'INTERACTION SPIN-ORBITE

L'opérateur spin-orbite joue un grand rôle dans l'interprétation des prédissociations observées dans l'état $b^1\Pi_u$ de N_2 .

Utilisant la méthode exposée dans la première partie de ce travail, nous avons calculé les valeurs ab-initio d'un certain nombre de constantes diagonales et d'interactions non diagonales.

IV-E-1 . Constantes diagonales

Nous avons d'abord calculé les constantes diagonales des deux états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ et obtenu $A_{th}(C^3\Pi_u) = 39.2 \text{ cm}^{-1}$, $A_{th}(C'^3\Pi_u) = 4.5 \text{ cm}^{-1}$.

Ces constantes diagonales sont évidemment fonctions de la distance inter-nucléaire R et nous avons pris les valeurs correspondantes à la distance d'équilibre de chacun des états.

La figure IV-4 montre d'ailleurs la variation avec R de la constante spin-orbite diagonale du plus bas état adiabatique $^3\Pi_u$ qui est l'état $C^3\Pi_u$ jusque $R \approx 2.50 \text{ bohrs}$ et de l'état diabatique $^3\Pi_u$ calculé pour l'état $C'^3\Pi_u$.

Les valeurs obtenues peuvent être comparées aux valeurs expérimentales $A_{exp}(C^3\Pi_u) = 39.56 \text{ cm}^{-1}$ et $A_{exp}(C'^3\Pi_u) = + 1.79 \text{ cm}^{-1}$ déterminées par LEDBETTER et DRESSLER (35) qui ont pu observer la variation avec v de la constante spin orbite de l'état $C'^3\Pi_u$ et de BUDO (55) pour l'état $C^3\Pi_u$ suivant la formule :

$$A_v = A_e - \alpha_A \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

A partir des courbes obtenues, on peut déterminer un coefficient α_A théorique à partir des formules suivantes :

$$\alpha_A = - \left(\frac{A_J}{D} \right) \left| \alpha_e + \frac{6B_e^2}{\omega_e} \right|$$

$$A_J = 2 \left(\frac{\partial A}{\partial R} \right)_{R=R_e} R_e \frac{B_e}{\omega_e^2}$$

On a trouvé $\alpha_A(C^3\Pi_u) = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ contre 1.1 environ expérimentalement pour l'état $C^3\Pi_u$ et $\alpha_A(C'^3\Pi_u) = - 0.81 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à $- 0.63 \text{ cm}^{-1}$.

Nous avons aussi déterminé la valeur de la constante spin-orbite de l'état $^5\Pi_u$ et obtenu une valeur de 13.50 cm^{-1} environ.

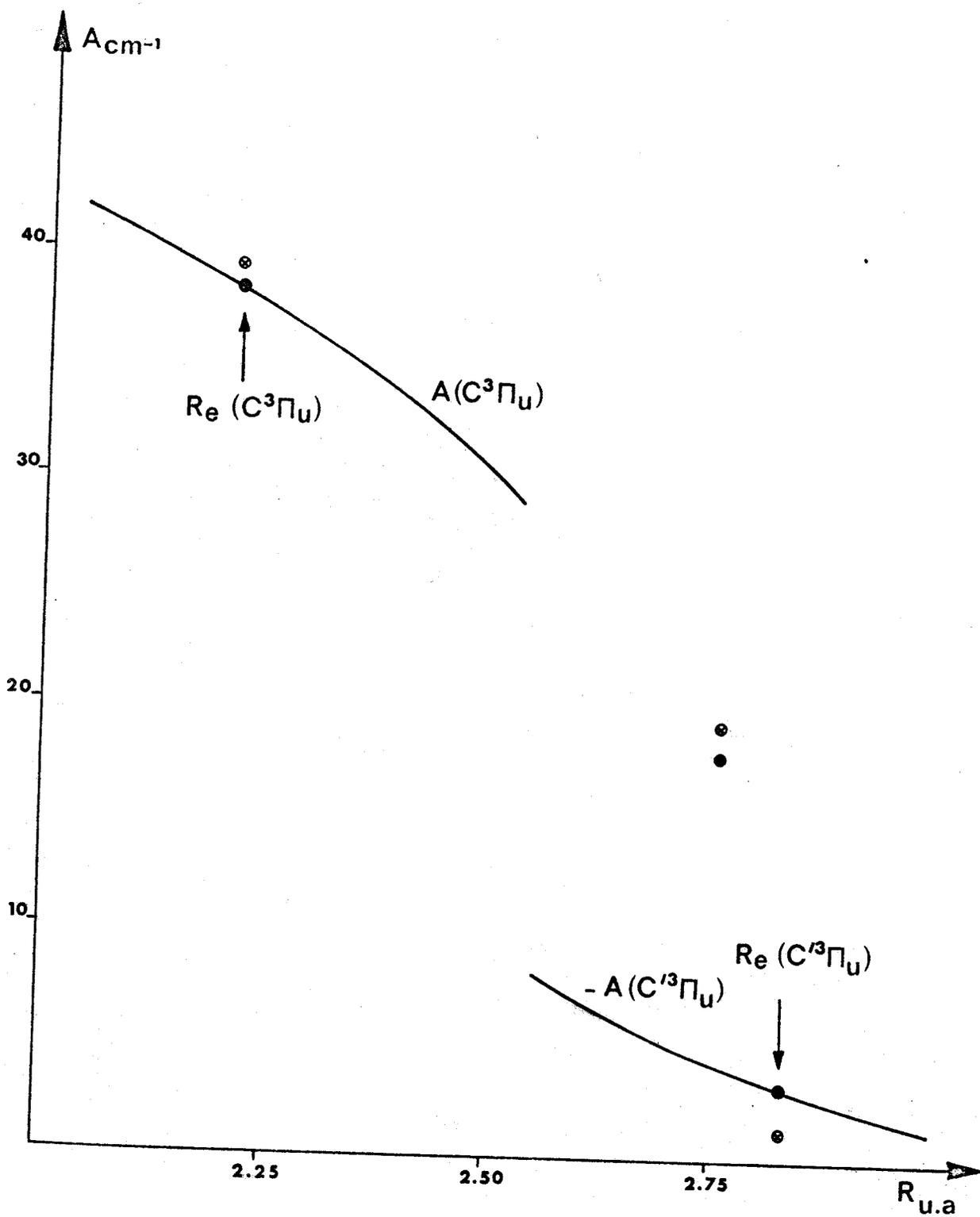


FIGURE IV-4 : Variation de la valeur de la constante spin-orbite des états $C^3\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$ avec la distance internucléaire.



IV-E-2 . Constantes non-diagonales

Nous ne nous sommes d'abord intéressés qu'aux constantes spin-orbite non diagonales faisant intervenir l'état $b^1\Pi_u$, en particulier :

$$\langle b^1\Pi_u | H_{SO} | C^3\Pi_u \rangle = 25 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle b^1\Pi_u | H_{SO} | C^3\Pi \rangle = 10 \text{ cm}^{-1}$$

Cette interaction a pu être estimée par DRESSLER qui a trouvé une valeur de 11 cm^{-1} . Enfin, dans leur étude à haute résolution de l'état $b^1\Pi_u$, CARROLL et COLLINS (27) avaient émis l'hypothèse que les continua des états $A'^3\Sigma_u^+$ et $W^3\Delta_u$ qui se dissocient en $N(^4S) + N(^4S)$, pouvaient éventuellement contribuer aux prédissociations observées dans l'état $b^1\Pi_u$.

Nous avons donc calculé les valeurs des paramètres d'interaction spin-orbite entre ces états et trouvé :

$$\langle b^1\Pi_u | H_{SO} | A'^3\Sigma_u^+ \rangle \approx \langle b^1\Pi_u | H_{SO} | W^3\Delta_u \rangle \approx 35 \text{ cm}^{-1}$$

Le calcul du facteur de FRANCK-CONDON très petit a montré que ces états n'avaient en fait pas d'influence dans la prédissociation de l'état $b^1\Pi_u$.

CHAPITRE V

 ETUDE DE LA PREDISSOCIATION DES ETATS $B^1\Pi_U$ ET $C^3\Pi_U$

V-A . PRESENTATION DU MODELE

Comme suggéré dans les chapitres précédents, nous allons tester le mécanisme de prédissociation de l'état $b^1\Pi_u$ de N_2 par les états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$. Nous avons adapté à ce cas particulier de prédissociation indirecte, une méthode déjà appliquée au traitement de la prédissociation de l'état $B^2\Pi$ de BeH par LEFEBVRE-BRION et COLIN (56).

Pour BeH , le continuum est celui d'un état purement répulsif, et dont la courbe d'énergie potentielle a été remplacée par une fonction exponentielle ; l'état $C'^3\Pi_u$ de N_2 est un état modérément stable (3 niveaux de vibration connus et une énergie de dissociation égale à 2637.1 cm^{-1}).

Cette méthode consiste à résoudre le système d'équations couplées du problème. Dans le cas de la prédissociation indirecte de N_2 , ce système s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_1(R) - E \right) \psi_1(R) = V_{12} \psi_2(R) + V_{13} \psi_3(R)$$

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_2(R) - E \right) \psi_2(R) = V_{12} \psi_1(R) + V_{23} \psi_3(R)$$

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_3(R) - E \right) \psi_3(R) = V_{13} \psi_1(R) + V_{23} \psi_2(R)$$

dans un système d'unités atomiques.

V_{12} est le couplage spin-orbite entre les états $b^1\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$ dont la valeur a été calculée égale à 25 cm^{-1} .

V_{13} est le couplage spin-orbite entre les états $b^1\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u = 10 \text{ cm}^{-1}$.

V_{23} est le couplage électrostatique entre les états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ dont la valeur a été prise égale à la valeur expérimentale déterminée par LEDBETTER et DRESSLER (35), soit 700 cm^{-1} .

$V_1(R)$, $V_2(R)$ et $V_3(R)$ sont les fonctions potentielles des trois états concernés qu'il faut maintenant déterminer pour les injecter dans les équations couplées et cette partie est certainement la plus délicate de la méthode car ou bien les états en question ne sont pas connus dans leur zone d'interaction ($C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$), ou bien ils sont très perturbés ($b^1\Pi_u$).

V-A-1 . DETERMINATION DU POTENTIEL DE L'ETAT $C^3\Pi_u$

Nous avons ajusté les données expérimentales de DIEKE et HEATH (57) qui concernent les niveaux 0 à 4 inclus par un potentiel de type RKR et nous avons extrapolé la branche répulsive par une fonction du type $A+B/R^{12}$ où A et B sont calculés de manière à raccorder le potentiel RKR à l'extrapolation. La branche attractive a été calculée à l'aide d'une fonction du type $A'/R^C + De$ où De est l'énergie de dissociation expérimentale. En fait cette valeur n'est pas connue pour l'état $C^3\Pi_u$ car cet état devrait se dissocier en $N(^4S) + N(^2P)$ si l'on réfère aux règles de WIGNER et WITMER, mais à travers un maximum de potentiel. Puisque nous utilisons un modèle diabatique, nous avons alors pris la valeur donnée par nos calculs SCF soit De égal à $45\ 000\ \text{cm}^{-1}$. La résolution de l'équation de SCHRODINGER pour ce potentiel nous donne les énergies des niveaux de vibration. Nous avons pu vérifier que le niveau $v=6$ se trouvait à $120\ \text{cm}^{-1}$ seulement au-dessus de la position donnée par MAZEAU (37) et que le niveau $v=8$ se trouvait à $104\ 068\ \text{cm}^{-1}$ soit presque dégénéré avec le niveau $v=3$ de $b^1\Pi_u$, situé expérimentalement à $104\ 038\ \text{cm}^{-1}$ lorsque ces deux états n'interagissent pas.

V-A-2 . DETERMINATION DU POTENTIEL DE L'ETAT $C'^3\Pi_u$

Très peu de niveaux expérimentaux (trois seulement) sont observables pour cet état puisque son énergie de dissociation n'est que de $2637.1\ \text{cm}^{-1}$ pour un ω_e de l'ordre de $700\ \text{cm}^{-1}$. Nous avons ajusté ces niveaux aux valeurs expérimentales déperturbées (8,35,58) au moyen des constantes spectroscopiques suivantes :

$$\omega_e = 755.1\ \text{cm}^{-1} \quad \omega_e \chi_e = 19.20\ \text{cm}^{-1} \quad r_e = 1.5\ \text{\AA}$$

La branche répulsive a été ajustée à une fonction du type $A+B/R^{13}$, qui a l'avantage de maximiser le recouvrement de la fonction d'onde vibrationnelle du niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ avec celle du continuum de l'état $C'^3\Pi_u$ normalisée à l'énergie.

Cette décision d'utiliser une branche en R^{-13} plutôt que R^{-12} , puissance communément admise, n'est pas déraisonnable puisque dans N_2^+ (6) la branche répulsive calculée de l'état $B^2\Sigma_u^+$ est en $B/R^{12,8}$.

V-A-3 . DETERMINATION DU POTENTIEL DE L'ETAT $b^1\Pi_u$

Pour cet état, le choix d'un potentiel est encore plus délicat que pour les deux autres états, puisqu'il est très perturbé par la présence en particulier d'états de Rydberg de même symétrie et que dans notre modèle simplifié à trois potentiels en interaction, nous ne pouvons introduire tous ces états. D'ailleurs, pour rendre compte des ΔG_v observés, LEONI (58) a dû pour ajuster ses données utiliser un potentiel diabatique avec $\omega_e = 461 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_e \chi_e = -132 \text{ cm}^{-1}$. Cela signifie que la courbe de potentiel de l'état $b^1\Pi_u$ est très différente d'un potentiel de Morse puisque dans ce cas $\omega_e \chi_e$ est positif.

Nous avons construit un potentiel numérique afin que le niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ soit dégénéré avec le niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ dans l'isotope $^{14}N_2$. Nous avons ainsi obtenu les constantes calculées suivantes :

$$\begin{aligned} \omega_e &= 629.4 \text{ cm}^{-1} & \omega_e \chi_e &= -13.21 \text{ cm}^{-1} \\ T_e &= 21673.9 \text{ cm}^{-1} & r_e &= 1.279 \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'énergie de dissociation a été prise égale à 16635.7 cm^{-1} puisque d'après nos calculs SCF-CI, il semble bien que cet état se dissocie en $N(^2D) + N(^2D)$. Nous disposons désormais de toutes les données nécessaires à la recherche de la solution du problème. Nous allons donc résoudre le système d'équations couplées défini ci-dessus à l'aide d'un programme écrit par J. LAUNAY (59) qui donne la solution générale des équations couplées par la méthode d'intégration numérique de Fox. La technique de localisation des résonances et le processus itératif de convergence ont été mis au point par R. LEFEBVRE. Rappelons que pour évaluer la largeur d'une résonance, nous allons étudier le comportement asymptotique de la solution

$$\Psi_{3,E}(R) \rightarrow e^{i\delta(E)} \sin(\sqrt{2\mu E} R + \delta(E) + \eta(E))$$

où $\delta(E)$ est la phase en dehors de toute interaction et $\eta(E)$ est le changement de phase dû à l'interaction. La résonance $\eta(E)$ varie de π et on suppose que le profil de raie est correctement représenté par une fonction lorentzienne (voir chapitre I).

V-B . RESULTATS

Notre premier travail a consisté à calculer l'effet du continuum de l'état $C'^3\Pi_u$ sur les niveaux de l'état $C^3\Pi_u$ afin de tester la méthode dans un cas simple ne mettant en cause que deux potentiels.

V-B-1 . INTERACTION DES ETATS $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$

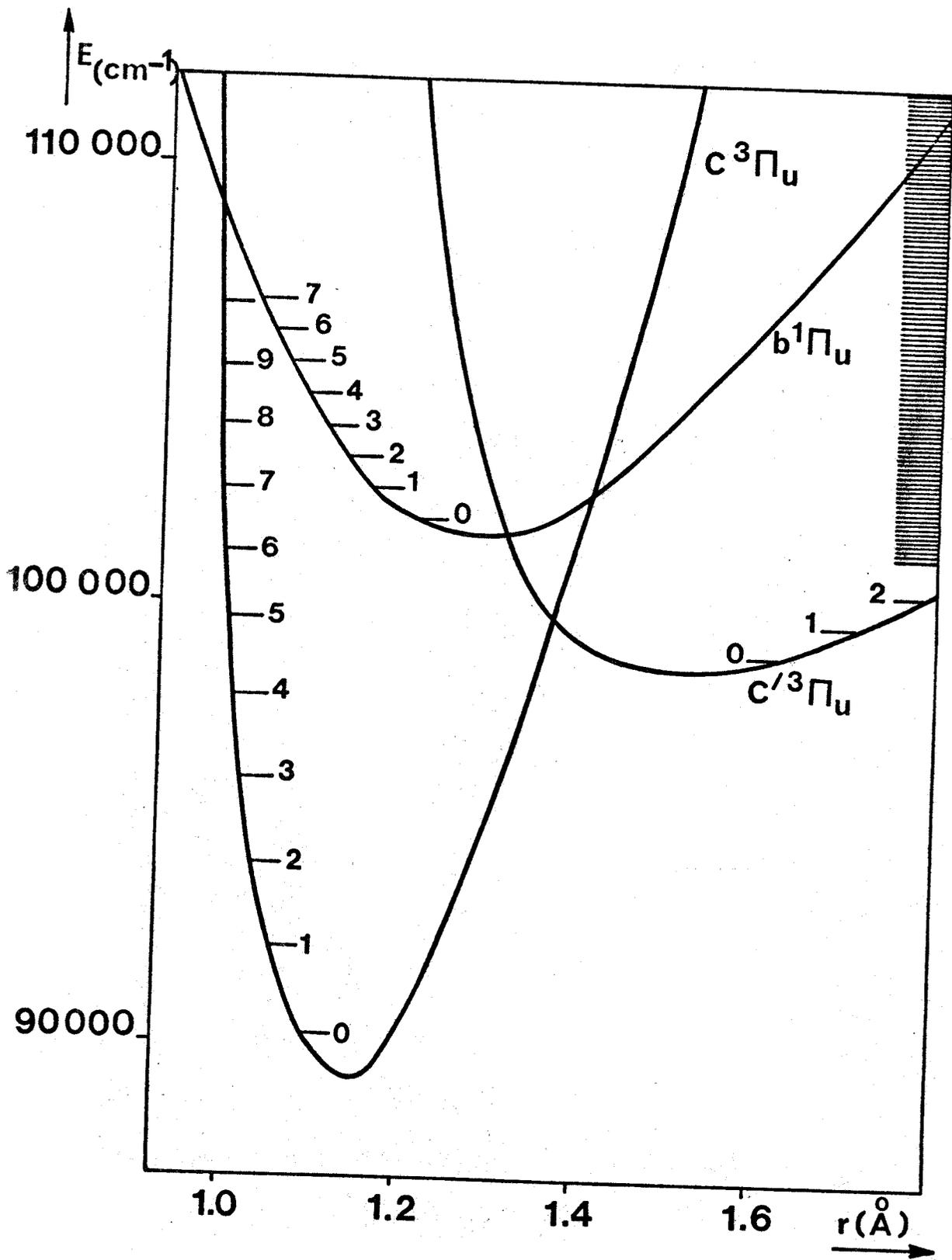
Comme le montre la figure schématique V-1, l'interaction de l'état lié $C^3\Pi_u$ avec l'état prédissociatif $C'^3\Pi_u$ est une perturbation pour les niveaux de l'état $C^3\Pi_u$ situés sous la limite de dissociation de l'état $C'^3\Pi_u$. Nous verrons que les niveaux $v=0$ à 4 inclus dans l'isotope $^{14}N_2$ sont repoussés vers le bas d'autant plus que leur numéro vibrationnel est élevé.

Le niveau $v=5$ est soumis, quant à lui, à la compétition de deux phénomènes : un effet de répulsion vers le bas (perturbation par le continuum), un effet de perturbation entre états discrets dû à la présence des niveaux liés de l'état $C'^3\Pi_u$.

Pour les niveaux de numéro vibrationnel supérieur ou égal à $v=6$ dans l'isotope $^{14}N_2$, l'interaction entre l'état $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ est une prédissociation qui se range dans la catégorie c_+ du classement des prédissociations par MULLIKEN (1). Ces niveaux manifesteront donc un comportement oscillatoire prononcé tant pour les déplacements qu'ils subissent que pour leurs largeurs. Pour calculer l'énergie des niveaux situés au-dessous de l'énergie de dissociation de l'état $C'^3\Pi_u$, il suffit d'étudier le comportement de la phase à l'infini de la fonction d'onde d'un potentiel explorateur, couplé à l'état $C^3\Pi_u$. Ce potentiel fictif est représenté par une fonction $PE = A \exp(-BR)$ qui est calculé soit pour couper la branche répulsive de l'état $C^3\Pi_u$ à peu près à la hauteur du niveau vibrationnel que l'on cherche à détecter, soit pour ajuster au plus près cette branche répulsive de l'état $C^3\Pi_u$.

Dans les deux cas, le calcul est fait pour deux valeurs du couplage de ce potentiel explorateur avec l'état $C^3\Pi_u$ - en pratique 100 et 50 cm^{-1} suffisent - et une extrapolation à couplage nul nous donne la position réelle du niveau après interaction avec l'état $C'^3\Pi_u$ seul.

Pour les niveaux situés au-dessus de la limite de dissociation de l'état $C'^3\Pi_u$, il est possible d'obtenir une valeur approchée de la largeur d'un niveau prédissocié à partir de la connaissance des potentiels des états concernés.



BUS
LILLE

FIGURE V-1 : Potentiels utilisés pour résoudre le système d'équations couplées.

La résolution de l'équation de SCHRODINGER nous donne en effet les fonctions d'onde vibrationnelles de l'état discret et du continuum à même énergie et il suffit d'appliquer alors la règle d'or de FERMI-WENTZEL

$$\Gamma = 2\pi |\langle \psi_{1,v} | H | \psi_{2,E} \rangle|^2$$

Mais cette méthode ne donne pas accès au déplacement du niveau lié, que l'on ne peut atteindre qu'en résolvant les équations couplées du système ou à partir de la théorie de FANO (2). Nous avons fait une étude systématique de l'évolution de la largeur et du déplacement du niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ en fonction du couplage électronique entre les états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ par la méthode des équations couplées.

Les résultats sont consignés dans la table V-1.

Table V-1

Intensité du couplage électronique entre états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$	Largeurs calculées	
	par les équations couplées	par la Règle d'Or
350 cm^{-1}	21.80 cm^{-1}	21.7 cm^{-1}
400	29.80	27.5
450	40.0	35.5
500	53	43

D'après cette table, on peut remarquer que la règle d'or de FERMI-WENTZEL est en défaut dès que le couplage électronique entre les états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ devient important (voir figure V-2). Nous n'avons pu obtenir par les équations couplées des couplages électroniques supérieurs à 500 cm^{-1} car il apparaît alors une asymétrie de plus en plus nette dans le profil de la raie qui est révélée par l'étude de la variation de la phase du canal ouvert en fonction de l'énergie (voir figure V-3).

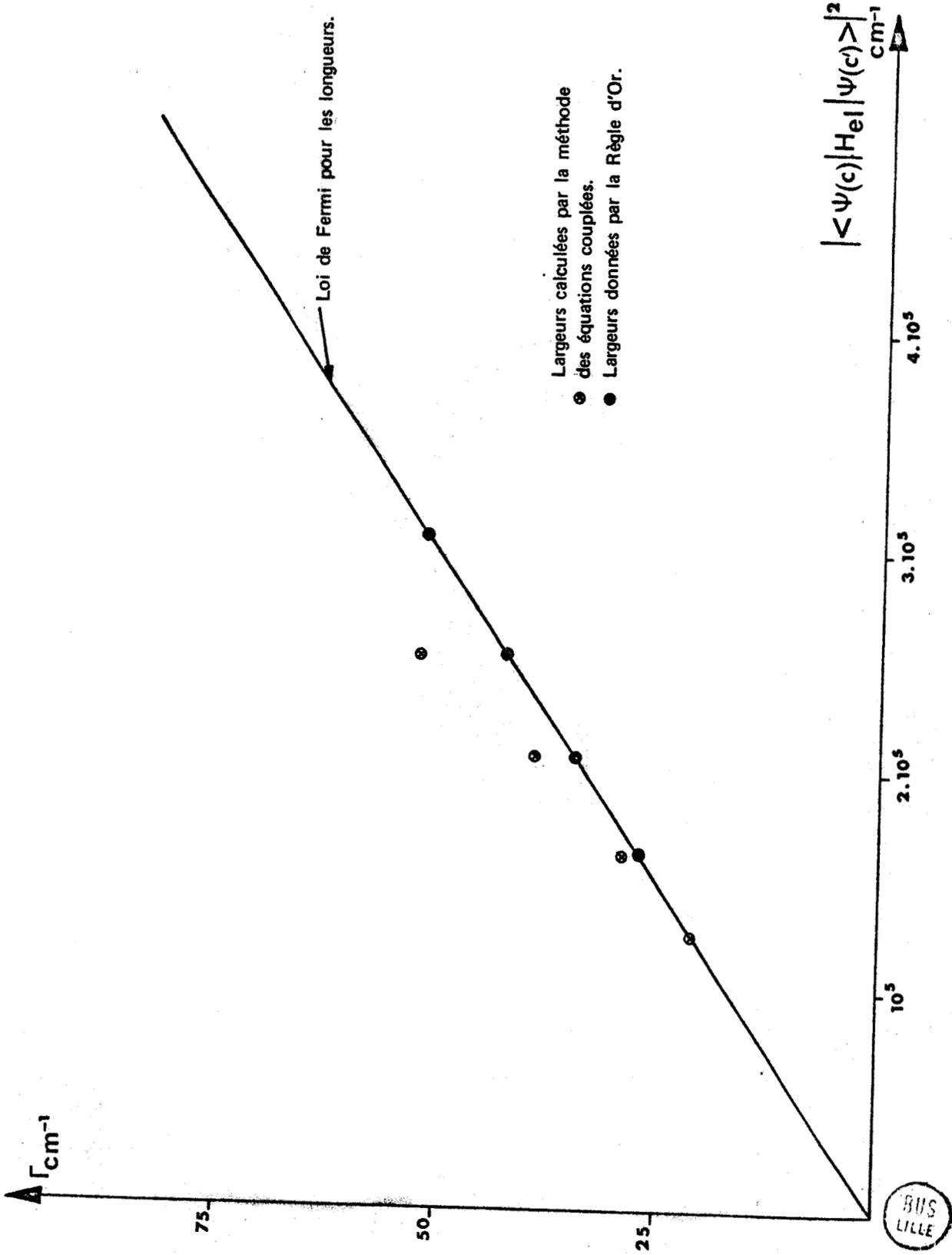


FIGURE V-2 : Etude de la variation de la largeur en fonction du carré du couplage électronique.

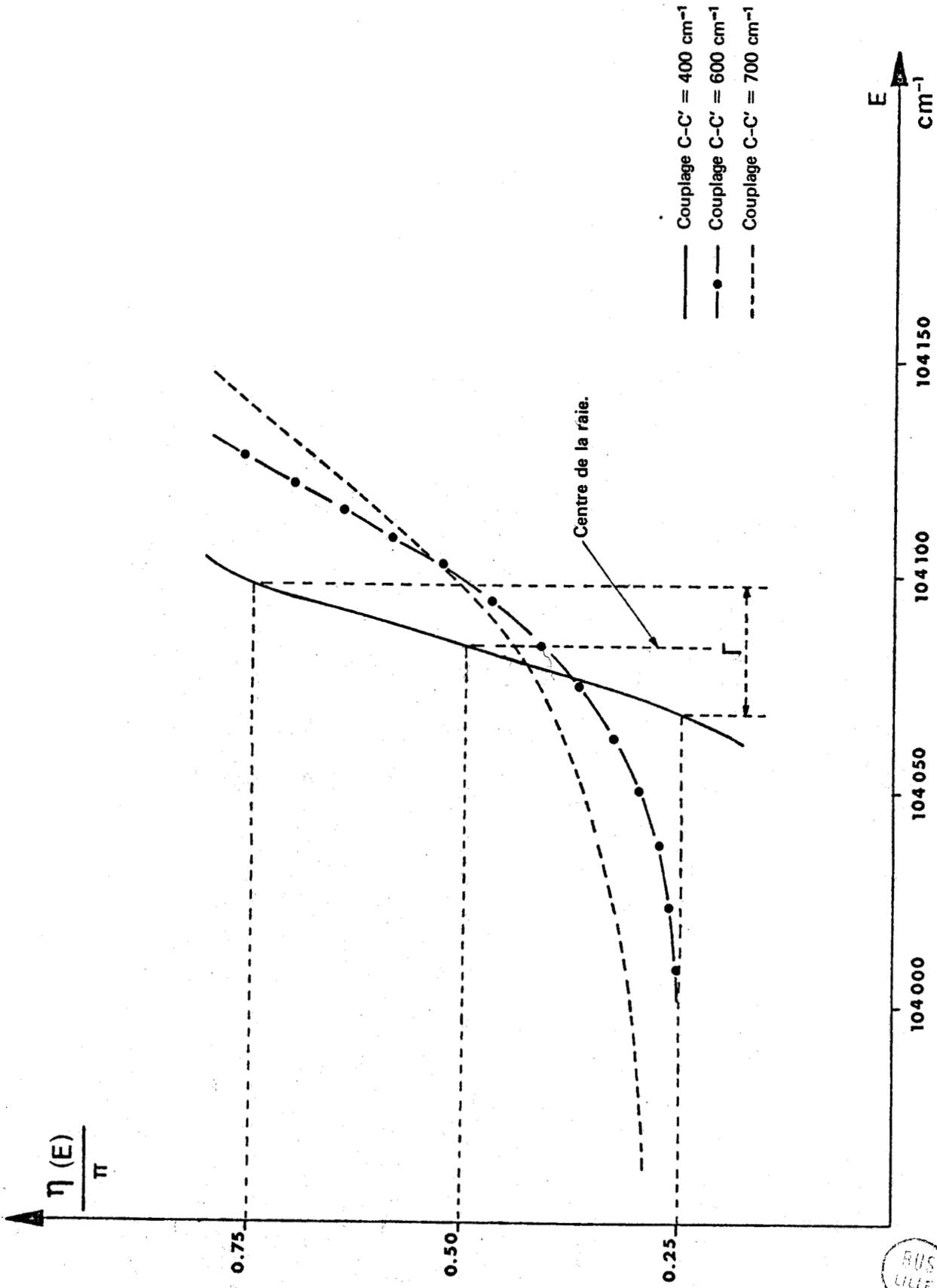


FIGURE V-3 : Etude de la phase à l'infini du canal ouvert C'³Π_u pour différentes valeurs du couplage C-C'.

CHILD et LEFEBVRE (60) ont montré dans leur étude de la prédissociation de IBr que la largeur d'un niveau discret, d'abord fonction quadratique du couplage entre l'état lié et l'état dissociatif, passe par un maximum avant de s'annuler et d'augmenter à nouveau.

Cela correspond au fait qu'en augmentant le couplage, la représentation adiabatique perd sa validité.

Les résultats des calculs par la méthode des équations couplées pour un couplage de 700 cm^{-1} ont été consignés dans la table V-2 pour les niveaux de l'état $C^3\Pi_u$ de $v=0$ à 9 inclus dans les deux isotopes. On peut dès lors constater que les niveaux situés sous la limite de dissociation de l'état $C^3\Pi_u$ sont bien repoussés vers le bas, alors que ceux situés au-dessus manifestent un comportement oscillatoire certain.

On mesure ainsi mieux la difficulté qu'il y a dans ce genre de calculs à prévoir à l'avance la position des niveaux qui nous intéressent particulièrement pour expliquer la prédissociation de l'état $b^1\Pi_u$, c'est-à-dire celle des niveaux 7, 8 et 9.

Tout récemment nous avons adapté un programme de CHILD permettant le calcul des largeurs et des déplacements des niveaux basé sur la théorie semi-classique (voir référence 20).

Nous avons modifié ce programme pour qu'il soit utilisable avec des potentiels numériques et nous sommes ainsi en mesure de calculer le déplacement et la largeur pour n'importe quelle valeur d'énergie de l'état $C^3\Pi_u$.

Cette méthode est très rapide et permet donc de tester très rapidement n'importe quel potentiel. Toutefois elle n'est encore applicable qu'au cas de deux potentiels et ne permet donc pas de traiter directement la prédissociation de l'état $b^1\Pi_u$ - par un mécanisme accidentel.

Les premiers résultats sont consignés dans la table V-3.

Pour calculer les déplacements des niveaux de l'état $C^3\Pi_u$ situés sous la limite de dissociation de l'état $C^3\Pi_u$, nous avons remplacé le potentiel de l'état $C^3\Pi_u$ par une fonction exponentielle qui est ajustée sur la branche répulsive du potentiel de l'état $C^3\Pi_u$.

Cette substitution semble tout à fait justifiée au vu des résultats obtenus. La valeur trouvée pour le déplacement du niveau $v=5$ correspond uniquement à l'effet du continuum sur ce niveau et ne prend pas en compte les effets de perturbations dus aux niveaux discrets de l'état $C^3\Pi_u$ (voir figure V-1).

TABLE V-2

CALCULS DES LARGEURS ET DES SHIFTS POUR
 LES NIVEAUX DE $C^3\Pi_u$ en $^{14}N_2$ et $^{15}N_2$
 Couplage électronique C-C' = 700 cm^{-1}

 $^{14}N_2$ $^{15}N_2$

v	Position calculée par eq. découplées	Position calculée par eq. couplées	Position expérimentale	$^{14}N_2$		$^{15}N_2$		Position expérimentale	$^{15}N_2$	
				Déplacement du niveau	Largeur	Position calculée par eq. découplées	Position calculée par eq. couplées		Déplacement	Largeur
0	90171.99	90157.67	90156.88	-14.32	0	90138.13	90123.28		-14.85	0
1	92168.84	92149.89	92151.23	-18.95	0	92069.45	92051.81		-17.64	0
2	94112.41	94090.21	94091.94	-22.20	0	93951.69	93929.92		-21.97	0
3	95991.34	95962.03	95965.89	-29.31	0	95774.60	95746.31		-28.29	0
4	97791.76	97746.81	97747.10	-44.95	0	97525.43	97484.11		-41.32	0
5	99501.00	99481.83	99268.48	-19.17	0	99192.80	99097.66	99047.	-95.14	0
6	101110.18	101109.52	101020.	-14.37	319.70	100767.11	100874.14		107.03	0
7	102624.83	102624.49		- 1.85	12.14	102249.83	102257.74		43.06	8.00
8	104068.66	104078.50		53.57	84.06	103659.74	103664.80		27.54	161.26
9	105476.63	105476.50		- 0.70	140.03	105025.97	105021.88		-22.26	94.08

815
LIVE

TABLE V-3

COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS DONNES PAR
LES EQUATIONS COUPLEES ET LA METHODE SEMI-CLASSIQUE
Couplage 700 cm⁻¹

Niveau de l'état C ³ H ₂ isotope ¹⁴ N ₂	Déplacement du niveau en cm ⁻¹		Largeur du niveau en cm ⁻¹	
	par équations couplées	par méthode semi-classique	par équations couplées	par méthode semi-classique
0	-14.32	- 14.97	0	0
1	-18.95	- 17.95	0	0
2	-22.20	- 22.20	0	0
3	-29.31	- 29.17	0	0
4	-44.95	- 43.65	0	0
5	-19.17	-113.35	0	0
6	-14.37	+ 28.0	319.70	296.8
7	- 1.85	- 16.80	12.14	21.6
8	53.57	+ 55.0	84.06	70.9
9	- 0.70	- 22.6	140.03	144.4



TABLE V-3 bis

COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS DONNES PAR
LES EQUATIONS COUPLEES ET LA METHODE SEMI-CLASSIQUE

Couplage 700 cm⁻¹

Niveau de l'état C ³ Π _u isotope ¹⁵ N ₂	Déplacement du niveau -1 cm		Largeur du niveau -1 cm	
	par équations couplées	par méthode semi-classique	par équations couplées	par méthode semi-classique
0	-14.85	-14.89	0	
1	-17.64	-17.71	0	
2	-21.97	-21.68	0	
3	-28.29	-27.98	0	
4	-41.32	-40.10	0	
5	-95.14	-81.67	0	
6	107.03		0	
7	43.06	37	8.00	8.98
8	27.54	37	161.26	177.2
9	-22.26	-19	94.08	89.6



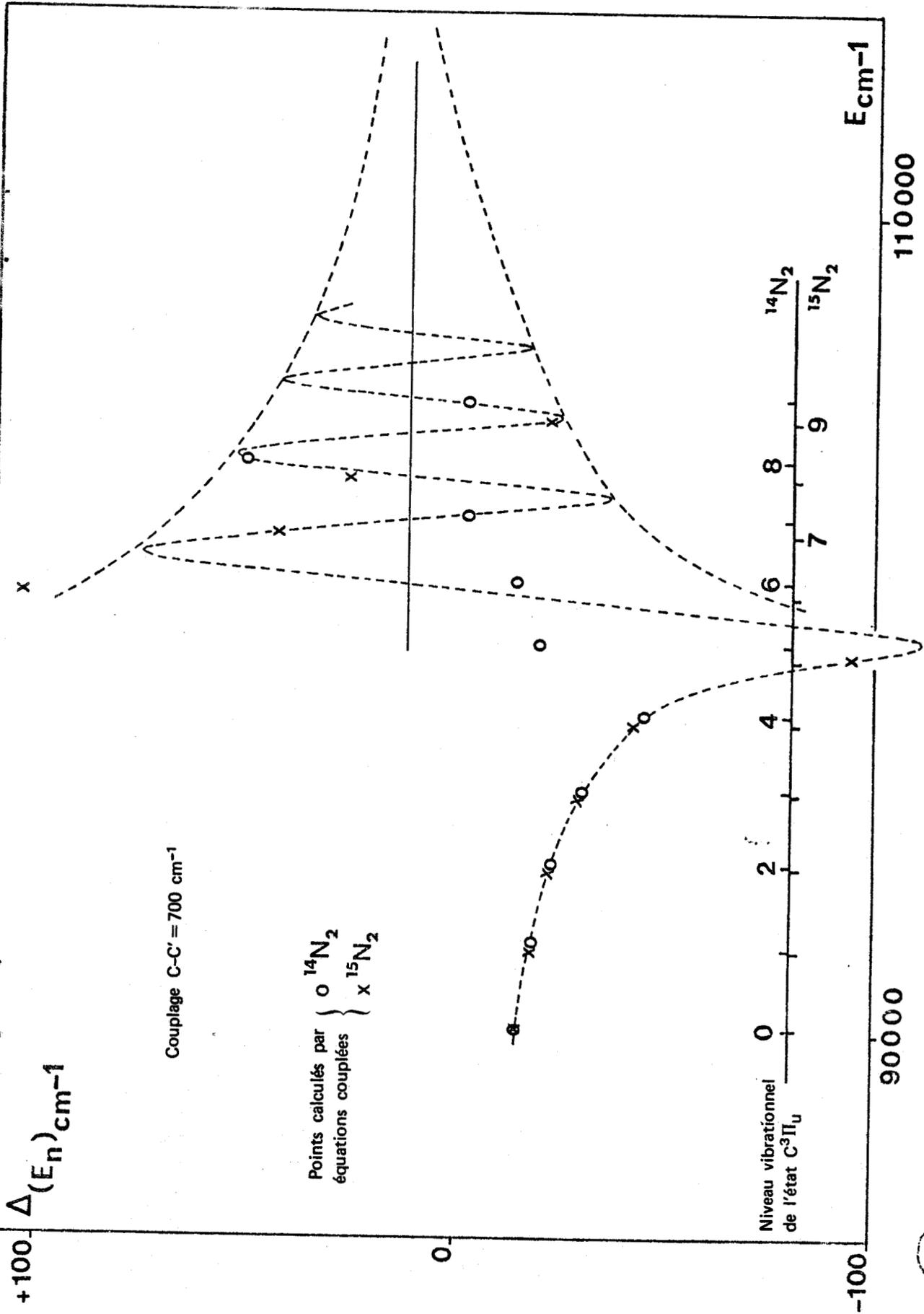


FIGURE V-3 : Variation du déplacement des niveaux vibrationnels de l'état $\text{C}^3\Pi_u$ en fonction de l'énergie de ces niveaux.

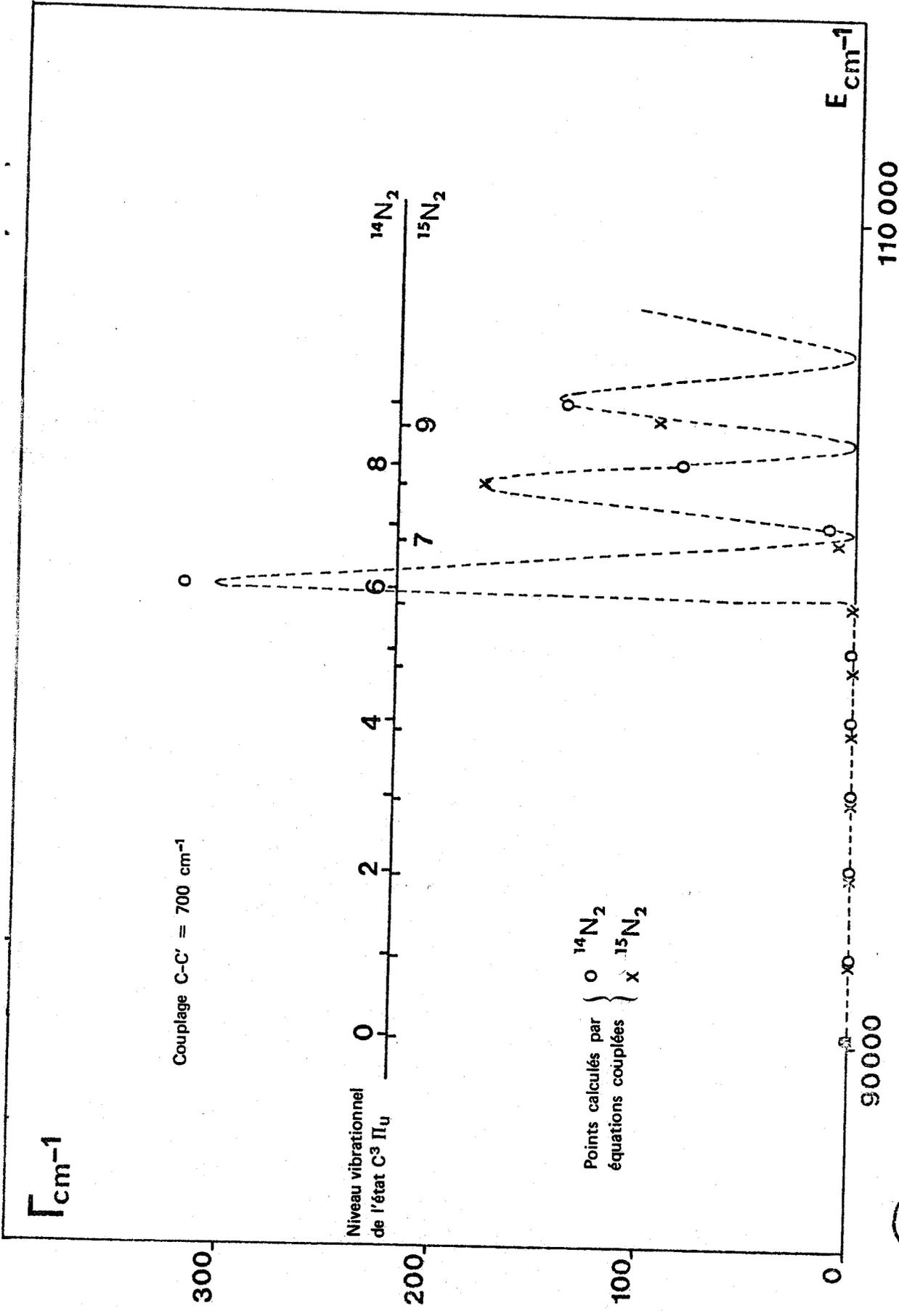
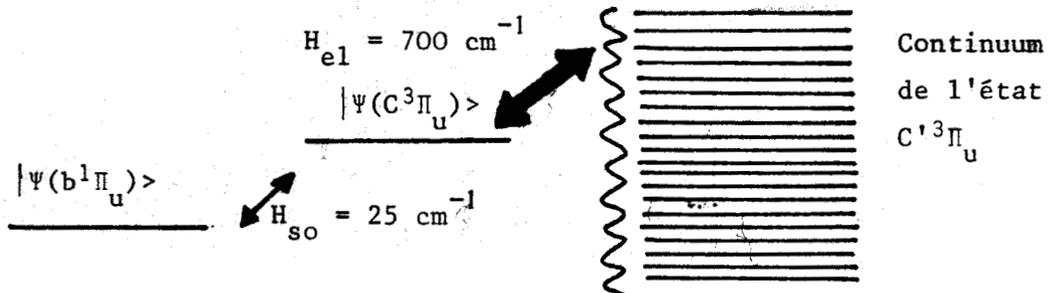


FIGURE V-4 : Variation de la largeur dans les niveaux vibrationnels de l'état C³Π_u en fonction de l'énergie de ces niveaux.

L'accord est aussi satisfaisant entre les largeurs calculées par les deux méthodes, sauf peut-être pour les niveaux $v=4$ et 5 . En fait les largeurs calculées par la méthode semi-classique correspondent à un effet tunnel dû au remplacement du potentiel réel de l'état $C^3\Pi_u$ par une fonction exponentielle. Elles n'ont donc pas de réalité physique. Nous avons tracé l'évolution du déplacement et de la largeur, en fonction de l'énergie pour les niveaux de l'état $C^3\Pi_u$ sur les figures V-3 et V-4. Les oscillations sont reliées aux oscillations de la fonction d'Airy (voir appendice II).

V-B-2 . ETUDE DES LARGEURS ET DES DEPLACEMENTS DES NIVEAUX DE L'ETAT $b^1\Pi_u$ DE N_2

La situation d'un niveau de l'état $b^1\Pi_u$ peut être schématisée de la façon suivante, si l'on ne tient compte que du plus proche niveau de l'état $C^3\Pi_u$.



Il manque sur ce schéma le couplage direct spin-orbite entre l'état $b^1\Pi_u$ et le continuum de l'état $C^3\Pi_u$ que nous avons déterminé égal à 10 cm^{-1} . Mais compte-tenu du recouvrement vibrationnel entre ces deux états, cette interaction a un effet peu important sur les largeurs du niveau de l'état $b^1\Pi_u$, comme en témoigne la table V-4.

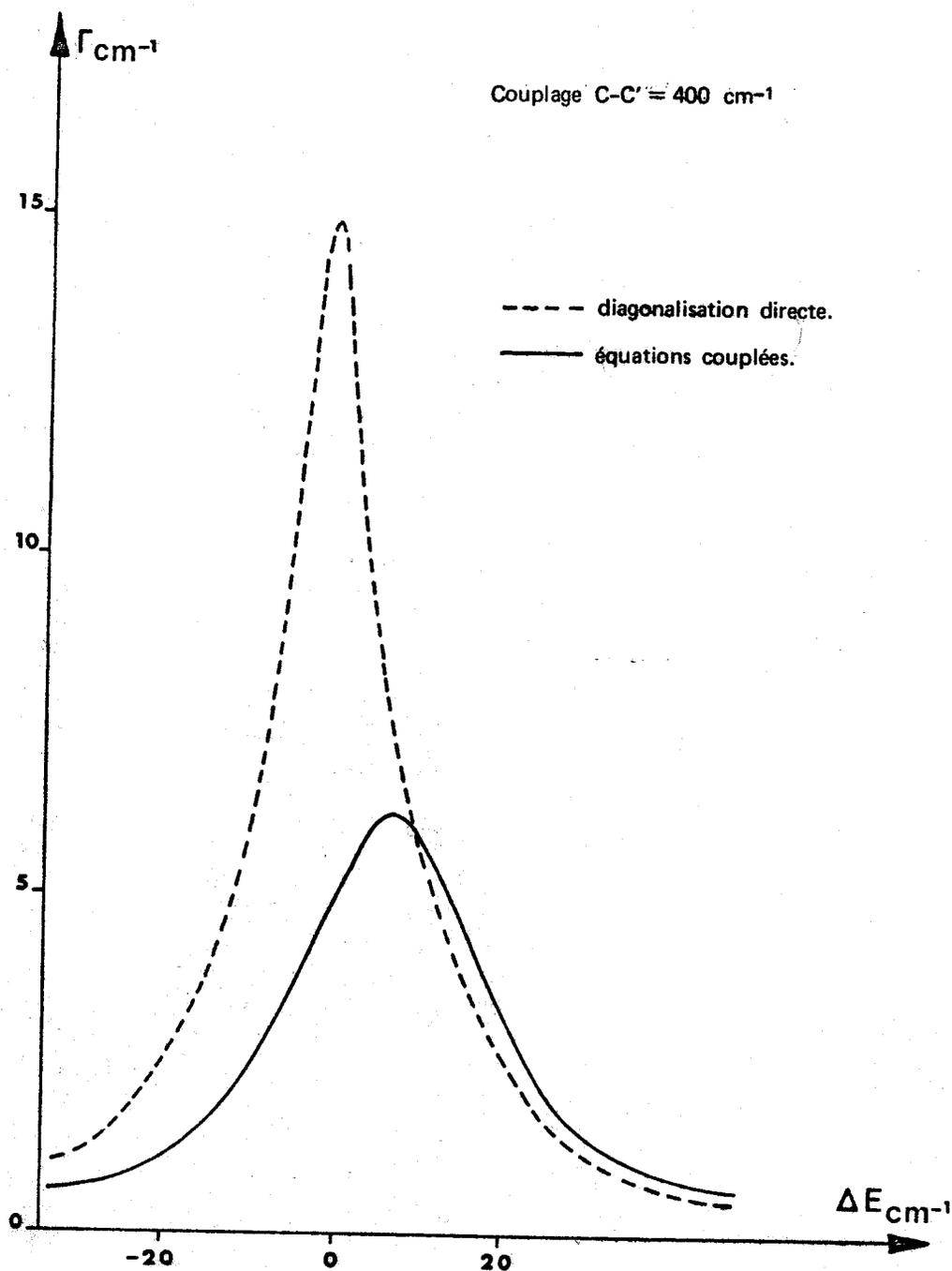


FIGURE V-6 : Largeur du niveau v=3 de l'état b¹Π_u calculée par deux méthodes différentes en fonction de l'écart énergétique avec le niveau v=8 de l'état C³Π_u



Table V-4

LARGEURS INDUITES DANS LES NIVEAUX DE L'ÉTAT $b^1\Pi_u$
 PAR COUPLAGE SPIN-ORBITE AVEC L'ÉTAT $C^3\Pi_u$

Niveau de l'état $b^1\Pi_u$	$ \langle \chi_v \chi_E \rangle ^2 \rho_E$	Largeur calculée	Largeur expérimentale *
0	0.0109	0.075 cm^{-1}	0.13 cm^{-1}
1	0.0035	0.008	< 0.003
2	0.0082	0.043	0.20
3	0.0008	0.0004	20.0
4	0.0064	0.026	0.25
5	0.0058	0.021	0.07

* selon LEONI et DRESSLER (26)

Dans ce problème, le niveau test de la validité de notre modèle est le niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ que nous avons supposé dégénéré avec le niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ dans l'isotope $^{14}\text{N}_2$.

Une première approche a consisté à traiter séparément l'effet du continuum de l'état $C^3\Pi_u$ sur le niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$, puis à traiter par une technique de diagonalisation directe, l'interaction de ce niveau avec le niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$.

Pour faire ce calcul, nous avons choisi un couplage électronique entre les états $C^3\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$ égal à 400 cm^{-1} seulement, qui définit précisément la largeur et la position du niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$, alors que cela ne serait pas le cas avec un couplage de 700 cm^{-1} , comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent.

La largeur du niveau $v=8$ vaut ici 29.79 cm^{-1} et il est situé à l'énergie absolue égale à $104\,086.7 \text{ cm}^{-1}$. La variation de la largeur du niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ en fonction de l'écart énergétique avec le niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ a été représentée figure V-6 où nous avons tracé en même temps la variation de la largeur du niveau $v=3$ calculée exactement en résolvant le système d'équations couplées du problème.

Il est clair d'après cette figure que ce type d'approche est tout à fait inadéquat pour traiter des prédisassociations indirectes entre niveaux dégénérés.

Une autre approche, exacte celle-là, consiste à étudier l'évolution dans le temps de la molécule qui possède deux états excités couplés, en suivant une méthode décrite par R. LEFEBVRE (62).

Pour cette étude on se place dans la base des états stationnaires de diffusion de LIPPMANN-SCHWINGER (63) dont les vecteurs d'états $|\Psi_E\rangle$ sont les solutions de l'équation de Schrödinger

$$(E - H) |\Psi_E\rangle = 0$$

que l'on peut encore écrire sous la forme

$$(E - H) |\Psi_E\rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} i\epsilon \left(|C'_E\rangle - |\Psi_E\rangle \right)$$

en caractérisant par le vecteur d'état $|C'_E\rangle$, l'état du continuum de l'état $C^3\Pi_u$ à l'énergie E.

Par extension, nous caractérisons le niveau discret $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ et le niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ par les vecteurs $|b\rangle$ et $|C\rangle$.

A partir de l'équation de Schrödinger ci-dessus, on obtient par inversion l'équation de Lippmann-Schwinger :

$$|\Psi_E\rangle = |C'_E\rangle + \lim_{\epsilon \rightarrow 0} V G(z) |C'_E\rangle$$

où $G(z)$ est la résolvante de Green définie par $(E + i\epsilon - H)^{-1}$ avec $z = E + i\epsilon$ et V est l'opérateur global de perturbation.

Dans notre cas :

$$V|C'_E\rangle = v_{e1} |C\rangle$$

$$V|b\rangle = v_{s0} |C\rangle$$

Cette équation de Lippmann-Schwinger définit un état stationnaire de diffusion. Nous allons étudier l'évolution au cours du temps de l'état $|b\rangle$. La fonction d'onde qui caractérise cet état vaut à l'instant t :

$$\Psi(t) = b(t) |b\rangle$$

Il faut alors calculer l'amplitude $b(t)$. Nous supposons qu'à l'instant initial la molécule est préparée dans l'état $|b\rangle$, soit alors :

$$\Psi(0) = b(0) |b\rangle \quad \text{avec } b(0) = 1$$

En appliquant à la fonction d'onde initiale, l'opérateur identité dans la base des états stationnaires de diffusion puis l'opérateur d'évolution, on trouve :

$$\Psi(t) = b(0) \int dE \exp \left(-\frac{i}{\hbar} Et \right) |\Psi_E\rangle \langle \Psi_E | b \rangle$$

Nous prendrons comme origine d'énergie celle du niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$. La séparation entre l'énergie du niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ et celle du niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ est notée ΔE , ΔE pouvant être positif, négatif ou nul.

En utilisant les propriétés des éléments de matrice de la résolvante, on trouve que :

$$b(t) = b(0) \int dE \exp \left(-\frac{i}{\hbar} Et \right) \frac{v_{so}^2 \pi^{-1} \Gamma'_c}{|(E-E_b - \Delta E + i\Gamma'_c)(E-E_b) - v_{so}^2|^2}$$

avec $\Gamma'_c = \pi | \langle C' | v_{el} | C \rangle |^2$ est la $\frac{1}{2}$ largeur à mi-hauteur du niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$.

$$\Gamma'_c = \frac{1}{2} \Gamma_c$$

L'intégration donne pour résultat :

$$b(t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \left(E_b + \frac{\Delta E}{2} \right) t \right) \exp \left(-\frac{\Gamma'_c t}{2\hbar} \right) \left\{ \cos \frac{\sqrt{\Delta} t}{2\hbar} + i \frac{\Delta E - i\Gamma'_c}{\sqrt{\Delta}} \sin \frac{\sqrt{\Delta} t}{2\hbar} \right\}$$

$$\text{où } \Delta = 4 v_{so}^2 + (\Delta E - i\Gamma'_c)^2$$

Le cas le plus simple correspond à celui de la dégénérescence des niveaux $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ et $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$. Dans ces conditions $\Delta E = 0$.

L'expression de $b(t)$ se réduit à

$$b(t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} E_b t \right) \exp \left(-\frac{v_{so}^2 t}{\hbar \Gamma'_c} \right)$$

La probabilité de trouver la molécule dans l'état $|b\rangle$ au bout du temps t s'exprime par

$$|b(t)|^2 = \exp \left(-\frac{2 v_{so}^2 t}{\hbar \Gamma'_c} \right) = \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right)$$

où τ est la durée de vie de cet état et vaut $\tau = \frac{\hbar \Gamma'_c}{2 v_{so}^2}$

La largeur de ce niveau $|b\rangle$ est définie par $\Gamma_b = \hbar \tau$ soit :

$$\Gamma_b = \frac{2 v_{so}^2}{\Gamma'_c} = \frac{4 v_{so}^2}{\Gamma_c}$$

Afin de pouvoir pousser plus loin, nous allons avoir recours à des approximations nécessaires dans le développement de Δ .

Nous nous placerons dans le cas où ΔE et $\Gamma'_c \gg v_{so}$ et de plus $\Delta E - \Gamma'_c \gg v_{so}$ qui nous permettra de connaître la largeur du niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ lorsque ce niveau n'est plus dégénéré avec le niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$.

On développe alors $\sqrt{\Delta}$ sous la forme :

$$\sqrt{\Delta} = \Delta E - i\Gamma'_c + \frac{2 v_{so}^2}{\Delta E - i\Gamma'_c}$$

de même

$$\frac{i(\Delta E - i\Gamma'_c)}{\sqrt{\Delta}} \approx i \frac{(\Delta E - i\Gamma'_c)}{\Delta E - i\Gamma'_c + \frac{2 v_{so}^2}{\Delta E - i\Gamma'_c}} \approx i \left(1 - \frac{2 v_{so}^2}{(\Delta E - i\Gamma'_c)^2} \right) \approx i$$

On peut maintenant écrire $b(t)$ sous la forme :

$$b(t) \approx \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_b t\right) \exp\left(-\frac{v_{so}^2 \Gamma'_c t}{\hbar(\Delta E^2 + \Gamma'^2_c)}\right) \exp\left(\frac{i v_{so}^2 \Delta E t}{\hbar(\Delta E^2 + \Gamma'^2_c)}\right)$$

La probabilité de trouver maintenant la molécule dans l'état $|b\rangle$ devient

$$|b(t)|^2 = \exp\left(-\frac{2 v_{so}^2 \Gamma'_c t}{\hbar(\Delta E^2 + \Gamma'^2_c)}\right)$$

soit une largeur de ce niveau $|b\rangle$ égale à

$$\Gamma_b = \frac{2 v_{so}^2 \Gamma'_c}{\Delta E^2 + \Gamma'^2_c}$$

Cette formule montre que Γ_b atteint son maximum quand $\Delta E = 0$. A partir des valeurs de notre problème : $v_{so} = 6 \text{ cm}^{-1}$, $v_{e1} = 700 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma'_c = 42 \text{ cm}^{-1}$ pour l'isotope $^{14}\text{N}_2$ et 80.6 cm^{-1} pour l'isotope $^{15}\text{N}_2$. On obtient alors une valeur maximum de Γ_b dans l'isotope $^{14}\text{N}_2$ égale à 1.71 cm^{-1} .

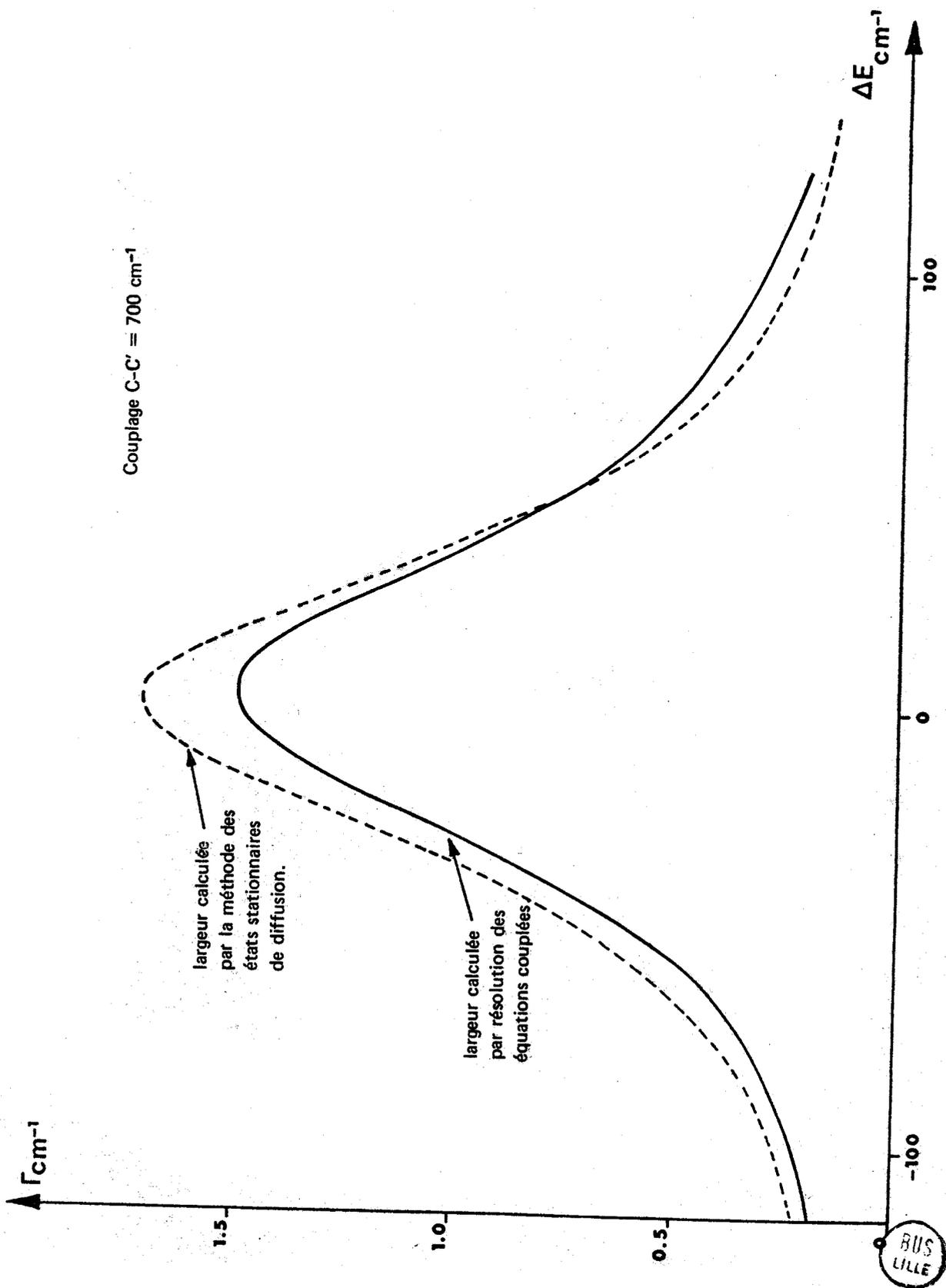


FIGURE V-7 : Largeur du niveau v-3 de l'état b¹Π_u, en fonction de l'écart énergétique avec le niveau v-8 de l'état C³Π_u

Cette valeur peut être comparée à la valeur de 1.5 cm^{-1} obtenue par la méthode des équations couplées. En fait la règle d'or sous-estime les valeurs des largeurs (voir figure V-2) et une largeur $\Gamma_c = 96 \text{ cm}^{-1}$ donnerait une coïncidence exacte entre les deux méthodes.

Nous avons tracé aussi sur la figure V-7, la variation de la largeur calculée par la méthode des états stationnaires de diffusion au voisinage de $\Delta E = 0$ et pour $\Delta E - \Gamma_c \gg v_{so}$.

Pour l'isotope $^{15}\text{N}_2$, le paramètre de couplage spin-orbite entre les états $b^1\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$ reste sensiblement le même soit $v_{so} = 6 \text{ cm}^{-1}$.

Avec l'hypothèse que les niveaux $v=3$ de $b^1\Pi_u$ et $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ sont dégénérés en énergie dans l'isotope $^{14}\text{N}_2$, ils seront distants d'environ 250 cm^{-1} dans l'isotope $^{15}\text{N}_2$.

Mais cette fois la largeur de raie du niveau $C^3\Pi_u$ devient au moins égale à 150 cm^{-1} .

On trouve alors pour Γ_b une valeur de 0.08 cm^{-1} . La largeur mesurée sur le spectre, compte-tenu du profil instrumental dont la largeur est 0.8 cm^{-1} sera en conséquence de 0.85 cm^{-1} , valeur tout à fait comparable à la valeur de 1 cm^{-1} obtenue expérimentalement à la pression de 6.10^{-6} torr.

On peut voir dès maintenant que notre modèle est satisfaisant puisqu'il rend compte des ordres de grandeur des largeurs mesurées tant dans l'isotope $^{14}\text{N}_2$ (1.7 cm^{-1} par le calcul, 2.7 cm^{-1} à la pression de 6.10^{-6} torr) que dans l'isotope $^{15}\text{N}_2$.

La méthode des états stationnaires de diffusion permet donc des estimations tout à fait correctes de largeurs induites par prédissociation indirecte, mais n'est directement utilisable que dans des cas limites en dehors desquels il n'est guère possible de trouver des expressions analytiques simples pour les largeurs.

La méthode des équations couplées apparait ainsi plus générale et nous l'avons utilisée pour calculer les largeurs de tous les niveaux de l'état $b^1\Pi_u$.

Un premier essai a été fait en utilisant les potentiels déterminés dans le paragraphe précédent, mais en augmentant la valeur de la constante T_e de l'état $b^1\Pi_u$ de 94 cm^{-1} environ, de manière à ce que ce niveau se trouve bien en coïncidence avec le niveau $v=8$ de $C^3\Pi_u$ après interaction avec le continuum. En effet la position déperturbée du niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ est $104\,068 \text{ cm}^{-1}$; par interaction avec le continuum de l'état $C^3\Pi_u$, ce niveau est déplacé jusqu'à l'énergie $104\,132 \text{ cm}^{-1}$.

TABLE V-5

RESULTATS DES CALCULS DE LARGEUR DE L'ETAT $b^1\Pi_u$
 Couplage C-C' = 700 cm^{-1} Couplage b-C = 25 cm^{-1} Couplage b-C' = 10 cm^{-1}

$^{14}\text{N}_2$

$^{15}\text{N}_2$

v	Position calculée par eq. découplées	Position calculée par eq. couplées	Position expérimentale	Déplacement	Largeur	Position calculée par eq. découplées	Position calculée par eq. couplées	Déplacement	Largeur
0	102086.0	102086.18	101992.4	0.18	0.013	102074.93	102075.09	+ 0.16	0.035
1	102741.96	102742.70	102627.2	0.74	0.025	102708.02	102708.28	+ 0.26	0.005
2	103424.43	103424.54	103327.2	0.11	0.053	103365.74	103365.70	- 0.04	0.21
3	104133.15	104132.50	104039.1	- 0.65	1.49	104057.56	104058.80	+ 1.24	0.01
4	104868.26	104868.32	104724.3	0.06	0.027	104754.92	104755.07	0.15	0.04
5	105627.53	105628.80		0.27	0.046	105485.81	105485.96	0.15	0.001

BUS LILLE

Le niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ déperturbé se trouve à $104\,038\text{ cm}^{-1}$ et nos calculs ont montré que ce niveau n'est pratiquement pas déplacé lorsqu'il est couplé aux états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$. Ainsi le niveau $v=3$ de $b^1\Pi_u$ serait 94 cm^{-1} trop bas si on ne changeait la valeur de la constante T_e de cet état.

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans la table V-5.

En ce qui concerne l'isotope $^{14}\text{N}_2$, il apparaît dès lors que seul le niveau $v=3$ de l'état $b^1\Pi_u$ présente une largeur appréciable et ce résultat est assez remarquable compte-tenu de la difficulté qu'il y a à définir les potentiels des états concernés dans leur zone d'interaction.

Pour l'isotope $^{15}\text{N}_2$, on ne retrouve pas par cette méthode la largeur de 0.86 cm^{-1} calculée par la théorie des états stationnaires de diffusion. Cela tient à ce que la position du niveau $v=8$ de l'état $C^3\Pi_u$ ne subit pas le même déplacement par interaction avec le continuum de l'état $C'^3\Pi_u$ dans les deux isotopes. Il reste donc pour améliorer ces résultats à modifier légèrement le potentiel de l'état $C^3\Pi_u$ de manière à ce que l'effet isotopique soit compensé le plus exactement possible par l'effet de déplacement dû à l'interaction avec le continuum de l'état $C'^3\Pi_u$ et ainsi nous espérons que le modèle proposé permettra de rendre compte assez précisément des résultats expérimentaux pour être considéré comme le plus probable.

V-C . CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons montré que la prédissociation des bas niveaux vibrationnels de l'état $b^1\Pi_u$ pouvait s'interpréter à l'aide d'un mécanisme indirect mettant en jeu les états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$ seulement.

Le modèle proposé nous a permis de justifier les nouvelles observations expérimentales, en particulier il nous semble admis que les largeurs de raie ne peuvent excéder 2 à 3 cm^{-1} dans les niveaux vibrationnels de l'état $b^1\Pi_u$, exception faite de cet étrange effet dû à la pression.

Cette étude nous a amené d'autre part à développer des méthodes de traitements théoriques qui n'existaient que pour des cas plus simples que celui rencontré ici, et en particulier nous avons montré que ces techniques sont utilisables tant pour les problèmes de prédissociation même indirecte que pour des problèmes de perturbation entre états discrets.

Nous disposons en conséquence d'un outil dont l'usage s'avère nécessaire dès que se posent des problèmes de prédissociation. Nous avons comparé les résultats de cette méthode à ceux donnés par des méthodes plus naïves qui consistent à traiter le problème de la prédissociation accidentelle en deux étapes successives pour constater que ces dernières mènent à des résultats erronés. De plus lorsque le couplage entre l'état discret et le continuum devient important, la règle d'or de Fermi-Wentzel n'est plus vérifiée.

La méthode que nous avons utilisée se caractérise par sa très grande sensibilité à la forme des potentiels des états dont on cherche à étudier l'interaction, en particulier quand l'un d'entre eux est un continuum, et ceci peut constituer un point faible quand on traite d'un problème dans lequel il est difficile de déterminer les potentiels des états concernés dans leur zone d'interaction.

Ceci est d'ailleurs la cause des désaccords constatés dans N_2 entre les résultats expérimentaux et théoriques. Ces désaccords ne remettent pas en cause le modèle choisi et un espoir existe d'améliorer cette lacune de la méthode par l'utilisation de traitements approchés basés sur la théorie semi-classique.

Cette étude de la prédissociation de N_2 ainsi que les études ab-initio des perturbations dans les états de valence des molécules du groupe CO montrent, s'il est encore nécessaire de le faire, le rôle essentiel que doivent jouer les calculs en spectroscopie moderne et illustrent l'interpénétration indispensable de la théorie et de l'expérience, la théorie fournissant des informations de portée plus générale ou dans des zones que l'expérience ne peut atteindre, laquelle par la précision de ses données contribue sans cesse à améliorer les modèles théoriques.

C'est dans cette double direction que se poursuivront nos travaux, car contrairement aux idées reçues, il reste encore beaucoup de problèmes passionnants dans les molécules diatomiques même légères.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

2° partie

- (1) R.S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 33, 247, (1960)
- (2) U. FANO, Phys. Rev. 124, 1866, (1961)
- (3) R. de L. KRONIG, Band Spectra and Molecular Structure, Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, (1930)
 - Z. Physik 50, 347, (1928)
 - Z. Physik 62, 300, (1930)
- (4) A.G. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, 3rd ed., Chapman and Hall, London, (1968)
- (5) G. HERZBERG, The Spectra of Diatomic Molecules (D. Van Nostrand Co. New-York, N.Y.), (1950)
- (6) A.L. ROCHE, Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1976)
- (7) R.F. BARROW, G.G. CHANDLER et C.B. MAYER, Phil. Trans. Roy. Soc. 260, 395, (1960)
- (8) P.K. CARROLL et R.S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 43, 2170, (1965)
- (9) J.T. HOUGEN, Monograph 115, National Bureau of Standards, Washington, (1970)
- (10) J.M. BROWN, J.T. HOUGEN, K.P. KUBER, J.W.C. JOHNS, I. KOPP, H. LEFEBVRE-BRION, A.J. MERER, D.A. RAMSAY, J. ROSTAS et R.N. ZARE, J. Mol. Spectry. 55, 500, (1975)
- (11) J.N. MURRELL et J.M. TAYLOR, Mol. Phys. 16, 609, (1969)
- (12) M.S. CHILD, J. Mol. Spectry. 33, 487, (1970)
- (13) O. ATABEK et R. LEFEBVRE, Chem. Phys. Lett. 17, 167, (1972)
- (14) R.G. GORDON et J.K. CASHION, J. Chem. Phys. 44, 1190, (1966)
- (15) M.S. CHILD, Specialist Periodical Report of Chem. Soc. (London) ed. by R.F. Barrow (1973)
- (16) L. LANDAU et L. LIFSCHITZ, Mécanique quantique, ed. Mir, Moscou, (1967)
- (17) C. ZENER, Proc. Roy. Soc. A137, 696, (1932)
- (18) E.C.G. STUCKELBERG, Helv. Phys. Acta. 5, 369, (1932)
- (19) M.S. CHILD, Canad. J. Phys. 53, 1838, (1975)

- (20) M.S. CHILD et R. LEFEBVRE, Mol. Phys. 34, 979, (1977)
- (21) M.S. CHILD, Molecular Collision Theory, Academic Press, London and New-York, (1974)
- (22) F.R. GILMORE, J. Quant. Spectry. Radiat. Trans. 5, 369, (1965)
- (23) A. LOFTHUS, "The Molecular Spectrum of Nitrogen" Spectroscopic Report n°2, University of Oslo, Norway, (Déc. 1960)
- (24) A. LOFTHUS et P.H. KRUPENIE, "The Spectrum of Molecular Nitrogen", J. Phys. Chem. Réf. Data. 6, 113, (1977)
- (25) A.E. DOUGLAS et G. HERZBERG, Canad. J. Phys. 29, 294, (1951)
- (26) M. LEONI et K. DRESSLER, J. of Appl. Math. and Phys. 22, 794, (1971)
- (27) P.K. CARROLL et C.P. COLLINS, Canad. J. Phys. 47, 563, (1969)
- (28) K. DRESSLER, Canad. J. Phys. 47, 547, (1969)
- (29) R.E. WORLEY, Phys. Rev. 64, 207, (1943)
Phys. Rev. 65, 249, (1944)
Phys. Rev. 89, 863, (1953)
- (30) G. JOYEZ, R.I. HALL, J. REINHARDT et J. MAZEAU, J. Electron. Spectry. Rel. Phenom. 2, 183, (1973)
- (31) G. BUTTENBENDER and G. HERZBERG, Ann. Phys. 21, 577, (1935)
- (32) T. HORI et T. ENDO, Proc. Phys. Math. Soc. Japan 23, 834, (1941)
- (33) G. PANNETIER, L. MARSIGNY et H. GUENEBAUT, Compt. Rend. 252, 1753, (1961)
- (34) Y. TANAKA et A.S. JURSA, J. Opt. Soc. Am. 51, 1239, (1961)
- (35) J.W. LEDBETTER, Jr. et K. DRESSLER, J. Mol. Spectry. 63, 370, (1976)
- (36) J.W. LEDBETTER, Jr, J. Chem. Phys. 57, 3400, (1977)
- (37) J. MAZEAU, résultat communiqué à H. LEFEBVRE-BRION avant publication
- (38) H. LEFEBVRE-BRION et C.M. MOSE, J. Chem. Phys. 43, 1394, (1965)
- (39) D. MAHON-SMITH et P.K. CARROLL, J. Chem. Phys. 41, 1377, (1964)
- (40) P.K. CARROLL et D. MAHON-SMITH, J. Chem. Phys. 39, 237, (1963)
- (41) M. OGAWA, Y. TANAKA et A.S. JURSA, Canad. J. Phys. 42, 1716, (1964)
- (42) C.W. SCHEER, J. Chem. Phys. 23, 569, (1955)

- (43) J.W. RICHARDSON, J. Chem. Phys. 35, 1829, (1961)
- (44) R.C. SAHNI et E.J. DE LORENZO, J. Chem. Phys. 42, 3612, (1965)
- (45) J. ROSE, TAI-ICHI SHIBUYA et V. Mc KOY, J. Chem. Phys. 58, 74, (1973)
- (46) H.H. MICHELS, F.E. HARRIS et J.B. ADDISON, "The Nitrogen Molecule. An ab-initio Study of 102 low-lying States" (unpublished) et H.H. MICHELS, J. Chem. Phys. 53, 841, (1970)
- (47) E.W. THULSTRUP et A. ANDERSEN, J. Phys. B. Atom. Mol. Phys. 8, 965, (1975)
- (48) S.K. SHIH, W. BUTSCHER, R.J. BUENKER and S.D. PEYERIMHOFF, Chem. Phys. 29, 241, (1978)
- (49) P.E. CADE, K.D. SALES et A.C. WAHL, J. Chem. Phys. 44, 1973, (1966)
- (50) P.S. BAGUS, B. LIU, A.D. Mc LEAN et M. YOSHIMINE, Alchemy, I.B.M. Research Lab., San José, CA 95114, (1972)
- (51) A.L. ROCHE et H. LEFEBVRE-BRION, Chem. Phys. Lett. 32, 155, (1975)
- (52) H. LEFEBVRE-BRION, dans "Atoms, Molecules and Lasers" p. 411 International Atomic Energy Agency Vienne, (1974)
- (53) M. OPPENHEIMER, J. Chem. Phys. 57, 3899, (1972)
- (54) M. YOSHIMINE et Y. TANAKA (communication particulière à H. Lefebvre-Brion)
- (55) A. BUDO, Z. Phys. 96, 219, (1935)
- (56) H. LEFEBVRE-BRION et R. COLIN, J. Mol. Spectry. 65, 33, (1977)
- (57) G.H. DIEKE et D.F. HEATH, John Hopkins Spectroscopic Report n° 17, The John Hopkins University, Department of Physics, Baltimore, Maryland (1959)
- (58) P.K. CARROLL Proc. Roy. Soc. A272, 270, (1963)
- (59) M.W. LEONI, Thèse de Doctorat, Université de Zürich, (1972)
- (60) J. LAUNAY, Thèse de Doctorat, Université de Paris VII, (1978)
- (61) M.S. CHILD et R. LEFEBVRE, soumis pour publication
- (62) R. LEFEBVRE, Proc. of the XIVth Latin American School of Physics Caracas (1972), D. Reidel Publ. Co
- (63) B.A. LIPPMANN et J. SCHWINGER, Phys. Rev. 79, 469, (1950)

APPENDICE I

NORMALISATION DES FONCTIONS D'ONDE DU CONTINUUM

Les fonctions d'onde de vibration d'un état lié sont naturellement normées spatialement à l'unité, ce qui se traduit par l'intégrale

$$\int |\psi|^2 dv = 1$$

Par contre dans le cas des fonctions d'onde du continuum, une telle norme n'est pas applicable. En effet, prenons l'exemple d'une particule libre. Sa fonction d'onde peut se mettre sous la forme :

$$\Psi(R) = A e^{ikR} + B e^{-ikR}$$

$$\text{avec } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Pour une telle fonction d'onde l'intégrale $\int |\psi|^2 dv$ diverge mais on peut se ramener à une norme unité en adoptant la procédure de GORDON et CASHION (14) de normalisation dans une boîte. Cette méthode consiste à fixer un mur à une distance L suffisamment grande de l'origine des coordonnées, pour que la position de ce mur n'ait pas d'influence sensible sur les valeurs des probabilités de prédissociation. On a alors :

$$\Psi(R) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left\{ e^{ikR} + e^{-ikR} \right\} \quad k = \frac{2\pi n}{L} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

pour $R > R$ fixé

Deux autres techniques de normalisation sont aussi utilisées. La première est :

- la normalisation en nombre d'onde qui consiste à choisir un coefficient A tel que si $\Psi_k^+ = A e^{ikx}$ on ait :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_k^{+*} \Psi_{k'}^+ dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(k'-k)x} dx = \delta(k'-k)$$

Ce qui est réalisé pour $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

La seconde d'un usage beaucoup plus répandu est :

- la normalisation à l'énergie qui est telle que

$$\int \psi_E^*(R) \psi_{E'}(R) dR = \delta(E'-E)$$

Il faut donc rechercher un coefficient $A(E)$ pour que

$$|A(E)|^2 \int e^{i(k'-k)R} dR = \delta(E'-E)$$

Par transformation de Fourier inverse, on peut alors écrire :

$$2\pi |A(E)|^2 \delta(k'-k) = \delta(E'-E)$$

A partir des propriétés de la fonction de Dirac δ en particulier :

$$\delta(g(E)) = \sum_i \frac{1}{g'(E_i)} \delta(E-E_i)$$

où les E_i sont les zéros de la fonction $g(E)$, on peut atteindre

$$A(E) = \left(\frac{m}{8\pi^2 \hbar^2 E}\right)^{1/4} \text{ en ignorant un facteur de phase éventuel.}$$

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
INTRODUCTION	1
 <u>PREMIERE PARTIE :</u>	
ETUDE THEORIQUE DES PERTURBATIONS DANS LES MOLECULES CO, CS ET SiO	
 <u>CHAPITRE I</u> Rappels théoriques	
A- Le modèle électronique de la molécule diatomique et définition des perturbations	5
B- Calculs des fonctions d'onde	
B-1 Méthode SCF - LCAO - MO	9
B-2 Calculs des fonctions d'onde	11
C- Perturbations d'origine spin-orbite	12
D- Perturbations dues au hamiltonien de rotation	13
E- Moyen de calcul des paramètres d'interaction	14
 <u>CHAPITRE II</u> Calcul des paramètres de perturbation de la molécule CO ..	
Article n°1	16
 <u>CHAPITRE III</u> Etude ab-initio du spectre électronique et des paramètres de perturbation de la molécule CS	
Article n°2	32
 <u>CHAPITRE IV</u> Etude ab-initio du spectre électronique et des paramètres de perturbation de la molécule SiO	
Article n°3	40
 <u>CHAPITRE V</u> Comparaison des structures électroniques de CO, CS et SiO	
	62

DEUXIEME PARTIE :

ETUDE DES PREDISSOCIATIONS OBSERVEES DANS LES NIVEAUX VIBRATIONNELS
DES ETATS $C^3\Pi_u$ ET $b^1\Pi_u$ DE LA MOLECULE N_2

<u>CHAPITRE I</u>	Présentation expérimentale et théorique du phénomène de prédissociation	
I-A	Introduction	68
I-B	Aspect expérimental	69
I-C-1	Aspect théorique qualitatif	71
I-C-2	Aspect théorique quantitatif	76
I-C-2-a	Interaction de configuration entre un état discret et un continuum	76
I-C-2-b	Approximations analytiques	81
I-C-2-c	Méthode des équations couplées	84
<u>CHAPITRE II</u>	Situation expérimentale du problème de N_2	89
II-A	Résultats expérimentaux concernant l'état $b^1\Pi_u$ et présentation des mécanismes possibles de prédissociation de cet état	91
II-B	Résultats expérimentaux concernant les états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$	94
II-C	Discussion des mécanismes de prédissociation précédemment proposés et choix d'un modèle pour une étude quantitative	97
II-D	Conséquences	99
<u>CHAPITRE III</u>	Nouveaux résultats expérimentaux	
III-A	Dispositif expérimental	101
III-B	Mesure des largeurs de raie	104
III-C	Résultats des mesures de largeurs de raie dans les deux isotopes	
III-C-1	Bandes 1-0 et 5-0	
III-C-2	Bandes 2-0 et 4-0	
III-C-3	Bande 3-0	106

CHAPITRE IV	Calculs ab-initio des courbes d'énergie potentielle et des paramètres d'interaction spin-orbite	110
IV-A	Présentation des calculs d'énergie	111
IV-B	Résultats des calculs d'énergie	114
IV-C	Approximations adiabatique et diabatique	119
IV-D	Validité de l'approche adiabatique	122
IV-E	Résultats des calculs des constantes d'interaction spin-orbite	125
IV-E-1	Constantes diagonales	126
IV-E-2	Constantes non-diagonales	128

CHAPITRE V	Etude de la prédissociation des états $b^1\Pi_u$ et $C^3\Pi_u$	
V-A	Présentation du modèle	129
V-A-1	Détermination du potentiel de l'état $C^3\Pi_u$	130
V-A-2	Détermination du potentiel de l'état $C'^3\Pi_u$	130
V-A-3	Détermination du potentiel de l'état $b^1\Pi_u$	131
V-B	Résultats	
V-B-1	Interaction des états $C^3\Pi_u$ et $C'^3\Pi_u$	132
V-B-2	Etude des largeurs et des déplacements des niveaux de l'état $b^1\Pi_u$	143
V-C	Conclusion	152

APPENDICE I Normalisation des fonctions d'onde du continuum

APPENDICE II Compléments sur la fonction d'Airy

