

N° d'ordre : 627

50376
1985
171

50376
1985
171

THÈSE DE DOCTORAT D'ETAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

(U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE)

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Hubert LAVENDY



STRUCTURES ELECTRONIQUES ET PROCESSUS RADIATIFS DANS LES MOLECULES DIATOMIQUES ETUDE THEORIQUE DE LA SURFACE DE POTENTIEL DU SYSTEME C_2-H_2

Soutenue le 22 Novembre 1985 devant la Commission d'Examen

M.	MACKE B.	Président
Mme	CHAMBAUD G.	Rapporteur
M.	ROBBE J.M.	Rapporteur
Mme	ROUEFF E.	Rapporteur
M.	LEVY B.	Examineur
M.	SCHAMPS J.	Examineur
M.	SPIEGELMANN F.	Examineur

A mes parents

A ma femme

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I dans le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Unité Associée au C.N.R.S. n° 779.

Que son directeur, Monsieur J. SCHAMPS trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour le soutien et l'intérêt qu'il a accordés à mon travail depuis mon entrée dans le Laboratoire.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur B. LEVY et à Madame G. CHAMBAUD qui m'ont régulièrement accueilli dans leur Laboratoire de l'E.N.S.J.F. de Montrouge ; les nombreuses discussions et la grande quantité de tests effectués sur leur ordinateur ont permis de mettre au point la méthode de calcul de la surface de potentiel du système C_2-H_2 .

Toute ma reconnaissance va également à Madame E. ROUEFF, qui a suggéré les études concernant CN et C_2-H_2 et dont le soutien constant a permis l'avancement rapide des travaux sur ces molécules.

J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec Monsieur J.M. ROBBE qui m'a fait profiter de son expérience et de sa grande compétence et qui a pris une part active à la réalisation de ce travail ; je l'en remercie très sincèrement.

Je remercie également Monsieur B. MACKÉ, Professeur à l'Université de Lille I et Monsieur F. SPIEGELMANN, Chargé de Recherches à l'Université de Toulouse qui ont accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues du groupe et plus particulièrement à Mademoiselle B. POUILLY et Monsieur G. GANDARA pour leur participation aux travaux concernant les deux articles présentés.

Je voudrais enfin remercier Mademoiselle M.T. WALASTAK qui s'est chargée avec gentillesse et efficacité de la frappe de ce mémoire, Monsieur J.M. RAFFAUD pour l'illustration et Monsieur S. FAUQUEMBERGUE pour le tirage.

INTRODUCTION

1

PARTIE I -

ÉTUDE DES PERTURBATIONS DU SYSTÈME $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ DE LA MOLÉCULE BeO .

DÉTERMINATION DES CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES DE L'ÉTAT PERTURBANT $a^3\Pi$

7

- RAPPELS SUR LES PARAMÈTRES DE PERTURBATION

9

1 - PERTURBATIONS D'ORIGINE SPIN-ORBITE

9

2 - PERTURBATIONS DUES AU HAMILTONIEN DE ROTATION

10

- PRÉSENTATION DE L'ARTICLE RELATIF AUX PERTURBATIONS DU SYSTÈME $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ DE LA MOLÉCULE BeO

13

- ARTICLE

17

- APPENDICE I

37

PARTIE II -

ÉTUDE DES PROCESSUS DE PHOTODISSOCIATION DE LA MOLÉCULE INTERSTELLAIRE CN .

39

- INTRODUCTION

41

- FORCES D'OSCILLATEUR, DURÉES DE VIE RADIATIVES ET SECTIONS EFFICACES DE PHOTODISSOCIATION DE CN (ARTICLE)

46

- COMMENTAIRES RELATIFS A L'ARTICLE PRÉCÉDENT

63

PARTIE III -

MÉTHODES ET TECHNIQUES DE CALCUL AB-INITIO DE LA SURFACE DE POTENTIEL DE C_2-H_2 .	67
- INTRODUCTION	69
- CHAPITRE I : GÉNÉRALITES SUR LES MÉTHODES ET TECHNIQUES DE CALCUL AB-INITIO	75
- LES ORBITALES ATOMIQUES	75
- LA METHODE SCF	76
- LA METHODE DES OAP ET LA CONSTRUCTION DES OM DE VALENCE	77
- L'INTERACTION DE CONFIGURATION	80
- CHAPITRE II : LA MOLÉCULE H_2	85
1 - BASE D'ORBITALES ATOMIQUES	85
2 - CHOIX DE L'ESPACE DES OM	85
3 - TECHNIQUE DE CALCUL DES POLARISABILITES	90
4 - RESULTATS DE POLARISABILITE DE H_2	93
- CHAPITRE III : LA MOLÉCULE C_2	101
1 - BASE D'ORBITALES ATOMIQUES	101
2 - CONSTRUCTION DE L'ESPACE DES OM DE C_2	103
3 - POLARISABILITE DE C_2	113
- CHAPITRE IV : PRÉSENTATION DES TECHNIQUES DE CALCUL DE L'ÉNERGIE D'INTERACTION D'UN SYSTEME DE DEUX MOLÉCULES	123
1 - ENERGIE D'INTERACTION D'UN SYSTEME DE DEUX MOLECULES NEUTRES	123
2 - TECHNIQUES DE CALCUL AB-INITIO	125
- CHAPITRE V : MISE AU POINT DES MÉTHODES DE CALCUL SUR LE SYSTÈME H_2-H_2	129
1 - CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION PAR LA METHODE CIPSI	129
2 - CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION PAR UNE METHODE D'IC SELECTIONNEE	135

1° - Mise au point de la méthode	135
2° - Calcul de l'énergie d'interaction du système H ₂ -H ₂	139
3 - RAPPELS SUR LE DEVELOPPEMENT DU POTENTIEL D'INTER- ACTION D'UN SYSTEME DE DEUX MOLECULES	151
1° - Développement du potentiel d'interaction	151
2° - Cas des grandes distances	153
4 - DEVELOPPEMENT DU POTENTIEL DE H ₂ -H ₂	157
- CHAPITRE VI : CALCUL DE LA SURFACE DE POTENTIEL DE C₂-H₂	161
1 - CALCUL DE L'ENERGIE DU SYSTEME C ₂ -H ₂ PAR LA METHODE CIPSI	161
2 - CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION DU SYSTEME C ₂ -H ₂ PAR LA METHODE DE L'IC SELECTIONNEE	169
3 - DEVELOPPEMENT DU POTENTIEL DE C ₂ -H ₂	181

C O N C L U S I O N 185

APPENDICE II 199

APPENDICE III 209

APPENDICE IV 217

1 - LE CALCUL PAR PERTURBATION DANS CIPSI	217
2 - LE PROCESSUS ITERATIF DANS CIPSI	221

INTRODUCTION

Les travaux que nous présentons dans cette thèse reposent sur l'utilisation des techniques de la Chimie Quantique pour résoudre des problèmes de structure électronique, de processus radiatifs dans les molécules diatomiques, et ceux liés à la détermination des surfaces de potentiel de systèmes plus importants.

Les résultats concernant les molécules BeO et CN ont été obtenus à l'aide de la chaîne des programmes ALCHEMY, qui a été, par ailleurs, beaucoup utilisée dans notre laboratoire pour effectuer des calculs ab-initio SCF + IC sur les molécules diatomiques relativement légères, avec, comme point de départ, des fonctions de base de type Slater. La surface de potentiel du système C_2-H_2 a été traitée en partant de fonctions de base de type gaussiennes à l'aide d'une chaîne de programmes comprenant entre autres les programmes HONDO et CIPSI.

En fait, au-delà de l'utilisation de programmes numériques de calcul différents, c'est une approche nouvelle de la façon de traiter les problèmes que nous exposons. Brièvement, dans les études de BeO et CN, les points critiques du calcul étaient le choix des fonctions de base et la détermination des espaces d'IC, et il semblait alors que toute amélioration de la qualité des résultats passait forcément par une augmentation de la taille des IC que l'on pouvait traiter. On a montré qu'en intervenant en plus au niveau des orbitales moléculaires, comme nous l'avons fait pour le système C_2-H_2 , il est tout à fait possible d'améliorer le rapport qualité-prix des calculs ab-initio.

Les trois parties qui composent cette thèse sont les suivantes :

- la première est consacrée à l'étude des perturbations observées dans le spectre d'émission de la molécule BeO. Nous avons jugé utile de rappeler brièvement au début de ce chapitre les paramètres d'interaction susceptibles de créer des perturbations dans les spectres moléculaires. Notons dès à présent que dans cette partie, les calculs ab-initio sont étroitement liés aux données expérimentales. Ils s'avèrent

être un complément indispensable pour l'interprétation des spectres observés et ont permis de déperturber la transition $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ et de mettre en évidence l'état perturbant non observé $a^3\Pi$;

- la seconde partie présente une étude des phénomènes radiatifs qui affectent la molécule CN. Les trois états électroniques les plus bas de cette molécule ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$) ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales ; en particulier les forces d'oscillateur des systèmes $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ sont maintenant bien connues ainsi que les durées de vie radiatives des états $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ qui ont fait l'objet de récentes publications. Cette molécule représente donc un excellent test de la précision de nos calculs théoriques de moments de transition entre états liés. En calculant la probabilité de transition entre états liés et continuum d'absorption nous avons obtenu la probabilité de photodissociation de CN qui est une donnée fondamentale pour les astrophysiciens, permettant la détermination des conditions physiques régnant dans les nuages interstellaires diffus où la molécule CN est observée ;

- la troisième partie représente un travail original de calculs purement ab-initio de surfaces de potentiel pour des systèmes moléculaires pouvant posséder un assez grand nombre d'électrons. L'application en sera faite au système C_2-H_2 . Avant même d'effectuer les calculs d'énergie d'interaction intermoléculaire des systèmes près de leur minimum de Van der Waals, nous avons dû construire pour chaque molécule H_2 et C_2 une base optimale de fonctions monoélectroniques (orbitales moléculaires) propres à rendre compte de la polarisabilité de chaque molécule. L'intérêt de la méthode réside dans le fait que le nombre d'orbitales moléculaires nécessaires pour construire l'espace d'IC sans perte de précision est bien inférieur à ce qu'il serait par une méthode SCF + IC classique.

Pour les calculs d'énergie d'interaction intermoléculaire deux méthodes de calculs ont été mises au point et testées sur le système H_2-H_2 avant d'être appliquées au système C_2-H_2 .

1) La méthode CIPSI qui pour des raisons de coût de calcul a été limitée à 500 déterminants générateurs. On montrera que cette limitation n'affecte ni la forme ni la profondeur des puits de potentiel calculés pour différentes géométries des systèmes H_2-H_2 et C_2-H_2 . Par contre cette méthode se révélera inadaptée pour corriger l'effet de superposition de base que nous allons rencontrer.

2) La méthode d'IC sélectionnée, dans laquelle on ne prend en compte que les configurations destinées à assurer une bonne représentation de chaque molécule et les configurations diexcitées obtenues par mono-excitation simultanée des configurations de valence les plus importantes dans les orbitales virtuelles de chaque sous-système H_2 ou C_2 . Dans ces conditions, on évite les problèmes dûs à l'effet de superposition de base.

Les résultats concernant le système H_2-H_2 seront comparés à ceux déjà publiés dans la littérature et les courbes de potentiel obtenues pour la première fois pour le système C_2-H_2 seront présentées pour cinq géométries différentes.

PARTIE I

ÉTUDE DES PERTURBATIONS DU SYSTÈME $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$
DE LA MOLÉCULE BeO .

DÉTERMINATION DES CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES
DE L'ÉTAT PERTURBANT $a^3\Pi$.

RAPPELS SUR LES PARAMÈTRES DE PERTURBATION

Les perturbations existant dans la molécule BeO entre les niveaux vibrationnels des états $A^1\Pi$ et $X^1\Sigma^+$ d'une part et $A^1\Pi$ et $a^3\Pi$ d'autre part sont dues à des interactions de type spin-orbite et électronique-rotation. Les paramètres de perturbation correspondants peuvent être calculés dès que l'on connaît les fonctions d'ondes des états concernés. Il nous a semblé utile d'effectuer quelques brefs rappels sur ces deux types de perturbation.

1 - PERTURBATIONS D'ORIGINE SPIN-ORBITE

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons négligé les effets relativistes c'est-à-dire les interactions dues au spin. 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 :

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

(où 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 $\vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$ (1). On peut alors écrire ce hamiltonien sous la forme d'une somme

d'opérateurs monoélectroniques (2) :

$$H_{SO} \approx \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \left(\frac{Z_{Aeff}}{r_{iA}^3} \vec{l}_{iA} \cdot \vec{s}_{iA} + \frac{Z_{Beff}}{r_{iB}^3} \vec{l}_{iB} \cdot \vec{s}_{iB} \right)$$

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

$$H_{SO} \approx \sum_i a_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

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

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

Ainsi il apparaît clairement que l'opérateur spin-orbite est la cause des perturbations homogènes ($\Delta\Omega = 0$ selon la classification de HOUGEN (3)) 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 $\Delta S = 0, \pm 1$

2 - PERTURBATIONS DUES AU HAMILTONIEN DE ROTATION

Le hamiltonien de rotation s'écrit simplement sous la forme :

$$H_{rot} = |\vec{R}|^2 \cdot B$$

où \vec{R} est le moment cinétique de rotation des noyaux en unité \hbar et B est la constante de rotation telle que :

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

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 :

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

et H_{rot} pourra s'écrire sous la forme :

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

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 parfois difficile de distinguer des perturbations spin-orbite qu'elles accompagnent. Elles obéissent à la règle de sélection $\Delta\Omega = 0$ 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 (3)) 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 :

$$\langle v \mid \frac{1}{2\mu R^2} \mid v' \rangle = B_{vv'}$$

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

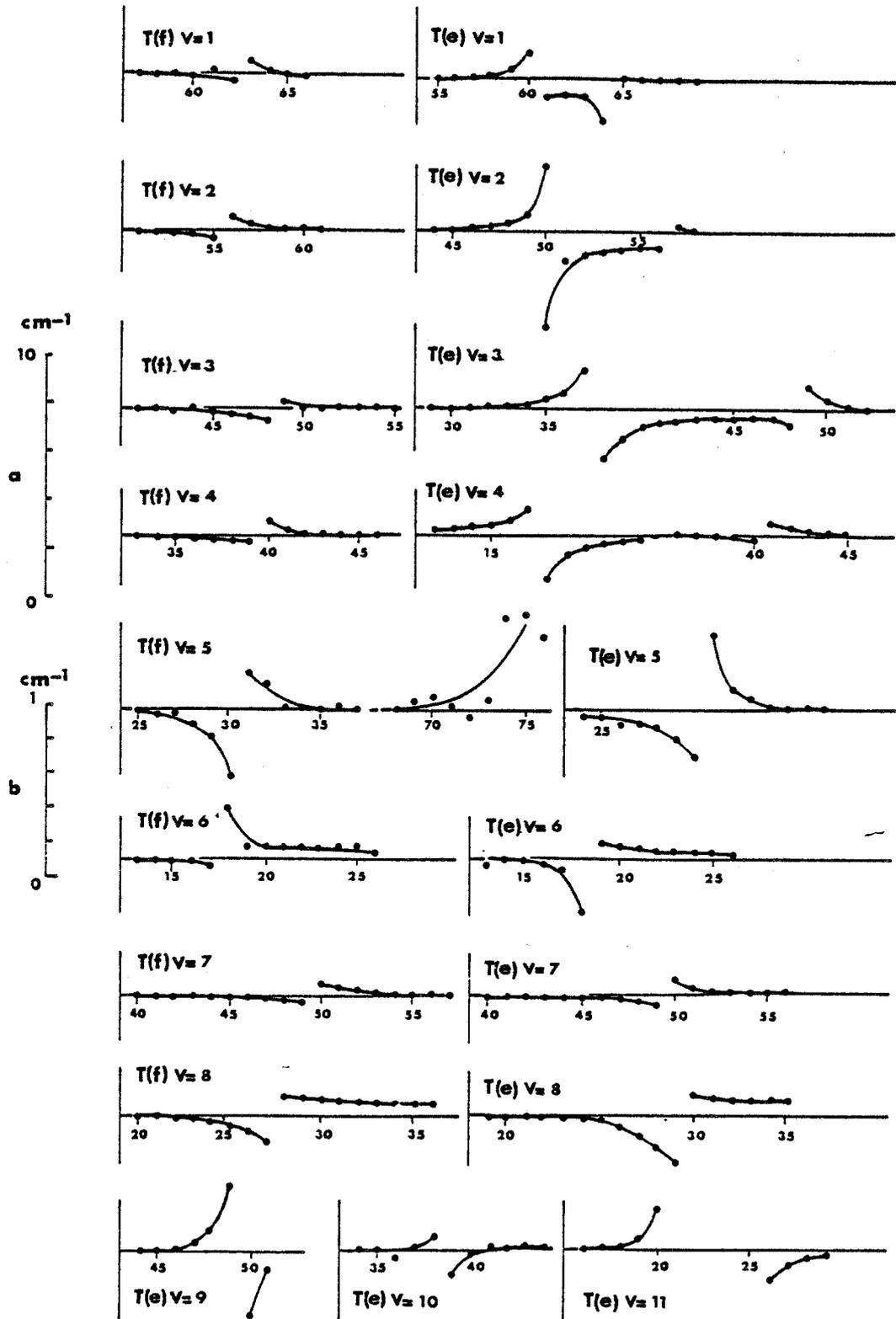


Fig. a - Mise en évidence des perturbations dans les niveaux $v = 1$ à 11 de l'état $A^1\Pi$. L'échelle "a" est partout valable, sauf pour les niveaux $v = 5$ et 6 de $T(f)$ et $v = 5, 6$ et 10 de $T(e)$ pour lesquels il faut utiliser l'échelle "b".

PRÉSENTATION DE L'ARTICLE RELATIF AUX PERTURBATIONS DU SYSTÈME

$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ DE LA MOLÉCULE BeO

Il est maintenant bien connu que les molécules du groupe IIA/VIB telles que BeO , BeS , MgO ..., ont pour état fondamental un état singulet Σ^+ et qu'elles présentent un état triplet Π proche de l'état $A^1\Pi$ et de même configuration. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la molécule BeO pour laquelle cet état $a^3\Pi$ n'est pas encore localisé avec précision. VERHAEGEN et RICHARDS (4) puis PEARSON, O'NEIL et SCHAEFFER (5) l'ont calculé respectivement à 2600 et 3500 cm^{-1} au-dessous de l'état $A^1\Pi$ alors que HUO, FREED et KLEMPERER (6) le situent à 900 cm^{-1} seulement au-dessous de ce même état $A^1\Pi$.

Etant donné que l'état $a^3\Pi$ n'a à ce jour pas été observé (les expériences sur les composés du beryllium étant délicates en raison de la forte toxicité du produit), nous avons utilisé les derniers travaux expérimentaux de LAGERQVIST (7,8,9,10) et de WESTÖÖ (7,8), datant des années 1944 à 1948, pour préciser par le biais des perturbations la position et les constantes de l'état $a^3\Pi$ et en particulier, nous situons cet état à 833 cm^{-1} sous l'état $A^1\Pi$. LAGERQVIST et WESTÖÖ ont analysé les spectres des transitions $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ et $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$. De très nombreuses perturbations ont été relevées dans l'étude de ces spectres et plus particulièrement des perturbations affectant les niveaux rotationnels de l'état $A^1\Pi^*$. Nous avons reporté dans la figure à l'évolution des termes spectraux des sous-niveaux e et f perturbés de l'état $A^1\Pi$ donnés par LAGERQVIST (10) en fonction du nombre quantique de rotation J. Mise à part une première série de perturbations dues aux hauts niveaux de vibration de l'état $X^1\Sigma^+$, toutes les autres n'ont pu être assignées par LAGERQVIST. Nous allons montrer que c'est la présence de l'état $a^3\Pi$ qui est responsable de toutes ces autres perturbations.

* L'appendice II donnant les termes spectraux de l'état $A^1\Pi$ est reporté en fin de mémoire.

La déperturbation de l'état $A^1\Pi$ a été rendue possible grâce à l'apport d'informations fournies par les calculs ab-initio des paramètres d'interaction spin-orbite et orbite-rotation entre les états $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ et $a^3\Pi$. De plus, afin de ne négliger aucun effet du second ordre, nous avons également pris en compte et calculé les interactions hors diagonales spin-orbite entre les états $a^3\Pi$ et les états proches $B^1\Sigma^+$ et $b^3\Sigma^+$ et les interactions orbite-rotation entre les états $A^1\Pi$ et $B^1\Sigma^+$ d'une part et les états $a^3\Pi$ et $b^3\Sigma^+$ d'autre part. En conséquence, nous avons pu déterminer avec précision les constantes spectroscopiques de l'état perturbant non observé $a^3\Pi$. Notons que nous pouvons atteindre directement la constante spin-orbite A de cet état lors de la déperturbation des niveaux vibrationnels 6 et 7 de l'état $A^1\Pi$.

Enfin, il est important de noter que ce travail est un excellent exemple montrant tout ce que peuvent apporter les calculs ab-initio lorsqu'on les combine avec les données expérimentales. Nous avons déjà travaillé récemment dans ce sens lors de l'étude de l'ion SO^+ (11), les calculs ab-initio étant cette fois menés en parallèle avec les travaux expérimentaux effectués par D. COSSART.

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

- (1) - BLUME M. et WATSON R.E.
Proc. Roy. Soc. A 270, 127 (1962).
- (2) - LEFEBVRE-BRION H. et BESSIS N.
Canad. J. Phys. 47, 2727 (1969).
- (3) - HOUGEN J.T.
Monograph. 115, National Bureau of Standards, Washington (1969).
- (4) - VERHAEGEN V. et RICHARDS W.G.
J. Chem. Phys. 45, 1828 (1966).
- (5) - PEARSON P.K., O'NEIL S.V. et SCHAEFFER III H.F.
J. Chem. Phys. 56, 3938 (1971).
- (6) - HUO W.M., FREED K.F. et KLEMPERER W.
J. Chem. Phys. 46, 3556 (1967).
- (7) - LAGERQVIST A. et WESTÖÖ R.
Arkiv. Mat. Astron. Fysik. 31 A 21, 1 (1944).
- (8) - LAGERQVIST A. et WESTÖÖ R.
Arkiv. Mat. Astron. Fysik 32 A 10, 1 (1945).
- (9) - LAGERQVIST A.
Arkiv. Mat. Astron. Fysik 34 B 23, 1 (1947).
- (10) - LAGERQVIST A.
Thesis, University of Stockholm (1948).
- (11) - COSSART D., LAVENDY H. et ROBBE J.M.
J. Mol. Spectrosc. 99, 369 (1983).

Perturbations in the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ System of the BeO Molecule

H. LAVENDY, B. POULLY, AND J. M. ROBBE

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, E.R.A. 303, Université des Sciences et Techniques de Lille I, Bâtiment P5, 59655—Villeneuve D'Ascq Cédex, France

All perturbations observed by Lagerqvist (Thesis, University of Stockholm, 1948) in the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition have been assigned to $a^3\Pi_2$, $a^3\Pi_1$, and $X^1\Sigma^+$ states. Vibrational and rotational constants of the $a^3\Pi$ state as well as electronic parameters for $A \sim X$, $A \sim a$, and $a \sim X$ interactions have been determined.

	Reciprocal centimeters					r_e (Å)
	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	
$a^3\Pi$	8574	1132	8.4	1.3675	-0.0168	1.4623

The combination of *ab initio* calculations with experimental data was found essential to carry out the deperturbation of the BeO $A^1\Pi$ state and show a very coherent picture of the $A^1\Pi$ perturbations.

I. INTRODUCTION

Despite a recent renewal of experimental interest in the alkaline earth oxides (1-4), no new spectra of the BeO molecule have been recorded for about half a century. The toxicity of Be compounds and lack of information about the observed perturbations which affect the lower states of the molecule are probably most responsible for such a situation.

At the present time, bands of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition have been published by Lagerqvist and Westoo (5, 6), and $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$, $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$, and $B^1\Sigma^+-A^1\Pi$ transitions have been analyzed by Lagerqvist (7, 8). Early deperturbation of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition had revealed that high vibrational levels of the ground state $X^1\Sigma^+$ cross the $A^1\Pi$ levels and that a number of perturbations which affect both Λ -doubled $^1\Pi$ components may be grouped into two series. Lagerqvist (8) was unable to assign the correct symmetry of the perturbers. After having apparently removed the possibility of a triplet perturber, he suggested that a $^1\Pi$ or a $^1\Delta$ state could explain the observed features.

The electronic structure of the IIA/VIB diatomics is now well known and it is beyond doubt that the $^3\Pi$ state, which is isoconfigurational with $A^1\Pi$, is responsible for all the observed but unassigned perturbations. Indeed, the perturbations in the

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE

corresponding ($A^1\Pi-X^1\Sigma^+$) transition in BeS (9) and in MgO (10, 11) were exclusively explained by the presence of the $a^3\Pi$ state. Moreover, theoretical work by Huo *et al.* (12) and Yarkony *et al.* (13) have indicated that in BeO the $a^3\Pi$ state lies about 1000 cm^{-1} below the $A^1\Pi$.

Our goal in this study was to obtain reliable spectroscopic constants for the dark $a^3\Pi$ state using a hybrid method, which combines experimental data with *ab initio* computed interaction parameters.

A new deperturbation of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition was undertaken with a computer program, based on a nonlinear least-squares fitting technique (14). We have not deperturbed the $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ transition nor the $B^1\Sigma^+-A^1\Pi$ system since no additional information on the $^3\Pi$ state can be expected from such a study.

In Section II we define the effective Hamiltonian used in this study and briefly describe the fitting procedure. *Ab initio* calculations are developed in Section III. Particular attention has been paid to the investigation of the sign of the wavefunctions. Deperturbation of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition is the subject of Section IV in which we have treated separately:

(i) The $A^1\Pi(v) \sim X^1\Sigma^+(v+6 \text{ or } v+5)$ interaction which gives rise to the experimental value of the orbit-rotation parameter.

(ii) The $A^1\Pi(v) \sim a^3\Pi(v+1)$ interaction which leads to the diagonal spin-orbit value of the $a^3\Pi$ state. To determine the spectroscopic constants of $a^3\Pi$, we have made the hypothesis that the $(v+1)$ $a^3\Pi$ level perturbs the $vA^1\Pi$ level, since the energy gap between $A^1\Pi$ and $a^3\Pi$ is equal to $\sim\omega_e(A^1\Pi)$.

This assumption will be verified in studying the behavior of the spin-orbit parameter A_{11} , which couples the $A^1\Pi$ and $a^3\Pi$ states, as a function of $\Delta v = v_a - v_A$. In fact, only $\Delta v = 1$ or 2 has been retained since $\Delta v = 0$ would imply a near degeneracy of the two potential curves.

II. HAMILTONIAN AND FITTING PROCEDURE

The deperturbation technique followed here has been successfully applied to a previous study of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition of BeS, and we will briefly outline the method.

As in the BeS study, each vibrational level of the $A^1\Pi$ state is perturbed, at most, by one vibrational level of $X^1\Sigma^+$ or $a^3\Pi$. Moreover, since the non-Born-Oppenheimer couplings are small compared to the energy gap between two successive vibrational $A^1\Pi$ levels, we have built an effective Hamiltonian matrix which includes only one vibrational level of each of the $A^1\Pi$, $X^1\Sigma^+$, and $a^3\Pi$ states.

We choose a basis set of Hund's case *a* wavefunctions. The total wavefunction is then written as

$$|nv\rangle|\Lambda\Sigma\Omega J\rangle.$$

Linear combinations of these wavefunctions lead to definite parity states which we label in the *ef* notation of Kopp and Hougen (15). This transformation splits the Hamiltonian matrix into two parity blocks: block *e* contains the $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi_e$, and $a^3\Pi_{0,1,2_e}$ levels, and block *f* contains the $A^1\Pi_f$ and $a^3\Pi_{0,1,2_f}$ levels.

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

The effective Hamiltonian used in the present study of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition of BeO has been widely discussed (15-17). It is expressed as

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ev}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{SO}} + H_{\text{SS}}.$$

H_{ev} includes the electronic and vibrational terms of the Born-Oppenheimer wave-functions, $T_v(X^1\Sigma^+)$, $T_v(A^1\Pi)$, and $T_v(a^3\Pi_1)$, and is completely diagonal. H_{rot} describes the rotation of the nuclei. It has the form

$$H_{\text{rot}} = B(R)R^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (J - L - S)^2,$$

where μ is the reduced mass of $^9\text{Be}^{16}\text{O}$ and R is the internuclear distance.

The last two terms in H_{eff} are parts of the fine-structure Hamiltonian: H_{SO} , which describes the spin-orbit interaction, is given by $H_{\text{SO}} = AL \cdot S = A[L_z S_z + 1/2(L^+ S^- + L^- S^+)]$, where A is the spin-orbit coupling constant; H_{SS} represents the spin-spin interaction and is characterized by Hebb's α parameter for the diagonal interaction in $a^3\Pi_0$.

Nondiagonal perturbation matrix elements actually included in the Hamiltonian matrix are (18)

(i) A_{01}^+ , which comes from the spin-orbit interaction between $a^3\Pi_0$, v_a and $^1\Sigma_0^+$, v_x ,

$$A_{01}^+(a^3\Pi_0, v_a \sim X^1\Sigma_0^+, v_x) = -(2)^{-1} a(a \sim X) S_{v_a v_x}. \quad (1)$$

(ii) B_{10}^+ , which results from the orbit-rotation interaction between $A^1\Pi_1$, v_A and $X^1\Sigma_0^+$, v_x ,

$$B_{10}^+(A^1\Pi_1, v_A \sim X^1\Sigma_0^+, v_x) = -(2)^{1/2} b(A \sim X) B_{v_A v_x}. \quad (2)$$

These two parameters appear only in the matrix block e .

(iii) A_{11} , which expresses the spin-orbit interaction between $a^3\Pi_1$, v_a and $A^1\Pi_1$, v_A and appears in blocks e and f of the matrix,

$$A_{11}(a^3\Pi_1, v_a \sim A^1\Pi_1, v_A) = -A(a^3\Pi) S_{v_a v_A}. \quad (3)$$

In expressions (1)-(3), $S_{v_a v_A}$ are overlap integrals, $B_{v_a v_A}$ is a matrix element of the rotational operator equal to $\langle v|B(r)|v'\rangle$, a and b are electronic factors which will be defined in the next section, and $A(a^3\Pi)$ is the diagonal spin-orbit constant of the $a^3\Pi$ state.

The Δ doubling in a given $A^1\Pi$ level, which results from the interaction with all $^1\Sigma^+$ levels not explicitly included in the Hamiltonian matrix, is accounted for by adding a term, $q(A^1\Pi)/(J+1)$, to the diagonal terms in the $A^1\Pi_e$ energy matrix.

Finally, second-order effects which affect only the $^3\Pi$ submatrices have been introduced via Van Vleck transformations. These parameters, held fixed at their theoretical values in the fits since their determination is impossible, are due to interactions involving essentially $b^3\Sigma^+$ (A_0^+ , B_0^+ , B_1^+) and all levels of the $A^1\Pi$ ($A_{\Pi \rightarrow \Pi}$) and $^1\Sigma^+$ states ($A_{\Sigma \rightarrow \Pi}$) not included in the matrix. Table I gives the explicit form of these five parameters. No higher order effects were taken into account because the input data were too poor to give physical significance to such parameters. Nonzero Hamiltonian matrix elements are presented in Table II.

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE

TABLE I

Perturbation Parameters Included in the $a^3\Pi$ Hamiltonian Matrix

$$A_0^3 = \rho(b^3\Sigma^+) - a(b^3\Sigma^+) - o(b^3\Sigma^+) + \sum_{v_2^+, v_3} \frac{|\langle a^3\Pi_1, v_2 | \hat{P} a_1 \bar{a}_1 \bar{a}_1 - o(L^+ S^- - L^- S^+) | b^3\Sigma_0^+, v_3 \rangle|^2}{\epsilon(a^3\Pi_0, v_2) - \epsilon(b^3\Sigma_0^+, v_3)}$$

$$A_1^3 = (2)^{-1} a(b^3\Sigma^+) + (2J(J+1))^{-1} \sum_{v_2^+, v_3} \frac{|\langle a^3\Pi_1, v_2 | -o(L^+ J^- - L^- J^+) | b^3\Sigma_0^+, v_3 \rangle|^2}{\epsilon(a^3\Pi_1, v_2) - \epsilon(b^3\Sigma_0^+, v_3)}$$

$$A_1^- = (2)^{-1} a(b^3\Sigma^+) + (4)^{-1} \rho(b^3\Sigma^+) + (2J(J+1))^{-1/2} \sum_{v_2^+, v_3} \frac{\langle a^3\Pi_1, v_2 | -o(L^+ J^- - L^- J^+) | b^3\Sigma_0^+, v_3 \rangle \langle a^3\Pi_0, v_2 | \hat{P} a_1 \bar{a}_1 \bar{a}_1 - o(L^+ S^- - L^- S^+) | b^3\Sigma_0^+, v_3 \rangle}{\epsilon(a^3\Pi_1, v_2) - \epsilon(b^3\Sigma_0^+, v_3)}$$

$$A_1^+ = \langle a^3\Pi_1, v_2 | \hat{P} a_1 \bar{a}_1 \bar{a}_1 - o(L^+ S^- - L^- S^+) | b^3\Sigma_0^+, v_3 \rangle \langle a^3\Pi_0, v_2 | -o(L^+ J^- - L^- J^+) | b^3\Sigma_0^+, v_3 \rangle$$

$$A_{\frac{1}{2}^3\Pi} = (2)^{-1} a(b^3\Sigma^+) + (2)^{-1} \sum_{v_2^+, v_3} \frac{|\langle a^3\Pi_0, v_2 | \hat{P} a_1 \bar{a}_1 \bar{a}_1 + a^1\Sigma^+, v_3 \rangle|^2}{\epsilon(a^3\Pi_0, v_2) - \epsilon(a^1\Sigma^+, v_3)}$$

$$\left[\begin{array}{l} v_2 = x^+ \quad v_3 = y^+, \quad v_3 < 7 \\ v_2 = x^+ \quad v_3 = y^+, \quad v_3 > 7 \end{array} \right]$$

$$A_{\frac{1}{2}^3\Pi} = \sum_{v_2^+, v_3} \frac{|\langle a^3\Pi_1, v_2 | \hat{P} a_1 \bar{a}_1 \bar{a}_1 | a^1\Sigma^+, v_3 \rangle|^2}{\epsilon(a^3\Pi_1, v_2) - \epsilon(a^1\Sigma^+, v_3)}$$

The program used to carry out this analysis (14) performs a weighted, nonlinear, least-squares fit of the term energies. The Hamiltonian matrix, built for each J with an initial guess of spectroscopic constants, is diagonalized. Experimental and calculated term energies are compared. The standard deviation of the fit is then used to determine corrections to initial parameters and the process is repeated until convergence is achieved.

III. AB INITIO CALCULATIONS

The purpose of these *ab initio* calculations is not to determine the best state energies, but to obtain values of the direct electronic perturbation parameters $A(a^3\Pi)$, $a(a \sim X)$, and $b(A \sim X)$ involved in this study:

$$A(a^3\Pi) = \langle a^3\Pi_2 | \sum_i a_i t_i s_i | a^3\Pi_2 \rangle$$

$$a(a \sim X) = 2^{1/2} \langle a^3\Pi_0 | \sum_i a_i t_i s_i | X^1\Sigma_0^+ \rangle$$

and

$$b(A \sim X) = 2^{-1/2} [2J(J+1)]^{-1/2} \langle A^1\Pi_1 | (-L^+ J^- - L^- J^+) | X^1\Sigma_0^+ \rangle.$$

The $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, and $X^1\Sigma^+$ electronic wavefunctions have been computed using the Alchemy program written by Bagus *et al.* (19) at the IBM Research Lab. The basis set of Slater atomic orbital (17σ , 7π) was taken from Huo *et al.* (12), where the single $2s$ has been replaced by a double ζ in Be and O and the $4f\sigma$ suppressed. Table III

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

TABLE II

Nonzero Matrix Elements of the Effective Hamiltonian

$x^1 \Sigma_0^+ - x^1 \Sigma_0^+$	$(T_V(^1\Sigma^+) + B_V(^1\Sigma^+)x - D_V(^1\Sigma^+)x^2) \epsilon$
$A^1 \Pi_1 - A^1 \Pi_1$	$T_V(^1\Pi) + B(^1\Pi)(x-1) - D(^1\Pi)(x^2 - 2x + 1) + \epsilon \cdot q(A^1 \Pi) \cdot x$
$a^3 \Pi_0 - a^3 \Pi_0$	$T_V(^3\Pi) - A(^3\Pi) - B(^3\Pi)(x-1) - D(^3\Pi)(x^2 + 4x + 1) + B_0^+ x + 2\epsilon \cdot A_{\Sigma^+ \Pi}^3$ $+ 2(1-\epsilon) A_0^+$
$a^3 \Pi_1 - a^3 \Pi_1$	$T_V(^3\Pi) + B(^3\Pi)(x+1) - D(^3\Pi)(x^2 + 6x - 3) + 2(1-\epsilon) B_0^+ x + A_0^+ + A_{\Pi^3 \Pi}$
$a^3 \Pi_2 - a^3 \Pi_2$	$T_V(^3\Pi) + A(^3\Pi) + B(^3\Pi)(x-3) - D(^3\Pi)(x^2 - 4x + 5) + B_0^+(x-2)$
$x^1 \Sigma_0^+ - A^1 \Pi_1$	$-(2x)^{1/2} B_{10}^+ \epsilon$
$x^1 \Sigma_0^+ - a^3 \Pi_0$	$(2)^{1/2} A_{01}^+ \epsilon$
$A^1 \Pi_1 - a^3 \Pi_1$	$- A_{11}$
$a^3 \Pi_0 - a^3 \Pi_1$	$(2x)^{1/2} (B(^3\Pi) + (1-\epsilon) q(a^3 \Pi) - 2D(^3\Pi)(x+1) + (3-4\epsilon) B_1^+)$
$a^3 \Pi_0 - a^3 \Pi_2$	$(2D(^3\Pi) + (1-2\epsilon) B_0^+)(x(x-2))^{1/2}$
$a^3 \Pi_1 - a^3 \Pi_2$	$(B(^3\Pi) - 2D(^3\Pi)((x-1) + B_1^+)(2(x-2))^{1/2}$

$\epsilon = 1$ for e levels ; $\epsilon = 0$ for f levels ; $x = J(J+1)$.

gives the retained orbital exponents. Calculations were performed for five internuclear separations ranging from $R = 2.36$ to 3.16 a.u.

The determination of a correct wavefunction for the $^1\Sigma^+$ states of alkaline earth oxides is a delicate problem, since these states are strong mixtures of configurations resulting from the ionic character of the bond in these molecules. Previously, different configuration interaction (CI) approaches have been tried since the self-consistent field (SCF) method (20) alone is unable to account for the experimental results. Schaeffer (21) has computed a first-order configuration interaction (FOCI) wavefunction and Bauschlicher *et al.* (22) have used a multiconfiguration self-consistent field (MCSCF) method. These authors improved their results with an MCSCF + CI calculation (23).

All these authors have noted the importance of the four following configurations in the $^1\Sigma^+$ wavefunction:

$$\begin{array}{cccccc}
 1\sigma^2 & 2\sigma^2 & 3\sigma^2 & 4\sigma^2 & & 1\pi^4 \\
 & & & 4\sigma & 5\sigma & 1\pi^4 \\
 & & & 4\sigma^2 & & 1\pi^3 & 2\pi \\
 & & & 4\sigma & 5\sigma & 1\pi^3 & 2\pi
 \end{array}$$

LAVENDY, POULLY, AND ROBBE

TABLE III

Orbital Exponents for the STO Basis Set

	Atomic symmetry		exponents	
	σ	π	σ	π
3_a	1s		3.43700	
	1s		6.22500	
	2s		1.01187	
	2s		0.66082	
	3s		1.77600	
	2p		0.90000	0.90000
	2p		1.80000	1.80000
	3d		1.50000	1.50000
0	1s		7.31300	
	1s		11.86300	
	2s		2.66476	
	2s		1.67894	
	3s		4.34800	
	2p		1.41363	1.43800
	2p		2.84865	2.84400
	2p		5.70600	3.70600
	3d		2.00000	2.00000

We chose to use an SCF-CI technique, based on the "nearly empty CI method" developed by Raseev (24). This method has been successful in the determination of interaction parameters in MgO (10), for instance, and has been extensively described in Refs. (10) and (25). It is equivalent to a FOCI method, in which only configuration state functions (CSF) with coefficients greater than a threshold of $0.5 \cdot 10^{-4}$ were kept in the CI matrix. In this case, 149 CSFs were selected.

The $^1\Pi$ and $^3\Pi$ problem is much simpler since these states are already well accounted for by the SCF method as indicated by the MgO (10) and BeS (9) results. Consequently, in Table IV, we give FOCI results for $^1\Sigma^+$ symmetry and SCF results for $^1\Pi$ and $^3\Pi$ states. Also shown are the SCF energies of the lowest $^3\Sigma^+$ state because it may interact with $^3\Pi$.

Spectroscopic constants of the five lowest states of BeO are displayed in Table V and compared with experimental and other theoretical values. Although the CI energies (Table IV) are consistently higher than MCSCF-CI values, the spectroscopic constants appear to agree quite well.

Before calculating the a and b parameters involved in the deperturbation treatment, it is necessary to define explicitly the phase choice for the electronic wavefunction as pointed out in Ref. (9). Since SCF molecular orbitals were optimized for each symmetry, we were careful to always keep the same sign on the main LCAO coefficient. Moreover, throughout this work, we adopted the usual Condon and Shortley phase conventions (26).

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

TABLE IV
Energy Values for the Lowest States of BeO

STATES	R (Bohrs)				
	2.36	2.56	2.76	2.96	3.16
(a) $x^1\Sigma^+$	-89.51149	-89.51966	-89.50995	-89.49151	-89.47018
(a) $z^1\Sigma^+$	-89.42176	-89.43403	-89.42698	-89.40827	-89.38104
(b) $A^1\Pi$	-89.44775	-89.47562	-89.48193	-89.47592	-89.46310
(b) $a^1\Pi$	-89.45351	-89.48046	-89.48609	-89.47962	-89.46652
(b) $b^3\Sigma_0^+$	-89.41924	-89.43522	-89.43431	-89.42422	-89.40942

(a) FOCI energy values in a.u. (1 a.u. = 219 475 cm⁻¹, 1 bohr = 0.529 Å)

(b) SCF energy values in a.u.

TABLE V
Spectroscopic Constants of Lowest States of BeO

		T_e cm ⁻¹	ω_e cm ⁻¹	$\omega_e x_e$ cm ⁻¹	B_e cm ⁻¹	r_e Å
$x^1\Sigma^+$	a	0.0	1487.32	11.33	1.6510	1.3309
	b	0.0				1.3377
	e	0.0	1476.27	12.53	1.6248	1.3415
$a^1\Pi$	d		1213	3.38	1.397	1.4473
	e	7185.0	1206	10.07	1.3924	1.4492
$A^1\Pi$	a	9405.61	1144.24	3.41	1.3661	1.4631
	b	3880				1.508
	d		1208	3.35	1.387	1.4520
	e	3300	1204	10.27	1.378	1.4504
$b^3\Sigma_0^+$	c	> 15410	1234	3.95	1.327	1.384
	e	18291	1255	17.1	1.4966	1.3978
$z^1\Sigma^+$	a	21253.94	1370.82	7.74	1.5758	1.3623
	b	20517				1.401
	e	18815.6	1467.7	9.04	1.5762	1.3621

- Experimental results

a - Ref. (8)

- Ab initio results

b - Ref. (13)

c - Ref. (21)

d - Ref. (12)

e - This work

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE

Values of a , b , and $A(a^3\Pi)$ have been computed using a program written by Hall (27), which calculates the matrix elements of al_zs_z , al^+ , and l^+ between determinants.

The R dependence of $a(a \sim X)$ and $b(A \sim X)$ is displayed in Fig. 1. $A(a^3\Pi)$ is a linear function of R in the range 2.36-3.16 a.u., varying respectively from -60.0 to -65.0 cm^{-1} and has not been shown. In this figure, we have also reported the variation with R of $a(a^3\Pi_0 \sim B^1\Sigma_0^+)$ and $a(a^3\Pi_0 \sim b^3\Sigma_0^+)$, as well as $b(A^1\Pi_1 \sim B^1\Sigma_0^+)$ and $b(a^3\Pi_1 \sim b^3\Sigma_0^+)$. These parameters, defined as

$$a(a^3\Pi_0 \sim B^1\Sigma_0^+) = -2\langle a^3\Pi_0 | \sum_i a_i l_i \cdot s_i | B^1\Sigma_0^+ \rangle$$

$$a(a^3\Pi_0 \sim b^3\Sigma_0^+) = 2\langle a^3\Pi_0 | \sum_i a_i l_i \cdot s_i | b^3\Sigma_0^+ \rangle$$

$$b(A^1\Pi_1 \sim B^1\Sigma_0^+) = -[2J(J+1)]^{-1/2} \langle A^1\Pi_1 | (-L^+J^- - L^-J^+) | B^1\Sigma_0^+ \rangle$$

$$b(a^3\Pi_1 \sim b^3\Sigma_0^+) = [2J(J+1)]^{-1/2} \langle a^3\Pi_1 | (-L^+J^- - L^-J^+) | b^3\Sigma_0^+ \rangle,$$

appear in the expression for the second-order parameters A_0^+ , B_0^+ , and B_1^+ previously defined in Table I. Numerical values of these parameters are given in Appendix I.

The shapes of these curves closely resemble those of BeS (9). As the variation of these parameters with R reflects the evolution with R of the occupancy of the atomic orbitals, one can say that the conclusions reached in the BeS study are valid also for BeO. More precisely, in the SCF picture, the a and b parameters can be simply expressed as

$$a(a \sim X) = \langle 1\pi | al^+ | 5\sigma \rangle$$

$$b(A \sim X) = \langle 1\pi | l^+ | 5\sigma \rangle$$

$$a(a \sim B) = \langle 1\pi | al^+ | 4\sigma \rangle$$

$$b(A \sim B) = \langle 1\pi | l^+ | 4\sigma \rangle.$$

As R increases, the 5σ orbital, mainly $2p\sigma_{\text{Be}}$, gains a small $2p\sigma$ oxygen character while the situation is reversed for the 4σ orbital. The 1π orbital remains about entirely $2p\pi$ oxygen in the range of R studied.

The SCF contribution in the CI spin-orbit interactions is roughly 70%. Hence the increase of $a(a \sim X)_{\text{CI}}$ interaction with increasing R is related to the increase of the $O(2p)$ atomic character in the 5σ orbital, while the decrease of $a(a \sim B)_{\text{CI}}$ comes from the decrease of the $O(2p)$ character in the 4σ orbital. The same qualitative argument is valid for $b(A \sim B)_{\text{CI}}$, but the situation is different for $b(A \sim X)_{\text{CI}}$. About 90% of the $b(A \sim X)_{\text{CI}}$ interaction may be simply written as $C_1 \langle 1\pi | l^+ | 5\sigma \rangle + C_2 \langle 1\pi | l^+ | 4\sigma \rangle$. In BeO, C_1 is about 0.7, but as the 5σ and 1π orbitals are located on different atoms, $C_1 \langle 1\pi | l^+ | 5\sigma \rangle$ decreases from 0.11 to 0.06 when R goes from 2.16 to 3.16 a.u. The $C_2 \langle 1\pi | l^+ | 4\sigma \rangle$ increases in the same R range from 0.09 to 0.14. The total effect is then a relative stability with R of this interaction.

IV. DEPERTURBATION OF THE $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ TRANSITION

In this study we have used the term values, given by Lagerqvist in his dissertation (8), for the $v = 1$ to 9 levels of $A^1\Pi$. Term values for $v = 10$ and 11 have not been used here as the experimental analysis is incomplete. Values for $v = 0$ have also been

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

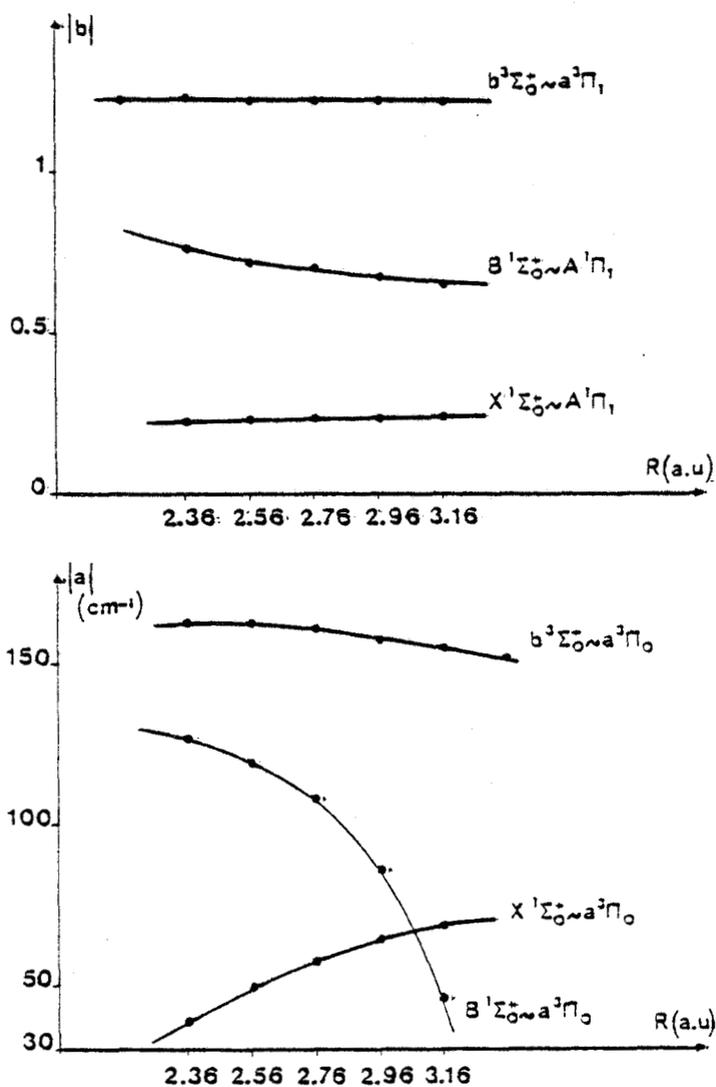


FIG. 1. *Ab initio* calculated off-diagonal spin-orbit parameters as a function of the internuclear distance R .

omitted since no perturbation occurs in this level. Lagerqvist *et al.* (5-6) have also published line lists for some bands of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition involving $v = 0 - 5$ of $A^1\Pi$. Fits to these bands have led to the same results as direct term value fits, but as higher vibrational $A^1\Pi$ levels are given in the form of term values, more reliable equilibrium constants of the involved states are obtained by fitting the term values.

We chose a standard deviation of 0.1 cm^{-1} as recommended by Lagerqvist (8), except for very low- J levels for which precision of measurement of the corresponding lines is about 0.5 cm^{-1} . For these term values, a standard deviation of at most 1.0 cm^{-1} has been used in order to achieve convergence.

LAVENDY, POULLY, AND ROBBE

Table VI lists the J values at which each vibrational level of the $A^1\Pi$ state is perturbed by $X^1\Sigma^+$ or the inverted ($A = -67.8 \text{ cm}^{-1}$) $a^3\Pi$ state. Reduced term value plots of these perturbations are shown in Fig. 2. On this figure, we observe perturbations by $a^3\Pi_2$ (\blacktriangle) or (and) $a^3\Pi_1$ (\blacksquare) sublevels, confirming Lagerqvist's observation of two slightly different unknown perturbers.

Among the first-order parameters, A_{01}^+ , β_{10}^+ , A_{11} , and $A(^3\Pi)$, only those which contribute to the perturbation are varied in the fits. Hence β_{10}^+ can be varied in $v = 1$ but not in $v = 6$. A_{01}^+ , which connects the $X^1\Sigma^+$ state to the $\Omega = 0$ component of $a^3\Pi$, is always indeterminate, and has been fixed at its calculated value as it was for BeS (9). Special mention should be made of the Δ -doubling parameter which is always varied since e - and f -term values are simultaneously used in each fit.

V. RESULTS

$A^1\Pi$ - $X^1\Sigma^+$ Perturbation

This type of perturbation involves the interactions $A^1\Pi, v = 1-4 \sim X^1\Sigma^+, v = 7-10$ and $A^1\Pi, v = 9 \sim X^1\Sigma^+, v = 14$ (see Fig. 2). For these interactions, our

TABLE VI
 J and v Values for Perturbed Levels in $A^1\Pi$ State

v ($A^1\Pi$)	J crossing value	
	Parity a	Parity f
1	60-61 (a)	
	64-65 (b)	62-63 (b)
2	50-51 (a)	
	56-57 (b)	55-56 (b)
3	37-38 (a)	
	48-49 (b)	48-49 (b)
4	17-18 (a)	
	40-41 (b)	39-40 (b)
5	30-31 (b)	30-31 (b)
		74-75 (c)
6	13-19 (b)	17-18 (b)
	62-63 (c)	
7	49-50 (c)	49-50 (c)
8	29-30 (c)	27-28 (c)
9	49-50 (a)	

Crossing of $A^1\Pi$ state by $X^1\Sigma^+$ (a), $a^3\Pi_2$ (b) and $a^3\Pi_1$ (c) states.

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

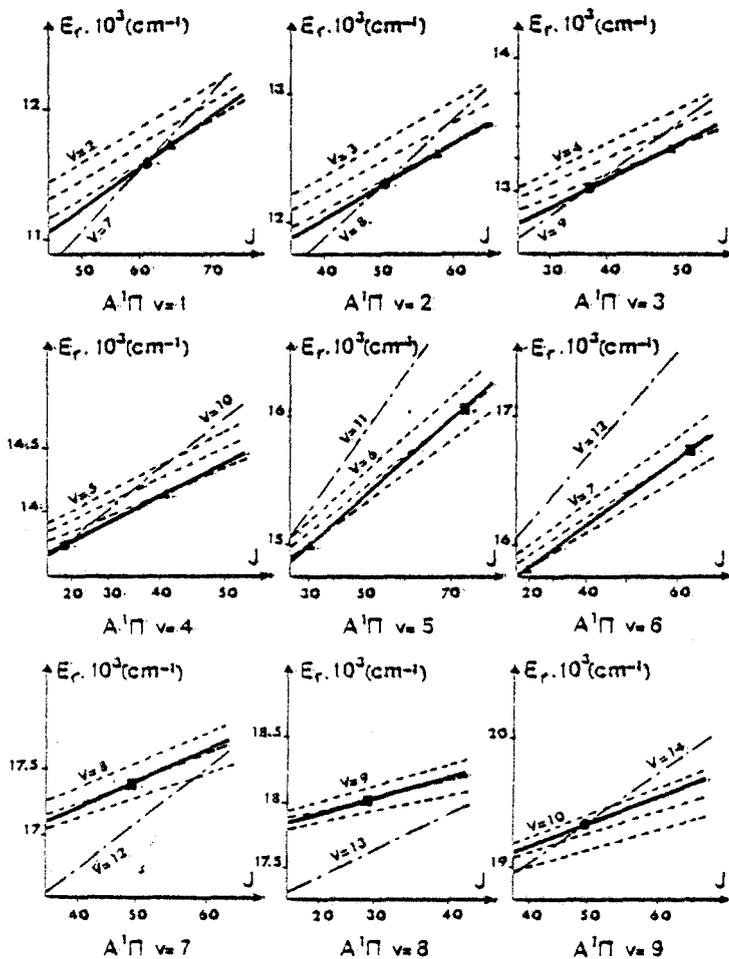


FIG. 2. Reduced term values of BeO, $A^1\Pi$ (—), $X^1\Sigma^+$ (---), and $\alpha^1\Pi_0$, $\alpha^1\Pi_1$, $\alpha^1\Pi_2$ (---) states, plotted versus $J(J+1)$ as a continuous variable. To expand the vertical scale, we have subtracted out part of the rotational energy $E_r(J) = E(J) - J(J+1) \text{ cm}^{-1}$. Marked points \bullet , \blacksquare , \blacktriangle indicate crossings of $A^1\Pi$ by $X^1\Sigma^+$, $\alpha^1\Pi_1$, and $\alpha^1\Pi_2$ states, respectively.

analysis confirms the J -crossing values given by Lagerqvist. The $T_0(X^1\Sigma^+)$, $T_0(A^1\Pi)$, $B_0(X^1\Sigma^+)$, and $B_0(A^1\Pi)$ obtained in this deperturbation are used to construct an RKR potential curve for each state represented on Fig. 3. Numerical integration of the Schrödinger equation allows us to determine the vibrational wavefunctions from which the B_{ov} integrals for each pair of interacting states are calculated. The parameters b_{exp} given in Table VII, are deduced from β_{10}^+ by

$$b_{\text{exp}} = \frac{-\beta_{10}^+}{\sqrt{2} \cdot B_{ov}}$$

Figure 4 shows the variation of b_{exp} with the vibrational quantum number and compares it to the theoretical curve. We have represented the uncertainty range for

LAVENDY, POULLY, AND ROBBE

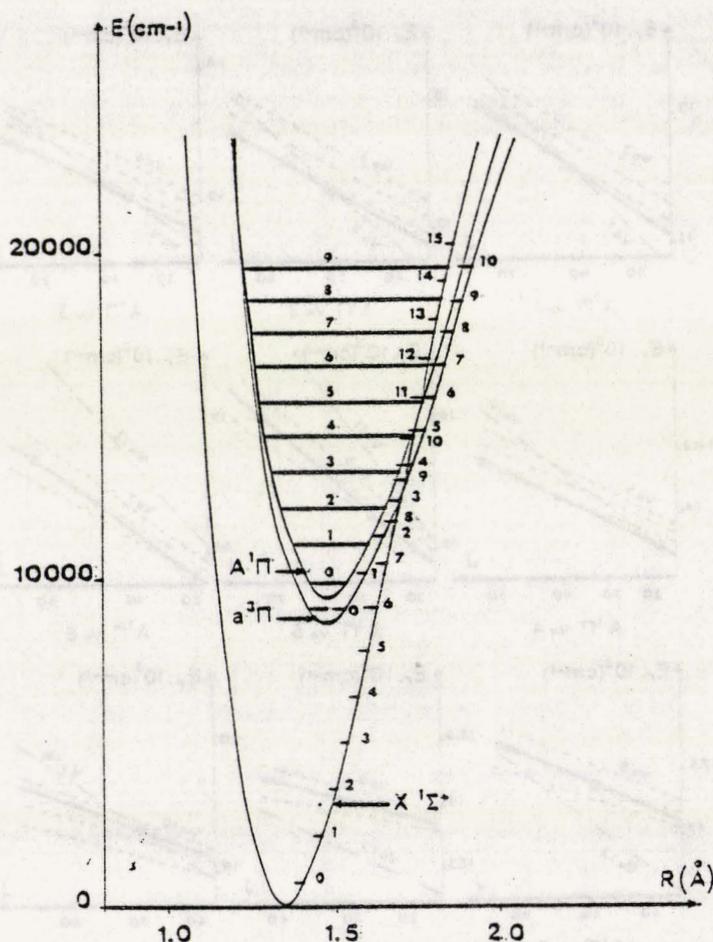


FIG. 3. RKR potential curves of the lowest states of BeO.

each fitted value, assuming three times the given standard deviation and a relative precision of 5% on the $B_{v'}$ values. In $A^1\Pi$ levels, where no crossings with $X^1\Sigma^+$ occur, β_{10}^+ is fixed at the theoretical value in the fit.

Except for the $v(A^1\Pi) = 9$ vibrational level for which b_{exp} is small, this value is approximately constant and about 0.06 above the b_{theor} . This represents a difference of about 22% between calculated and fitted values and is a rather satisfying result. The bad agreement for the $v(A^1\Pi) = 9$ vibrational level can be explained by a lack of information since only one term value is given after the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ crossing.

$A^1\Pi-a^3\Pi$ Perturbations

In this study interactions between $A^1\Pi$ and $a^3\Pi$ occur only through crossings between $A^1\Pi$ and the $\Omega = 2$ or $\Omega = 1$ $a^3\Pi$ sublevels. The transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ of BeO is an especially interesting example since $A^1\Pi v = 1$ to 4 cross $a^3\Pi_2 (v' = 2$ to

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

TABLE VII

Experimental Perturbation Parameters for $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ Interactions

v $A^1\Pi$	τ_{v0} $A^1\Pi$	v $X^1\Sigma^+$	τ_{v0} $X^1\Sigma^+$	3^+_{10} (A-X)	3_{v0}	b_{exp}
1	10366.1	7	9762.95	0.050 (8)	0.100	0.35 (7)
2	11474.9	8	11062.95	0.070 (5)	0.161	0.31 (4)
3	12569.6	9	12339.23	0.096 (6)	0.225	0.30 (3)
4	13648.0	10	13597.39	0.114 (6)	0.284	0.28 (3)
9	18806.1	14	18409.13	0.087 (2)	0.307	0.20 (2)

- τ_{v0} refers to $v = 0, J = 0$ of $X^1\Sigma^+$ state
 - All data in cm^{-1}

5) and $v = 7$ to 8 cross $a^3\Pi_1$ ($v' = 8, 9$). Moreover, in $v = 5$ and 6, Lagerqvist (8) observed perturbations by $a^3\Pi_2$ at $J = 30-31$ and $17-18$, respectively (Fig. 2). Since $A(a^3\Pi)$ has been calculated to be about -65 cm^{-1} , and $\Delta B = B_v(A^1\Pi) - B_v(a^3\Pi)$ is expected to be very small, one expects that $a^3\Pi_2$ and $a^3\Pi_1$ perturbations occur simultaneously in the same vibrational level of $A^1\Pi$. If this is true, this would allow

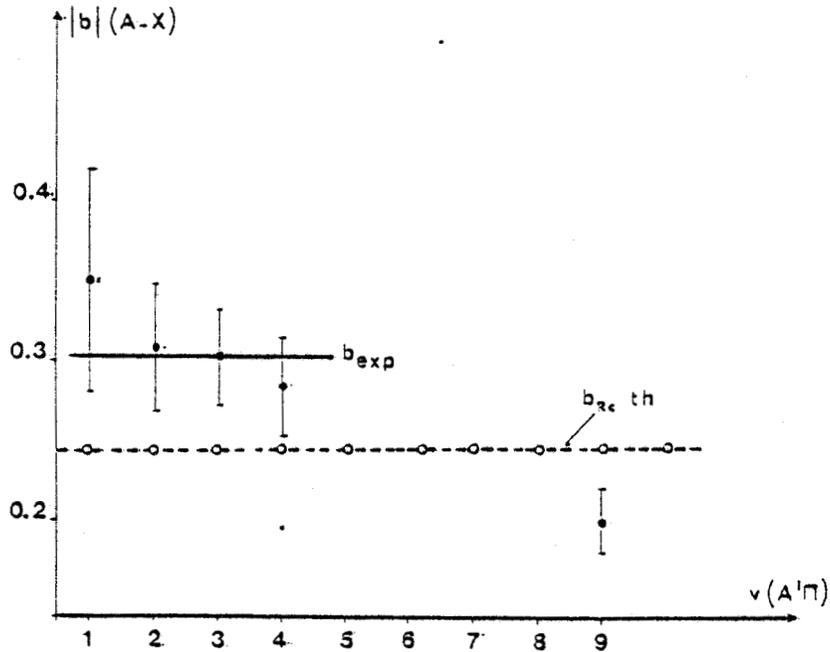


FIG. 4. Comparison between theoretical and experimental electronic parameter b of $A-X$ interaction.

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE

a direct experimental determination of $A(\alpha^3\Pi)$. In fact, in $v = 5$, Lagerqvist (8) noted the presence of a perturbation at $J \approx 76$ but could not analyze it, and in $v = 6$ he saw some evidence for a crossing at $J = 64$.

Two parameters, A_{11} and $A(\alpha^3\Pi)$, govern the $A^1\Pi \sim \alpha^3\Pi$ perturbations in our model. When only one $\alpha^3\Pi$ sublevel crosses a given $A^1\Pi$ vibrational level, we have fixed the $A(\alpha^3\Pi)$ parameter at -67.8 cm^{-1} . Fits to $A^1\Pi v = 5$ and $v = 6$ have allowed simultaneous detection of crossings by $\alpha^3\Pi_2$ and $\alpha^3\Pi_1$ as indicated in Table VI. Unfortunately, very few term values are given beyond these crossings and this lack of information affects the precision of the parameters. The values of $A(\alpha^3\Pi)$ which we have determined ($-67.8 \pm 2.0 \text{ cm}^{-1}$, $v = 5$ and $-68.3 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$, $v = 6$) are in very good agreement with the theoretical value which ranges from -60.0 to -65.0 cm^{-1} when the internuclear separation varies from 2.36 to 3.36 a.u. Tables VIII and IX give experimental T_v , B_v , and D_v values for the $A^1\Pi_1$ and $\alpha^3\Pi_1$ states, and equilibrium constants for each state calculated from least squares fit of these values.

In the $\Delta v_{\alpha-A} = +1$ hypothesis, the determination of the equilibrium internuclear distance of the $\alpha^3\Pi$ state is straightforward since nine vibrational levels are known. We have found

$$r_e(A^1\Pi) = 1.4634 \pm 0.0003 \text{ \AA}$$

$$r_e(\alpha^3\Pi) = 1.4623 \pm 0.0005 \text{ \AA}$$

At this stage of our calculations, it remains to test the validity of the vibrational numbering adopted throughout this work for the $\alpha^3\Pi$ state. In the $\Delta v = 2$ hypothesis, we fitted the T_v and B_v parameters previously obtained to deduce new equilibrium constants for $\alpha^3\Pi$. These are $T_e = 7426 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e = 1150 \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 1.3850 \text{ cm}^{-1}$, and $r_e = 1.4529 \text{ \AA}$.

TABLE VIII
Experimental T_v , B_v and D_v Values (in cm^{-1}) for $A^1\Pi_1$ and $\alpha^3\Pi_1$ States

v	$A^1\Pi_1$			v	$\alpha^3\Pi_1$		
	T_v	B_v	$D_v \times 10^6$		T_v	B_v	$D_v^{(a)} \times 10^6$
1	10164.1 (1)	1.3413 (1)	7.54 (2)	2	10609.5 (5)	1.3256 (8)	7.39
2	11474.9 "	1.3255 "	7.53 (2)	3	11696.1 "	1.3070 "	7.36
3	12569.6 "	1.3095 "	7.49 (2)	4	12753.3 "	1.2926 "	7.32
4	13648.0 "	1.2938 "	7.43 (3)	5	13803.0 "	1.2754 "	7.29
5	14710.7 "	1.2782 "	7.41 (2)	6	14835.2 "	1.2583 "	7.25
6	15757.6 "	1.2627 "	7.38 (2)	7	15849.3 "	1.2412 "	7.22
7	16789.0 "	1.2474 "	7.34 (2)	8	16850.5 "	1.2241 "	7.18
8	17805.2 "	1.2321 "	7.27 (3)	9	17824.5 "	1.2070 "	7.14
9	18806.1 "	1.2172 "	7.28 (2)	10	18789.3 "	1.1904 "	7.10

- Origin energies is $v = 0, J = 0$ of $X^1\Sigma^+$

(a) fixed at the theoretical value $\frac{6B_e^3}{\omega_e^3} = 3 B_e (v + \frac{1}{2})$ assuming the same B_e constant as for the $A^1\Pi_1$ state ($B_e = -3.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

TABLE IX

Equilibrium Constants for $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi_1$, and $a^3\Pi_1$ States

	$X^1\Sigma^+$	$A^1\Pi_1$	$a^3\Pi_1$
T_a	0	9407.6 (6)	8574 (16)
ω_a	1486 (3) a	1143.9 (4)	1132 (6)
$\omega_a x_a$	11.6 (5) a	8.36 (7)	8.4 (5)
$\omega_a y_a$	0.013 (18) a	0.031 (4)	
B_a	1.6517 (6) a	1.3655 (4)	1.3675 (8)
α_a	-0.0194 (3) a	-0.0162 (2)	-0.0168 (2)
D_a	$8.20 \cdot 10^{-6}$ b	$7.60 (4) \cdot 10^{-6}$	$7.98 \cdot 10^{-6}$
S_a	$-0.96 \cdot 10^{-3}$ b	$-3.6 (7) \cdot 10^{-3}$	$-3.6 \cdot 10^{-3}$
r_a	1.3306 (8) a	1.4634 (3)	1.4623 (5)

a - Merged values obtained taken into account results of Lagerqvist (Ref. 3) for $v(X^1\Sigma^+) = 0$ to 6 and our results for $v = 7$ to 15.

b - Constants given by Lagerqvist (Ref. 3)

All quantities are in cm^{-1} except r_a in \AA .

New values of the parameters A_{01}^+ and A_{11} were calculated and a second set of term value fits was carried out. The change of the sign of A_{11} is due to the change of the sign in the $S_{v_a v_a}$ integral with respect to the phase convention adopted in this study. The most interesting result is that the A_{11} parameter obtained now has the same absolute value as that obtained in the $\Delta v = 1$ hypothesis, which shows that this parameter is well determined in the two hypotheses. In Fig. 5, the A_{11} parameters are drawn as a function of $v(A^1\Pi)$ in the two hypotheses.

To compare these "experimental" A_{11} values with the theoretical ones, we have calculated the quantities

$$A_{11} = \langle A^1\Pi, v_1 | A(a^3\Pi)(R) | a^3\Pi, v_1' \rangle$$

which are the exact definition of A_{11} . In these expressions, the $A^1\Pi$ and $a^3\Pi$ vibrational wavefunctions are obtained by numerical integration of the Schrödinger equation, using Morse potential curves for the two states.

Figure 5 shows the range of A_{11} parameters when $r_e(a^3\Pi)$ is slightly varied from its equilibrium value in the two hypotheses, $\Delta v_{a-1} = 1$ and $\Delta v_{a-1} = 2$. The effect of such changes is negligible in the $\Delta v = 2$ case. This is not surprising, since $\Delta r = r_e(A^1\Pi) - r_e(a^3\Pi) \simeq 0.01 \text{ \AA}$ and a change of 0.0005 \AA in $r_e(a^3\Pi)$, which is the uncertainty in r_e , does not significantly affect the overlap integrals, $S_{v_a v_a}$. In the $\Delta v = 1$ case, $\Delta r = 0.0011 \text{ \AA}$, and the same change ($5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$) represents a variation of

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE

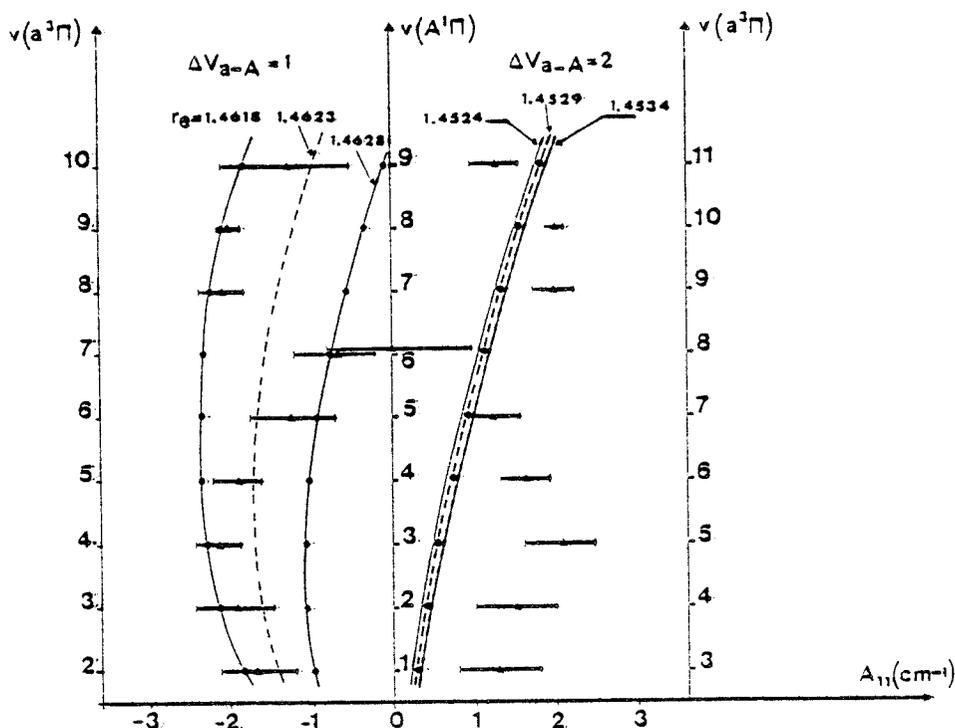


FIG. 5. Comparison between theoretical and experimental fitted values of A_{11} parameter in the two hypotheses $\Delta v_{a-A} = 1$ and $\Delta v_{a-A} = 2$. This figure shows the range of A_{11} when $r_0(a^2\Pi)$ is slightly varied from its equilibrium value in each case. Experimental fitted values are given with their error bars.

45% in Δr which leads to a much larger range of A_{11} . Figure 5 shows that the fitted A_{11} values are contained in this range. This is not the case for the $\Delta v = 2$ hypothesis. Moreover, the quantity $\Delta T_e = T_e(A^1\Pi) - T_e(a^2\Pi)$ is equal to about 834 cm^{-1} in the $\Delta v = 1$ case and about 1981 cm^{-1} in the $\Delta v = 2$ case. The $\Delta v = 1$ value is much closer to the *ab initio* results which give $\Delta T_e \approx 1115 \text{ cm}^{-1}$. For the above two reasons, we have adopted the $\Delta v = 1$ hypothesis.

Λ Doubling in the $A^1\Pi$ State

The last parameter which we are dealing with is the $q(A^1\Pi)$ constant associated with the Λ doubling of the $A^1\Pi$ state. Defining $q(A^1\Pi)$ as (28) $q_v(A^1\Pi) = B_v(A^1\Pi_f) - B_v(A^1\Pi_e)$, Lagerqvist (8) has given the Λ -doubling parameters for all observed $A^1\Pi$ levels. Our fitted values are reported for comparison in Table X.

Using second order perturbation theory

$$q_v(A^1\Pi) = 2 \sum_{n, {}^1\Sigma^+} \frac{|\langle A^1\Pi, v | BL^+ | {}^1\Sigma^+, n \rangle|^2}{E(A^1\Pi, v) - E({}^1\Sigma^+, n)}$$

In our model, $q_v(A^1\Pi)$ accounts for the effect of all ${}^1\Sigma^+$ levels not explicitly included in the matrix. Hence, to explain the observed experimental Λ -doubling parameters.

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

TABLE X : Comparison between fitted and theoretical q values.

v (A ¹ Π)	v (X ¹ Σ ⁺)	q _v theoretical × 10 ³				q _v fitted × 10 ³	q _v experimental × 10 ³ ^c
		(A~X) contribution	(B~A) contribution	total ^a	(B~A) contribution if b = 1.33		
1	7	0.016	-0.089	-0.037	-0.251	-0.219	-0.225 (15)
2	8	0.017	-0.071	-0.037	-0.255	-0.221	-0.225 (16)
3	9	0.019	-0.072	-0.034	-0.259	-0.221	-0.219 (16)
4	10	0.020	-0.074	-0.034	-0.263	-0.223	-0.234 (17)
5	11	0.021	-0.076	-0.034	-0.267	-0.225	-0.210 (11)
6	12	0.021	-0.078	-0.036	-0.271	-0.229	-0.210 (16)
7	12	-0.015	-0.080	-0.110	-0.276	-0.308	-0.294 (12)
8	13	-0.012	-0.082	-0.106	-0.281	-0.305	-0.298 (17)
9	14	-0.010	-0.085	-0.104	-0.287	-0.297	-0.308 (16)

All data in cm⁻¹

$$q_v \text{ theor} = 2 q_v(A \sim X) + q_v(B \sim A)$$

- a) In this column, the total q_v (A¹Π) has been calculated with b (A~X) = 0.30, b (B~A) = 0.70 (ad initio values) ;
- b) b (B~A) has here the assigned value 1.33.
- c) Experimental values given by Lagerqvist.

we have to remove, for each A¹Π_v level, the contribution of the X¹Σ⁺ vibrational level included in the matrix. Moreover, the summation may be restricted to the 20 lowest levels of X¹Σ⁺ and B¹Σ⁺, since we have verified that contributions from higher levels are negligible.

The q_v(A¹Π) parameters have been calculated using b(A ~ X) and b(B ~ A) determined in the previous section and compared to fitted values in Table X. To explain the poor theoretical q_v(A¹Π) value, it is noted that q_v(A¹Π) results from a difference between two contributions. The first comes from all other X¹Σ⁺ levels and is unable to account alone for the observed Δ-doubling parameters. The second, due to the relative positions of A¹Π and B¹Σ⁺ states, is calculated to be always negative but is still too small. This means that the calculated b(A ~ B) quantities are probably too small as the B¹Σ⁺ and A¹Π states are sufficiently well known to correctly estimate the quantity ΔE = E(A¹Π, v) - E(B¹Σ⁺, n).

Assuming that b(A ~ X) is well determined (see the A¹Π-X¹Σ⁺ deperturbation section) it is possible to calculate the quantities

$$\sum_{n, B^1\Sigma^+} \frac{|\langle A^1\Pi, v | BL^+ | B^1\Sigma^+, n \rangle|^2}{E(A^1\Pi, v) - E(B^1\Sigma^+, n)} = \frac{q_v(A^1\Pi)}{2} - \sum_{v', X^1\Sigma^+} \frac{|\langle A^1\Pi, v | BL^+ | X^1\Sigma^+, v' \rangle|^2}{E(A^1\Pi, v) - E(X^1\Sigma^+, v')}$$

and then to determine an "experimental" b(A ~ B) parameter. We have found that the best value is b(A ~ B) ≈ 1.33 for all A¹Π, v levels (Table X). This value shows that b_{theor}(A ~ B) is in error, from experimental value, by a factor of about 2. The same discrepancy was previously observed in BeS. In fact, the b(A ~ B)_{CI} parameter comes partly from the interaction ⟨1π|l⁺|4σ⟩, and partly from the interaction ⟨2π|l⁺|5σ⟩, which is due to the effect of the 4σ²1π³2π configuration and which has the opposite sign. The atomic population analysis reveals that in BeO, the 5σ and

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE

2π orbitals are localized on the $2p\sigma$ and $2p\pi$ orbitals of Be (the same result was obtained in the corresponding 7σ and 3π orbitals in BeS). However, no optimization was performed on the corresponding coefficient in the atomic Be basis set and we think that this interaction, which is poorly determined, is responsible for the discrepancy in the $b(A \sim B)$ calculation.

VI. CONCLUSIONS

The study presented here is a typical example of a case in which an intimate mixture of experimental results and *ab initio* calculations has been shown to give reliable spectroscopic constants for a state which is only revealed by the perturbations it induces in the optical spectra.

The $\alpha^3\Pi$ state has been recognized as the only perturber of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition of BeO. The excellent agreement between theoretical and "experimental" values of A_{11} parameters confirms the vibrational numbering of the $\alpha^3\Pi$ state and is a good measure of the internal consistency of our model.

Spectroscopic data have been determined for the $\alpha^3\Pi$ state and those for the $A^1\Pi$ and $X^1\Sigma^+$ states have been slightly improved since higher vibrational levels than those reported in Lagerqvist's thesis (8) have been taken into account.

This study completes a series devoted to light alkaline earth oxides, whose electronic structures, at least for their lowest states, are now well known. They are all characterized by a low $^3\Pi$ state well described by a unique configuration $\sigma\pi^3$. The possibility of a $^1\Pi$ state other than $A^1\Pi$ or a $^1\Delta$ lying under the first excited $^1\Sigma^+$ state must be ruled out.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Professor R. W. Field who suggested the topic, read the manuscript, and made many suggestions for its improvement. We are grateful to Professor C. Linton, Dr. H. Lefebvre-Brion, and Professor J. Schamps for critically reading this paper.

RECEIVED: July 1, 1983

REFERENCES

1. For reactions of Ba, see Y. C. HSU AND J. G. PRUETT, *J. Chem. Phys.* **76**, 5849-5855 (1982) and references contained therein.
2. For reactions of Sr, see (a) B. E. WILCOMB AND P. J. DAGDIGIAN, *J. Chem. Phys.* **69**, 1779-1781 (1978); (b) J. W. COX AND P. J. DAGDIGIAN, *J. Phys. Chem.* **86**, 3738-3746 (1982) and references contained therein.
3. For reactions of Ca, see J. A. IRVIN AND P. J. DAGDIGIAN, *J. Chem. Phys.* **74**, 6178-6187 (1981) and references contained therein.
4. For reactions of Mg, see (a) G. TAIEB, *J. Phys. (Paris)* **42**, 537-540 (1981); (b) B. BOURGUIGNON, J. ROSTAS, AND G. TAIEB, *J. Chem. Phys.* **77**, 2979-2987 (1982); (c) P. J. DAGDIGIAN, *J. Chem. Phys.* **76**, 5375-5384 (1982).
5. A. LAGERQVIST AND R. WESTÖÖ, *Arkiv. Mat. Astron. Fysik* **31A** **21**, 1-15 (1944).
6. A. LAGERQVIST AND R. WESTÖÖ, *Arkiv. Mat. Astron. Fysik* **32A** **10**, 1-24 (1945).
7. A. LAGERQVIST, *Arkiv. Mat. Astron. Fysik* **34B** **23**, 1-6 (1947).
8. A. LAGERQVIST, Thesis, University of Stockholm, 1948.
9. B. POUILLY, J. M. ROBBE, J. SCHAMPS, R. W. FIELD, AND L. YOUNG, *J. Mol. Spectrosc.* **96**, 1-55 (1982).

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

10. B. POUILLY, J. M. ROBBE, AND M. H. ALEXANDER, *J. Phys. Chem.*, in press.
11. T. IKEDA, N. B. WONG, D. O. HARRIS, AND R. W. FIELD, *J. Mol. Spectrosc.* 68, 452-487 (1977).
12. W. M. HUO, K. F. FREED, AND W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* 46, 3556-3565 (1967).
13. C. W. BAUSCHLICHER AND D. R. YARKONY, *J. Chem. Phys.* 68, 3990-3997 (1978).
14. R. A. GOTTSCHO, Ph.D. thesis, Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1979.
15. J. T. HOUGEN, "The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules," NBS Monograph 115, Washington, D.C., 1970.
16. R. N. ZARE, A. L. SCHMELTEKOPF, W. F. HARROP, AND D. L. ALBRITTON, *J. Mol. Spectrosc.* 46, 37-66 (1973).
17. T. A. MILLER, D. H. LEVY, AND A. CARRINGTON, *Advan. Chem. Phys.* 18, 149-151 (1970).
18. R. W. FIELD, B. G. WICKE, J. D. SIMMONS, AND S. G. TILFORD, *J. Mol. Spectrosc.* 44, 383-399 (1972).
19. P. S. BAGUS, B. LIU, A. D. MCLEAN, AND M. YOSHIMINE, IBM Research Lab. San José, Calif., unpublished results.
20. G. VERHAEGEN AND W. G. RICHARDS, *J. Chem. Phys.* 45, 1828-1833 (1966).
21. H. F. SCHAEFFER III, *J. Chem. Phys.* 55, 176-181 (1971).
22. C. W. BAUSCHLICHER AND D. R. YARKONY, *J. Chem. Phys.* 72, 1138-1144 (1980).
23. C. W. BAUSCHLICHER, JR., B. H. LENGFIELD III, AND D. R. YARKONY, *J. Chem. Phys.* 73, 5702-5705 (1980).
24. G. RASEEV, *Chem. Phys. Lett.* 47, 36-40 (1977).
25. J. M. ROBBE AND H. LEFEBVRE-BRION, *J. Mol. Spectrosc.* 90, 439-446 (1981).
26. E. U. CONDON AND G. H. SHORTLEY, "Theory of Atomic Spectra," Cambridge Univ. Press London/ New York, 1935.
27. J. A. HALL, J. SCHAMPS, J. M. ROBBE, AND H. LEFEBVRE-BRION, *J. Chem. Phys.* 59, 3271-3283 (1973).
28. G. HERZBERG, "Spectra of Diatomic Molecules," Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.

APPENDICE I

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE

Term Values, Rotational Constants, and Perturbation Constants for BeO $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, and $a^3\Pi$ states (cm^{-1})

v (Å^{-1})	1		2		3		4		5	
T_0 ($X^1\Sigma^+$)	9763.0	(7) ^a	11063	(2)	12339.2	(2)	13597.4	(1)	14833.02	(b)
T_0 ($A^1\Pi$)	10364.09	(2)	11474.39	(2)	12569.63	(1)	13648.03	(1)	14710.65	(2)
T_0 ($a^3\Pi$)	10609.4	(2)	11696.1	(3)	12753.3	(1)	13803.0	(1)	14835.2	(1)
B_0 ($X^1\Sigma^+$)	1.5046	(2)	1.4880	(6)	1.4705	(b)	1.4515	(b)	1.4325	(b)
B_0 ($A^1\Pi$)	1.24130	(1)	1.32547	(3)	1.30950	(1)	1.29380	(1)	1.27816	(2)
B_0 ($a^3\Pi$)	1.3256	(1)	1.3070	(1)	1.2926	(1)	1.2754	(1)	1.2583	(1)
D_0 ($X^1\Sigma^+$)	8.126	10^{-6} (b)	8.120	10^{-6} (b)	8.107	10^{-6} (b)	8.097	10^{-6} (b)	8.088	10^{-6} (b)
D_0 ($A^1\Pi$)	7.547(3)	10^{-6}	7.533(7)	10^{-6}	7.448(1)	10^{-6}	7.434(5)	10^{-6}	7.406(4)	10^{-6}
D_0 ($a^3\Pi$)	7.89	10^{-6} (b)	7.86	10^{-6} (b)	7.82	10^{-6} (b)	7.79	10^{-6} (b)	7.75	10^{-6} (b)
A ($A^1\Pi$)	-67.8	(b)	-67.8	(b)	-67.8	(b)	-67.8	(b)	-67.8	(b)
3^1_0	0.050	(2)	0.070	(3)	0.096	(1)	0.114	(2)	0.117	(b)
A^1_01	10.57	(b)	13.21	(b)	15.04	(b)	16.00	(b)	16.13	(b)
A^1_11	-1.58	(16)	-1.94	(16)	-2.16	(10)	-1.90	(8)	-1.23	(17)
A^1_0	-0.315	(b)	-0.315	(b)	-0.315	(b)	-0.315	(b)	-0.315	(b)
B^1_0	-3.1	10^{-4} (b)	-3.1	10^{-4} (b)	-3.1	10^{-4} (b)	-3.1	10^{-4} (b)	-3.1	10^{-4} (b)
B^1_1	-7.3	10^{-3} (b)	-7.3	10^{-3} (b)	-7.3	10^{-3} (b)	-7.3	10^{-3} (b)	-7.3	10^{-3} (b)
A^1_{0-1}	3.3	10^{-2} (b)	3.3	10^{-2} (b)	-4.7	10^{-2} (b)	-0.102	(b)	-0.162	(b)
A^1_{1-1}	-4.40	(b)	-4.55	(b)	-4.31	(b)	-4.44	(b)	-4.42	(b)
q	-0.229(5)	10^{-3}	-0.225(6)	10^{-3}	-0.219(5)	10^{-3}	-0.224(6)	10^{-3}	-0.210(4)	10^{-3}

v (Å^{-1})	5		7		8		9	
T_0 ($X^1\Sigma^+$)	16066.06	(b)	16046.06	(b)	17243	(1)	18409	(1)
T_0 ($A^1\Pi$)	15757.37	(2)	16788.97	(2)	17805.16	(2)	18906.05	(3)
T_0 ($a^3\Pi$)	15849.3	(1)	16850.5	(1)	17824.3	(1)	18789.30	(b)
B_0 ($X^1\Sigma^+$)	1.4435	(b)	1.4435	(b)	1.3960	(b)	1.3782	(7)
B_0 ($A^1\Pi$)	1.28270	(2)	1.24739	(2)	1.23213	(1)	1.21719	(3)
B_0 ($a^3\Pi$)	1.2442	(1)	1.2241	(1)	1.2070	(1)	1.1904	(b)
D_0 ($X^1\Sigma^+$)	8.078	10^{-6} (b)	8.078	10^{-6} (b)	8.070	10^{-6} (b)	8.060	10^{-6} (b)
D_0 ($A^1\Pi$)	7.369(5)	10^{-6}	7.327(6)	10^{-6}	7.274(4)	10^{-6}	7.283(4)	10^{-6}
D_0 ($a^3\Pi$)	7.72	10^{-6} (b)	7.68	10^{-6} (b)	7.64	10^{-6} (b)	7.60	10^{-6} (b)
A ($A^1\Pi$)	-68	(2)	-67.8	(b)	-67.3	(b)	-67.8	(b)
3^1_0	0.132	(b)	0.145	(b)	0.116	(b)	0.087	(3)
A^1_01	15.53	(b)	1.59	(b)	-1.68	(b)	-4.53	(b)
A^1_11	-0.71	(16)	-2.10	(8)	-2.00	(4)	-1.28	(27)
A^1_0	-0.315	(b)	-0.315	(b)	-0.315	(b)	-0.315	(b)
B^1_0	-3.1	10^{-4} (b)						
B^1_1	-7.3	10^{-3} (b)						
A^1_{0-1}	-0.202	(b)	-0.837	(b)	-0.547	(b)	-0.412	(b)
A^1_{1-1}	-4.38	(b)	-4.33	(b)	-4.29	(b)	-4.25	(b)
q	-0.210(4)	10^{-3}	-0.294(4)	10^{-3}	-0.298(4)	10^{-3}	-0.306(5)	10^{-3}

(a) One standard deviation is given in parentheses (b) Fixed value in the fits.

PARTIE II

ÉTUDE DES PROCESSUS DE PHOTODISSOCIATION
DE LA MOLÉCULE INTERSTELLAIRE CN

TABLE I - Moments dipolaires de CN (en Debye) calculés à la distance d'équilibre.

ETATS	Moment Dipolaire EXPERIMENTAL	Moment Dipolaire THEORIQUE
$\chi^2\Sigma^+$	a. 1.45 ± 0.08	A 1.40 (SCF + IC) B 1.48 (MCSCF) C 1.465 (SCF + IC)
$B^2\Sigma^+$	a. $- 1.15 \pm 0.08$	A - 1.62 (SCF + IC) A' - 1.28 (SCF + IC) C - 0.96 (SCF + IC) (Green)
$A^2\Pi$		A - 0.29 (SCF + IC) B - 0.314 (MCSCF)

a. - THOMSON et DALBY (ref. 4)

A - Notre travail

A' - Notre travail (base améliorée)

B - DAS, JANIS et WAHL (ref. 5)

C - GREEN (ref. 6)

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

Afin d'établir des modèles les plus complets possible des nuages interstellaires diffus, il est indispensable que les astrophysiciens collectent le maximum d'informations sur l'abondance des composants atomiques et moléculaires de ces nuages. Cette abondance résulte d'un équilibre entre les taux de formation et les taux de destruction.

Dans le cas du radical CN que nous avons étudié, plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de sa destruction, en particulier :

- les réactions chimiques
 - la photodissociation.
- $$\text{CN} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{N} \quad (\text{a})$$
- $$\text{CN} + \text{N} \rightarrow \text{C} + \text{N}_2 \quad (\text{b})$$

BODEN et THRUSH (1) ont mesuré le taux de la réaction (a) aux environs de 620°K et ont trouvé un taux constant de 10^{-11} . SOLOMON et KLEMPERER (2) ont estimé par ailleurs que cette réaction était hautement improbable à la température du milieu interstellaire. BODEN et THRUSH (1) ont également étudié la réaction b et signalent qu'elle est encore très lente aux environs de 600K et qu'en conséquence elle ne sera pas efficace non plus dans le milieu interstellaire.

Comme l'ont montré FEDERMAN, DANKS et LAMBERT (3) le seul processus efficace de destruction du radical CN reste donc la photodissociation. C'est pourquoi le but de notre travail est d'en étudier les mécanismes et de calculer de manière ab-initio la section efficace totale afin d'en déduire la probabilité de photodissociation.

L'observation du radical CN est souvent faite au travers des bandes d'émission ou d'absorption des systèmes rouge $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ ou violet $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$. Il existe dans la littérature un très grand nombre de données expérimentales ou théoriques concernant ces systèmes et les états qu'ils mettent en jeu. Dans un souci de clarification, nous avons rassemblé la plupart des résultats connus à ce jour concernant les moments dipolaires des états $X^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ (Table I), les forces

TABLE II - Forces d'oscillateur d'absorption.

	EXPERIMENTAL	THEORIQUE
A - X $f_{00} \cdot 10^3$	a. 3.4 b. 2.19 c. 3.3 d. 5.9 e. 1.9	A 2.32 (SCF + IC) B 2.35 (MCSCF + IC) C 3.25 (CASSCF)
B - X $f_{00} \cdot 10^2$	b. 3.14 d. 3.1 f. 3.1 g. 3.3	A 2.9 B 3.3
A - B $f_{00} \cdot 10^4$	h. 4.0 ± 2.2 j. 2.7 ± 1.1	A 1.8 ± 0.4

- a. - JEUNEHOMME (ref. 7)
- b. - ARNOLD et NICHOLLS (ref. 8)
- c. - TREFFERS (ref. 9)
- d. - DURIC, ERMAN et LARSSON (ref. 10)
- e. - SNEDEN et LAMBERT (ref. 11)
- f. - JACKSON (ref. 12)
- g. - DANYLEWYCH et NICHOLLS (ref. 13)
- h. - HALPERN et TANG (ref. 14)
- j. - COSTES, NAULIN et DORTHE (ref. 25)
- A - Notre travail
- B - CARTWRIGHT et HAY (ref. 15)
- C - LARSSON, SIEGBAHN et AGREN (ref. 16).

d'oscillateur d'absorption f_{00} des transitions A-X, B-X et A-B (Table II), et les durées de vie radiatives des états $B^2\Sigma^+$ (Table III) et $A^2\Pi$ (Table IV). Notons que dans l'article qui suit nous donnons également toutes les forces d'oscillateur $f_{v',v''}$ ($v' = 0$ à 11 et $v'' = 0$ à 9) pour les trois transitions mentionnées ci-dessus et en particulier les forces d'oscillateur de la transition $A^2\Pi - B^2\Sigma^+$ qui ont été d'un grand intérêt pour les expérimentateurs DORTHE et COSTES de l'Université de Bordeaux qui ont très récemment observé en laboratoire cette transition confirmant par la même nos prédictions (25).

Enfin, il est intéressant de noter que les tout récents résultats de WERNER (24) obtenus à partir de calculs ab-initio très élaborés (MCSCF + CI) et relatifs au moment de transition $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ ont donné les résultats suivants :

Type de CI	Moment de transition $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ à 2.5 u.a.	
SD-CI	0.279	SD-CI : Singles-Doubles-CI
FO-CI	0.258	FO-CI : First-Order-CI
INT-CI	0.297	INT-CI : Internal-CI

en très bon accord avec la valeur de 0.272 que nous avons obtenue à cette même distance de 2.5 u.a.

TABLE III - Durée de vie radiative de l'état $B^2\Sigma^+$ (en ns)

V	EXPERIMENTAL							THEORIQUE	
	a	b	c	d	e	f	g	A	B
0	85(10)		59(6)	39(10)	60(3)	65.6±1	64(1)	72	62
1	85(10)	82(9)	59(6)				66(1)	72	62
2	85(10)		59(6)				64(2)	73	63
3	85(10)						66(3)	75	65
4	85(10)						68(4)	76	66.5
5							67(5)	78	68
6								80	70
7								82	74
8								85	78
9								88	83
10									88

a - BENNET et DALBY (ref. 17)

b - MOORE et ROBINSON (ref. 18)

c - LISZT et HESSER (ref. 19)

d - COOK et LEVY (ref. 20)

e - LUK et BERSOHN (ref. 21)

f - JACKSON (ref. 12)

g - DURIC, ERMAN et LARSSON (ref. 10)

A - Notre travail

B - CARTWRIGHT et HAY (ref. 15)

TABLE IV - Durée de vie radiative de l'état $A^2\Pi$ (en μs)

V	EXPERIMENTAL						THEORIQUE		
	a	b	c	d	e	f	A	B	C
0					8(2)	14.2	11.3	11.1	10.4
1	7.3(2)	3.5(4)				11.6	9.6	9.6	9.1
2	7.0(3)	3.5(4)	3.8(5)			10.2	8.4	8.6	8.1
3	6.9(3)	3.5(4)	4.0(5)			9.0	7.6	7.8	7.4
4	6.6(4)		4.0(5)			8.0	6.9	7.2	6.8
5	7.4(4)		4.2(5)			7.4	6.4	6.7	6.4
6	6.5(4)		4.4(5)	4.2(5)		6.8	6.0	6.3	6.0
7	6.5(3)		4.4(5)	4.2(5)		6.3	5.7	6.0	5.7
8	6.9(3)		4.5(5)	4.2(5)		5.9	5.4	5.7	5.4
9	6.4(3)	6.4(2)	4.3(5)	4.2(5)		5.5	5.2	5.5	5.2
10			4.1(5)			5.2		5.3	5.0

a - JEUNEHOMME (ref. 7)

b - COOK et LEVY (ref. 20)

c - DURIC, ERMAN et LARSSON (ref. 10)

d - KATAYAMA, MILLER et BONDYBEY (ref. 22)

e - CONLEY, HALPERN, WOOD, VAUGHN et JACKSON (ref. 23)

f - SNEDEN et LAMBERT (ref. 11)

A - Nos résultats.

B - CARTWRIGHT et HAY (ref. 15)

C - LARSSON, SIEGBAHN et AGRÉN (ref. 16)

Oscillator Strengths, Radiative Lifetimes, and Photodissociation Cross-Sections for CN

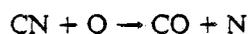
H. LAVENDY, G. GANDARA, AND J. M. ROBBE

*Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, CNRS—E.R.A. 303, Université de Lille I,
U.E.R. de Physique Fondamentale, 59655—Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Self-consistent field (SCF) + configuration interaction (CI) wavefunctions were used to compute potential energy curves of all ${}^2\Sigma^+$ and ${}^2\Pi$ states lying in the range 0–13.6 eV. Transition moments have been determined between the ground state $X^2\Sigma^+$ and all excited ${}^2\Sigma^+$ and ${}^2\Pi$ states. Absorption oscillator strengths f_{osc} for the red and the violet systems are compared to experimental and theoretical determinations, and predicted f_{osc} values for the $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ transition are given. Radiative lifetimes for the $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ states are also determined. From the calculated photodissociation cross-sections, a value of the photodissociation probability of CN in the interstellar medium equal to 10^{-9} sec^{-1} has been calculated.

I. INTRODUCTION

During the past 3 years, new experiments or astrophysical observations of the CN molecule have been published. Their results, sometimes different, point to new theoretical determinations of parameters involved in these studies, such as (i) The oscillator strengths of the red $A^2\Pi_i \rightarrow X^2\Sigma^+$ system and the violet $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ system. Also interesting are the radiative lifetimes for the $A^2\Pi_i$ and $B^2\Sigma^+$ states. An accurate knowledge of these quantities is necessary, especially for the derivation of interstellar abundances from astronomical observations. The oscillator strengths for the $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ system are also relevant to recent laser experiments. (ii) The total photodissociation probability. It is known (1) that this process is the most effective means of molecular destruction in interstellar diffuse clouds. Indeed, the chemical destruction process:



is highly improbable at the temperature ($\sim 100 \text{ K}$) of the interstellar medium, as well as dissociative electron capture by CN^+ .

The theoretical methodology used here follows that described in a previous study of the photodissociation and radiative processes in C_2 (2). *Ab initio* SCF + CI calculations have been performed for all ${}^2\Sigma^+$ and ${}^2\Pi$ states lying under the cut-off in the interstellar medium given by the Lyman limit of atomic hydrogen ($\lambda = 912 \text{ \AA}$). No other symmetries have been computed. We assume CN to remain in its ground state $X^2\Sigma$ at the interstellar temperature and that only electric dipolar transitions are allowed. The computational technique, energies, and spectroscopic constants are given in the following section. In section III diagonal dipole moments and transition moment functions calculated from our wavefunctions are presented. Radiative lifetimes for the $A^2\Pi_i$ and $B^2\Sigma^+$ states are computed from these values. Oscillator strengths for

LAVENDY, GANDARA, AND ROBBE

the red and the violet systems are compared to experimental results in section IV, and predicted values for the $B-A$ transition are presented. Finally, photodissociation cross-sections are calculated, and a value of the photodissociation probability is deduced in the last section.

II. *AB-INITIO* CALCULATIONS

The basis set used for the calculations is given in Table I. It consists of 20 σ -type and 10 π -type Slater-type orbital (STO) functions used by Cade and Huo (3) in their hydride calculations, with the two $3d\sigma$ orbitals replaced by a single one on each atom and the $4f\sigma$ and $4f\pi$ orbitals suppressed.

As a first step, using the *ALCHEMY* program (4), SCF wavefunction calculations were performed for the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states at six internuclear separations, ranging from 2.00 to 3.20 a.u. The molecular orbitals serve as basis orbitals for configuration interaction (CI) calculations. The configuration space was built using the "nearly empty CI matrix method" developed by Raseev (5) and described in our earlier studies (2, 6). Briefly, the 1σ and 2σ molecular orbitals which arise from $1s_N$ and $1s_C$ atomic orbitals are frozen in the calculations. A full valence CI (FVCI) is constructed with the $3\sigma-5\sigma$, $1\pi-2\pi$ valence orbitals. Then other configurations are added, which are obtained by excitation of one electron from the valence space into the virtual space defined by the $6\sigma-9\sigma$, $3\pi-4\pi$ orbitals, with the constraint that each configuration differs by at most two excitations from a subset of selected configurations given by

TABLE I

Slater Basis Set for CN Calculations		
$n \ell$	ζ (C) ^a	ζ (N) ^a
1 s σ	5.00904	6.01389
1 s σ	9.04883	10.64807
2 s σ	1.29799	1.50205
2 s σ	2.06820	2.47389
3 s σ	6.05668	7.31224
2 p σ	1.03933	1.16996
2 p σ	1.72601	1.95480
2 p σ	2.74247	3.26443
2 p σ	6.54292	7.38683
3 d σ	1.79360	1.99330
2 p π	1.02112	1.19115
2 p π	1.61117	1.88351
2 p π	2.78970	3.27836
2 p π	6.71077	7.60122
3 d π	1.58298	1.92893

^a. ζ values are given by E. CADE and W.M. HUO (1967).

CN POTENTIAL ENERGY CURVES

$$\begin{array}{cccccc}
 1\sigma^2 & 2\sigma^2 & 3\sigma^2 & 4\sigma^2 & 5\sigma & 1\pi^4 \\
 & & & 4\sigma^2 & 5\sigma & 1\pi^3 & 2\pi \\
 & & & 4\sigma & 5\sigma^2 & 1\pi^4 &
 \end{array}$$

for ${}^2\Sigma^+$ symmetry and.

$$\begin{array}{cccccc}
 1\sigma^2 & 2\sigma^2 & 3\sigma^2 & 4\sigma^2 & 5\sigma^2 & 1\pi^3 \\
 1\sigma^2 & 2\sigma^2 & 3\sigma^2 & 4\sigma^2 & & 1\pi^4 & 2\pi \\
 1\sigma^2 & 2\sigma^2 & 3\sigma^2 & 4\sigma & 5\sigma & 1\pi^4 & 2\pi \\
 1\sigma^2 & 2\sigma^2 & 3\sigma^2 & 4\sigma^2 & 5\sigma^2 & 1\pi^2 & 2\pi
 \end{array}$$

for ${}^2\Pi$ symmetry. These configurations were chosen to account correctly for all ${}^2\Sigma^+$ or ${}^2\Pi$ states lying within 10 eV above the ground state, at their equilibrium internuclear separation, as indicated by Schaeffer and Heil in their study of CN (7). Configuration state functions, 490 for ${}^2\Sigma^+$ and 980 for ${}^2\Pi$, were obtained. To restrict the size of these configuration spaces, all CSFs whose total energy contribution was less than a threshold of 10^{-4} for ${}^2\Sigma^+$ and 3.10^{-4} for ${}^2\Pi$ were eliminated. A total of 312 CSFs for ${}^2\Sigma^+$ and 320 for ${}^2\Pi$ were kept, and a complete diagonalization of the matrix built in these determinants was finally performed. The resulting CI energies are shown in Table II and the potential curves are displayed in Fig. 1. It should be noted that our energy values are in good agreement with MCSCF + CI values given by Das *et al.* (8), since differences never exceeded 0.02 hartrees.

Both the relative positions of different electronic states and also the shape of the potential curves as indicated by the calculated spectroscopic constants are well accounted for in our calculations (see Table III). A remaining problem concerns the ${}^2\Pi$ symmetry. Lutz (9) assigns a $G^2\Pi$ state lying 0.04 eV below the $H^2\Pi$, but no theoretical calculations have confirmed the existence of the G state. We think that

TABLE II
CI Energies for the Lower ${}^2\Sigma^+$ and ${}^2\Pi$ States of CN (a.u.)

$R(\text{a.u.})$	2.00	2.15	2.30	2.50	2.70	3.20
$X^2\Sigma^+$	-92.29735	-92.33426	-92.33808	-92.31409	-92.27506	-92.16708
$A^2\Pi_1$	-92.21754	-92.27278	-92.29295	-92.28501	-92.25496	-92.16197
$B^2\Sigma^+$	-92.17897	-92.20714	-92.20550	-92.18178	-92.15155	-92.07594
$O^2\Pi_1$	-91.94014	-92.00146	-92.03297	-92.04408	-92.05443	-92.03653
$E^2\Sigma^+$	-91.90787	-91.99456	-92.04055	-92.05909	-92.04814	-91.98105
$H^2\Pi_r$	-91.82652	-91.83364	-91.99676	-92.03499	-92.02582	-91.98414
$G^2\Pi$	-91.82006	-91.87224	-91.92079	-91.96443	-91.97523	-91.95871
$A^2\Sigma^+$	-91.76146	-91.84523	-91.89460	-91.92856	-91.94209	-91.93244
$S^2\Pi$	-91.77565	-91.86171	-91.89453	-91.89493	-91.88555	-91.89584
$S^2\Sigma^+$	-91.73329	-91.80072	-91.83363	-91.85355	-91.87015	-91.87338

LAVENDY, GANDARA, AND ROBBE

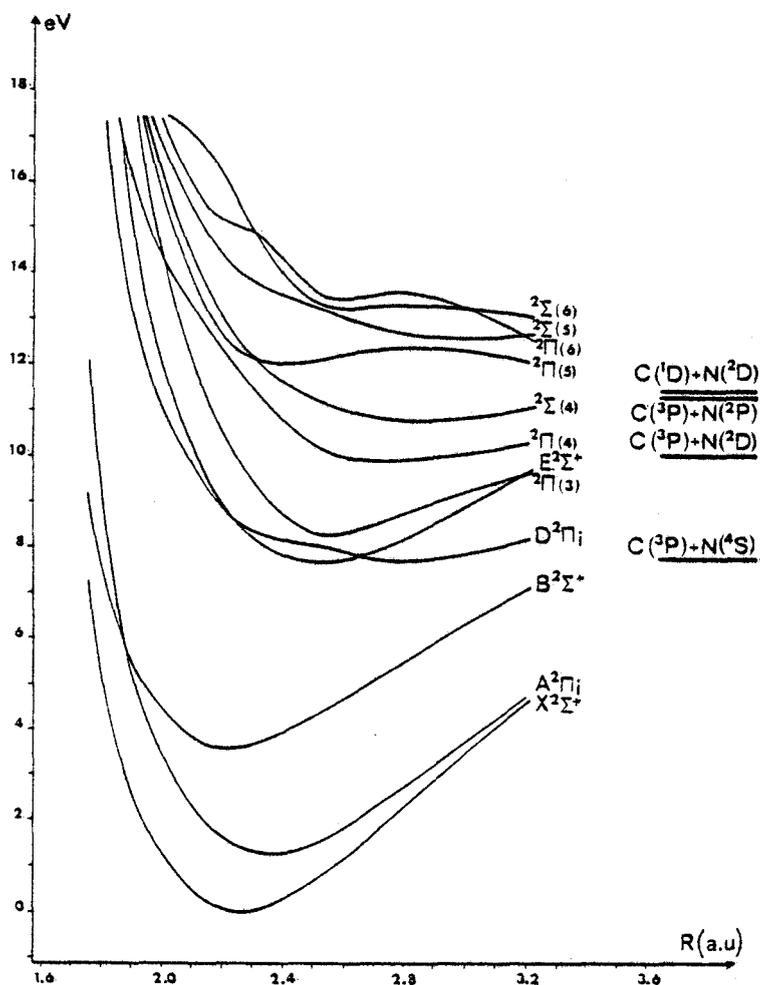


FIG. 1. *Ab initio* CI potential energy of the lower ${}^2\Sigma^+$ and ${}^2\Pi$ states. Experimental dissociation energy limits are reported.

this state would rather be an excited level of the $D^2\Pi_i$ state ($v = 6$ or 7), on account of its apparent spectroscopic constants. For these reasons, we have named, in Table III, our third ${}^2\Pi$ root as $H^2\Pi$, as in Ref. (8).

III. DIPOLE MOMENT AND TRANSITION MOMENT FUNCTIONS

(a) Dipole Moment Functions

The CI dipole moment functions of the three lowest states of CN ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$) have been calculated, and are displayed in Fig. 2. For the $X^2\Sigma^+$ state, we have obtained a value of 1.40 D at the equilibrium distance with C^+N^- polarity, in excellent agreement with the experimental measurement (10) of 1.45 ± 0.08 D and with another

CN POTENTIAL ENERGY CURVES

TABLE III

Comparison between Our *ab Initio* Spectroscopic Constants and Experimental Published Results

States	T_e (ev)	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	β_e (cm^{-1})	r_e (Å)	
$X^2\Sigma^+$	0	2130	23.2	1.849	1.1875	(a)
		2068.59	13.087	1.8997	1.1718	(b)
$A^2\Pi_1$	1.239	1937	13.4	1.688	1.2429	(a)
	1.146	1812.56	12.60	1.7151	1.2333	(b)
$B^2\Sigma^+$	3.548	2089	30.9	1.906	1.1697	(a)
	3.193	2163.9	20.2	1.973	1.150	(b)
$0^2\Pi_1$	7.661	1110	12.6	1.133	1.5170	(a)
	6.755	1004.7	8.78	1.162	1.498	(b)
$E^2\Sigma^+$	7.633	1730	25.3	1.488	1.3239	(a)
	7.334	1681.43	3.6	1.4871	1.3245	(b)
$H^2\Pi_r$	8.259	2049	23.7	1.439	1.3462	(a)
	7.681(= T_0)			1.52(= θ_0)	1.31(= r_0)	(b)

(a) Our theoretical results

(b) Experimental data from K.P. HUBER and G. HERZBERG (1979).

computed value of 1.48 D (8). For the $A^2\Pi$ state, we have obtained -0.286 D, which confirms the predicted value of -0.314 D (8); the minus sign indicates $C^{\ominus}N^{\oplus}$ polarity.

An inversion of the dipole polarity between two different electronic states of a molecule is not an unusual phenomenon. For example, it has been observed in the $X^2\Pi$ and $a^4\Pi$ states of NO (11, 12), or in the lowest states of CO (13). In fact, it can occur in all molecules which are weakly polar. For CN, in the SCF approximation, one passes from the $X^2\Sigma^+$ to the $A^2\Pi$ state by a $1\pi \rightarrow 5\sigma$ excitation. A careful population analysis has revealed that the total population of the 5σ plus 1π orbitals on each atom is only slightly affected by this excitation. This excitation induces primarily a rearrangement of the atomic population on the carbon atom. The more important effect concerns the 4σ orbital, which is located on the carbon atom, to a greater degree in the $^2\Pi$ state than in the $^2\Sigma^+$ state. This transfer of atomic population toward the less electronegative atom tends to cancel the dipole moment in the $^2\Pi$ state. The effect of the CI as compared to the SCF value indicates a further shift in charge to the carbon atom, with a magnitude which depends on both the specific electronic state and the internuclear distance.

For the $B^2\Sigma^+$ state, we obtain a value of -1.62 D at the experimental equilibrium distance. This value does not compare well either with the experimental value (-1.15 ± 0.08 D) obtained by Thomson and Dalby (10) or with the theoretical value (-0.96 D) of Green (14). Compared with Green, we feel that this disagreement should be ascribed to the choice of the basis set rather than to the CI wavefunction. Indeed,

LAVENDY, GANDARA, AND ROBBE

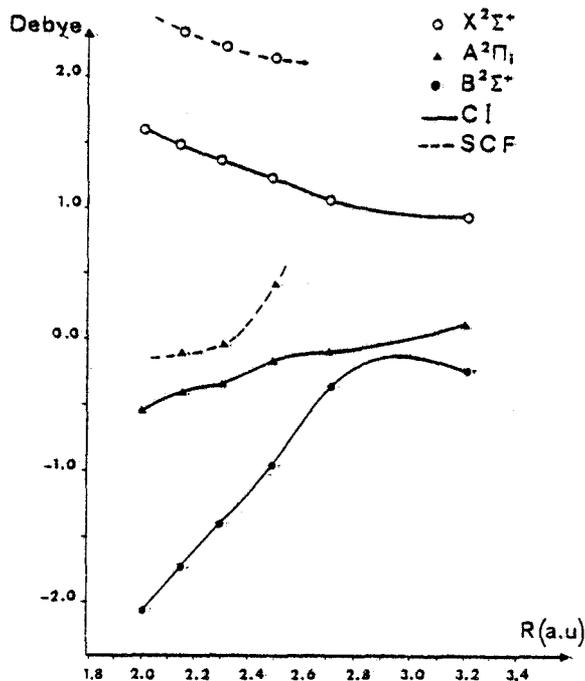


FIG. 2. Dipole moments of the three lower states of CN.

we have performed a test with a modified basis set for the N atom, which was taken from Cade, *et al.* (15). We obtain a value of -1.28 D, in better agreement with the experimental value, without a significant improvement of the total energy of this state.

b) Transition Moment Function

The electronic transition moment $D(R)$, in atomic units, is given by

$$D(R) = \left\langle \psi'_{el} \left| \sum_i \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_{xi} + i\mu_{yi}) \right| \psi''_{el} \right\rangle$$

for $\Lambda' = \Lambda'' + 1$, or

$$D(R) = \left\langle \psi'_{el} \left| \sum_i \mu_{zi} \right| \psi''_{el} \right\rangle$$

for $\Lambda' = \Lambda''$, where the sum is over all electrons. We have calculated all transition moments for which $\psi''_{el} = \psi$ ($X^2\Sigma^+$ ground state) and $\psi'_{el} = \psi$ (other $^2\Sigma^+$ or $^2\Pi$ states) lying under the interstellar cut-off limit (13.6 eV above $X^2\Sigma^+$, $v = 0$). Also, we have calculated the transition moment between the $B^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states, since this transition may be observed in stellar atmospheres or in comets. Cubic spline fits to the square of the transition moment functions between the three lowest states ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$) are shown in Fig. 3; for the other $X^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$ transitions in Fig. 4; and for the other $X^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi$ transitions in Fig. 5. It is particularly worthwhile to observe that the avoided crossing between the $^2\Sigma^+$ (5) and $^2\Sigma^+$ (6) states at about 2.40 bohrs

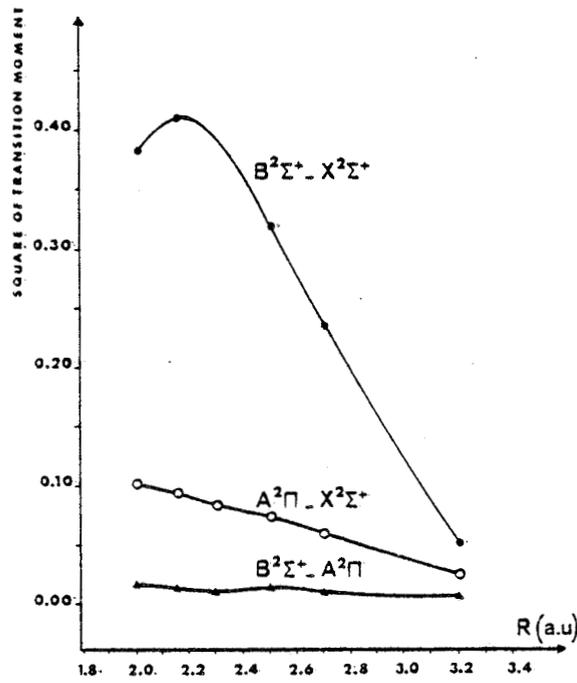


FIG. 3. Square of transition moments between the three lower excited states of CN.

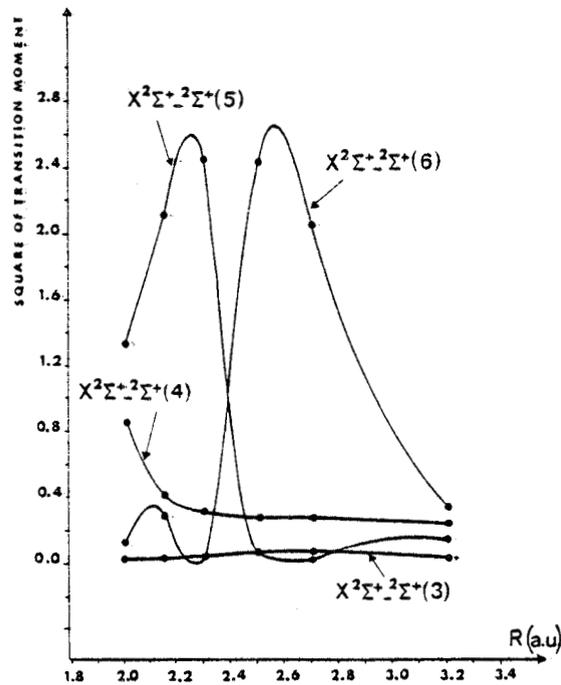


FIG. 4. Square of transition moments between ground state and the higher excited $^2\Sigma^+$ states of CN (third to sixth).

LAVENDY, GANDARA, AND ROBBE

in Fig. 1 is reflected in the transition moment functions shown in Fig. 4. Another avoided crossing occurs between ${}^2\Pi(4)$ and ${}^2\Pi(5)$ at about 2.2 bohrs in Fig. 5.

These transition moment functions can now be used to determine either the absorption oscillator strengths and the radiative lifetimes or the direct photodissociation cross-sections in cases where the upper state of the transition is repulsive in the vertical excitation region from the ground state.

V. OSCILLATOR STRENGTHS AND RADIATIVE LIFETIMES

The band oscillator strength between two different electronic states is defined as

$$f_{\nu\nu'} = \frac{2}{3} g |\langle \psi_{\nu}(R) | D(R) | \psi_{\nu'}(R) \rangle|^2 \cdot \Delta E,$$

where $\psi_{\nu}(R)$ and $\psi_{\nu'}(R)$ are, respectively, the final and initial vibrational nuclear wavefunctions obtained from experimental Morse potential curves up to $\nu = 15$ and then extrapolated at large distances to the correct dissociation limit equal to 7.78 eV (16). ΔE is the transition energy in atomic units, and g is a degeneracy factor equal to two in the case of a $\Delta' = 1, \Delta'' = 0$ transition, and equal to one otherwise.

In Table IV we have reported our calculated $f_{\nu\nu'}$ values for the red $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ system. The differences with the experimental values of Arnold and Nicholls (17) and that of Sneden and Lambert (18) never exceed 10% for the most important

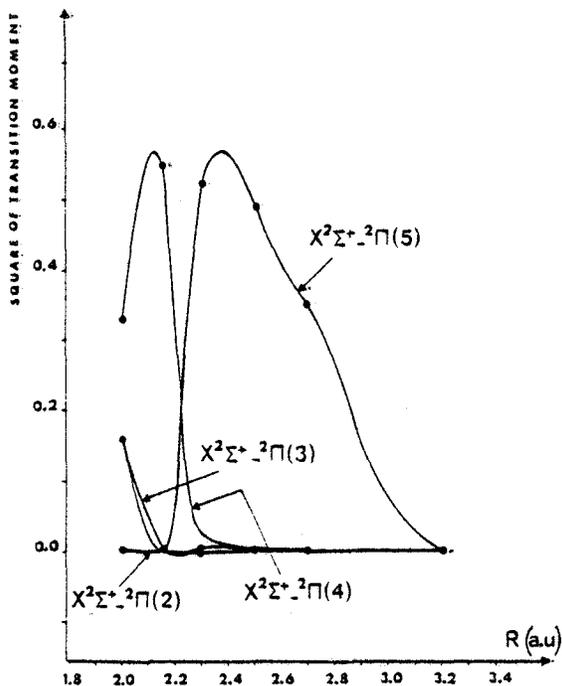


FIG. 5. Square of transition moments between ground state and the higher excited ${}^2\Pi$ states of CN (second to fifth).

CN POTENTIAL ENERGY CURVES

$f_{v'v''}$ values. Part of the discrepancy that we can notice for higher vibrational levels may probably be ascribed to the Morse potential used in our calculations. Our $f_{v'v''}$ values also confirm the recent MC-SCF-CI results obtained by Cartwright and Hay (19). These two calculations lead to the conclusion that the experimental determinations of f_{00} and f_{10} of Duric *et al.* (20) are about two times too great ($f_{00} = 5.9 \times 10^{-3}$, $f_{10} = 3.5 \times 10^{-3}$), and that the f_{00} value (3.4×10^{-3}) given by Jeunehomme (21) for this transition is also overestimated. However, very recent calculations using the CASSCF method (Complete Active Space-SCF) by Larsson *et al.* (22) have given $f_{v'v''}$ values systematically greater than the experimental values of Sneden and Lambert (18) and other theoretical determinations (Ref. (19) and this work). For the most intense

TABLE IV
Oscillator Strength of the CN Red System ($A^2\Pi-X^2\Sigma^+$)^a

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	2.32 2.19 1.9	1.28	0.26 0.25	0.02						
1	1.91 1.66 1.5	0.19 0.20	1.14	0.49 0.42	0.07					
2	0.93 0.77 0.84	1.37 1.23 1.2	0.06	0.64	0.59	0.12				
3	0.35 0.28 0.33	1.37 1.15 1.2	0.53 0.49 0.57	0.40	0.23	0.57	0.17			
4	0.11 0.09	0.80 0.64 0.66	1.23 1.05 1.1	0.08 0.08	0.62	0.03	0.47	0.20	0.01	
5	0.03	0.35 0.27	1.08 0.88 0.96	0.80 0.69 0.80	0.01	0.62	0.07	0.33	0.21	0.01
6		0.13 0.10	0.64 0.50	1.11 0.91 1.1	0.37 0.32	0.16 0.14	0.47	0.08	0.20	0.20
7		0.04	0.30 0.23	0.86 0.69	0.92 0.76	0.09 0.08	0.35 0.31	0.27	0.18	0.09
8		0.01	0.12 0.09	0.50 0.39	0.97 0.77	0.62 0.52	0.00 0.00	0.46	0.11	0.25
9			0.04	0.24 0.19	0.69 0.54	0.92 0.74	0.32 0.27	0.06	0.47	0.02
10					0.39 0.30	0.82 0.63	0.75 0.61	0.11 0.09	0.19 0.16	0.39

^a All values have to be multiplied by a 10^{-3} factor.
 Entries for each $v'v''$ band are — Present work
 — Ref. 17
 — Ref. 18

LAVENDY, GANDARA, AND ROBBE

transition of CN, $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$, few $f_{\nu\nu'}$ are given in the literature. Our values are collected in Table V. Duric *et al.* (20) have obtained a value of f_{00}^{BX} equal to 0.031, in good agreement with our theoretical value (0.029). Schadee (23) has defined electronic oscillator strengths $f_{el}(\lambda_{\nu\nu'})$ as

$$f_{el}(\lambda_{\nu\nu'}) = f_{\nu\nu'} / q_{\nu\nu'}$$

assuming $\lambda_{\nu\nu'}$ to remain constant inside a vibrational sequence. He has obtained f_{el} values close to 0.020 for almost all important sequences. Arnold and Nicholls (23) have given values ranging from 0.031 to 0.035, and Jackson (24) has found 0.034. These last values compare well with ours, which are in the range 0.026-0.032.

Table VI presents the predicted $f_{\nu\nu'}$ values for the $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$ transition. We note that these $f_{\nu\nu'}$ are about a tenth of those of the red system, which explains why observation of this transition may be difficult except in laser experiments. Indeed, Halpern and Tang (25) have recently obtained, with a laser-induced fluorescence technique, a value of $(4.0 \pm 2.2) \times 10^{-4}$ for the f_{00}^{AB} , in agreement with our determination of $(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-4}$. Transition moment functions have also been used for determining the radiative lifetimes of some vibrational levels of $B^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states. Results presented in Table VII agree with the already published values, particularly with the most recent ones (19, 26, 27).

TABLE V
Theoretical Oscillator Strengths of the CN Violet System ($B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$)^a

ν', ν''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	29.01 0.916	2.39 0.078	0.14 0.006							
1	2.70 0.083	23.89 0.774	3.91 0.126	0.36 0.015	0.02 0.001					
2	0.02 0.001	4.53 0.144	20.18 0.674	4.80 0.154	0.59 0.024	0.04 0.002				
3		0.04 0.003	5.73 0.189	17.53 0.605	5.26 0.167	0.31 0.032	0.06 0.004			
4			0.04 0.004	5.46 0.222	15.69 0.560	5.40 0.170	1.00 0.039	0.09 0.005		
5				0.03 0.004	6.83 0.244	14.47 0.534	5.34 0.165	1.15 0.045	0.12 0.006	
6				0.03 =0	0.01 0.003	6.91 0.258	13.73 0.525	5.12 0.156	1.27 0.049	0.14 0.008
7					0.05 0.001	0.0 0.002	5.74 0.263	13.37 0.529	4.80 0.142	1.34 0.053
8						0.07 0.002	0.01 0.001	6.35 0.261	13.30 0.546	4.41 0.125
9							0.09 0.002	0.08 =0	5.75 0.250	13.46 0.574

a. Entries for each $\nu'\nu''$ band are $f_{\nu',\nu''} \times 10^3$
 $q_{\nu',\nu''}$

CN POTENTIAL ENERGY CURVES

TABLE VI
Theoretical Oscillator Strengths of the $A^2\Pi-B^2\Sigma^+$ System of CN^a

v', v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.18	0.19	0.12	0.06	0.03	0.01				
1	0.28	0.01	0.04	0.09	0.08	0.05	0.02	0.01		
2	0.19	0.12	0.09	0.00	0.03	0.06	0.06	0.04	0.02	0.01
3	0.07	0.26	0.01	0.11	0.03	0.00	0.03	0.05	0.04	0.03
4	0.02	0.17	0.21	0.01	0.07	0.06	0.00	0.01	0.03	0.04
5		0.05	0.23	0.13	0.05	0.02	0.07	0.02	0.00	0.01
6			0.08	0.26	0.06	0.09	0.00	0.05	0.04	0.00
7			0.01	0.12	0.26	0.01	0.10	0.00	0.03	0.04
8				0.01	0.15	0.24	0.00	0.09	0.02	0.01
9					0.02	0.18	0.21	0.00	0.08	0.04
10						0.02	0.20	0.18	0.01	0.05
11							0.03	0.22	0.15	0.03

a. All data have to be multiplied by 10^{-3} .

VI. PHOTODISSOCIATION CROSS-SECTIONS

The photodissociation cross-section $\sigma_{\nu}(E)$, in the case of absorption into a vibrational continuum, is defined, by analogy with the oscillator band strength $f_{\nu\nu'}$, as

TABLE VII
Radiative Lifetimes of Vibrational Levels for the $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ States

v	$A^2\Pi$ state τ (μ s)	$B^2\Sigma^+$ state τ (ns)
0	11.3	72
1	9.6	72
2	8.4	73
3	7.6	75
4	6.9	76
5	6.4	78
6	6.0	80
7	5.7	82
8	5.4	85
9	5.2	88

LAVENDY, GANDARA, AND ROBBE

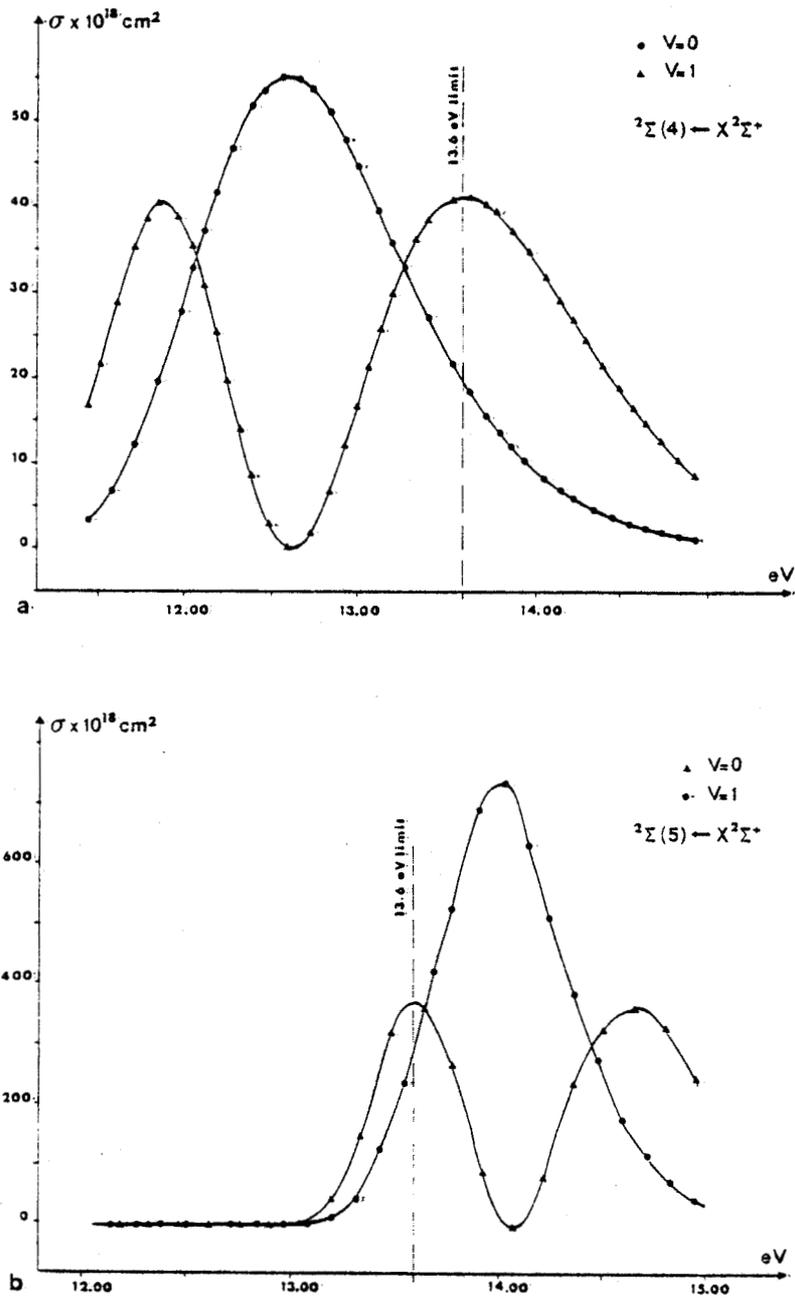


FIG. 6. Photodissociation cross-section from $v' = 0$ and $v' = 1$ levels of the $X^2\Sigma^+$ ground state as a function of the photon energy (a) to the $2^2\Sigma(4)$ state; (b) to the $2^2\Sigma(5)$ state; (c) to the $2^2\Pi(3)$ state; (d) to the $2^2\Pi(4)$ state; and (e) to the $2^2\Pi(5)$ state.

CN POTENTIAL ENERGY CURVES

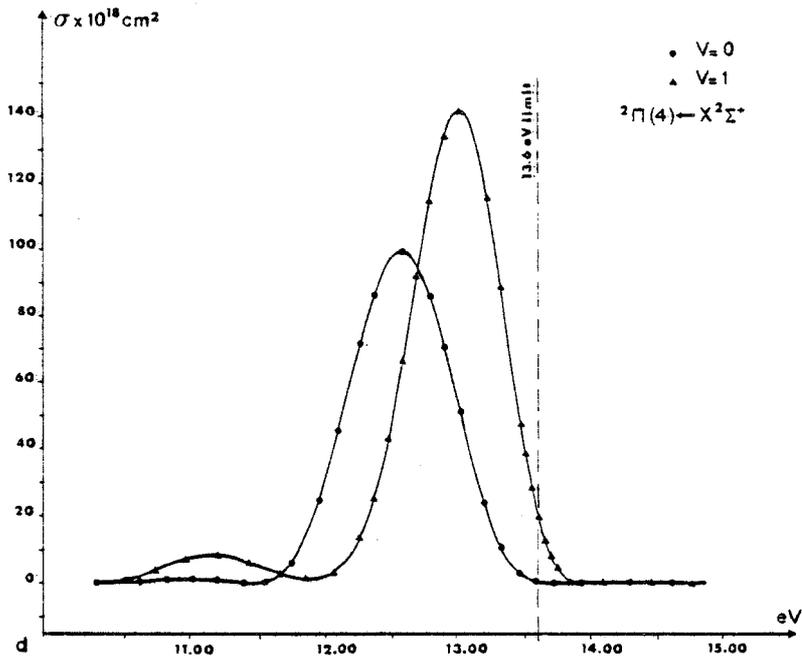
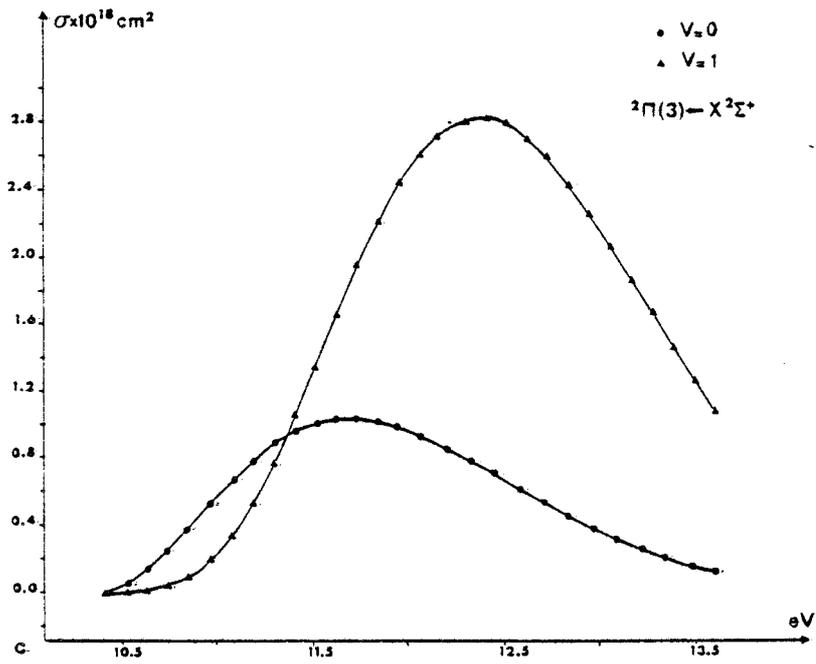


FIG. 6—Continued.

LAVENDY, GANDARA, AND ROBBE

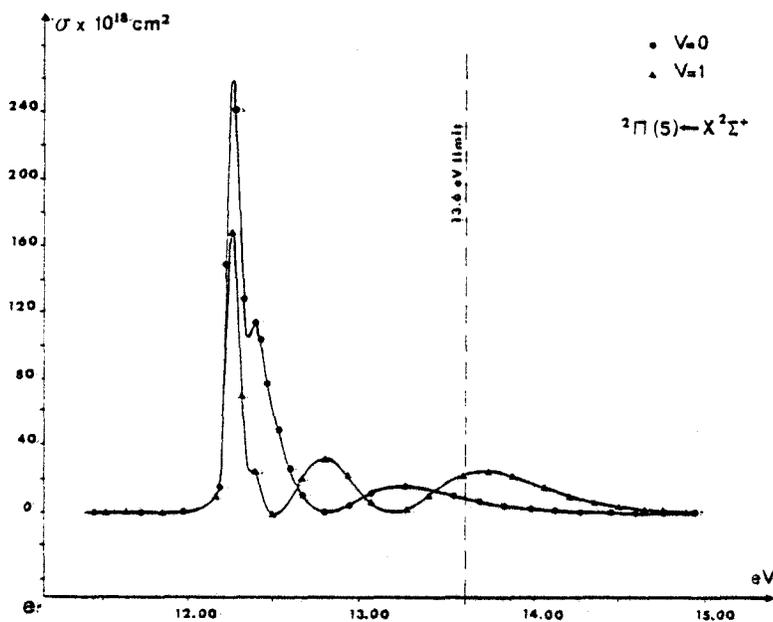


FIG. 6—Continued.

$$\sigma_{\nu}(E) = \frac{2}{3} kg |\langle \psi_{E'}(R) | D(R) | \psi_{\nu}(R) \rangle|^2 \cdot \Delta E,$$

where $\psi_{E'}(R)$ is an energy-normalized continuum vibrational wavefunction, and k is a proportionality factor set equal to 2.688×10^{-18} in order to express $\sigma_{\nu}(E)$ in cm^2 when all other quantities are in atomic units.

To obtain the direct photodissociation probability of CN in diffuse interstellar clouds, we have just considered the excited $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$ states lying under the well-known energy limit of 13.6 eV, which represents the cut-off limit. We have found six channels of each symmetry under this energy. Among them only the $^2\Sigma^+$ (4), $^2\Sigma^+$ (5), and $^2\Pi$ (3) to $^2\Pi$ (5) are good candidates for the photodissociation process. $^2\Sigma^+$ (6) and $^2\Pi$ (6) are ruled out because the repulsive part of their potential curve lies above the cut-off limit in the range of the vertical excitation defined by the turning points of the RKR curve for the ground state $v = 1$ ($R_{\min} = 2.06$ a.u.; $R_{\max} = 2.40$ a.u.); $E^2\Sigma^+$ is a bound state in the same internuclear range.

The photodissociation cross-sections for absorption from the $v = 0$ and $v = 1$ levels of the ground state are drawn as a function of the photon energy in Figs. 6a-e. In Fig. 7, we have collected all individual cross-sections shown in detail in Figs. 6a-e. It appears, more clearly now, that the most efficient channel is the $^2\Pi$ (5) state, but that $^2\Sigma^+$ (4) and $^2\Pi$ (4) contributes also to the process. On the other hand, the effect of the $^2\Pi$ (3) is negligible. The photodissociation probability P is defined by

$$P = \frac{1}{h} \int_{\lambda_T}^{\lambda_T} U_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda} \cdot \lambda \cdot d\lambda (\text{sec}^{-1}),$$

where σ_{λ} is the photodissociation cross-section, λ_T a threshold lying in the ultraviolet (1200 Å here), and U_{λ} is the energy density of the radiation field at wavelength λ .

CN POTENTIAL ENERGY CURVES

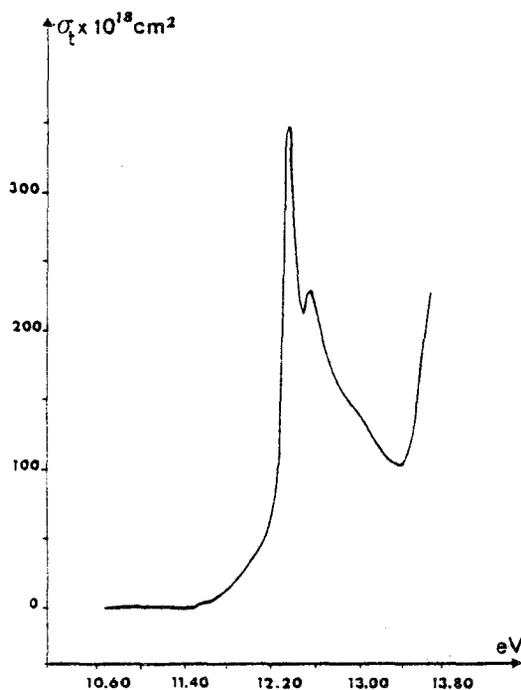


FIG. 7. Total photodissociation cross-section from $v' = 0$ level of the $X^2\Sigma^+$ state.

In the wavelength range studied, U_λ is held constant and set equal to 4×10^{-17} erg $\text{cm}^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ (28). The result of this integration gives a value of P equal to 11.7×10^{-10} sec^{-1} for $v = 0$ and 10.7×10^{-10} sec^{-1} for $v = 1$. These values are about 15 times that obtained for the photodissociation of C_2 (2). One can explain such a difference by three reasons: (i) The repulsive part of the involved potential curves lies generally in a more favorable position in CN than in C_2 . Hence, the overlaps between the bound wavefunction of the ground state and the continuum wavefunction are more important. (ii) The transition moments are about four times greater in CN, typically 0.80 a.u. for $^2\Sigma^+ (4) \rightarrow X^2\Sigma^+$ versus 0.2 a.u. in C_2 for $X^1\Sigma_g^+ - ^1\Pi_u$ (3). (iii) The CI used in our calculations favors the representation of the $X^2\Sigma^+$ and the $A^2\Pi$ states. Hence, the calculated excited states lie too high, the error being at most 0.9 eV. Moreover, the ionization potential of CN is known to be 14.17 eV (29, 30). Hence, the first Rydberg states of CN are located under the cut-off limit of 13.6 eV and, consequently, they could perturb excited $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$ states. Since these Rydberg states have never been observed, we can consider them to be probably predissociated and, therefore, we have neglected their influence on the photodissociation probability. Consequently, the photodissociation cross-sections should probably be decreased below the values given here by about 15%.

CONCLUSION

We have described in this article *ab initio* calculations of transition moments, oscillator strengths, radiative lifetimes, and photodissociation cross-sections for the CN molecule. Good agreement with the experimental band oscillator strengths $f_{\nu r}$

LAVENDY, GANDARA, AND ROBBE

has been obtained for the red and the violet systems of CN. Predicted $f_{\nu\nu'}$ values for the B-A system are given. The CN photodissociation probability has been found equal to about 10^{-9} sec^{-1} , which is greater than that for C₂ or CO, as postulated by Solomon and Klemperer (1), but we think, for the reasons developed in the preceding section, that this value is probably an upper limit.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. H. Lefebvre-Brion, Professor M. Alexander, E. Roueff, and Professor J. Schamps for reading the manuscript critically.

RECEIVED: December 22, 1983

REFERENCES

1. P. M. SOLOMON AND W. KLEMPERER, *Astrophys. J.* **178**, 389-421 (1972).
2. B. POUILLY, J. M. ROBBE, J. SCHAMPS, AND E. ROUEFF, *J. Phys. B.* **16**, 437-448 (1983).
3. P. E. CADE AND W. M. HUO, *J. Chem. Phys.* **47**, 614-647 (1967).
4. P. S. BAGUS, B. LIU, A. D. MCLEAN, AND M. YOSHIMINE, unpublished results.
5. G. RASEEV, *Chem. Phys. Lett.* **47**, 36-42 (1977).
6. H. LAVENDY, B. POUILLY, AND J. M. ROBBE, *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 379-407 (1984).
7. H. F. SCHAEFFER III AND T. G. HEIL, *J. Chem. Phys.* **54**, 2573-2580 (1971).
8. G. DAS, T. JANIS, AND A. C. WAHL, *J. Chem. Phys.* **61**, 1274-1279 (1974).
9. B. L. LUTZ, *Canad. J. Phys.* **48**, 1192-1207 (1970).
10. R. THOMSON AND F. W. DALBY, *Canad. J. Phys.* **46**, 2815-2819 (1968).
11. J. M. LISY AND W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* **70**, 4967-4970 (1979).
12. J. M. ROBBE AND H. LEFEBVRE-BRION, *J. Mol. Spectrosc.* **90**, 439-446 (1981).
13. J. M. LISY AND W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* **70**, 228-231 (1979).
14. S. GREEN, *J. Chem. Phys.* **57**, 4694-4698 (1972).
15. P. E. CADE, K. B. SALES, AND A. C. WAHL, *J. Chem. Phys.* **44**, 1973-2003 (1966).
16. R. ENGLEMAN AND P. E. ROUSE, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **15**, 831-838 (1975).
17. J. O. ARNOLD AND R. NICHOLLS, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **12**, 1435-1452 (1972).
18. C. SNEDEN AND D. L. LAMBERT, *Appl. J.* **259**, 381-392 (1982).
19. D. C. CARTWRIGHT AND P. J. HAY, *Astrophys. J.* **257**, 383-387 (1983).
20. N. DURIC, P. ERMAN, AND M. LARSSON, *Phys. Scr.* **18**, 39-46 (1978).
21. M. JEUNEHOMME, *J. Chem. Phys.* **42**, 4086-4088 (1965).
22. M. LARSSON, E. M. SIEGBAHN, AND H. ÅGREN, *Astrophys. J.* **272**, 369-376 (1983).
23. A. SCHADEE, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **7**, 169-183 (1967).
24. W. M. JACKSON, *J. Chem. Phys.* **61**, 4177-4182 (1974).
25. J. B. HALPERN AND X. TANG, *Chem. Phys. Lett.* **97**, 170-174 (1983).
26. C. CONLEY, J. B. HALPERN, J. WOOD, C. VAUGHN, AND W. M. JACKSON, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 224-227 (1980).
27. D. H. KATAYAMA, T. A. MILLER, AND V. E. BONDYBEY, *J. Chem. Phys.* **71**, 1662-1669, (1979).
28. K. R. LANG, "Astrophysical Formulae," p. 167, Springer-Verlag, Berlin/New York, 1980.
29. D. D. DAVIS AND H. OKABE, *J. Chem. Phys.* **49**, 5526-5531 (1968).
30. J. B. MOFFAT, *J. Mol. Struct.* **25**, 303-307 (1975).

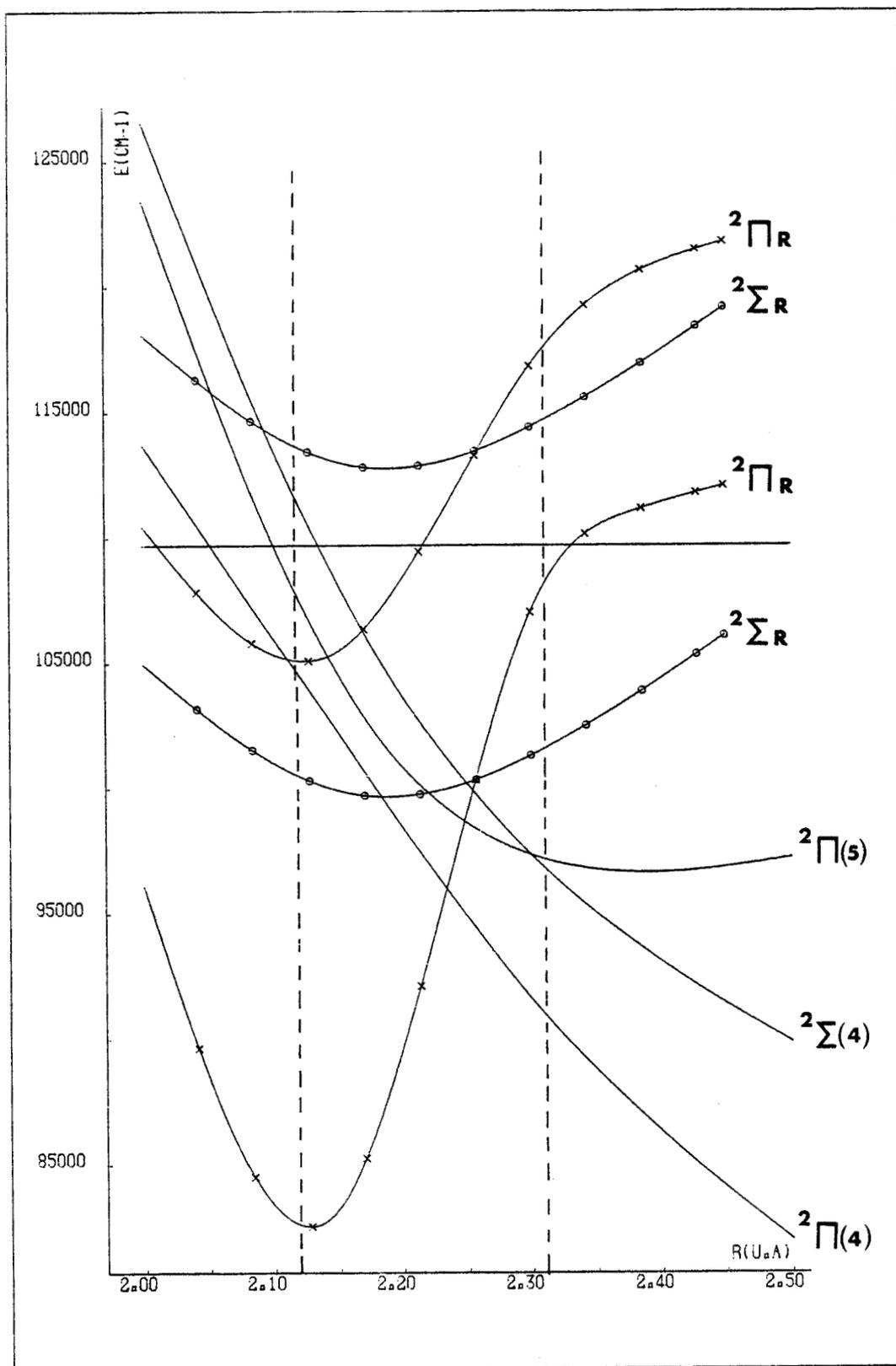


Figure a - Représentation SCF des premiers états de Rydberg doublets Σ_R et Π_R de CN.

COMMENTAIRES RELATIFS A L'ARTICLE PRÉCÉDENT

Le taux de photodissociation de CN que nous avons obtenu est environ 15 fois plus élevé que celui de C_2 . Ceci s'explique par le fait que les recouvrements entre la fonction d'onde de l'état fondamental ($X^2\Sigma^+$, $v = 0$) et celles des états excités sont plus favorables et que les moments électroniques de transition sont environ 4 fois plus grands que dans C_2 .

Bien qu'il soit admis que le taux de photodissociation de CN doive être plus élevé que celui de C_2 , l'inclusion de notre valeur dans un modèle récent du nuage interstellaire diffus ζ Ophiuchus (VIALA et ROUEFF 1985 (26)) pose de sérieux problèmes et donne une abondance de CN d'un ordre de grandeur inférieur aux observations. Il semble donc qu'il faille inclure dans le processus du calcul les états de Rydberg de la molécule CN comme cela a été fait pour C_2 . Il reste alors à s'assurer de l'existence de tels états dans la région concernée (10 - 13,6 eV). En partant de la même base d'orbitales atomiques pour C et N que celle du calcul effectué sur CN, et en la gonflant avec des orbitales diffuses centrées sur le centre de charge, nous avons calculé, au niveau SCF seulement et pour quatre valeurs de la distance internucléaire comprises entre 2.00 et 2.50 u.a. l'énergie de l'ion CN^+ et celle des premiers états de Rydberg de symétrie $2\Sigma^+$ et 2Π . L'énergie du premier état $2\Sigma^+$ est 101000 cm^{-1} à $R = 2.30\text{ u.a.}$, celle du premier 2Π est 107000 cm^{-1} au-dessus du fondamental $X^2\Sigma^+$, donc bien dans la zone cherchée. La figure a montre la position des quatre premiers états de Rydberg dans la gamme des distances internucléaires 2.00 - 2.50 u.a. par rapport aux états 2Σ (4), 2Π (4) et 2Π (5) de CN qui donnent pratiquement la totalité de la photodissociation. Dès lors, il est permis de penser que les états de Rydberg peuvent jouer un rôle non négligeable dans l'étude de la photodissociation de CN. Il faudra évidemment s'en assurer par un calcul complet SCF+IC.

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

- (1) - BODEN F.C. et THRUSH B.A.
Proc. Roy. Soc. London, A 305, 107 (1968).
- (2) - SOLOMON P.M. et KLEMPERER W.
Astrophys. J. 178, 389 (1972).
- (3) - FEDERMAN S.R., DANKS A.C. et LAMBERT D.L.
Astrophys. J. 287, 219 (1984).
- (4) - THOMSON R. et DALBY F.W.
Canad. J. Phys. 46, 2815 (1968).
- (5) - DAS G., JANIS T. et WAHL A.C.
J. Chem. Phys. 61, 1274 (1974).
- (6) - GREEN S.
J. Chem. Phys. 57, 4694 (1972).
- (7) - JEUNEHOMME M.
J. Chem. Phys. 42, 4086 (1965).
- (8) - ARNOLD J.O. et NICHOLLS R.W.
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 12, 1435 (1972).
- (9) - TREFFERS R.
Ap. J. 196, 883 (1975).
- (10) - DURIC M., ERMAN P. et LARSSON M.
Phys. Scr. 18, 39 (1978).
- (11) - SNEDEN C. et LAMBERT D.
Ap. J. 259, 381 (1982).

- (12) - JACKSON W.M.
J. Chem. Phys. 61, 4177 (1974).
- (13) - DANYLEWYCH L.L. et NICHOLLS R.W.
Proc. Roy. Soc. London, A 360, 557 (1978).
- (14) - HALPERN J.B. et TANG X.
Chem. Phys. Lett. 97, 170 (1983).
- (15) - CARTWRIGHT D.C. et HAY P.J.
Astrophys. J. 257, 383 (1983).
- (16) - LARSSON M., SIEGBAHN E.M. et AGREN H.
Astrophys. J. 272, 369 (1983).
- (17) - BENNET R.G. et DALBY F.W.
J. Chem. Phys. 36, 399 (1962).
- (18) - MOORE J.H. et ROBINSON D.W.
J. Chem. Phys. 48, 4870 (1968).
- (19) - LISZT H.S. et HESSER J.E.
Ap. J. 159, 1101 (1970).
- (20) - COOK T.J. et LEVY D.H.
J. Chem. Phys. 59, 2387 (1973).
- (21) - LUK C.K. et BERSOHN R.
J. Chem. Phys. 58, 2153 (1973).
- (22) - KATAYAMA D.H., MILLER T.A. et BONDYBEY V.E.
J. Chem. Phys. 71, 1662 (1979).
- (23) - CONLEY C., HALPERN J.B., WOOD J., VAUGHN C. et JACKSON W.M.
Chem. Phys. Lett. 73, 224 (1980).
- (24) - WERNER H.J.
J. Chem. Phys. 80, 5080 (1984).

- (25) - COSTES M., NAULIN C. et DORTHE G.
Chem. Phys. Lett. 113, 569 (1985).
- (26) - VIALA Y. et ROUEFF E. (*à paraître*) (1985).

PARTIE III

MÉTHODES ET TECHNIQUES DE CALCUL

AB-INITIO DE LA SURFACE DE

POTENTIEL DU SYSTEME C_2-H_2

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

La découverte de la molécule C_2 par SOUZA et LUTZ (1) en 1977 dans les nuages interstellaires diffus a suscité beaucoup d'intérêt de la part des astrophysiciens.

En effet, elle constitue un excellent test de l'importance des réactions chimiques en phase gazeuse pour la formation des molécules interstellaires et elle a l'avantage d'être facilement observable depuis des sites terrestres car elle présente de nombreuses raies d'absorption dans le rouge et le proche infra-rouge. C'est une différence importante avec la molécule H_2 qui absorbe dans l'ultra-violet et ne peut être aisément observée que par des télescopes embarqués sur satellites. Les informations concernant la température, la densité et le champ de rayonnement dans les nuages interstellaires deviennent de ce fait plus accessibles.

Depuis sa découverte la molécule C_2 a été observée par SNOW (2), CHAFFEE et LUTZ (3) en 1978, HOBBS (4) en 1979, CHAFFEE, LUTZ et BLACK (5) en 1980, COSMOVICI et STRAFELLA (6) en 1981, HOBBS et CAMPBELL (7) puis DANKS et LAMBERT (8) en 1982. Cet ensemble d'observations n'a pas permis à l'heure actuelle d'établir de manière univoque les conditions physiques qui règnent dans les nuages interstellaires diffus où C_2 a été observée, en particulier les observations de CHAFFEE, LUTZ et BLACK (5) conduisent à une température rotationnelle du milieu de l'ordre de 97K apparemment en désaccord avec la température cinétique de 45K déduite du modèle de BLACK, HARTQVIST et DALGARNO (9) à partir des raies d'absorption UV de H_2 . Or la température rotationnelle déterminée à partir des observations de CHAFFEE, LUTZ et BLACK (5) n'est une bonne mesure de la température cinétique des gaz que si les collisions inélastiques avec les espèces abondantes du milieu (H ou H_2) dominent l'équilibre statistique des populations rotationnelles. En l'absence de valeur théorique, VAN DISHOECK et BLACK (10) ont considéré, dans leur modèle de l'excitation interstellaire de C_2 , que la section efficace de collision de C_2 par H ou H_2 était constante et égale à sa valeur géométrique ($\pi R_e^2 (^1\Sigma^+) = 5 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$). La confirmation de cette valeur ou mieux

l'obtention de valeurs moins intuitives suppose la connaissance de l'anisotropie rotationnelle du potentiel inter-moléculaire de C_2-H_2 que nous nous proposons de calculer dans le cadre de ce travail.

S'il est possible à l'heure actuelle de déterminer, par des calculs ab-initio, la surface de potentiel d'un système de deux molécules diatomiques, c'est grâce à la fois aux progrès accomplis dans le domaine des méthodes de calculs et aux capacités accrues des ordinateurs. Il n'en demeure pas moins que ce problème reste complexe, surtout lorsque le nombre d'électrons du système dépasse la dizaine. C'est pourquoi les premiers travaux utilisant la méthode SCF+IC (Self Consistent Field + Interaction de Configuration) ont été effectués à partir de 1972 sur le système à quatre électrons H_2-H_2 . Parmi les plus récents, citons KOCHANSKI et coll (11a, 11b), BENDER et SCHAEFFER (12), PATCH (13), GALLUP (14), et enfin BURTON et SENFF (15a, 15b) qui font d'ailleurs une revue complète des travaux publiés sur ce système.

Mais les méthodes "ab-initio" ne constituent pas le seul moyen de calculer un potentiel d'interaction moléculaire. Historiquement d'ailleurs les méthodes basées sur la théorie des perturbations ont été développées dès 1942. Ainsi des calculs ont été menés en 1973 par KOCHANSKI (16) sur le système H_2-H_2 par la méthode de MUSER et AMOS (17) qui ne nécessite que la connaissance des fonctions d'onde d'ordre zéro de chaque système considéré isolé. BERNS et VAN DER AVOIRD (1980) (18) ont appliqué cette méthode au système N_2-N_2 . Récemment l'étude du système $CO-H_2$ a été faite par PRISSETTE et coll (1978) (19) et par FLOWER et coll (1979) (20) en combinant les techniques du calcul ab-initio (limitées au niveau SCF en raison du coût présumé d'un calcul IC complet sur un système moléculaire aussi lourd) et celles de la théorie des perturbations. Ces méthodes de perturbation donnent à grande et moyenne distance des résultats satisfaisants. Par contre à courte distance, c'est-à-dire lorsque le recouvrement des nuages électroniques devient trop important, ces méthodes conduisent dans leur application brutale à des états physiquement inacceptables et deviennent de ce fait d'usage très délicat.

Signalons pour être complets la méthode du gaz d'électrons libres développée indépendamment par GORDON et KIM (21) et GAYDAENKO et NIKULIN (22) et appliquée aux calculs de surface de potentiel par PARKER, SNOW et PACK en 1975 (23) sur le système $HF-HF$ et par VAN HEMERT en 1983 (24)

sur le système CO-H₂. Cette méthode conduit à une représentation correcte de l'énergie d'interaction dans les zones faiblement répulsives et faiblement attractives avant le puits du potentiel. A longue distance le modèle du gaz d'électrons libres n'est plus valable et il doit être fait appel à une procédure de corrections (introduction des forces de Van der Waals proposée par RAE (25) ou utilisation du modèle de DRUDE (26)) afin de tenir compte des termes d'induction et de dispersion.

Nous nous proposons de déterminer la surface du potentiel du système C₂+H₂ dans la zone des collisions inélastiques (typiquement 5-20 u.a.) par une méthode ab-initio SCF+IC.

Il est bon de noter dès à présent que même dans la configuration électronique fondamentale du système total, le traitement ab-initio de la surface suppose, qu'à chaque étape du calcul, des compromis soient trouvés entre la précision que l'on souhaite atteindre et l'investissement en temps de calcul que l'on peut faire. Toute la démarche que nous avons adoptée et qui sera exposée par la suite a été guidée par ces impératifs.

Compte tenu des conditions physiques régnant dans les nuages interstellaires diffus ($T \lesssim 500\text{K}$), il n'est pas nécessaire d'envisager que C₂ et H₂ soient dans un état électronique autre que leur état fondamental respectif $^1\Sigma_g^+$. De plus sachant que les premiers niveaux vibrationnels excités de C₂ et de H₂ se trouvent respectivement à 2360K et 6320K au dessus du niveau $v = 0$, nous avons travaillé dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide, c'est-à-dire que chaque molécule est figée dans son état fondamental à sa distance d'équilibre ($R = 1.40$ u.a. pour H₂ et $R = 2.35$ u.a. pour C₂). Dans cette optique, on évite aussi les problèmes que poserait la surface obtenue avec C₂ dans l'état $a^3\Pi_u$, qui n'est distante de la surface fondamentale que de 1000K. Cette approche exclut évidemment la possibilité de traiter l'excitation vibrationnelle de C₂ mais cette limitation n'a pas de conséquence pour le but que nous poursuivons à savoir le calcul de l'excitation rotationnelle de C₂ par collision avec H₂.

Il est généralement admis que les orbitales moléculaires (OM) issues du calcul SCF du système total constituent le point de départ dans ce type d'étude (voir chapitre IV). Pourtant des tests effectués pour le système C₂+H₂ ont montré que les OM ainsi déterminées n'étaient

pas satisfaisantes. Nous avons donc choisi d'aborder le calcul ab-initio de cette surface de la manière suivante : un calcul SCF de l'énergie de l'état fondamental $^1\Sigma_g^+$ de chaque sous-système (C_2 ou H_2) fournit les OM occupées optimisées variationnellement sur l'énergie. Ces OM constituent l'ensemble des OM occupées du système total après orthogonalisation. Il faut adjoindre, à cet ensemble, des OM virtuelles permettant de rendre compte de l'énergie de corrélation interne de chaque sous-système pris isolément, et un ensemble d'OM virtuelles spécifiques pour traduire l'énergie d'interaction entre sous-systèmes, que l'on appellera par la suite "deuxième couche d'OM virtuelles".

Pour déterminer toutes ces orbitales virtuelles, nous avons utilisé la méthode des orbitales atomiques polarisées (OAP), car elle permet de sélectionner l'espace minimum nécessaire au calcul d'interaction de configurations et donc de réduire dans une proportion importante la dimension de la matrice d'IC à considérer. Cette technique nouvelle a été appliquée avec succès par G. CHAMBAUD et coll (27) à l'étude de H_2 , H_3 et N_2 , par B. LEVY, J. RIDARD et LE COARER (28) à celle de CH^+ ; P. ARCHIREL l'a appliquée au transfert de charge dans ArN_2^+ (29) et P. PERNOT au calcul des états fondamentaux de H_2 , N_2 et CH^+ (30) et aux problèmes d'hybridation d'orbitales dans N_2 . Dans toutes ces études, l'usage des OAP, a surtout permis d'accélérer la convergence de l'énergie de corrélation ou de représenter les états excités. Nous nous proposons d'étendre le champ des applications des OAP à la détermination des orbitales moléculaires de la seconde couche que nous testerons sur les polarisabilités statiques parallèle et perpendiculaire de chaque sous-système. Toutes ces orbitales moléculaires seront convenablement orthogonalisées entre elles.

L'énergie d'interaction du système C_2+H_2 , qui traduit l'action des forces électrostatiques, d'induction et de dispersion (ces deux dernières étant exclusivement obtenues au stade IC), a été calculée pour différentes géométries et différentes valeurs de la distance des centres de charge de chaque sous-système comprises entre 5.5 et 16 u.a. de manière totalement ab-initio. Pour des distances intermoléculaires supérieures à 16 u.a., nous avons développé le potentiel d'interaction en puissances inverses de la distance intermoléculaire selon la théorie des perturbations présentée par BUCKINGHAM (31). Cette démarche fixe le plan de l'exposé qui va suivre : après quelques rappels sur le choix des orbi-

tales atomiques de base, la méthode SCF, la méthode des OAP et les caractéristiques des IC développées ici, nous traiterons de la construction de l'ensemble des OM des systèmes isolés H_2 puis C_2 . Puis nous testerons les orbitales moléculaires virtuelles dites de seconde couche ainsi que les excitations dosées et contrôlées de l'IC sur leur aptitude à rendre compte de la polarisabilité des molécules. Enfin, la méthode nouvelle de calcul de l'énergie d'interaction d'un super système que nous proposons sera d'abord appliquée et testée sur le système bien connu H_2-H_2 avant d'être appliquée au système C_2-H_2 .

L'ensemble de ces calculs a été réalisé à l'aide des programmes HONDO pour l'étape SCF, CIPSI et un programme de diagonalisation par la méthode de DAVIDSON pour l'étape IC, en partie sur l'ordinateur MODCOMP du Laboratoire de Chimie Quantique de l'E.N.S.J.F.-Montrouge et en partie au CIRCE sur un NAS 9080. D'autres programmes, mis au point au Laboratoire de Chimie Quantique, (OAP, OPOM, CONGEN), ont été utilisés pour les calculs intermédiaires.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES ET TECHNIQUES DE CALCUL AB INITIO

- LES ORBITALES ATOMIQUES

Les fonctions de base couramment utilisées en calcul de structure moléculaire se rangent en deux catégories :

- les fonctions ou orbitales dites de SLATER (32) dont la forme est :

$$\chi^S(n, \ell, m) = N_S r^{n-1} \exp(-\zeta r) \cdot Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$$

où n est le nombre quantique principal.

et - les fonctions ou orbitales gaussiennes qui s'écrivent en coordonnées cartésiennes :

$$\chi_{ijk}^G = N_G \cdot x^i y^j z^k \cdot \exp[-\zeta(x^2 + y^2 + z^2)]$$

où i , j et k sont des nombres entiers.

Dans ces expressions, N_S et N_G sont des facteurs de normalisation et ζ un exposant dont la valeur est souvent donnée dans des tables (CLEMENTI et ROETTI (33) et FROESE-FISHER (34) pour les orbitales de Slater et par HUZINAGA et SAKAI (35), VEILLARD (36), WACHTERS (37), WHITMAN (38), VAN DUIJNEVELDT (39) pour les orbitales gaussiennes).

Les orbitales de Slater sont utilisées de préférence pour les calculs de structure électronique des molécules linéaires pour lesquelles on se limite au domaine des distances internucléaires petites sans s'intéresser aux calculs des énergies de liaison et des limites de dissociation.

Par contre, dans le cas des molécules polyatomiques non linéaires, les orbitales gaussiennes présentent le net avantage de rendre plus aisés les calculs des intégrales bi-électroniques (SCHAEFFER, 40). Afin de réduire davantage les temps de calcul, ces bases d'orbitales sont très souvent contractées (WHITTEN, 41), (CLEMENTI and DAVIS, 42). L'étude de C_2-H_2 a donc été envisagée avec une base d'orbitales gaussiennes contractées.

- LA METHODE SCF

La méthode du champ auto-cohérent (SCF) adaptée par ROOTHAN (43, 44) aux calculs d'énergie moléculaire repose sur le principe variationnel qui postule que l'énergie $E_e = \int \psi_e^* H \psi_e d\tau$, calculée pour chaque fonction d'onde normalisée ψ_e , admet pour limite inférieure l'énergie vraie.

Dans l'approximation LCAO-MO, cette méthode consiste à faire varier les coefficients C_{ij} des orbitales moléculaires Φ_i ($\Phi_i = \sum_j C_{ij} \chi_j$) de manière à minimiser l'énergie de l'état le plus bas pour une symétrie donnée. Les vecteurs propres qui résultent de la diagonalisation de la matrice hamiltonienne sont les orbitales moléculaires occupées. Le processus génère en outre un bloc d'orbitales moléculaires dites virtuelles qui sont orthogonalisées à l'ensemble des orbitales occupées et dont le nombre est tel que l'espace des OM ait la dimension de l'espace des orbitales atomiques. Cette façon de construire les orbitales moléculaires virtuelles entraîne deux conséquences importantes au niveau de leur utilisation pour un calcul IC ultérieur : la première est que les orbitales virtuelles n'ont pas de signification spectroscopique et qu'elles ne sont généralement pas localisées à l'exception de celles de plus basse énergie ; la seconde est le grand nombre d'OM construites dans la méthode SCF, nombre d'autant plus important que l'on a choisi une base étendue d'OA. Or pour atteindre la meilleure énergie au niveau IC, il faudrait prendre en compte toutes les orbitales moléculaires, ce qui nous conduirait à des tailles gigantesques de la matrice d'IC et par voie de conséquence à des coûts de calculs prohibitifs.

On est donc amené à limiter le nombre des OM virtuelles que l'on considère dans l'IC. Diverses techniques sont possibles parmi lesquelles le calcul d'orbitales naturelles introduites par LÖWDIN (45), la technique INO (Iterative Natural Orbitals) par BENDER et DAVIDSON (46). Le plus souvent on procède de la manière suivante :

- on néglige l'énergie de corrélation du coeur, qui est une constante en gardant les OM associées, qui sont très profondes en énergie, toujours bioccupées ;
- on tronque l'IC en ne retenant qu'un certain niveau d'excitation ;
- enfin, on ne retient parmi les OM virtuelles que celles dont l'énergie est située sous un certain seuil.

Cette procédure bien que non rigoureuse, permet dans la plupart des cas de fournir à peu près 85 % de l'énergie de corrélation mais ne permettra pas de rendre compte d'effets aussi fins que l'énergie d'interaction que nous nous proposons de calculer. Nous allons montrer que la méthode des orbitales atomiques polarisées (OAP) que nous avons utilisée est un remède à ces problèmes.

- LA METHODE DES OAP ET LA CONSTRUCTION DES OM DE VALENCE

En fait plusieurs modèles d'OAP ont déjà été proposés :

- orbitales atomiques modifiées de MULLIKEN (47,48) ;
- OAP de ADAMS (49,50) ;
- Deformed Atoms in Molecules, ARAI (51,52).

Toutes ces méthodes sont basées sur les trois conditions nécessaires suivantes :

- a) les OAP constituent un ensemble de fonctions monoélectroniques orthogonales qui forment une base minimum pour le système moléculaire étudié.
- b) Elles sont développées sur la base étendue des orbitales atomiques choisies pour le calcul SCF.

- c) Elles engendrent un espace d'orbitales contenant exactement les OM occupées résultant d'un calcul SCF sur la base des OA.

Ces trois conditions ne sont pas suffisantes pour engendrer un espace unique d'orbitales. Après avoir remarqué qu'un calcul MCSCF de valence en base étendue donne à peu près le même abaissement d'énergie totale par rapport au calcul SCF correspondant qu'un calcul SCF + IC totale en base minimale, B. LEVY et son groupe de l'E.N.S.J.F. de Montrouge, ont montré qu'il était possible de représenter l'espace des OM MCSCF par des orbitales proches des orbitales des atomes libres (OAL).

Ils ont donc choisi d'imposer en plus :

- d) que les OAP calculées présentent un recouvrement maximal avec les OAL dans la limite de la condition c) ;
- e) par commodité de calcul, les OAP sont orthonormalisées bien que cette opération se traduise par une légère délocalisation.

Mathématiquement, on peut traduire la ressemblance entre les Na OAP (χ_p') et les Na OAL (χ_p) des atomes isolés par la minimisation de la quantité :

$$F = \sum_{p=1, Na} |\chi_p - \chi_p'|^2$$

Alors l'expression des OAP est très simple :

$$\chi_p' = \sum_{q=1, Na} (S^{-1/2})_{pq} P \chi_q$$

où P est le projecteur dans l'espace des OAP défini par :

$$P = \sum_{i=1}^{N_0} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| + \sum_{n=1}^{Na-N_0} |f_n\rangle \langle f_n|$$

Dans cette équation, les $|\varphi_i\rangle$ sont les N_0 OM occupées du calcul SCF et les $|f_n\rangle$ sont des fonctions orthogonales aux précédentes et où S est la matrice des recouvrements $\langle \chi_p | P | \chi_q \rangle$. Pour plus de détails le lecteur est renvoyé à l'appendice III.

A ce stade, on peut utiliser les OAP de deux manières différentes :

- la première pour des calculs OAP Valence-Bond tels que ceux présentés dans la thèse de P. PERNOT (30) et dans l'article de G. CHAMBAUD et coll (27) ;
- la seconde consiste à compléter l'espace des OM occupées issues d'un calcul SCF par des OM virtuelles de valence optimisées formées par combinaisons linéaires des OAP.

L'avantage de cette seconde approche réside dans le fait qu'elle permet de bien cerner l'espace des OM de valence (tant pour les occupées que pour les virtuelles). De plus, il s'est avéré qu'au niveau de l'IC de valence, on générerait moins de déterminants en partant d'OM virtuelles optimisées qu'en utilisant la méthode OAP-Valence Bond. Cela tient au fait que le nombre d'électrons découplés est plus grand dans ce dernier type de calcul. En effet pour le système C_2-H_2 , une IC totale de valence obtenue en permettant toutes les excitations vers les OM virtuelles (c'est-à-dire jusqu'au degré d'excitation 8 pour C_2) à partir des OM occupées -sauf les $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ gelées- contient 1320 déterminants. Par contre, une IC limitée aux seules mono et diexcitations à partir d'un déterminant de référence écrit en termes d'OAP contiendrait 2760 déterminants.

L'ensemble d'orbitales moléculaires ainsi créé forme ce que l'on appelle les OM de 1^o couche. Mais il est bien connu qu'une IC de valence n'est pas propre à rendre compte de la corrélation des formes ioniques et ne permet pas une relaxation suffisante des électrons. Il faut alors compléter cet ensemble d'OM de valence par des orbitales virtuelles oscillantes dont le rôle est double : assurer la corrélation angulaire pour chaque système isolé et traduire l'énergie de dispersion lorsque ces systèmes interagissent. Ces OM formeront ce que l'on a appelé l'ensemble des OM de 2^o couche.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant les différents types d'IC que nous avons construit pour rendre compte des énergies de corrélation et de dispersion.

- L'INTERACTION DE CONFIGURATION

Dans l'approximation HARTREE-FOCK, chaque électron d'un ensemble de n électrons est soumis au potentiel moyen créé par les $(n-1)$ électrons restants. Cette approximation néglige les répulsions instantanées entre les électrons dont la contribution à l'énergie totale représente l'énergie de corrélation. Bien qu'elle ne soit qu'un faible pourcentage de l'énergie totale, l'énergie de corrélation est généralement du même ordre de grandeur que les énergies d'excitation électronique et est souvent supérieure aux quantités d'énergie nécessaires à la rupture de liaisons chimiques ; elle représente donc une grandeur de première importance.

La méthode la plus courante pour tenir compte de l'énergie de corrélation est un calcul d'interaction de configurations (IC). La fonction d'onde moléculaire est alors représentée soit par une somme de fonctions multiparticules Φ_i , appelées "configuration state functions" (CSF), qui sont toutes fonctions propres de l'opérateur S^2 :

$$\psi_e = \sum_i C_i \Phi_i$$

où les coefficients C_i sont obtenus par diagonalisation de la matrice énergie dans la base des OM Φ_i déterminées à l'étape SCF, soit par l'ensemble des déterminants que l'on peut construire en occupant toutes les spin-orbitales de façon à garder la symétrie moléculaire totale. En fait, toutes les excitations à partir d'un déterminant dit de référence qui est en général celui qui correspond à la configuration fondamentale SCF n'ont pas le même rôle et on peut les classer pour notre problème en trois catégories :

- a) l'IC de valence, encore appelée IC de 1^o couche, qui correspond à toutes les excitations à l'intérieur de la couche de valence déterminée par les orbitales SCF occupées et les orbitales virtuelles de valence construites à partir des OAP. Ce type d'IC rend compte de la corrélation gauche-droite puisqu'il permet une relaxation des électrons des couches liantes vers les couches antiliantes de valence et on admet couramment qu'elle représente les 9/10 de l'énergie de corrélation ;

- b) L'IC de corrélation angulaire qui provient essentiellement de la mono-excitation d'un électron de la couche de valence vers les orbitales moléculaires de 2^o couche tout en conservant la symétrie totale de chaque système isolé, c'est-à-dire des excitations du type $\sigma_{g,u}^{val} \rightarrow \sigma_{g,u}^{2^oC}$ et $\pi_{u,g}^{val} \rightarrow \pi_{u,g}^{2^oC}$;
- c) L'IC de dispersion qui doit rendre compte de la déformation des nuages électroniques lorsque les molécules C₂ et H₂ sont mises en présence. Dans ce cas, le super-système C₂+H₂ a une symétrie moindre que celle de chaque molécule isolée. En particulier, il n'existe plus de centre d'inversion au niveau du super-système, ce qui lève la symétrie u/g. De plus si les deux molécules sont dans un même plan, et selon leurs orientations respectives, les orbitales σ et π dans ce plan peuvent ne plus appartenir à des représentations irréductibles différentes. Il faudra donc permettre les mono-excitations d'un électron de valence vers les orbitales moléculaires de 1^{ère} et 2^o couche désormais accessibles pour chaque molécule.

Pour traiter ces IC, nous disposons de deux types de programmes :

- un programme utilisant la méthode de diagonalisation de DAVIDSON (53) qui convient parfaitement ici puisque l'on se contentera de la première racine de l'IC. Pour des raisons évidentes de temps de calcul et de prix de revient, nous nous sommes fixés une taille maximum de la matrice IC à diagonaliser de l'ordre de 5000 déterminants. Pour respecter cette limitation, nous avons sélectionné pour chaque sous-système C₂ ou H₂ les déterminants dont le coefficient dans la fonction d'onde IC est supérieur à un seuil donné, de manière à rendre correctement compte de l'énergie de corrélation. Puis nous avons permis toutes les mono-excitations vers la couche virtuelle de valence et la 2^o couche d'OM à partir des déterminants les plus importants de l'IC de valence de C₂ et de H₂. L'espace d'IC final est le produit tensoriel de ces deux espaces d'IC compte tenu de la symétrie du problème.
- la méthode CIPSI (configuration interaction by perturbation of a multiconfiguration wavefunction selected iteratively) qui réalise la diagonalisation exacte d'un ensemble de déterminants $S^{(n)}$ que l'on appelle

"générateurs" et qui contient le déterminant SCF et les déterminants représentant la fonction d'onde des premiers états excités ; on obtient les vecteurs propres ψ_M^0 et l'ensemble des valeurs propres E_M^0 qui constituent la contribution par interaction de configurations à l'énergie de corrélation des états M.

On effectue ensuite un calcul de perturbation limité à l'ordre 2, en prenant les fonctions propres ψ_M^0 comme fonction d'ordre zéro ; on engendre ainsi un sous-espace $T^{(n)}$ beaucoup plus grand que $S^{(n)}$. L'énergie obtenue par la perturbation sur ψ_M^0 est ajoutée à l'énergie SCF et à la valeur propre E_M^0 pour fournir l'énergie totale de l'état M. Plus précisément, ce calcul d'énergie de perturbation est traité dans le processus CIPSI de deux façons différentes appelées : partitions des énergies Epstein-Nesbet et Moller-Plesset. Des détails sur ces deux partitions sont donnés par G. CHAMBAUD (89) et rappelés en appendice IV.

Les déterminants de l'espace $T^{(n)}$ dont la contribution à l'énergie est supérieure à un seuil fixé sont ajoutés à ceux de l'espace $S^{(n)}$ pour fournir l'espace $S^{(n+1)}$. Le processus est arrêté lorsque l'énergie de perturbation est très nettement inférieure à la valeur propre E_M^0 pour l'état M.

En limitant l'espace des générateurs à 500 déterminants environ, ce processus génère pour C_2-H_2 jusqu'à $1.7 \cdot 10^6$ déterminants par perturbation pour un temps de calcul NAS9080 (CIRCE) de l'ordre de 60 minutes.

En fait, l'analyse de la fonction d'onde IC issue d'un calcul CIPSI, montre que l'espace des générateurs recouvre l'IC de valence sélectionnée de C_2-H_2 telle qu'elle est exposée dans la méthode de diagonalisation de DAVIDSON. Par contre toutes les mono-excitations vers la 2^o couche d'OM seront calculées par perturbation au 2^o ordre et on peut supposer que leur effet sera maximisé par ce processus.

Si nous avons choisi d'utiliser en parallèle ces deux méthodes d'IC totalement différentes dans leur conception, c'est d'une part pour tester de l'aptitude de ces méthodes à rendre compte de quantités d'énergies aussi faibles que celles mise en jeu dans notre étude, et d'autre part pour avoir un point de comparaison sur les résultats obtenus pour le système C_2-H_2 pour lequel il n'existe aucune donnée expérimentale, ni théorique.

Après ces rappels généraux sur les techniques de calcul, nous allons dans un premier temps déterminer les OM et les IC pour les molécules H_2 et C_2 prises isolément.

CHAPITRE II

LA MOLÉCULE H₂

1 - BASE D'ORBITALES ATOMIQUES

Pour représenter les OM de la molécule H₂, nous avons choisi une base d'orbitales atomiques gaussiennes 9s, 3p contractée en 4s, 3p par SIEGBAHN et LIU (54) et reportée dans la Table I. Cette base a été optimisée dans un calcul d'IC complète à la distance d'équilibre de H₂ et donne au niveau SCF une valeur de l'énergie $E(X^1\Sigma_g^+) = -1.13349$ u.a. tout à fait comparable à la valeur de -1.13364 u.a. obtenue par KOLOS et WOLNIEWICZ (55) dans un calcul "exact".

Cette base sera utilisée comme point de départ de nos calculs en IC, mais nous verrons que le critère d'optimisation sur l'énergie ne permet pas forcément de bien représenter la polarisabilité de la molécule et par conséquent les effets de dispersion recherchés dans le système total C₂-H₂. Nous effectuerons alors des calculs sur la polarisabilité de la molécule H₂ afin d'optimiser les coefficients ζ_p de la base choisie.

2 - CHOIX DE L'ESPACE DES OM

Pour la molécule H₂, seule l'orbitale moléculaire $1\sigma_g$ est occupée au niveau SCF. A partir de la base minimale sur l'hydrogène (1s), on obtient deux OAP équivalentes, une sur chaque centre, que l'on note χ_1' et χ_2' . L'espace de valence a la dimension 2 et est composé de l'orbitale issue du calcul SCF $1\sigma_g$ qui est telle que $1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1' + \chi_2')$ et de l'orbitale $1\sigma_u$ que l'on construit orthogonale à la précédente et qui est $1\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1' - \chi_2')$. Le comportement radial des orbitales atomiques polarisées de l'hydrogène est représenté sur la figure 1a ; nous y avons également porté les orbitales atomiques des atomes libres afin de mettre clairement en évidence le phénomène de contraction des OAP sur les

TABLE I - Base de l'hydrogène

Type	ζ	Coefficients de contraction
s	837.220	0.00011
	123.524	0.00089
	27.7042	0.00474
	7.82599	0.01952
	2.56504	0.06586
	0.938258	0.17801
s	0.372145	1.0
s	0.155838	1.0
s	0.066180	1.0
p	2.1175	1.0
p	0.77	1.0
p	0.28	1.0

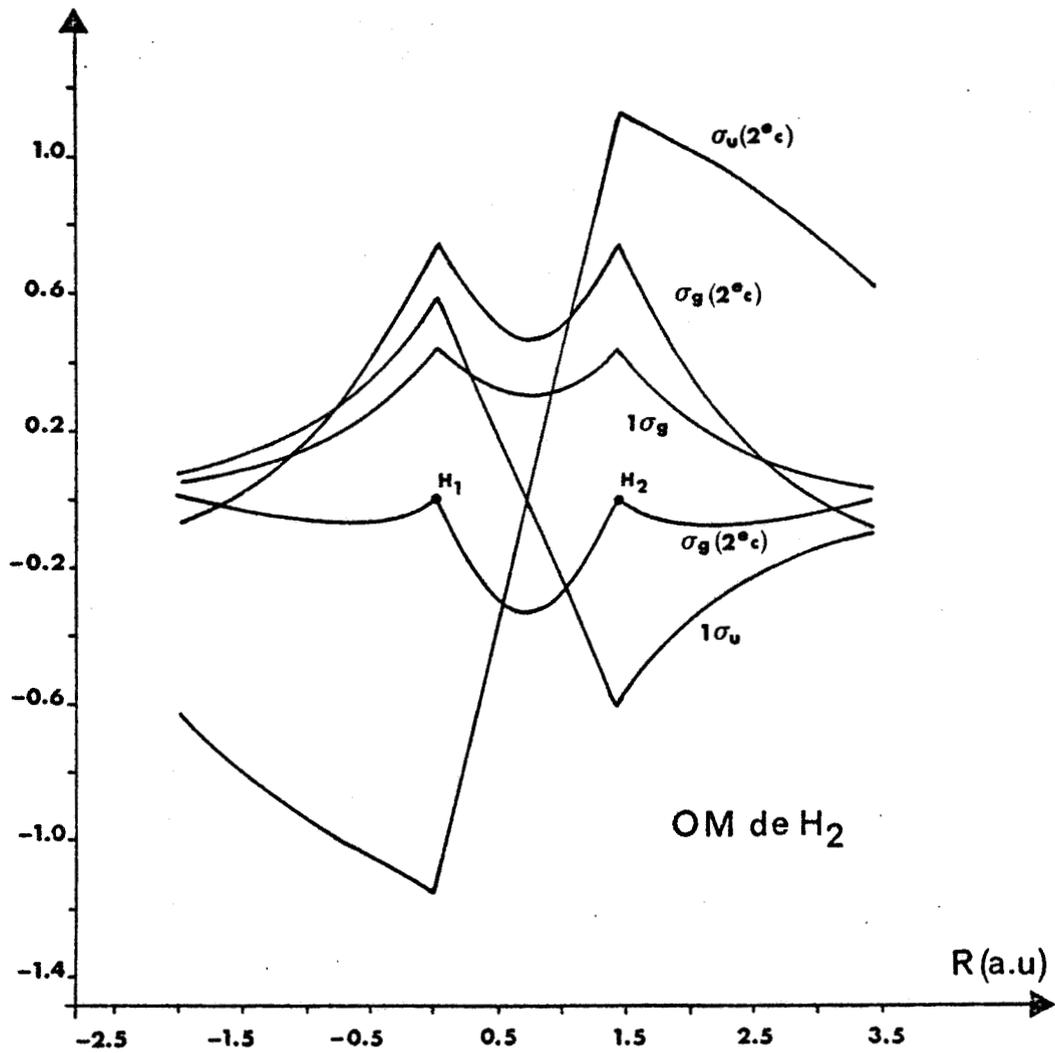
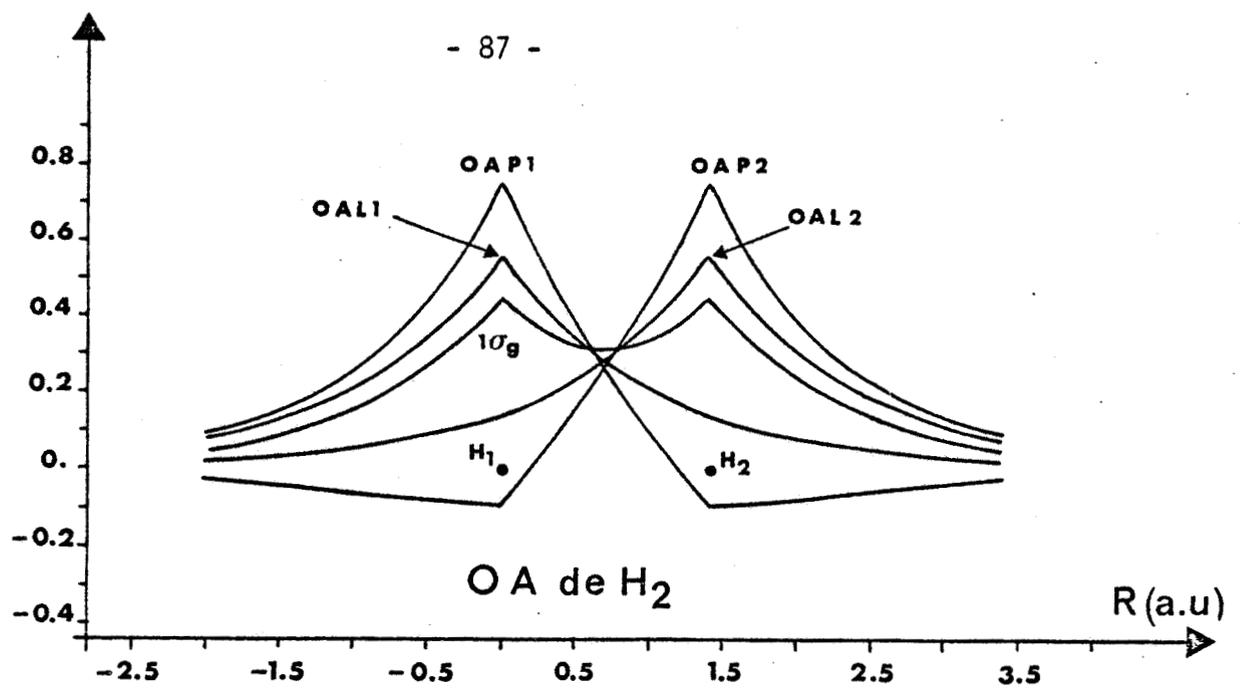


Fig. 1-a - Comportement radial des orbitales atomiques libres et polarisées de H₂.

b - Comportement radial des orbitales moléculaires σ de H₂.

Table II : - OAL et OAP de H₂ seul
 - OAP de H₂ en présence d'une charge.

BASE	O.A.L. H ₂		O.A.P. H ₂ seul		O.A.P. déformées			
	X _{1d}	X _{2d}	X _{1d}	X _{2d}	X _{1d}	X _{2d}	X _{1d}	X _{2d}
H ₁ 1 s	0.249452	0.000000	0.390130	-0.111736	0.392457	-0.097658	-0.124641	0.385374
2 s	0.350388	0.0	0.491239	-0.213697	0.486673	-0.203852	-0.219139	0.495816
3 s	0.391527	0.0	0.516977	-0.270726	0.468938	-0.228061	-0.295953	0.553842
4 s	0.133721	0.0	0.158283	-0.110747	0.164680	-0.128789	-0.097995	0.154432
5 P _x	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6 P _y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7 P _z	0.0	0.0	-0.010620	-0.010620	-0.012181	-0.012589	-0.008311	-0.008589
8 P _x	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9 P _y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10 P _z	0.0	0.0	-0.005740	-0.005740	-0.005035	-0.009115	-0.003435	-0.006219
11 P _x	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12 P _y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13 P _z	0.0	0.0	-0.010120	-0.010120	0.011695	-0.021115	0.007979	-0.014406
H ₂ 14 s	0.0	0.249452	-0.111736	0.390130	-0.097658	0.392457	0.385374	-0.124641
15 s	0.0	0.350388	-0.213697	0.491239	-0.203852	0.486673	0.495816	-0.219139
16 s	0.0	0.391527	-0.270726	0.516977	-0.228061	0.468938	0.553842	-0.295953
17 s	0.0	0.133721	-0.110747	0.158283	-0.128789	0.164680	0.154432	-0.097995
18 P _x	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19 P _y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20 P _z	0.0	0.0	0.010620	0.010620	0.012589	0.012181	0.008589	0.008311
21 P _x	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
22 P _y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23 P _z	0.0	0.0	0.005740	0.005740	0.009115	0.005035	0.006219	0.003435
24 P _x	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
25 P _y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
26 P _z	0.0	0.0	0.010120	0.010120	0.021115	-0.011695	0.014406	-0.007979

atomes par effet moléculaire. Le comportement radial de l'OM $1\sigma_g$ figure aussi sur ce graphe.

Comme nous l'avons signalé, nous devons compléter cette première couche par un ensemble d'OM virtuelles oscillantes qui permettront de traduire l'énergie de dispersion.

Dans l'atome d'hydrogène la polarisation de la couche $1s$ est assurée par la promotion de l'électron dans les couches s ou p . La traduction de ce phénomène en termes moléculaires nous amène à construire 2 orbitales σ_g , 2 orbitales σ_u , 2 orbitales π_u et 2 orbitales π_g .

Sachant que ces orbitales s et p doivent présenter une localisation spatiale voisine de celle de l'orbitale $1s$, avec des noeuds supplémentaires toutefois, nous avons construit un jeu d'OM de 2^e couche en récupérant la déformation de l'OM $1\sigma_g$ résultant du calcul SCF en présence d'une charge placée à 8 u.a. du centre de la molécule H_2 .

Lorsque la charge se trouve sur l'axe internucléaire (ici l'axe Oz), sa présence a pour effet de déformer les composantes s et p_z des OAP de H_2 (les autres composantes des OAP sur la base restant nulles dans ce cas). On obtient donc deux OAP déformées que l'on appelle x'_{1d} et x'_{2d} . Pour fabriquer 4 OM (2 OM σ_g et 2 OM σ_u) nous devons construire deux autres OAP (x'_{1d}^S et x'_{2d}^S) qui seront les images des OAP x'_{1d} et x'_{2d} par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe internucléaire et passant par le centre O de la molécule. La Table II illustre ce propos. En effectuant des combinaisons linéaires des OAP déformées et de leurs images, on obtient les OM suivantes :

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}} (x'_{1d} + x'_{1d}^S) \quad , \quad \sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}} (x'_{2d} + x'_{2d}^S)$$

$$\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}} (x'_{1d} - x'_{1d}^S) \quad , \quad \sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}} (x'_{2d} - x'_{2d}^S)$$

Ces OM sont ensuite projetées orthogonalement à l'espace des OM de valence, puis normées. On constate alors que les deux OM σ_u ainsi

où H_0 est le hamiltonien de la molécule non perturbée, z_k la charge du noyau k , et \vec{r}_i et \vec{r}_k sont les coordonnées électronique et nucléaire respectivement. L'énergie d'un tel système est :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2)$$

où ψ est la fonction d'onde décrivant le système molécule-charge.

BUCKINGHAM (31) a montré que le développement polynomial du hamiltonien (1) conduisait à une énergie du système total :

$$E = E_0 + q \left[\mu R^{-2} \cos \theta + Q R^{-3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) + \dots \right] + \\ - \frac{1}{2} q^2 R^{-4} \left[\alpha + \frac{1}{3} (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) (3 \cos^2 \theta - 1) + \dots \right] \quad (3)$$

où E_0 est l'énergie de la molécule, θ l'angle entre l'axe de la molécule et la direction de la charge, μ le moment dipolaire de la molécule, Q son moment quadrupolaire, $\alpha_{//}$ la polarisabilité obtenue en présence d'un champ électrique parallèle à l'axe internucléaire, α_{\perp} son équivalent en champ perpendiculaire et α la polarisabilité moyenne, trace du tenseur de polarisabilité égale à $\frac{1}{3} \alpha_{//} + \frac{2}{3} \alpha_{\perp}$. Le second terme du développement de l'équation (3) représente l'énergie électrostatique du système et le troisième terme l'énergie d'induction. L'énergie de dispersion est nulle pour un tel système.

L'expression (3) n'a de sens que si le champ électrique est uniforme pour le système considéré, c'est-à-dire lorsque la charge est placée suffisamment loin de la molécule. Pour la molécule H_2 , nous montrerons qu'une distance de 15 u.a. est tout à fait acceptable.

La polarisabilité parallèle sera donc obtenue en calculant l'énergie des systèmes $H_2 + q_{//}$ et $H_2 - q_{//}$ (charge q placée sur l'axe Oz de la molécule). On obtient à partir de l'équation (3) :

$$\frac{1}{2} [E(H_2 + q_{//}) + E(H_2 - q_{//})] - E_0(H_2 \text{ seul}) = - \frac{\alpha_{//} q^2}{2 R^4} \quad (4)$$

TABLE III - Polarisabilités parallèle et perpendiculaire et moment quadrupolaire de la molécule H₂.

Polarisabilité (u.a.) ³	- Méthode de calcul - Référence		Nos résultats
$\alpha_{//}$	SCF IC		6.54 6.16
	KOLOS et WOLNIEWICZ (59)	6.38	
	RYCHLEWSKI (58)	6.39	
	MEYER (60)	6.44	
	MULDER et al (62)	6.76	
	BISHOP et CHEUNG (63)	6.34	
	Expérimental (62)	6.30	
α_{\perp}	SCF IC		4.51 4.70
	KOLOS et WOLNIEWICZ (59)	4.58	
	RYCHLEWSKI (58)	4.58	
	MEYER (60)	4.57	
	MULDER et al (62)	4.70	
	Expérimental (64)	4.84	
Moment quadrupolaire Q (u.a.) ²	SCF IC		0.495 0.471
	KOLOS et WOLNIEWICZ (59)	0.522	
	BISHOP et CHEUNG (61)	0.523	
	Expérimental (64)	0.484	

aux termes d'ordre supérieur en puissance de $1/R$ près.

On obtient la même expression pour le calcul de α_{\perp} , en plaçant cette fois la charge sur l'axe Ox perpendiculaire à l'axe Oz de la molécule et passant par son centre.

Si la distance R doit être suffisamment grande pour que le champ électrique soit uniforme et pour que le terme en R^{-6} soit petit, il ne doit cependant pas dépasser une certaine limite, sinon la différence d'énergie du premier membre de l'équation (4) serait du même ordre de grandeur, voire plus petite que la précision sur les calculs d'énergie qui est de l'ordre de 10^{-6} u.a.

Cette technique a été récemment utilisée par BISHOP et POUCHAN (56,57) pour la détermination des polarisabilités statiques de Li_2 , Li_2^+ et Li_2^- .

4 - RESULTATS DE POLARISABILITE DE H_2

La première étape du calcul a naturellement consisté en un calcul SCF des systèmes H_2 et $H_2 \mp q$. On atteint $\alpha_{\parallel} = 6.54 \text{ u.a.}^3$ et $\alpha_{\perp} = 3.47 \text{ u.a.}^3$ par cette technique à comparer aux plus récentes valeurs calculées de RYCHLEWSKI (58) $\alpha_{\parallel} = 6.39 \text{ u.a.}^3$ et $\alpha_{\perp} = 4.58 \text{ u.a.}^3$ (Table III). On peut en conclure que la polarisabilité parallèle est déjà bien rendue au niveau SCF alors que la polarisabilité perpendiculaire ne pourra être atteinte qu'après une optimisation correcte des coefficients des orbitales p de la base.

Pour tester correctement la deuxième couche d'OM de H_2 , nous avons gardé dans le calcul IC l'OM SCF de valence de H_2 seul et nous n'avons permis que des mono-excitations dans les OM virtuelles (valence et 2^o couche). Ainsi, si les OM virtuelles contiennent exactement la déformation acquise par l'OM de valence dans un calcul SCF $H_2 + \text{charge}$, on s'attend à retrouver au niveau IC les valeurs obtenues au niveau SCF. De fait on a obtenu $\alpha_{\parallel} = 6.16 \text{ u.a.}^3$ et $\alpha_{\perp} = 3.73 \text{ u.a.}^3$. Si les valeurs de polarisabilité parallèle sont satisfaisantes, on n'obtient encore que 80 % de la polarisabilité perpendiculaire. Ce résultat ne peut être imputé à la méthode de construction des OM de deuxième couche, mais uniquement à la base de SIEGBAHN et LIU (54) qui a été optimisée sur

TABLE IV - Optimisation de la base de H₂ sur α₁.

		Energie H ₂ seul	Energie H ₂ + q ₁	Energie H ₂ - q ₁	α ₁ (u.a.) ³
ζ _p	2.1175				
	0.77	-1.150248	-1.151143	-1.150265	3.73
	0.28				
1.5125					
ζ _p	0.55	-1.150217	-1.151199	-1.150300	4.36
	0.20				
	1.1344				
ζ _p	0.4125	-1.150125	-1.151145	-1.150241	4.70
	0.15				
	0.756				
ζ _p	0.275	-1.149790	-1.150434	-1.149544	1.64
	0.10				

La charge q est située à 8 u.a. du centre de H₂.
L'énergie est obtenue en IC 1^{ère} + 2^e couche.

l'énergie et non sur la polarisabilité. En variant les trois coefficients des orbitales p de la base mais en gardant entre elles le rapport donné par SIEGBAHN et LIU, nous avons pu améliorer de manière très convaincante la valeur de α_{\perp} (Table IV). La figure 2 montre la variation de α_{\perp} en fonction du choix des orbitales p ainsi que la variation correspondante de l'énergie du système $H_2 + q_{\perp}$, quand la charge est à 8 u.a. du centre de charge de H_2 .

Notons que les résultats SCF (Table III) obtenus avec cette même base sont également satisfaisants et comparables aux résultats d'IC. L'étude de la position de la charge par rapport au centre de la molécule est illustrée par la figure 3. On constate que la polarisabilité parallèle calculée ne devient sensiblement indépendante de la position de la charge qu'à partir de $R = 12$ u.a. environ, le champ électrique devenant alors quasiment uniforme. Par contre, on observe que la polarisabilité perpendiculaire calculée est constante dans la gamme des valeurs de R choisies ($4 \leq R \leq 25$ u.a.). Ceci tient au fait que dans cette géométrie la charge voit l'orbitale $1\sigma_g$ de manière symétrique à toutes distances.

Nous avons également testé l'influence sur la polarisabilité des différents types d'excitations entrant dans le calcul d'IC à savoir :

- a - IC totale de valence comprenant toutes les excitations telles que la symétrie de l'état soit ${}^1\Sigma_g^+$.
- b - IC d'intervalence due à la rupture de symétrie en présence de la charge et qui génère une excitation supplémentaire dans la valence ($1\sigma_g \rightarrow 1\sigma_u$).
- c - IC des mono-excitations symétriques vers la deuxième couche ($\sigma_g \rightarrow \sigma_g$, $\sigma_u \rightarrow \sigma_u$).
- d - IC de polarisation comprenant des mono-excitations vers la deuxième couche, devenues possibles par la rupture de symétrie en présence de la charge ($\sigma_g \rightarrow \pi_{ux}$, $\sigma_u \rightarrow \pi_{gx}$ avec charge sur Ox et $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$, $\sigma_u \rightarrow \sigma_g$ avec charge sur Oz).

Les résultats de ces différents tests sont rassemblés dans les Tables V et VI.

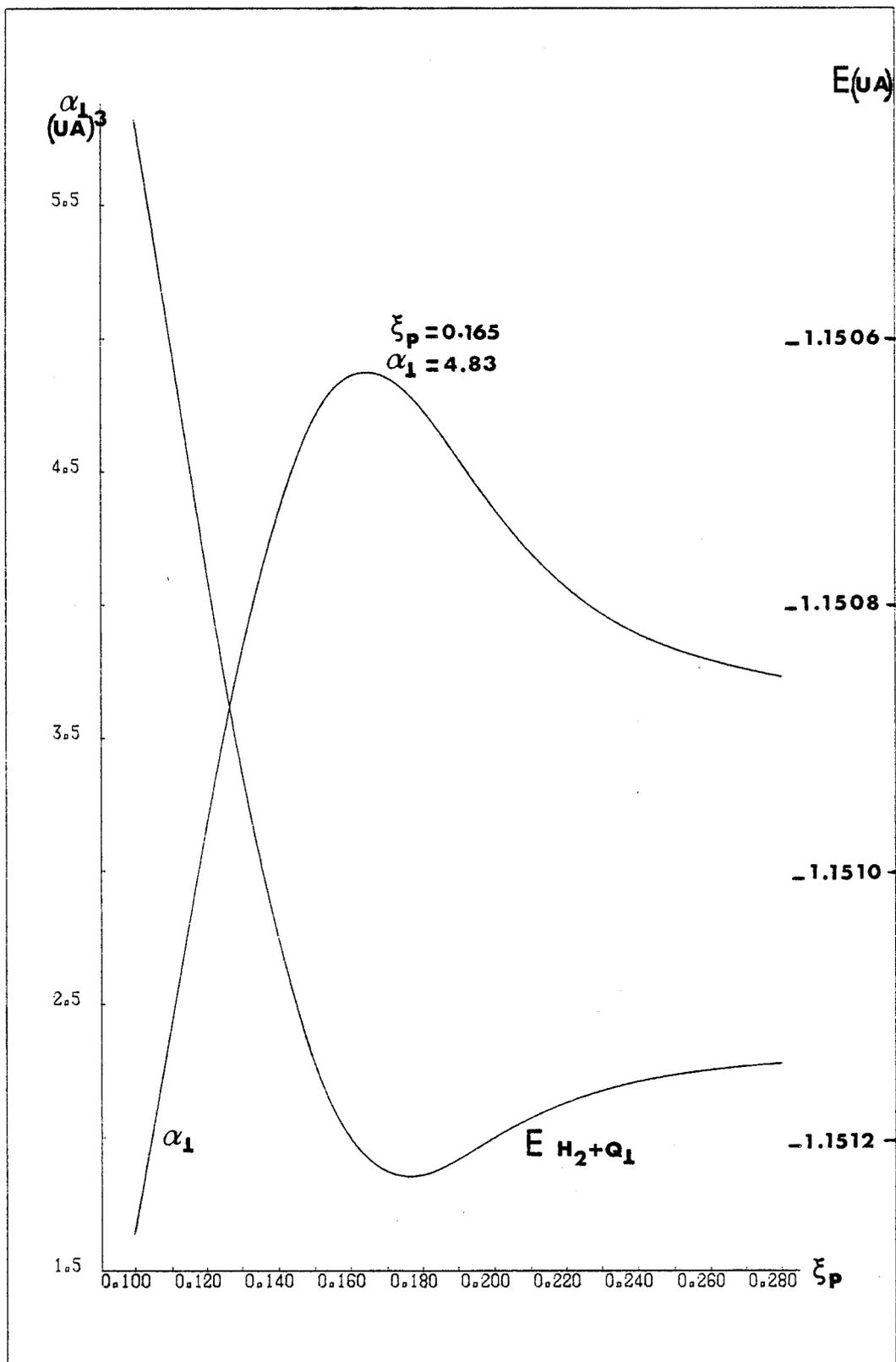


Fig. 2 - Etude de la variation de la polarisabilité perpendiculaire α_1 de H_2 et de l'énergie du système $H_2 + q_1$ en fonction de la valeur du plus petit coefficient ζ_p de la base de H_2 .

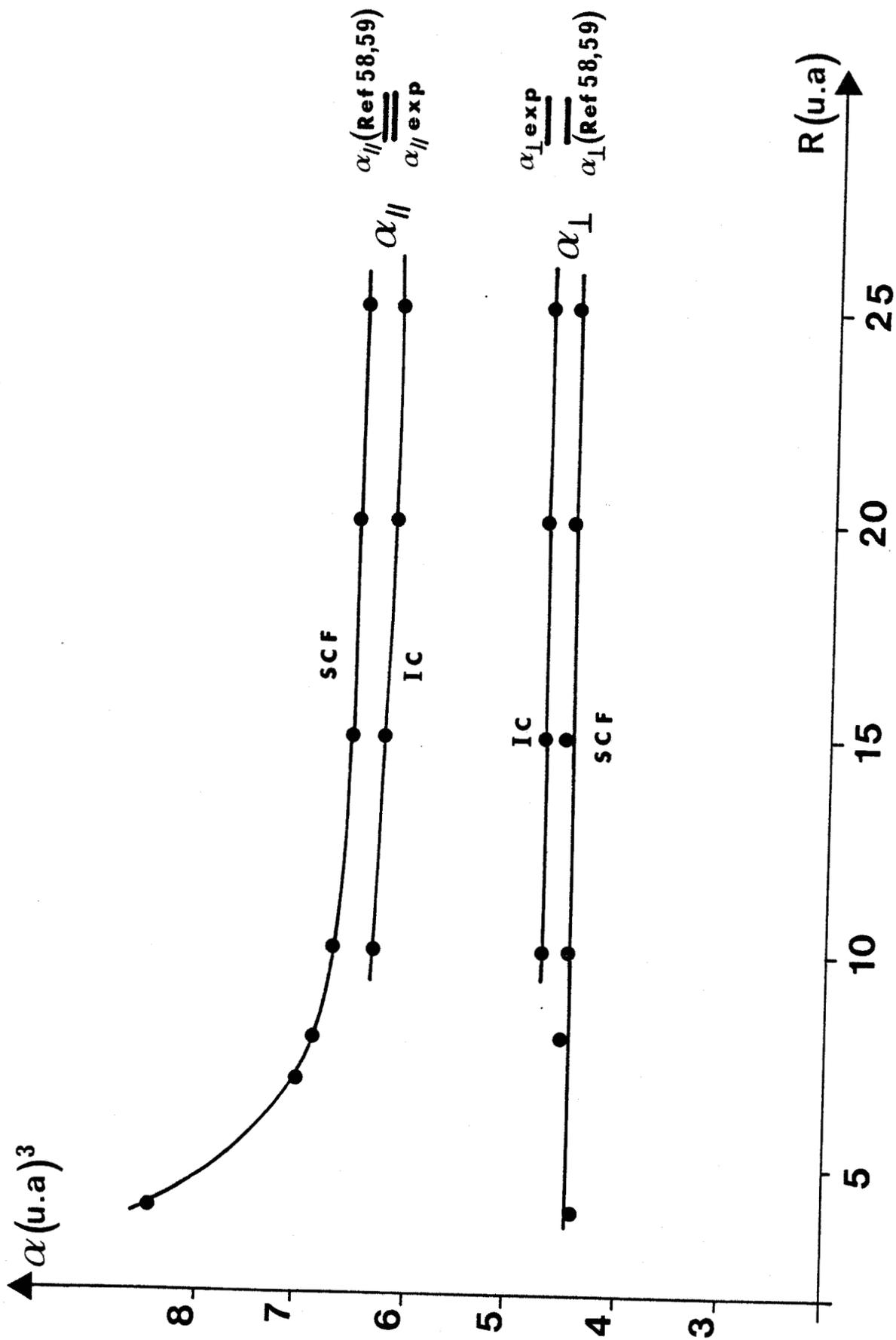


Fig. 3 - Variation des polarisabilités parallèle et perpendiculaire de H₂ en fonction de la distance molécule-charge.

TABLE V - Etude de la polarisabilité parallèle de H₂ en fonction du type d'IC et de la distance charge-molécule.

Type d'IC	Nombre de déterminants	E (H ₂ seul)	E (H ₂ + q)	E (H ₂ - q)	α (u.a.) ³	
IC1	2	-1.150125				R = 10 u.a.
IC2	4	"	-1.149852	-1.150778	3.80	
IC3	10	"	-1.149965	-1.150888	6.03	
IC4	14	-1.151225	-1.151069	-1.152011	6.30	
IC2			-1.150026	-1.150299	3.78	R = 15 u.a.
IC3			-1.150048	-1.150321	5.96	
IC4			-1.151146	-1.151426	6.19	
IC2			-1.150079	-1.150195	3.78	R = 20 u.a.
IC3			-1.150086	-1.150201	5.95	
IC4			-1.151185	-1.151303	6.15	
IC2			-1.150101	-1.150160	3.77	R = 25 u.a.
IC3			-1.150103	-1.150162	5.94	
IC4			-1.151203	-1.151263	6.13	

IC1 : valence totale.

IC2 : valence totale + intervalence.

IC3 : valence totale + intervalence + mono-excitations de polarisation vers la 2^{ème} couche d'OM.

IC4 : IC3 + mono-excitations symétriques de la couche de valence vers la 2^{ème} couche d'OM.





TABLE VI - Etude de la polarisabilité perpendiculaire de H₂ en fonction du type d'IC et de la distance charge-molécule.

Type d'IC	Nombre de déterminants	E (H ₂ seul)	E (H ₂ + q ₁)	E ₁ (H ₂ - q ₁)	α ₁ (u.a.) ³	
IC1	2	-1.150125	-1.150590	-1.150129	4.69	R = 10 u.a.
IC3*	6	"	-1.151695	-1.151223	4.68	
IC4	12	-1.151225				
IC3			-1.150240	-1.150104	4.71	R = 15 u.a.
IC4			-1.151341	-1.151202	4.69	
IC3			-1.150169	-1.150111	4.71	R = 20 u.a.
IC4			-1.151269	-1.151210	4.70	
IC3			-1.150146	-1.150116	4.72	R = 25 u.a.
IC4			-1.151246	-1.151216	4.70	

* Dans ce cas H₂ ± q₁, il n'y a pas d'IC d'intervalle car il n'y a que des orbitales σ_g et σ_u dans la valence.

IC1 : valence totale.

IC3 : valence totale + mono-excitations de polarisation vers la 2ème couche d'OM.

IC4 : IC3 + mono-excitations symétriques vers la 2ème couche d'OM.

Il ressort de cette étude que les mono-excitations vers la deuxième couche d'OM entrant dans l'IC de polarisation sont primordiales pour rendre compte de la polarisabilité. Par contre les mono-excitations symétriques vers cette deuxième couche jouent un rôle beaucoup moins important et contribuent surtout à créer un abaissement d'énergie du système. Notons encore que la variation de la distance charge-molécule entre 15 et 25 u.a. a une influence négligeable sur la polarisabilité comme nous l'avions par ailleurs déjà observé au niveau SCF (figure 3).

A ce stade de nos calculs, tant la base que l'ensemble des OM de 1ère et 2ème couche sont déterminées pour la molécule H_2 .

CHAPITRE III

LA MOLÉCULE C_2

1 - BASE D'ORBITALES ATOMIQUES

Pour décrire C dans C_2 , nous avons choisi la base 11s, 7p d'UZINAGA et SAKAI (35) que nous avons contractée en 6s, 4p. A cette base nous avons adjoint une orbitale de polarisation d. L'ensemble de la base et des coefficients de contraction sont donnés dans la Table VII. Le problème de l'optimisation de l'exposant de cette orbitale de polarisation est le même que celui rencontré dans l'optimisation des orbitales p de la base de l'hydrogène. Comme point de départ de nos calculs, nous avons optimisé cet exposant de manière à atteindre la meilleure énergie SCF pour l'état fondamental $^1\Sigma_g^+$ de C_2 représenté par un seul déterminant de Slater $|1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4|$. Une valeur de ζ_d de 0.75 donne une énergie de -75.399232 u.a. selon le Tableau ci-dessous

ζ_d	0.30	0.63	0.75	1.00
C_2				
E_{SCF}	-75.384364	-75.398574	-75.399232	-75.397043
en u.a.				

qui est comparable à celle obtenue ($E = -75.40194$ u.a.) par POUILLY et coll (65) à partir d'une base étendue d'orbitales de Slater et aussi à celle de DUPUIS et LIU (66) ($E = -75.40587$ u.a.) obtenue avec une base de Slater encore plus développée. L'optimisation sera affinée ultérieurement sur la valeur de la polarisabilité de C_2 .

TABLE VII - Base du carbone

Type	ζ	Coefficients de contraction
s	16371.074	0.00023
	2439.1239	0.00178
	545.16766	0.00949
	151.00382	0.03957
s	47.80399	0.1311
	16.435663	0.32009
s	6.049195	0.43934
	2.384788	0.20479
s	0.64042	1.0
s	0.24404	1.0
s	0.096895	1.0
p	39.800618	0.00427
	9.31194	0.02814
	2.910843	0.10701
	1.069549	0.25881
p	0.426602	1.0
p	0.173889	1.0
p	0.070522	1.0
d	0.79	1.0

2 - CONSTRUCTION DE L'ESPACE DES OM DE C_2

1° - OM de valence

En ayant fixé l'axe Oz comme axe internucléaire, la configuration fondamentale de C_2 est représentée par le déterminant de Slater $|1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_{ux}^2 1\pi_{uy}^2|$ qui correspond donc à 6 OM bi-occupées. A partir d'une base minimale sur le carbone (1s, 2s, 2p) on peut construire 10 OAP qui sont notées : $1s'_1, 1s'_2, 2s'_1, 2s'_2, 2p'_{zC_1}, 2p'_{zC_2}, 2p'_{xC_1}, 2p'_{xC_2}, 2p'_{yC_1}, 2p'_{yC_2}$ en désignant les OAP par les mêmes noms, affectés d'un indice prime, que les OAL auxquelles elles sont apparentées. L'espace des OM de valence (1° couche) a donc la dimension 10 et il nous faut construire 4 OM virtuelles de valence qui sont les OM $3\sigma_g, 3\sigma_u, 1\pi_{gx}$ et $1\pi_{gy}$.

En ce qui concerne les OM $1\pi_{gx}$ et $1\pi_{gy}$, il est commode de les construire par combinaison linéaire des OAP $2p'_x$ et $2p'_y$ respectivement puisqu'elles sont bien individualisées par la symétrie. Par contre, la construction des OM $3\sigma_g$ et $3\sigma_u$ sera obtenue de manière un peu différente car il faudra prendre en compte le caractère s des OAP $2s'$ et $2p'_z$. On a construit les OM $3\sigma_g$ et $3\sigma_u$ par combinaison linéaire d'orbitales polarisées hybrides $2s' + 2p'_z$ et $2s' - 2p'_z$; les coefficients affectés à ces combinaisons étant donnés par les valeurs des recouvrements entre les OM ($2\sigma_g, 2\sigma_u$) et les OAP ($2s', 2p'_z$). Dans la Table VIII, nous donnons l'expression de chaque OM de valence en termes d'OAP. Les OM les plus profondes $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ s'expriment exclusivement en termes d'OAP $1s'_1$ et $1s'_2$. La situation est similaire en ce qui concerne les orbitales π par raison de symétrie. Par contre les OM $2\sigma_g$ et $2\sigma_u$ sont des combinaisons linéaires non totalement équivalentes des OAP hybrides. Les OM virtuelles de valence sont orthogonalisées aux OM SCF occupées pour former un jeu complet d'OM de valence orthogonales.

2° - Test de la qualité des OM de valence

Pour tester la qualité de cet ensemble d'OM, nous avons fait un calcul d'IC totale (soit 660 déterminants) qui a donné une énergie de -75.62448 u.a., soit un gain d'énergie de 0.225 u.a. en n'excitant pas les électrons des OM $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$. Un calcul identique a été fait par POUILLY et coll (65), mais avec les OM virtuelles issues directement du calcul

TABLE VIII - OM de valence de C_2

OM	Expression des OM en termes d'OAP
$1\sigma_g$	$1/\sqrt{2} (1s'_1 + 1s'_2)$
$1\sigma_u$	$1/\sqrt{2} (1s'_1 - 1s'_2)$
$2\sigma_g$	$0.63 (2s'_1 + 2s'_2) + 0.32 (2p'_zC_1 - 2p'_zC_2)$
$2\sigma_u$	$-0.52 (2s'_1 - 2s'_2) + 0.47 (2p'_zC_1 + 2p'_zC_2)$
$1\pi_{ux}$	$1/\sqrt{2} (2p'_{xC_1} + 2p'_{xC_2})$
$1\pi_{uy}$	$1/\sqrt{2} (2p'_{yC_1} + 2p'_{yC_2})$
$3\sigma_g$	$-0.32 (2s'_1 + 2s'_2) + 0.63 (2p'_zC_1 - 2p'_zC_2)$
$3\sigma_u$	$0.47 (2s'_1 - 2s'_2) + 0.52 (2p'_zC_1 + 2p'_zC_2)$
$1\pi_{gx}$	$1/\sqrt{2} (2p'_{xC_1} - 2p'_{xC_2})$
$1\pi_{gy}$	$1/\sqrt{2} (2p'_{yC_1} - 2p'_{yC_2})$

SCF (c'est-à-dire non optimisées). Le gain en énergie n'était que de 0.142 u.a.

Il est plus délicat de comparer nos calculs IC à ceux de DUPUIS et LIU (66), car leur IC n'est pas limitée comme la notre à l'espace de valence et de plus, ils n'ont pas négligé la corrélation de coeur qui est d'environ 4 eV. Une grandeur telle que l'énergie de dissociation peut dans ce cas être une mesure de la qualité de notre IC. La Table IX ci-après montre que déjà au niveau IC de valence nous obtenons une valeur de D_e presque égale à celle obtenue par DUPUIS et LIU (66) à partir d'une fonction MCSCF à deux déterminants.

TABLE IX

	$E(C^3P)$	$E(C_2 \ X^1\Sigma_g^+)$	D_e
SCF + IC valence (nos résultats)	-37.70444	-75.62448	0.216 u.a.
SCF + SD1 (DUPUIS et LIU (66))	-37.76483	-75.71666	0.187 u.a.
SCF + SD2 (DUPUIS et LIU (66))	-37.76483	-75.74962	0.220 u.a.

*SD = IC dans laquelle toutes les mono et diexcitations sont permises.
SD1 = à partir d'un seul déterminant de référence $|1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4|$
SD2 = à partir des deux déterminants de la fonction MCSCF ci-dessous :*

$$\psi = 0.88 |1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4| + 0.46 |1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4|$$

A ce stade le nombre de déterminants générés (660) est déjà beaucoup trop important en vue du calcul complet de C_2-H_2 . Nous avons fait des calculs IC de valence par la méthode CIPSI en abaissant progressivement le seuil des coefficients que l'on garde dans l'IC. Avec un seuil de 0.015, 83 déterminants seulement ont été retenus pour une énergie totale égale

TABLE X - Excitations retenues dans l'IC valence réduite (IC 83) à partir du déterminant fondamental $|1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_{ux}^2 1\pi_{uy}^2|$

Monoexcitations	Diexcitations	Triexcitations
$2\sigma_g \rightarrow 3\sigma_g$	$2\sigma_g^2 \rightarrow 3\sigma_u^2$	$2\sigma_g 2\sigma_u 1\pi_u \rightarrow 3\sigma_g^2 1\pi_g$
$2\sigma_u \rightarrow 3\sigma_u$	$2\sigma_u^2 \rightarrow 3\sigma_g^2$	
	$2\sigma_u^2 \rightarrow 1\pi_g^2$	
	$1\pi_u^2 \rightarrow 3\sigma_g^2$	
	$1\pi_u^2 \rightarrow 1\pi_g^2$	
	$2\sigma_g 2\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g 3\sigma_u$	
	$2\sigma_g 1\pi_u \rightarrow 3\sigma_u 1\pi_g$	
	$2\sigma_u 1\pi_u \rightarrow 3\sigma_g 1\pi_g$	
Quadriexcitations	Hexaexcitations	
$2\sigma_u^2 1\pi_u^2 \rightarrow 3\sigma_g^2 1\pi_g^2$	$2\sigma_u^2 1\pi_u^4 \rightarrow 3\sigma_g^2 1\pi_g^4$	
$1\pi_u^4 \rightarrow 1\pi_g^4$		

à -75.610469 et une valeur de $D_e = 0.202$ u.a. Les excitations retenues dans la fonction d'onde IC de valence sont données Table X.

3° - Deuxième couche d'OM de C_2

Comme pour l'hydrogène et pour les mêmes raisons, nous allons compléter l'ensemble des OM de valence par un jeu d'OM de deuxième couche. Dans le cas du carbone, nous avons besoin, pour polariser les couches 2s et 2p, d'orbitales s, p et d. Les résultats satisfaisants obtenus à partir de la 2° couche d'OM de H_2 nous ont naturellement conduits à utiliser une méthode analogue pour la molécule C_2 . Toutefois il s'est avéré plus facile de travailler directement sur les OM afin de récupérer leur déformation lorsque la molécule C_2 se trouve en présence d'une charge plutôt que d'utiliser des OAP déformées et de les recombinaison sous forme d'OM.

Lorsque la charge est placée sur l'axe internucléaire, les orbitales moléculaires $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $1\pi_{ux}$ et $1\pi_{uy}$ sont déformées et on peut considérer que les OM $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ sont trop profondes pour être affectées. La présence de la charge lève la symétrie u/g dans ce cas. Les mono-excitations indiquées ci-dessous, de type valence \rightarrow 2° couche :

$$2\sigma_g \rightarrow \sigma_u \quad (2^\circ \text{ couche})$$

$$2\sigma_u \rightarrow \sigma_g \quad (2^\circ \text{ couche})$$

$$1\pi_{ux} \rightarrow \pi_{gx} \quad (2^\circ \text{ couche})$$

$$1\pi_{uy} \rightarrow \pi_{gy} \quad (2^\circ \text{ couche})$$

sont alors permises.

Le principe est donc de récupérer les déformations des OM $2\sigma_g$, $2\sigma_u$ et $1\pi_u$ pour construire les OM de 2° couche σ_u , σ_g , π_g respectivement. Pour être plus précis, nous allons montrer l'exemple de la construction de l'OM σ_u 2° couche.

$$\text{Si on pose : } 2\sigma_g = \alpha_{C_1} + \beta_{C_2}$$

où α_{C_1} représente l'ensemble des coefficients de l'OM sur le 1° centre et β_{C_2} l'ensemble des coefficients de l'OM sur le 2° centre.

Pour récupérer la déformation acquise par cette OM $2\sigma_g$, on crée deux orbitales σ_u telles que :

$$\sigma_u^A = N \{ \alpha_{C_1} + \alpha_{C_1}^* \} \quad - \alpha_{C_1}^* \text{ est la transformée de } \alpha_{C_1} \text{ sur le centre } C_2.$$

$$\sigma_u^B = N \{ \beta_{C_2}^* + \beta_{C_2} \} \quad - \beta_{C_2}^* \text{ est la transformée de } \beta_{C_2} \text{ sur le centre } C_1$$

- N est un facteur de normalisation

et l'OM σ_u 2° couche est la différence de ces deux OM :

$$\sigma_u^{2^\circ \text{ couche}} = N \{ \sigma_u^A - \sigma_u^B \}$$

On procède de même pour construire les autres OM de 2° couche. On dispose donc maintenant de quatre OM 2° couche σ_u , σ_g , π_{gx} et π_{gy} . Il n'est pas possible de construire l'OM π_u puisque l'OM $1\pi_g$ n'est pas occupée dans l'état fondamental de C_2 . On la construira donc en plaçant la charge sur l'axe Ox.

Dans cette configuration, nous avons rencontré des problèmes de convergence avec le programme HONDO, et même avec un programme à convergence quadratique QCSCF, nous n'avons pu obtenir qu'une quasi-convergence après 150 itérations. Pour ce système $C_2 + q_{\perp}$, présentant un plan de symétrie xOz, il devient alors possible d'exciter un électron d'une orbitale symétrique ou antisymétrique vers une orbitale de même type dans le plan molécule-charge xOz ; c'est-à-dire que les mono-excitations $2\sigma_g \rightarrow \pi_{ux}$, $2\sigma_u \rightarrow \pi_{gx}$ et $1\pi_{ux} \rightarrow \sigma_g$ deviennent possibles mais à la différence du cas où la charge est sur l'axe internucléaire, il n'est pas possible pour des raisons de symétrie σ/π de construire une OM π_{ux} à partir de la déformation de l'OM σ_g .

Nous utilisons donc la déformation de l'OM $1\pi_{ux}$ issue du calcul de $C_2 + q_{\perp}$ pour construire l'orbitale π_{ux} de 2° couche ainsi que l'orbitale équivalente π_{uy} . De plus, afin d'assurer une bonne polarisation de cette orbitale, nous construisons également une orbitale σ_g à partir cette fois de la déformation de l'OM $2\sigma_g$. La technique de

construction de ces OM est la même que précédemment.

Enfin, pour assurer correctement la corrélation angulaire des électrons de la couche 2p du carbone, nous construisons une seconde couche atomique d directement sur la base des OA. On forme ainsi les orbitales atomiques $d(x^2+y^2-2z^2)$, $d(xz)$ et $d(yz)$ sur chaque carbone qui donne par combinaisons linéaires 6 OM dont deux ont la symétrie σ et les quatre autres la symétrie π .

$$\sigma_g(d) = \frac{1}{\sqrt{2}} [d(x^2+y^2-2z^2)_{C_1} + d(x^2+y^2-2z^2)_{C_2}]$$

$$\sigma_u(d) = \frac{1}{\sqrt{2}} [d(x^2+y^2-2z^2)_{C_1} - d(x^2+y^2-2z^2)_{C_2}]$$

$$\pi_{ux}(d) = \frac{1}{\sqrt{2}} [d(xz)_{C_1} + d(xz)_{C_2}]$$

$$\pi_{gx}(d) = \frac{1}{\sqrt{2}} [d(xz)_{C_1} - d(xz)_{C_2}]$$

$$\pi_{uy}(d) = \frac{1}{\sqrt{2}} [d(yz)_{C_1} + d(yz)_{C_2}]$$

$$\pi_{gy}(d) = \frac{1}{\sqrt{2}} [d(yz)_{C_1} - d(yz)_{C_2}]$$

Il n'est pas nécessaire d'introduire ici la symétrie δ puisqu'il n'y a pas de couche d occupée dans l'état fondamental du carbone.

La représentation radiale de toutes ces OM de deuxième couche est donnée sur les figures 4 et 5. Nous obtenons donc pour la molécule C_2 un ensemble de 13 OM 2° couche que l'on orthogonalise à l'ensemble des OM 1° couche. La molécule C_2 est donc décrite sur une base totale de 23 OM répertoriées ci-dessous :

$\sigma_g \sigma_u \sigma_g \sigma_u \pi_{uy} \pi_{ux}$	$\pi_{gy} \pi_{gx} \sigma_g \sigma_u$	$\sigma_g \sigma_u \sigma_g \pi_{gx} \pi_{gy} \pi_{ux} \pi_{uy} \sigma_g \sigma_u \pi_{gx} \pi_{ux} \pi_{gy} \pi_{uy}$
<i>OM valence SCF occupées</i>	<i>OM valence virtuelles</i>	<i>OM virtuelles de deuxième couche</i>

L'avantage essentiel de la méthode poursuivie ici pour construire l'ensemble des OM est qu'elle permettra au niveau IC d'éviter tous les problèmes

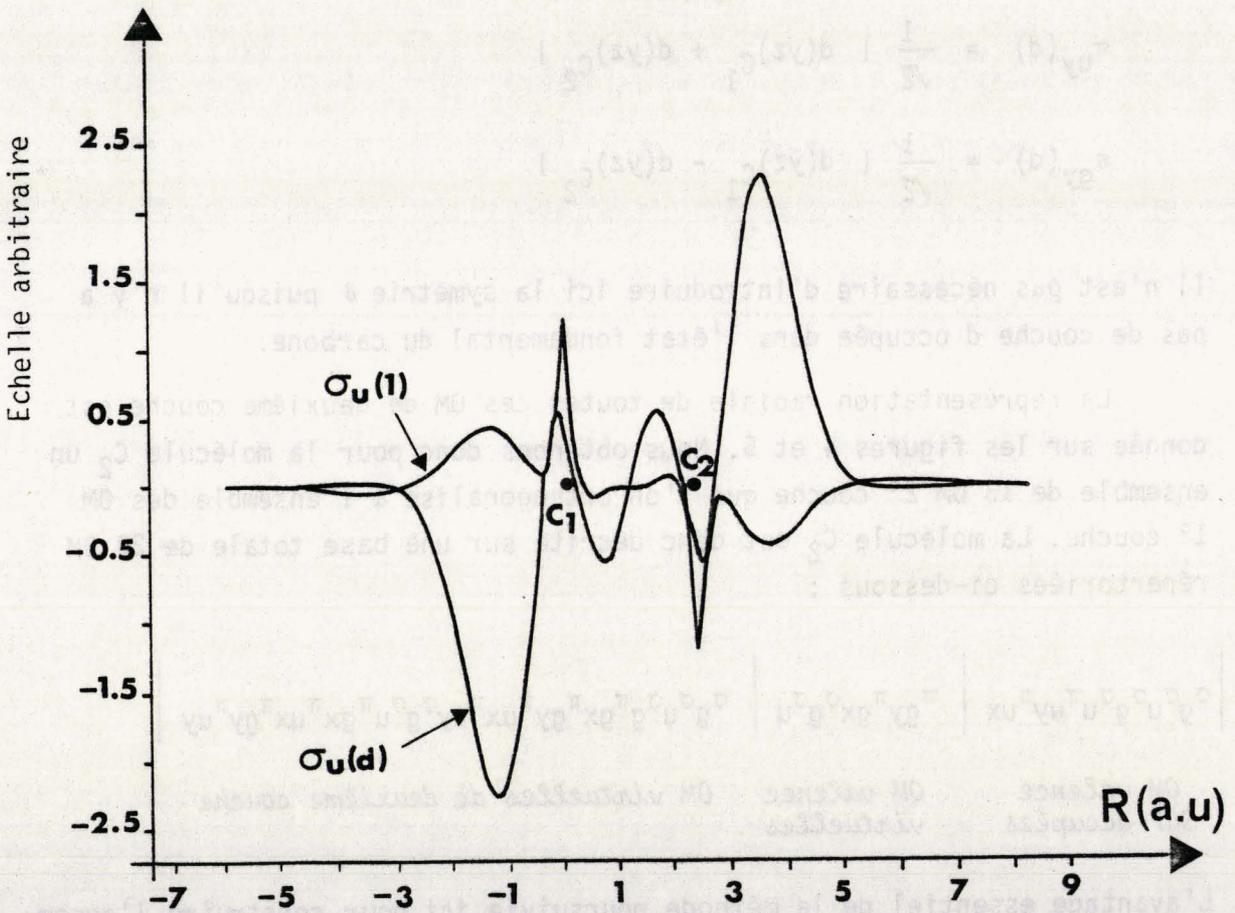
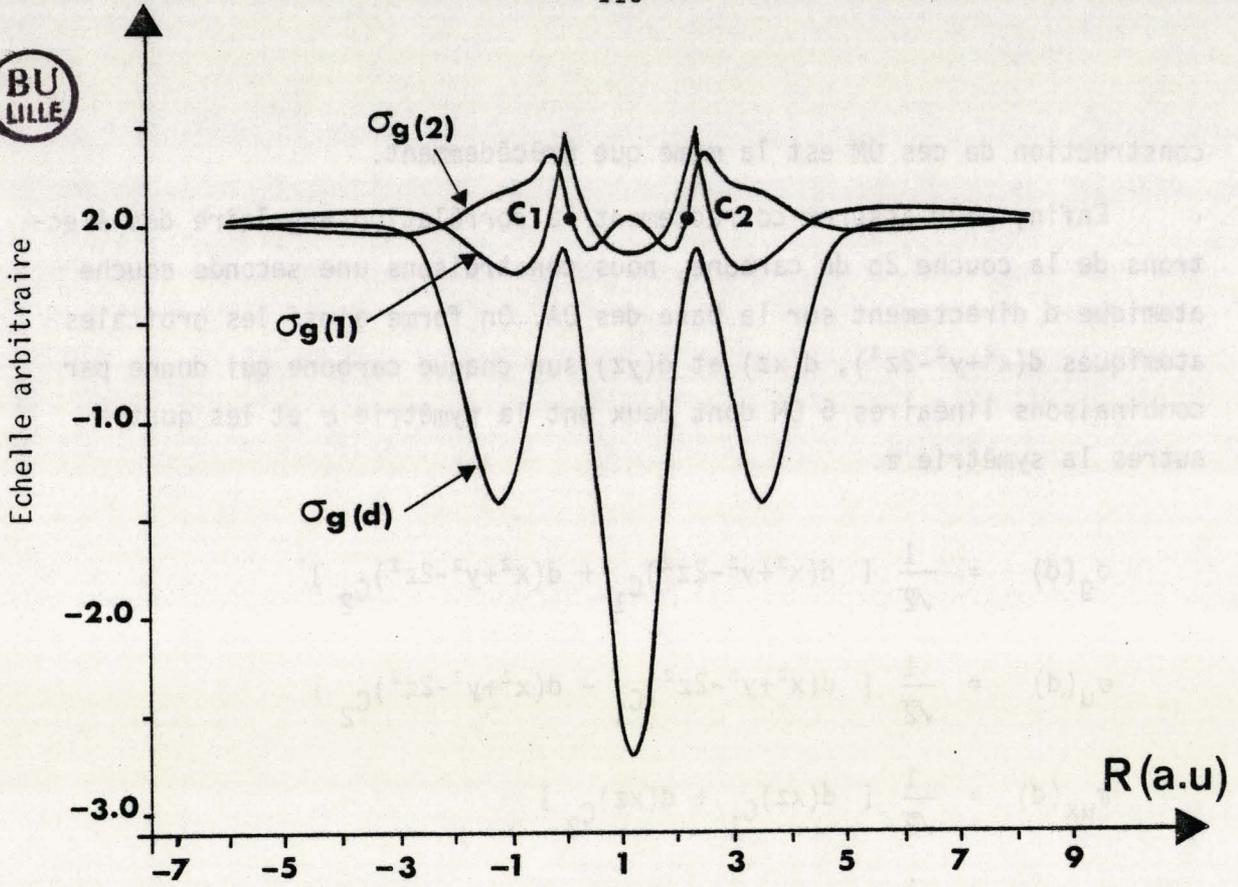


Fig. 4 - Comportement radial des OM σ de 2^{ème} couche de C_2 .

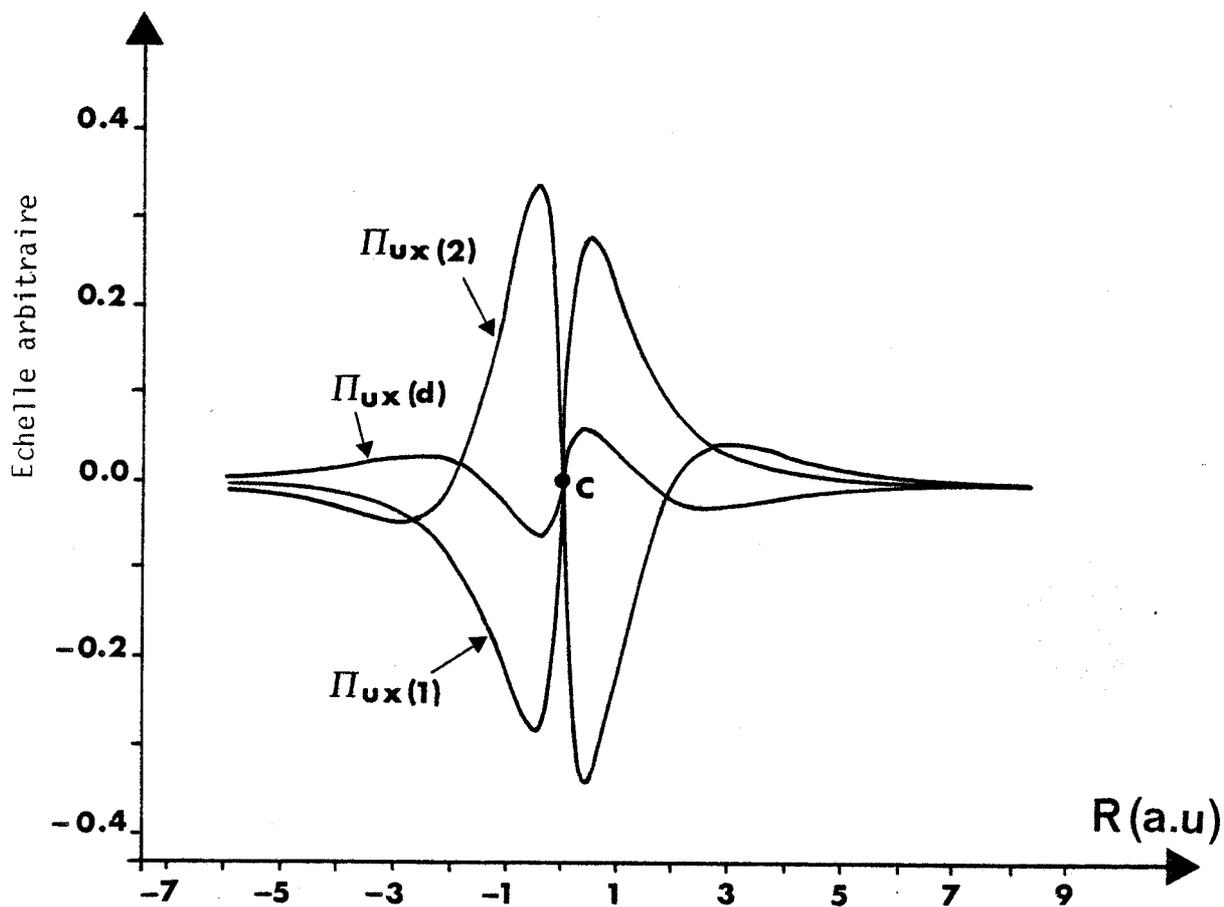


Fig. 5 - Comportement radial des OM π_{ux} de 2ème couche de C_2 .

- $\pi_{ux}(1)$: OM valence de 1ère couche
- $\pi_{ux}(2)$ et $\pi_{ux}(d)$: OM virtuelles de 2ème couche.

TABLE XI - Polarisabilités expérimentales des atomes C, N, O des différentes liaisons entre carbones et des molécules N₂, O₂ et CO.

Ref.		$\alpha_{//}$ (u.a.) ³	α_{\perp} (u.a.) ³	α_{moyen} (u.a.) ³
(72)		(10.14) [*]	(12.69) [*]	
(73)	C			11.88
(71)				11.81
(70)	N			7.62
(71)				7.02
(72)		(6.04) [*]	(5.10) [*]	
(70)	O			5.0
(71)				4.94
(67)	C-C (aromatique)	15.18	3.24	
(67)	C = C	19.30	7.15	
(67)	C \equiv C	23.89	8.57	
(68)	N ₂	16.06	9.78	
(68)	O ₂	15.86	8.17	
(69)	CO			13.08

* Ces valeurs sont d'origine théoriques.

de convergence rencontrés précédemment. Cette méthode de construction des OM de 2° couche n'est pas la seule possible. En effet, on attend de ces OM qu'elles soient à la fois oscillantes et plus diffuses que les orbitales de valence. En remarquant, que par effet moléculaire, les OAP sont plus contractées que les OAL qui leur donnent naissance, il est possible de récupérer la partie la plus diffuse des OAL non contenue dans les OAP correspondantes.

Brièvement, pour former l'orbitale atomique de polarisation s, on récupère la partie diffuse de l'OAL 2s dont le recouvrement avec l'OAP 2s' est de 0.905 -de même pour l'orbitale p de polarisation- Par contre pour l'orbitale d de polarisation, la technique est la même que précédemment puisqu'il n'y a pas d'orbitale d dans la couche de valence. Il reste à former des OM symétriques ou antisymétriques par combinaisons linéaires de ces orbitales de polarisation puis à les orthogonaliser et les normer aux 10 OM de valence de C₂. On obtient maintenant 14 OM de 2° couche. Des tests effectués sur la polarisabilité de C₂ avec cette 2° couche d'OM virtuelles n'ont pas donné de changements significatifs des valeurs obtenues.

Ces deux techniques de construction des OM de 2° couche, bien que différentes dans leur mise en oeuvre, mènent donc aux mêmes résultats. Ceci a d'ailleurs été vérifié sur d'autres systèmes tels que l'ion ArH⁺ actuellement étudié par G. CHAMBAUD.

3 - POLARISABILITE DE C₂

Le problème est ici plus difficile que dans le cas de H₂, ne serait-ce qu'en raison du manque de point de comparaison expérimentale. Les seules informations dont on dispose sont des mesures expérimentales de DENBIGH (67) concernant la polarisabilité des différentes liaisons C-C, C=C, C≡C ou encore des valeurs de polarisabilités des molécules N₂, O₂ (68) et CO (69) et des atomes individuels C, N, O (70, 71, 72, 73). Ces valeurs sont rassemblées dans la Table XI. Toutes les valeurs proviennent de résultats expérimentaux exceptées les valeurs indiquées entre parenthèses (Ref 72). Au vu de ces valeurs, on peut s'attendre à ce que la polarisabilité de C₂ soit sensiblement du même ordre de grandeur que celles données dans la Table XI, c'est-à-dire de l'ordre de 10 à 25 (u.a.)³.

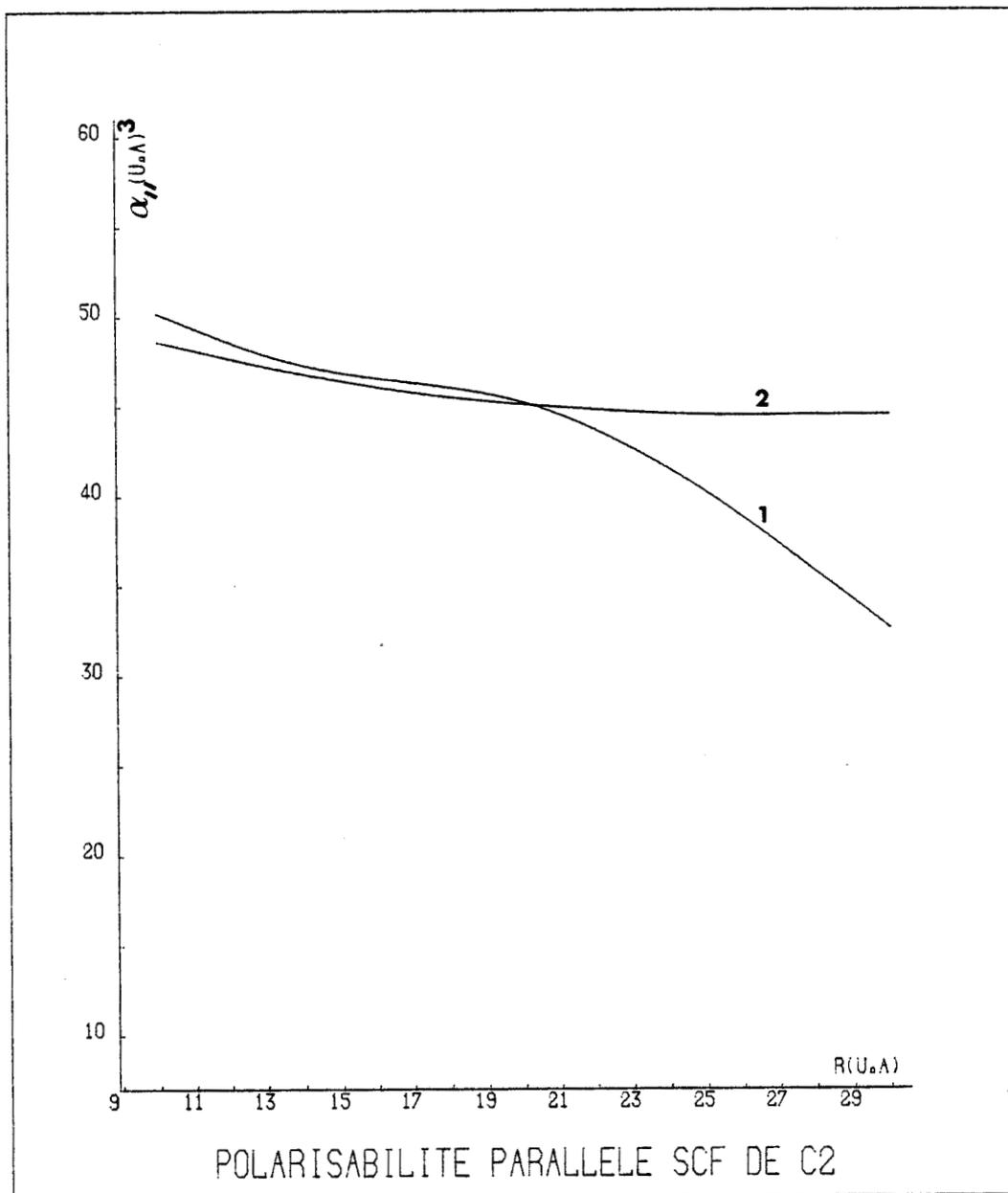


Fig. 6 - Polarisabilité parallèle de C₂ calculée au niveau SCF.

Courbe 1 : avec une seule charge

Courbe 2 : avec deux charges opposées placées symétriquement par rapport à C₂.

1° - Optimisation du coefficient ζ_d

Nous avons effectué des calculs d'IC sur les systèmes $C_2 + q_{//}$ et $C_2 + q_{\perp}$ en suivant la même démarche que pour H_2 , c'est-à-dire en optimisant ici le coefficient de l'orbitale d de polarisation afin de maximiser la polarisabilité. Notons qu'il est équivalent de minimiser l'énergie du système $C_2 + charge$ puisque la contribution due à la polarisabilité a un effet attractif. La Table XII ci-dessous montre la variation d'énergie des systèmes $C_2 + q_{\perp}$ et $C_2 + q_{//}$ en fonction de la valeur de ζ_d . On voit que pour $\zeta_d = 0.79$ on obtient le plus grand abaissement d'énergie. Nous retiendrons donc cette valeur pour la suite de nos calculs.

TABLE XII - Optimisation du ζ_d de C_2 au niveau IC effectuée sur les systèmes $C_2 + q_{\perp}$ et $C_2 + q_{//}$. La charge q est placée à 20 u.a. du centre de C_2 .

ζ_d	$C_2 + q_{\perp}$			$C_2 + q_{//}$		
	0.65	0.75	0.85	0.65	0.75	0.85
E_{IC}	-75.631638	-75.632342	-75.632294	-75.631127	-75.631866	-75.631795
ζ_d optimisé	0.794			0.791		

2° - Résultats SCF

Au niveau SCF, en minimisant l'énergie du seul déterminant $|1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^+|$, nous avons obtenu une valeur de $\alpha_{//} = 45$ u.a.³ en plaçant une charge q à 20 u.a. de C_2 bien plus élevée que ce à quoi on s'attendait et nous n'avons pu obtenir de valeur de α_{\perp} car les calculs n'ont pas convergé. Le problème posé ici est de savoir si le champ électrique créé par la charge à 20 u.a. est suffisamment homogène au niveau de la molécule. Nous avons donc déplacé la charge entre 10 et 30 u.a. de C_2 et obtenu la courbe donnée Figure 6. On observe que la polarisabilité $\alpha_{//}$ est toujours décroissante en fonction de R avec une sorte de palier vers 15-18 u.a. Il est clair que la méthode choisie pour déterminer la polarisabilité de C_2 n'est pas adéquate.

Nous utiliserons donc une autre méthode qui consiste à créer un champ électrique avec deux charges $+q$ et $-q$ disposées symétriquement de part et d'autre du centre de la molécule. Si les charges sont sur l'axe internucléaire, on obtient :

$$E(C_2 + q - q) - E(C_2 \text{ seul}) = -\frac{q^2}{2R} - \frac{2q^2}{R^4} \alpha_{//} + \dots$$

La même formule donnera la polarisabilité perpendiculaire en plaçant cette fois les charges sur l'axe Ox .

En prenant deux charges identiques on pourra ainsi déterminer le moment quadrupolaire Q de la molécule :

$$E(C_2 + q + q) - E(C_2) = \frac{q^2}{2R} + \frac{2qQ}{R^3} + \dots$$

puisque le champ est nul au centre de charge de la molécule.

La courbe obtenue Figure 6 avec cette méthode présente un palier prononcé à partir de $R = 20$ u.a. ce qui indique que le champ électrique est maintenant homogène au niveau de la molécule. Certes la valeur de la polarisabilité obtenue dans ces conditions reste beaucoup trop élevée, à environ 44.5 u.a.³ L'explication de ce résultat tient certainement à ce que la représentation de la fonction d'onde de l'état fondamental de C_2 par un seul déterminant n'est pas satisfaisante puisque DUPUIS et LIU (66) ont montré par un calcul MCSCF, qu'il était préférable de représenter cet état par une fonction à deux déterminants :

$$\psi(^1\Sigma_g^+) = 0.88 |1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4| + 0.46 |1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4|$$

qui présente en plus l'avantage de définir variationnellement l'orbitale $3\sigma_g$.

En conclusion seule une détermination de la polarisabilité au niveau IC peut donner des indications correctes pour cette molécule.

TABLE XIIIa- Etude de la polarisabilité parallèle de C_2 en fonction du type d'IC. Les charges sont placées sur l'axe Oz de la molécule symétriquement par rapport au centre de la molécule à une distance de 25 u.a.

Type d'IC	Nombre de déterminants	E (C_2 seul)	E ($C_2 + q - q_{II}$)	α_{II} (u.a.) ³
- valence totale	660	-75.624485	-75.644561	14.93
- valence + intervalence totales	1284			
- valence sélectionnée	83	-75.610469	-75.630546	15.04
- valence + intervalence sélectionnées	141			
- valence sélectionnée + mono-excitations symétriques vers la 2° couche	777	-75.635838	-75.655959	23.73
- valence + intervalence sélectionnées + mono-excitations symétriques + mono-excitations de polarisation vers la 2° couche	1457			
- valence sélectionnée	83	-75.610469	-75.630590	23.65
- valence + intervalence sélectionnées + mono-excitations de polarisation vers la 2° couche	763			

TABLE XIIIb - Etude de la polarisabilité perpendiculaire de C_2 en fonction du type d'IC. Les charges sont placées sur l'axe Ox symétriquement par rapport au centre de la molécule à une distance $R = 25$ u.a.

Type d'IC	Nombre de déterminants	$E(C_2 + q - q_1)^*$ R = 100 u.a.	$E(C_2 + q - q_1)$ R = 25 u.a.	α_1 (u.a.) ³
- valence totale + intervalence totale	1268	-75.629596	-75.644620	4.75
- valence sélectionnée + intervalence sélectionnée	129	-75.615580	-75.630603	4.44
- valence sélectionnée + intervalence sélectionnée + mono-excitations symétriques vers la 2 ^o couche + mono-excitations de polarisation vers la 2 ^o couche	1339	-75.640949	-75.656007	11.48
- valence sélectionnée + intervalence sélectionnée + mono-excitations de polarisation vers la 2 ^o couche	645	-75.615580	-75.630658	15.26

* La référence à l'énergie de C_2 seul n'est ici plus valable, car il existe un abaissement d'énergie constant sur le système $C_2 + q - q_1$ due à la rupture de la symétrie $\sigma-\pi$. On a donc choisi pour référence le calcul de $C_2 + q - q_1$ avec les charges placées à la distance $R = 100$ u.a.

3° - Résultats IC

Au niveau IC, nous présentons dans les Tables XIIIa et b les différents calculs effectués sur C_2 seul et sur les systèmes $C_2 + q - q_{//}$ et $C_2 + q - q_{\perp}$ suivant les types d'IC choisis et sélectionnés, avec des charges placées à 25 u.a. du centre de la molécule C_2 .

Les résultats obtenus en plaçant les charges à 20 et à 30 u.a. de la molécule C_2 montrent que la polarisabilité obtenue est stable dans cette zone comme nous l'avions déjà observée au niveau des calculs SCF. On constate que le rôle de la deuxième couche d'OM est fondamental puisque l'on ne rend compte que très partiellement de la polarisabilité lorsqu'on n'inclut pas dans l'IC des mono-excitations permises par la rupture d'une partie de la symétrie du système due à la présence des charges.

Il faut également observer que la sélection effectuée dans les IC de valence et d'intervallence qui consiste à ne garder que les coefficients de la fonction d'onde ayant un poids supérieur à 0.015 pour la valence et à $0.5 \cdot 10^{-3}$ pour l'intervallence est tout à fait raisonnable puisqu'elle ne change pratiquement pas la valeur de la polarisabilité de C_2 (rappelons que l'IC d'intervallence est constituée des excitations supplémentaires permises dans les OM de valence par rupture de symétrie due à la présence des charges).

On remarquera enfin que les mono-excitations symétriques vers la deuxième couche ($\sigma_g \rightarrow \sigma_g$, $\sigma_u \rightarrow \sigma_u$, $\pi_{ux_y} \rightarrow \pi_{ux_y}$ et $\pi_{gx_y} \rightarrow \pi_{gx_y}$) n'ont quasiment pas d'influence sur le résultat de la polarisabilité parallèle parce qu'elles donnent le même abaissement d'énergie pour C_2 seul et C_2 en présence des charges.

Par contre dans le cas du calcul de la polarisabilité perpendiculaire, leur effet est cette fois assez significatif et donne un abaissement de la polarisabilité de l'ordre de 20 %. Dans ce cas, les mono-excitations symétriques donnent un abaissement d'énergie différent selon que les charges sont placées à courte ou longue distance. Ceci est dû au fait que le mélange des orbitales σ et π dans la fonction d'onde varie avec la position des charges. On en déduit que la fonction d'onde calculée sans les mono-excitations symétriques n'est pas apte

TABLE XIV - Détermination des polarisabilités parallèle et perpendiculaire de C_2 par la méthode CIPSI.



	Déterminants générateurs dans CIPSI	E (C_2 seul)	E ($C_2 + q - q_{//}$) R = 25 u.a.	E ($C_2 + q - q_{\perp}$) R = 100 u.a.	E ($C_2 + q - q_{\perp}$) R = 25 u.a.	$\alpha_{//}$ (u.a.) ³	α_{\perp} (u.a.) ³
★ ★★ EN MP	Valence sélectionnée (83 déterminants)	-75.690470 -75.679552	-75.710570 -75.699726			19.64 34.00	
EN MP	Valence sélectionnée +intervalence sélection- née (141 déterminants)	-75.690470 -75.679552	-75.710583 -75.699677			22.24 24.11	
EN MP	Valence sélectionnée (83 déterminants)			-75.695581 -75.684663	-75.710621 -75.699715		7.78 10.09
EN MP	Valence sélectionnée +intervalence sélection- née (129 déterminants)			-75.695581 -75.684663	-75.710633 -75.699721		10.23 11.29

* Résultats obtenus dans la partition Epstein-Nesbet

★★ Résultats obtenus dans la partition Moller-Plesset.

à rendre correctement compte de la polarisabilité perpendiculaire de C_2 .

Les valeurs finales retenues : $\alpha_{\parallel} = 23.7$ (u.a.)³ et $\alpha_{\perp} = 11.5$ (u.a.)³ sont cette fois tout à fait dans la gamme attendue. Elles sont corroborées par les résultats obtenus avec la méthode CIPSI (Table XIV). On observe en effet que les écarts entre les polarisabilités calculées dans les deux partitions Epstein-Nesbet et Moller-Plesset sont assez importants lorsqu'on injecte uniquement les 83 déterminants de valence sélectionnés par seuil dans l'espace S des générateurs. Par contre, on obtient une nette convergence vers les valeurs précédemment retenues, aussi bien pour la polarisabilité parallèle que pour la polarisabilité perpendiculaire, lorsqu'on ajoute dans l'espace S les déterminants décrivant l'intervalence sélectionnée. De plus, le rapport entre les polarisabilités parallèle et perpendiculaire, voisin de 2, est tout à fait comparable aux rapports correspondants sur les molécules N_2 (1.6) et O_2 (1.9). Enfin la valeur du moment quadrupolaire 2.09 u.a.² que nous avons obtenue en calculant l'énergie du système $C_2 + q + q$ (les 2 charges étant placées sur l'axe de la molécule symétriquement par rapport au centre de celle-ci), est en excellent accord avec la valeur 2.04 u.a.² obtenue par POUILLY et coll (65) dans un calcul IC avec une base d'orbitales de Slater.

Ces résultats semblent donc très satisfaisants et nous permettent de conclure que la seconde couche d'orbitales moléculaires que l'on a construite pour C_2 est apte à rendre compte de la déformation de la molécule lorsque celle-ci se trouve en présence d'une charge ou d'une autre molécule.

CHAPITRE IV

PRÉSENTATION DES TECHNIQUES DE CALCUL DE L'ÉNERGIE D'INTER- ACTION D'UN SYSTÈME DE DEUX MOLÉCULES

1 - ENERGIE D'INTERACTION D'UN SYSTEME DE DEUX MOLECULES NEUTRES

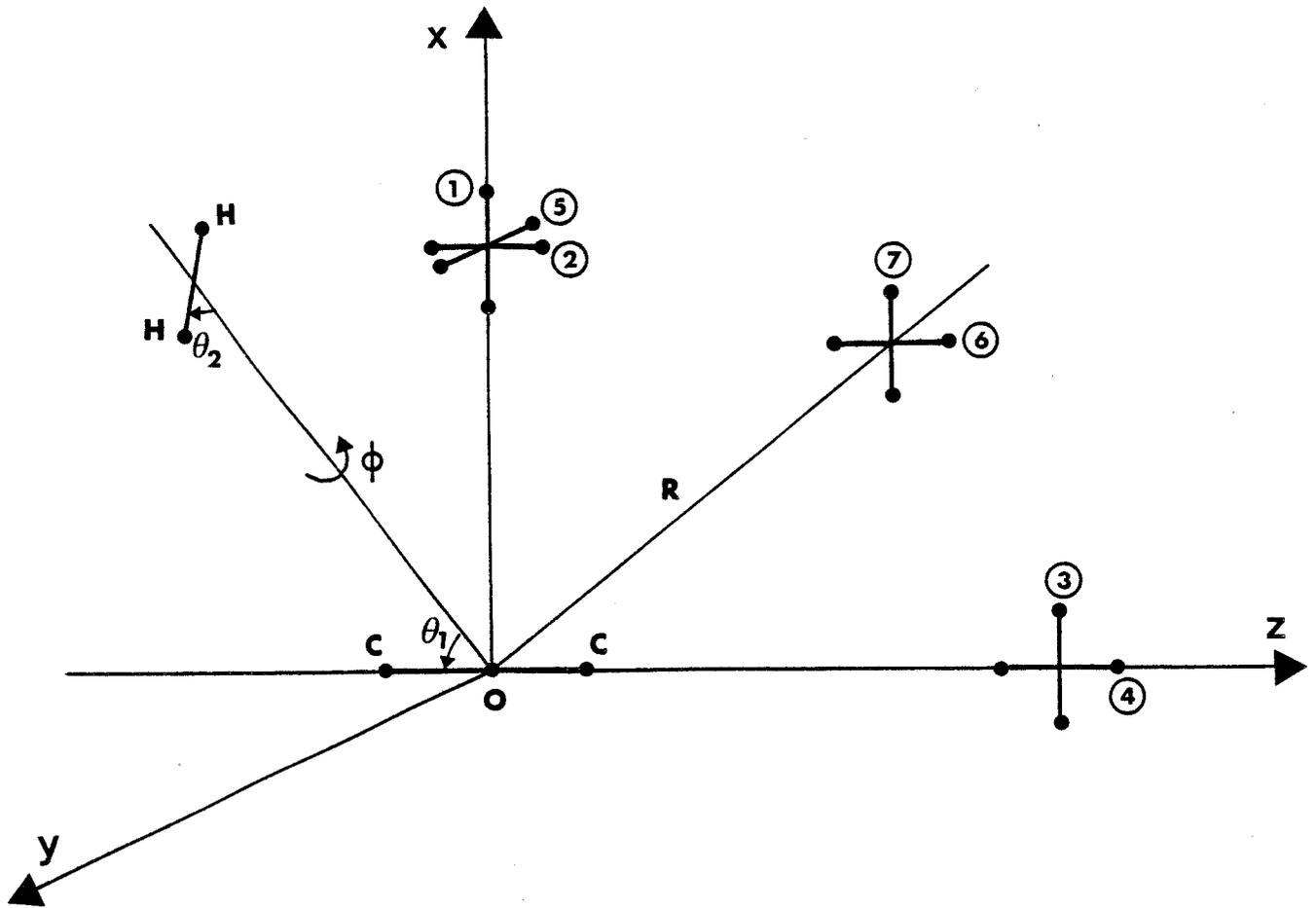
L'énergie d'interaction $V(G)$ entre deux molécules neutres m_1 et m_2 est en général une quantité assez petite ($\approx 10^{-4}$ u.a.) ; elle s'obtient par la différence entre l'énergie totale du dimère et les énergies des systèmes isolés. On peut l'écrire sous la forme :

$$V(G) = E_{m_1 m_2}(G) - E_{m_1} - E_{m_2} \quad (1)$$

où $E_{m_1 m_2}(G)$ est l'énergie électronique totale du dimère dont les coordonnées spécifiques sont représentées par la géométrie G .

Compte tenu des progrès technologiques dans le domaine des calculateurs numériques, il est désormais possible d'envisager de calculer directement cette quantité au niveau SCF+IC tant que la distance R qui sépare les centres de masse des molécules isolées est telle que les erreurs d'arrondi dans les intégrales moléculaires ne provoquent pas de difficultés numériques ; c'est pourquoi nous limiterons l'usage de la méthode ab-initio aux distances intermoléculaires $R \leq 16$ u.a. Pour les distances R supérieures à 16 u.a., nous calculerons l'énergie d'interaction à l'aide des formules de BUCKINGHAM (31) obtenues par la théorie des perturbations du second ordre.

Pour obtenir une expression à la fois réaliste et maniable du potentiel intermoléculaire, il apparaît important de déterminer numériquement la valeur du potentiel d'interaction en un ensemble de points de l'espace suffisamment nombreux et bien choisis. C'est pourquoi les calculs ab-initio ont été effectués sur le système C_2-H_2 dans une gamme de valeurs de la distance intermoléculaire allant de 5.5 u.a. à 16 u.a. en réduisant le pas de variation au voisinage du minimum de Van der Waals.



Géométries	θ_1	θ_2	ϕ
1 - perpendiculaire	90	0	0
2 - sandwich	90	90	0
3 - té	0	90	0
4 - linéaire	0	0	0
5 - crossed	90	90	90
6 - oblique 1	45	135	0
7 - oblique 2	45	45	0

Fig. 7 - Représentation des géométries étudiées du système C_2-H_2 .

Ce minimum se traduira souvent par un puits dû à la compensation entre les forces à longue portée attractives et les forces d'échange à courte portée répulsives.

Nous avons représenté sur la figure 7 les sept configurations géométriques du système C_2-H_2 que nous nous proposons d'étudier.

2 - TECHNIQUES DE CALCUL AB-INITIO

Il est habituel d'utiliser les orbitales moléculaires SCF du super système comme point de départ de tout calcul de l'énergie d'interaction. C'est ce que nous avons tenté de faire pour l'étude du système C_2-H_2 .

En partant d'une base d'orbitales atomiques constituée de la somme des deux bases optimisées pour chaque partenaire isolé, nous avons calculé l'énergie SCF de la configuration fondamentale du système C_2-H_2 à différentes distances intermoléculaires pour la géométrie linéaire (figure 7 - configuration 4) où les deux molécules sont sur le même axe Z et la géométrie perpendiculaire (Figure 7 - configuration 1) avec C_2 sur l'axe Z et H_2 sur l'axe X, l'origine des axes étant située au centre de charge de C_2 .

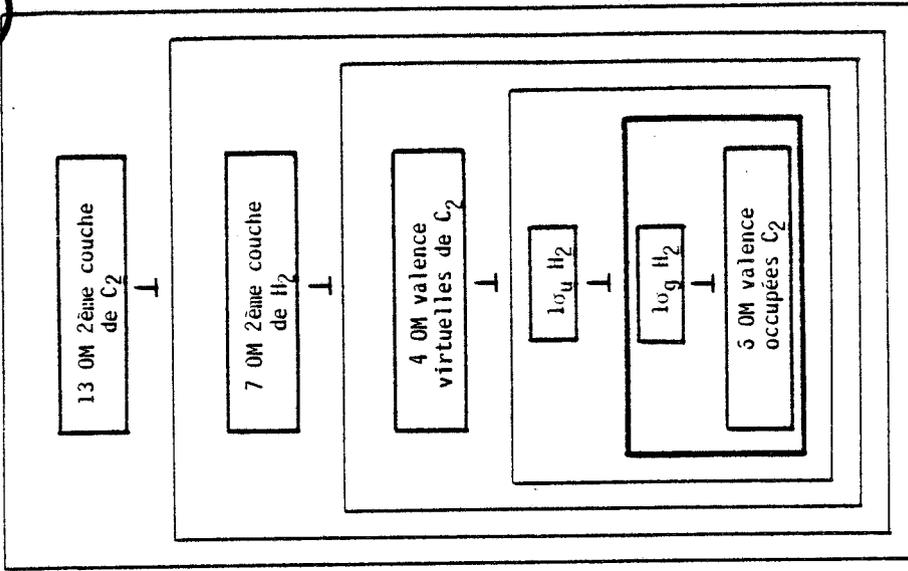
Il est apparu que dans le cas de la géométrie perpendiculaire, le programme HONDO convergeait à faible distance intermoléculaire (< 6.5 u.a.) vers la configuration $(1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_{uy}^2)C_2 + (1\sigma_g^2)H_2$ au lieu de la configuration attendue $(1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_{ux}^2 1\pi_{uy}^2)C_2 + (1\sigma_g^2)H_2$ car dans cette géométrie les orbitales σ_g et π_{ux} ont la même symétrie. (Pour la clarté de l'exposé nous avons conservé pour les orbitales moléculaires, la même dénomination que celle qu'elles ont quand les molécules sont isolées). Les orbitales moléculaires issues de ce calcul étaient très différentes de celles obtenues pour la géométrie linéaire pour laquelle cette dégénérescence des orbitales σ_g et π_{ux} n'existe pas.

Pour cette raison nous avons renoncé à faire un calcul SCF de l'énergie du super système.

La technique que nous avons utilisée pour calculer l'énergie d'interaction est la suivante :

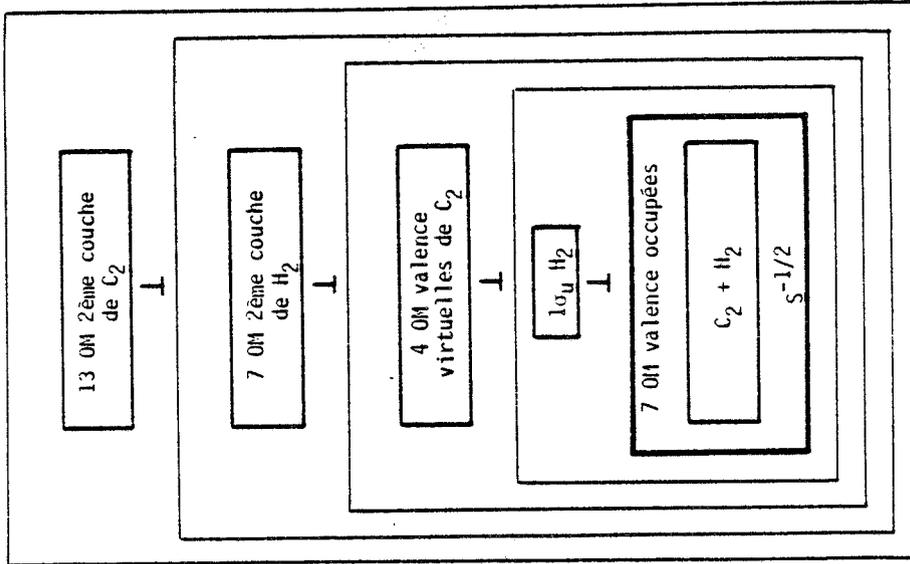


Processus d'orthogonalisation
pour le calcul de $E_{C_2}^D$ (G)



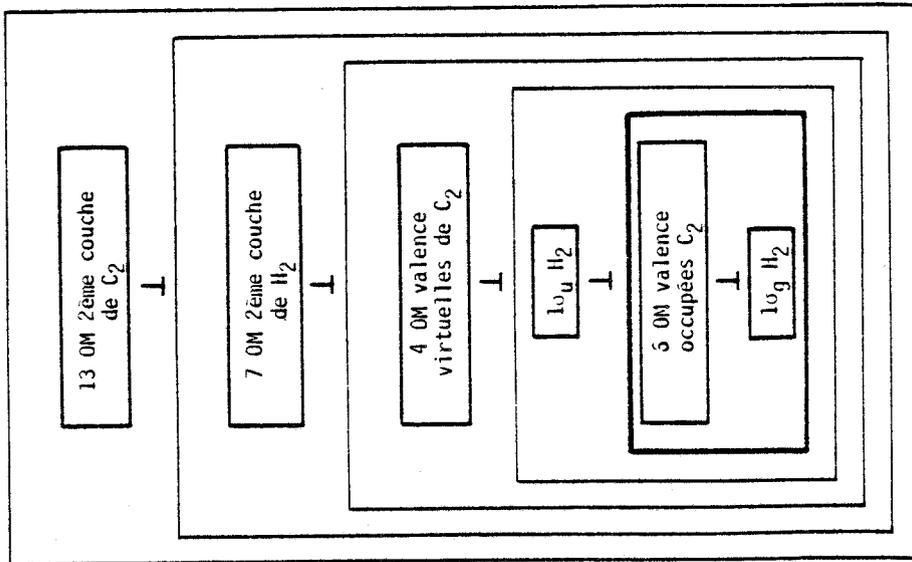
c

Processus d'orthogonalisation
pour le calcul de $E_{C_2H_2}^D$ (G)



a

Processus d'orthogonalisation
pour le calcul de $E_{H_2}^D$ (G)



b

Fig. 8

- tout d'abord on calcule à chaque distance intermoléculaire et pour chaque géométrie les intégrales entre orbitales atomiques de base à l'aide du programme HONDO.

- on détermine l'espace des OM SCF occupées en orthogonalisant par $S^{-1/2}$ les OM occupées de C_2 à celle de H_2 .

- puis on complète cet espace en projetant orthogonalement les OM virtuelles déjà déterminées pour C_2 et H_2 dans l'ordre explicité sur la figure 8a

- d'abord l'OM $1\sigma_u$ de H_2
- puis les 4 OM de valence virtuelles de C_2
- la 2^o couche d'OM de H_2

et enfin la 2^o couche d'OM de C_2 .

- on calcule l'énergie d'interaction directement au niveau IC.

Puisque cette approche est nouvelle, il nous a semblé utile de l'appliquer à un système particulièrement bien connu H_2-H_2 avant de poursuivre l'étude du système C_2-H_2 .

CHAPITRE V

MISE AU POINT DES MÉTHODES DE CALCUL SUR LE SYSTÈME H_2-H_2

1 - CALCUL DE L'ÉNERGIE D'INTERACTION PAR LA MÉTHODE CIPSI

Afin de calculer l'énergie d'interaction du système H_2-H_2 nous avons dans un premier temps développé un certain nombre de tests sur la géométrie perpendiculaire (Figure 7) pour laquelle le puits de potentiel obtenu est le plus important d'après les travaux antérieurs de KOCHANSKI (11a-11b), BURTON et SENFF (15a-15b) et MEYER et SCHAEFER. (Ces derniers travaux non publiés sont repris dans un article de DANBY et FLOWER (74)).

Nous avons effectué un premier calcul IC utilisant la méthode CIPSI. Cette méthode d'IC a l'avantage d'être systématique, c'est-à-dire qu'elle permet de calculer par perturbation toutes les mono et diexcitations à partir d'un espace de déterminants de référence appelés générateurs et sélectionnés automatiquement par seuil. Nous avons effectué une série de trois calculs en prenant un déterminant de référence ($1\sigma_g^2 1\sigma_g^2$) puis 31 déterminants de référence obtenus avec un seuil placé à 0.005 et enfin 81 déterminants avec un seuil à 0.003. En prenant comme référence d'énergie d'interaction l'énergie obtenue lorsque les deux molécules sont distantes de 16 u.a. (ceci étant justifié par le fait que l'énergie du système H_2-H_2 pour $R = 16$ u.a. est égale à deux fois l'énergie de H_2 seul), l'énergie d'interaction maximale est obtenue à la distance $R = 6.5$ u.a. et vaut respectivement -159.10^{-6} , -428.10^{-6} et -425.10^{-6} u.a. lorsque le nombre de générateurs est de 1, 31 et 81. De plus on a pu constater que la dépendance en R des courbes d'énergie d'interaction est la même pour 31 que pour 81 déterminants.

On peut donc considérer d'après ce résultat que la courbe d'énergie d'interaction du système H_2-H_2 est saturée à partir de 31 déterminants générateurs du processus CIPSI et qu'il n'est donc pas nécessaire d'aller au-delà. Une analyse de la fonction d'onde a montré que les

déterminants retenus dans l'espace S (31 puis 81) ne contribuaient qu'à la corrélation électronique du système total et que ceux qui traduisent l'énergie d'interaction sont obtenus par perturbation exclusivement. Cependant, il faut noter que les résultats obtenus à ce stade ne peuvent être utilisés tels quels mais qu'il y a lieu de les corriger ainsi que nous allons le montrer d'une quantité appelée énergie de correction de base.

Rappels sur la correction de superposition de base

Le problème de la superposition de base est lié à deux phénomènes : d'une part on utilise dans le calcul une base d'orbitales moléculaires de dimension nettement inférieure à celle de la base d'orbitales atomiques, d'autre part les transferts de charge entre les molécules sont permis et deviennent même très importants à courte distance intermoléculaire. En conséquence lorsque les deux monomères s'approchent suffisamment l'un de l'autre pour que leurs nuages électroniques se recouvrent de manière non négligeable, chaque monomère peut voir les orbitales moléculaires de l'autre monomère comme une extension de sa propre base d'orbitales moléculaires ce qui se traduit par un abaissement de l'énergie d'interaction calculée. Pour remédier à ce défaut, BOYS et BERNARDI (75) ont proposé de calculer l'énergie d'interaction par la relation :

$$V^{\text{corr}}(G) = E_{m_1 m_2}(G) - E_{m_1}^D(G) - E_{m_2}^D(G)$$

où $E_{m_1}^D(G)$ représente l'énergie totale du monomère m_1 calculée dans la base du dimère à la géométrie G, c'est-à-dire que les orbitales du monomère m_2 sont présentes et exactement dans la même situation que dans le dimère mais le monomère m_2 est représenté sans charges.

De même, $E_{m_2}^D(G)$ représente l'énergie totale du monomère m_2 calculée dans la base du dimère pour la même géométrie G.

L'énergie de correction de base E^{CB} est par définition la différence entre l'énergie d'interaction corrigée et l'énergie d'interaction non corrigée :

$$E^{\text{CB}} = V^{\text{corr}}(G) - V(G)$$

c'est-à-dire :

$$E^{CB} = E_{m_1} + E_{m_2} - E_{m_1}^D(G) - E_{m_2}^D(G)$$

(E_{m_1} et E_{m_2} sont respectivement les énergies totales des monomères m_1 et m_2 isolés).

Il faut aussi noter que ces termes $E_{m_i}^D(G)$ contiennent également la variation de l'énergie par rapport aux systèmes isolés due à la déformation des orbitales de chaque monomère créée par le processus d'orthogonalisation. Pour limiter au maximum cet effet, il est important de garder le même processus d'orthogonalisation des OM virtuelles pour le calcul des trois quantités $E_{m_1 m_2}^D(G)$, $E_{m_1}^D(G)$ et $E_{m_2}^D(G)$ ainsi que l'ont montré VAN LENTHE et coll (76) dans leur étude du complexe Ar-HCl. Ce processus d'orthogonalisation est schématisé sur les figures 8a,b,c.

Le problème n'est malheureusement pas complètement résolu de cette manière puisque, comme l'ont fait remarquer JOHANSSON et coll (77) puis PETTERSON et coll (78), l'énergie de correction de base ainsi obtenue a tendance à être surestimée et qu'une meilleure procédure consisterait à n'inclure que l'effet des orbitales non occupées de l'autre sous-système. Ce type de calcul est difficilement réalisable surtout lorsqu'on utilise un programme tel que CIPSI qui génère automatiquement et systématiquement toutes les mono et diexcitations à partir de déterminants de référence. Dans cet esprit, SCHWENKE et TRUHLAR (79) avaient proposé une approximation qui consistait à ne retenir que les orbitales de polarisation inoccupées de l'autre sous-système, ce qui devait avoir pour effet de ne plus surestimer l'énergie de correction de base et également de réduire les temps de calcul. Les tests effectués sur $(HF)_2$ ont conduit ces auteurs à la conclusion que la précision sur l'énergie d'interaction n'est pas meilleure lorsqu'on utilise seulement les orbitales de polarisation ou lorsqu'on utilise toutes les orbitales pour l'autre sous-système.

Sur la table XV nous montrons l'évolution de la correction de base et par suite de l'énergie d'interaction en fonction du nombre de déterminants générateurs dans CIPSI dans la partition EPSTEIN-NESBET. Les résultats dans la partition MOLLER-PLESSET montrent le même comportement et n'ont pas été reportés ici.

TABLE XV - Evolution des énergies de H₂-H₂ en géométrie perpendiculaire, de correction de base et d'interaction en fonction du nombre de déterminants générateurs dans CIPSI. Comparaison avec l'IC totale. Résultats de la partition Epstein-Nesbet.

Nombre de déterminants générateurs	31		81		IC totale	
	R = 16.0	R = 6.5	R = 16.0	R = 6.5	R = 16.0	R = 6.5
E _{H₂H₂} (G)	-2.321869	-2.322297	-2.321871	-2.322296	-2.321871	-2.322296
V (G)		-0.000428		-0.000425		-0.000425
E ^{CB}	0.0	+0.000407	0.0	+0.000322	0.0	+0.000306
V ^{corr} (G)	0.0	-0.000021	0.0	-0.000103	0.0	-0.000119

Toutes les valeurs de cette table sont exprimées en u.a.

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- 1 - S'il est clair qu'à partir de 31 déterminants le puits de potentiel non corrigé demeure constant ($-425 \mu\text{H}$ avec $1 \mu\text{H} = 10^{-6}$ u.a.), par contre l'énergie de correction de base évolue considérablement ($85 \cdot 10^{-6}$ u.a.) lorsqu'on passe de 31 à 81 déterminants générateurs et évolue encore d'une quantité plus faible certes mais non négligeable ($16 \cdot 10^{-6}$ u.a.) lorsqu'on passe de 81 déterminants à l'IC totale. Ceci montre à l'évidence qu'on ne peut adopter, comme test de la cohérence des calculs d'énergie du dimère d'une part et des monomères d'autre part, un même seuil de sélection des déterminants dans CIPSI.

En conclusion l'obtention d'une bonne valeur pour l'énergie de correction de base nécessite un espace d'IC plus important que celui nécessaire à rendre correctement compte de l'énergie du dimère, mais cela pose le problème du raccordement à l'infini des énergies des monomères à celle du dimère. Ce problème est désigné dans la littérature sous le terme de "size consistency error" et on peut en principe y remédier par la correction de DAVIDSON quand la fonction d'onde est très nettement dominée par un seul déterminant. Pratiquement on a supposé que cette erreur était constante à toutes distances et on a pris pour asymptote des énergies, celle du super système à 16 u.a.

- 2 - Le fait que l'énergie de correction de base soit si importante dans ce calcul de $\text{H}_2\text{-H}_2$ est certainement dû à la limitation que nous avons imposé à notre base d'orbitales moléculaires. Rappelons que pour le calcul $\text{H}_2\text{-H}_2$ on ne dispose que de 18 OM développées sur une base de 52 orbitales atomiques.

Le puits de potentiel maximum obtenu en utilisant les résultats en IC totale pour le calcul de la correction de base est de $-130 \cdot 10^{-6}$ u.a. pour une distance intermoléculaire de 6.71 u.a. Cette valeur est tout à fait dans la gamme des résultats connus pour cette géométrie (voir plus loin II-2, Table XXI).

Tous ces résultats sont illustrés sur la figure 9 qui montre la dépendance en R de l'effet de correction de base pour $\text{H}_2\text{-H}_2$ en géométrie perpendiculaire.

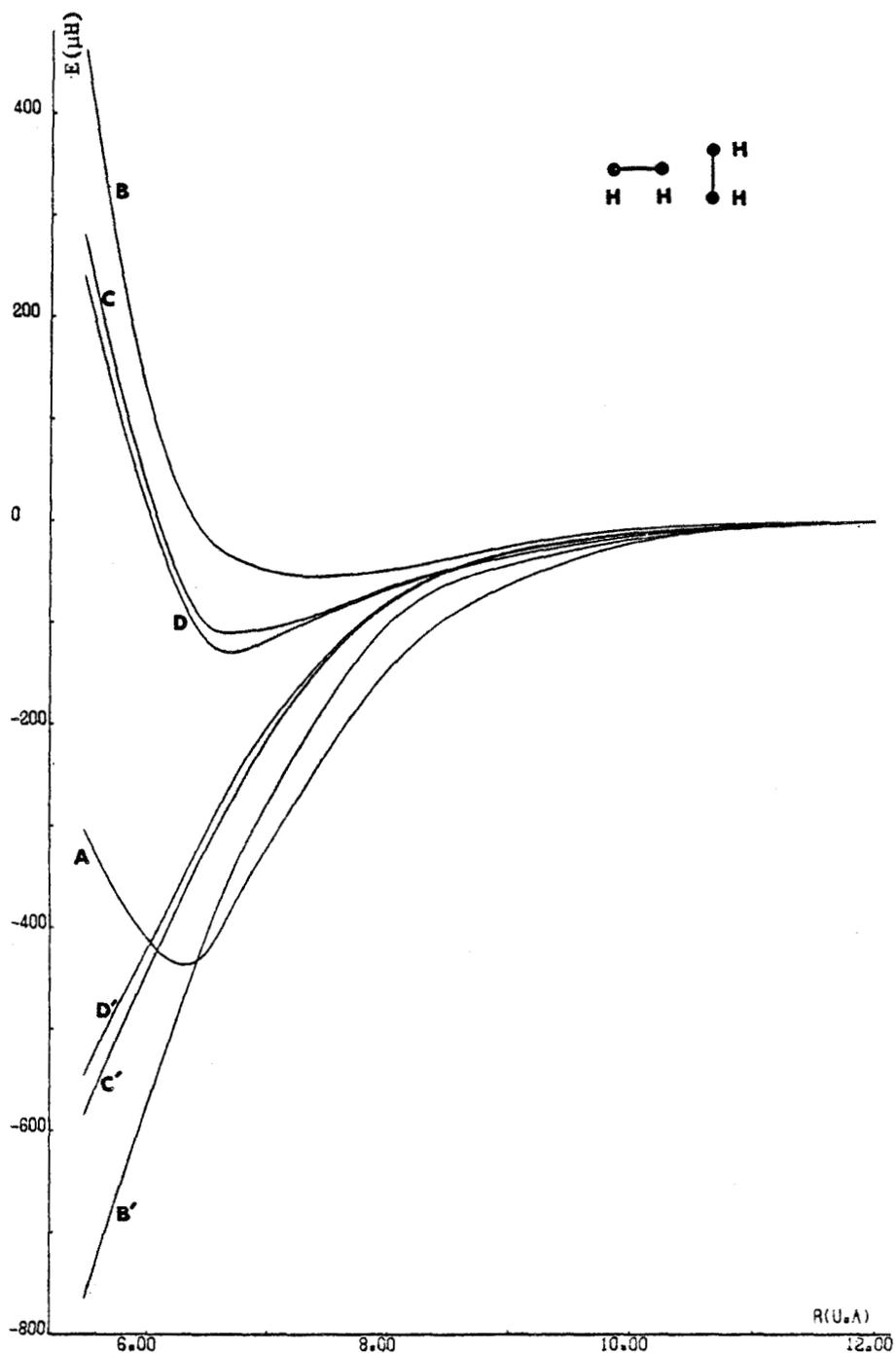


Fig. 9 - Effet de correction de base pour H_2-H_2 en géométrie perpendiculaire par la méthode CIPSI.

- A - Energie d'interaction calculée sans correction
- B' - Energie de correction de base (31 déterminants générateurs dans CIPSI)
- B - Energie d'interaction corrigée de l'énergie B'
- C' - Energie de correction de base (81 déterminants générateurs dans CIPSI)
- C - Energie d'interaction corrigée de l'énergie C'
- D' - Energie de correction de base (IC totale)
- D - Energie d'interaction corrigée de l'énergie D'

Il ressort de ces premiers tests qu'il est très difficile de saturer l'énergie de correction de base en gardant des tailles d'IC petites ou moyennes à l'aide du processus CIPSI et on verra plus loin que dans le cas de C_2-H_2 nous n'arriverons pas à saturer cette énergie et c'est pourquoi nous utiliserons une autre méthode de calcul IC que nous allons également tester sur H_2-H_2 .

2 - CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION PAR UNE METHODE D'IC SELECTIONNEE

1° - Mise au point de la méthode

En vue de remédier aux difficultés constatées précédemment dans le calcul de l'énergie d'interaction, en particulier aux problèmes liés à une estimation correcte de l'énergie de correction de base, nous avons mis au point une nouvelle méthode de sélection de l'IC. A la différence du processus CIPSI utilisé jusqu'ici, cette méthode consiste à construire l'espace d'IC du dimère comme le produit des espaces d'IC de chaque monomère dans lesquels on ne retient que les configurations qui assurent une bonne énergie de corrélation et les monoexcitations à partir des configurations de valence. La matrice d'IC obtenue est alors diagonalisée exactement.

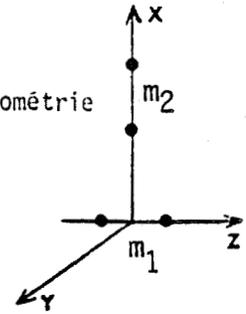
Le système H_2-H_2 , en raison de la faible dimension de la base d'OM choisie, se prête particulièrement bien à ce genre d'étude et nous allons montrer à l'aide d'une série de tests, l'influence des divers types d'excitations à inclure dans l'IC. On placera le système H_2-H_2 dans la même géométrie perpendiculaire que précédemment afin de comparer les résultats des deux méthodes.

TEST 1 : *IC complète sélectionnée et correction d'orthogonalisation*

a - L'IC complète sélectionnée

A partir des déterminants de valence $1\sigma_g^2$ et $1\sigma_u^2$ pour chaque molécule H_2 , on effectue toutes les monoexcitations, d'un électron de la première molécule vers toutes les orbitales de première et de deuxième couche de cette même molécule, permises par symétrie et toutes les mono-

TABLE XVI - Espace d'IC sélectionnée pour l'étude de H₂-H₂ en géométrie perpendiculaire



I	Valence m ₁ 1σ _g ² ou 1σ _u ²		Valence m ₂ 1σ _g ² ou 1σ _u ²
II	Valence m ₁ 1σ _g ² ou 1σ _u ²	⊗	Monoexcitations m ₂ 1σ _g σ _g 1σ _g σ _u 1σ _u σ _u 1σ _u σ _g
II'	Monoexcitations m ₁ 1σ _g σ _g 1σ _g π _{ux} 1σ _u σ _u 1σ _u π _{gx}	⊗	Valence m ₂ 1σ _g ² ou 1σ _u ²
III *	Monoexcitations m ₁ 1σ _g σ _g 1σ _g π _{ux} 1σ _u σ _u 1σ _u π _{gx}	⊗	Monoexcitations m ₂ 1σ _g σ _g 1σ _g σ _u 1σ _u σ _u 1σ _u σ _g
	1σ _g σ _u 1σ _g π _{gx} 1σ _u σ _g 1σ _u π _{ux}	⊗	1σ _g π _{uz} 1σ _g π _{gz} 1σ _u π _{uz} 1σ _u π _{gz}
	1σ _g π _{uy} 1σ _u π _{gy}	⊗	1σ _g π _{gy} 1σ _g π _{uy} 1σ _u π _{gy} 1σ _u π _{uy}

* Nous avons reporté toutes les diexcitations autorisées par symétrie (on pourra se reporter à la Table XXIX du chapitre VI).

excitations équivalentes pour la deuxième molécule. Remarquons que contrairement à la méthode CIPSI l'on ne permet pas les échanges d'électrons entre les molécules.

Un tel espace d'IC est formé de 320 déterminants dont le détail est donné dans la Table XVI et que l'on peut classer en trois catégories :

- les déterminants type valence-valence qui assurent une bonne relaxation du système (groupe I) ;
- les déterminants type valence + monoexcitation qui rendent compte des effets de polarisation (groupes II et II') ;
- les déterminants type monoexcitation + monoexcitation qui traduisent principalement les effets de dispersion (groupe III).

L'énergie d'interaction non corrigée vaut alors $+66.10^{-6}$ u.a. à $R = 6.5$ u.a.

b - La correction d'orthogonalisation

Etant donné que l'échange d'électrons entre les molécules n'est pas permis, il n'y a plus d'effet de correction dû à la superposition de base, mais seulement une correction due aux variations des coefficients des orbitales lors de l'orthogonalisation.

Compte tenu du processus d'orthogonalisation détaillé sur la figure 8 dans laquelle il suffit de remplacer la molécule C_2 par la molécule H_2 située sur l'axe Oz (la seconde molécule H_2 étant située sur l'axe Ox pour la géométrie perpendiculaire) il est bien évident que les coefficients des orbitales de la molécule H_2 située sur l'axe z ne seront que très faiblement affectés par ce processus ; la plus grande part de la déformation se reporte sur les orbitales moléculaires de l'autre molécule d'hydrogène. C'est effectivement ce qui ressort des résultats obtenus à $R = 6.5$ u.a. puisque la correction d'orthogonalisation est quasiment nulle (-2.10^{-6} u.a.) sur la molécule située sur Oz alors qu'elle vaut -204.10^{-6} u.a. sur celle située sur Ox. L'énergie d'interaction corrigée est donc de $(+66 - 206).10^{-6} = -140.10^{-6}$ u.a.

L'effet de correction bien que réduit ici à un effet d'orthogonalisation demeure néanmoins très important devant la grandeur cherchée. Il intervient essentiellement dans le cas des configurations monoexcitées (groupes II et II') ; d'une part les orbitales moléculaires de valence restent très localisées et sont en conséquence peu affectées lors de l'orthogonalisation ; d'autre part bien qu'on ne puisse corriger de cet effet les configurations diexcitées qui n'apparaissent que dans le dimère, on peut légitimement penser que la correction est faible puisque le poids de ces configurations dans l'IC est très petit.

TEST 2 : Effets des monoexcitations

On reprend l'IC précédente dans laquelle on enlève toutes les monoexcitations (groupes II et II' de la Table XVI) afin de mesurer l'influence des effets de polarisation dans l'énergie d'interaction. De plus, compte tenu qu'il n'y a pas de correction d'orthogonalisation à faire dans ce cas, on s'attend à trouver directement un puits de potentiel. L'IC qui ne comporte plus que 272 déterminants a donné une énergie d'interaction égale à -94.10^{-6} u.a. soit environ 65 % du puits de potentiel obtenu par l'IC complète. La conclusion s'impose qu'il n'est pas raisonnable de négliger la contribution des configurations monoexcitées.

TEST 3 : Effet des excitations à partir de $1\sigma_u^2$

Il nous a semblé utile de vérifier si on pouvait se contenter dans l'IC des seules monoexcitations à partir de la configuration fondamentale de chaque monomère. Pour cela, on reprend l'IC complète du test 1 dans laquelle on enlève toutes les excitations à partir de la configuration de valence $1\sigma_u^2$ pour les deux molécules. La dimension de l'IC est alors réduite à 112 déterminants. Le puits du potentiel d'interaction non corrigé est de -80.10^{-6} u.a. La correction de base vaut dans ce cas -24.10^{-6} u.a. et l'énergie d'interaction corrigée devient alors -104.10^{-6} u.a. On constate donc que l'on perd environ 25 % du puits de potentiel lorsqu'on élimine les excitations à partir des orbitales de valence $1\sigma_u$ et qu'en conséquence on ne pourra pas les négliger dans

l'IC. Il faut également observer que la correction de base est petite dans ce test (-24.10^{-6} u.a. contre -206.10^{-6} u.a. dans le test 1) ; ceci est dû au fait que d'une part les contributions des déterminants dans la fonction d'onde représentant les excitations à partir de la configuration $1\sigma_g$ sont beaucoup plus faibles que celles obtenues à partir de la configuration $1\sigma_u$ et que d'autre part les monoexcitations mettant en jeu les orbitales σ_u de deuxième couche, déformées par l'orthogonalisation, sont nettement moins nombreuses que dans le test 1. En conséquence la correction d'orthogonalisation sur l'énergie correspondante sera également plus faible.

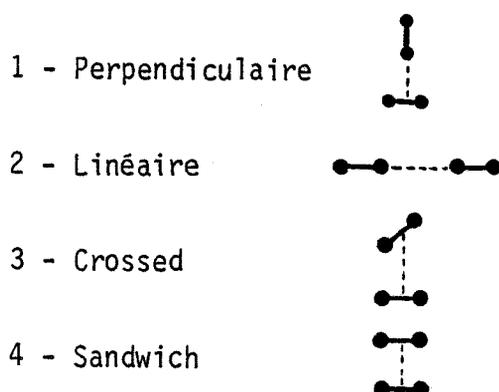
Conclusion :

Les différents tests que nous venons d'effectuer dans le but de réduire la taille de l'IC en vue du calcul du système C_2-H_2 montrent que cette réduction s'accompagne toujours d'une perte relativement importante sur l'énergie d'interaction. Nous devons donc définir pour le système C_2-H_2 une IC complète du même type que celle définie dans le test 1.

2° - Calcul de l'énergie d'interaction du système H_2-H_2

Les calculs qui vont suivre sont effectués par la méthode d'IC sélectionnée décrite précédemment dans le test 1.

Pour une gamme de valeurs de R allant de 5.5 à 16 u.a., en affinant davantage le pas de variation au voisinage du minimum du potentiel d'interaction, nous avons calculé l'énergie d'interaction pour les quatre géométries appelées :



Les Tables XVII à XX donnent les valeurs des énergies brutes et corrigées de H_2-H_2 ainsi que les énergies de chaque monomère dans la base des OM du système total et l'énergie d'interaction E_{int} pour les quatre géométries.

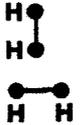
On remarquera que l'énergie de la molécule H_2^1 située sur l'axe Oz calculée dans la base du dimère est très faiblement affectée par l'orthogonalisation quelle que soit la géométrie. Par contre l'énergie correspondante de la seconde molécule H_2^2 est davantage affectée dans le cas des géométries perpendiculaire et linéaire que dans le cas des géométries sandwich et crossed ; c'est-à-dire que l'effet de correction d'orthogonalisation sera plus important lorsque l'attaque de la molécule H_2^2 sur la molécule H_2^1 se fait suivant l'axe de H_2^2 . Ce phénomène est tout à fait logique dans la mesure où les orbitales de deuxième couche de H_2^2 pouvant être occupées dans ces géométries linéaire et perpendiculaire sont les orbitales σ_g et σ_u les plus déformées par l'orthogonalisation.

Les figures 10 à 13 illustrent l'effet de cette correction dans les quatre géométries. Sur chacune de ces figures, les courbes numérotées 1 représentent l'énergie d'interaction brute ; les courbes 2 donnent l'énergie de correction et les courbes 3 donnent l'énergie d'interaction corrigée.

Signalons que dans la géométrie linéaire (figure 11), la courbe 1 est nettement répulsive et que le puits obtenu sur la courbe 3 est uniquement dû à la correction d'orthogonalisation. Par contre, dans le cas de la géométrie crossed, la correction est quasiment négligeable.

Sur les figures 14a et 14b nous avons tracé les 4 courbes d'énergie d'interaction corrigée afin de comparer directement la profondeur des puits suivant les géométries avec les résultats de KOCHANSKI (11b) ; on remarque que d'une manière générale nous obtenons des puits de potentiel moins profonds que ceux de KOCHANSKI, l'écart est de l'ordre de $20 \cdot 10^{-6}$ u.a. et légèrement décalés vers les grands R, excepté dans la géométrie linéaire. Néanmoins l'allure générale de ces courbes est identique. En appliquant la formule d'EVETT et MARGENAU (82) basée sur les poids statistiques des différentes géométries KOCHANSKI a obtenu un puits de potentiel moyen de $-95 \cdot 10^{-6}$ u.a., la valeur expérimentale se situant dans une gamme allant de $-100 \cdot 10^{-6}$ à $-120 \cdot 10^{-6}$ u.a. selon les auteurs : Mac CONVILLE (83), FARRAR et LEE (84), BAUER et coll (85),

TABLE XVII - Energies du système H₂-H₂ perpendiculaire (en u.a.)



R	$E_{H_2H_2}^{IC320}$	$E_{H_2}^1$	$E_{H_2}^2$	$E_{H_2H_2}^{corr}$	$E_{int} \times 10^6$
16.0	-2.302640	-1.151320	-1.151320	-2.302640	0.0
10.0	-2.302654	-1.151320	-1.151314	-2.302660	-20
8.0	-2.302659	-1.151319	-1.151266	-2.302714	-74
7.0	-2.302632	-1.151318	-1.151184	-2.302769	-129
6.5	-2.302575	-1.151317	-1.151117	-2.302780	-140
6.0	-2.302422	-1.151316	-1.151028	-2.302719	-79
5.5	-2.302007	-1.151313	-1.150909	-2.302426	+214

TABLE XVIII - Energies du système H₂-H₂ linéaire (en u.a.)



R	$E_{H_2H_2}^{IC384}$	$E_{H_2}^1$	$E_{H_2}^2$	$E_{H_2H_2}^{corr}$	$E_{int} \times 10^6$
16.0	-2.302640	-1.151320	-1.151320	-2.302640	0.0
10.0	-2.302626	-1.151320	-1.151297	-2.302649	-9
8.0	-2.302510	-1.151306	-1.151142	-2.302702	-62
7.0	-2.302316	-1.151280	-1.150933	-2.302743	-103
6.5	-2.302111	-1.151253	-1.150773	-2.302725	-85
6.0	-2.301694	-1.151209	-1.150545	-2.302580	+60
5.5	-2.300745	-1.151134	-1.150192	-2.302059	+581

$E_{H_2}^1$: Energie de H₂ (1er centre) dans la base du système total H₂H₂.

$E_{H_2}^2$: Energie de H₂ (2ème centre) dans la base du système total H₂H₂.

$$E_{H_2H_2}^{corr}(R) = E_{H_2H_2}(R) + E_{H_2}^1(16) + E_{H_2}^2(16) - E_{H_2}^1(R) - E_{H_2}^2(R)$$

$$E_{int}(R) = E_{H_2H_2}^{corr}(R) - E_{H_2H_2}^{corr}(16)$$

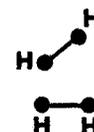


TABLE XIX - Energies du système H₂-H₂ hors plan (crossed) (en u.a.)

R	$E_{H_2H_2}^{IC256}$	$E_{H_2}^1$	$E_{H_2}^2$	$E_{H_2H_2}^{corr}$	$E_{int} \times 10^6$
16.0	-2.302640	-1.151320	-1.151320	-2.302640	0.0
10.0	-2.302649	-1.151320	-1.151320	-2.302649	-9
8.0	-2.302669	-1.151318	-1.151320	-2.302671	-31
7.0	-2.302673	-1.151319	-1.151313	-2.302680	-40
6.5	-2.302644	-1.151319	-1.151308	-2.302657	-17
6.0	-2.302539	-1.151319	-1.151300	-2.302560	+80
5.5	-2.302227	-1.151318	-1.151287	-2.302262	+378



TABLE XX - Energies du système H₂-H₂ "sandwich" (en u.a.)

R	$E_{H_2H_2}^{IC320}$	$E_{H_2}^1$	$E_{H_2}^2$	$E_{H_2H_2}^{corr}$	$E_{int} \times 10^6$
16.0	-2.302640	-1.151320	-1.151320	-2.302640	0.0
10.0	-2.302645	-1.151320	-1.151319	-2.302646	-6
8.0	-2.302653	-1.151319	-1.151312	-2.302662	-22
7.0	-2.302632	-1.151318	-1.151291	-2.302663	-23
6.5	-2.302577	-1.151316	-1.151266	-2.302635	+5
6.0	-2.302427	-1.151313	-1.151222	-2.302531	+109
5.5	-2.302041	-1.151307	-1.151149	-2.302226	+414

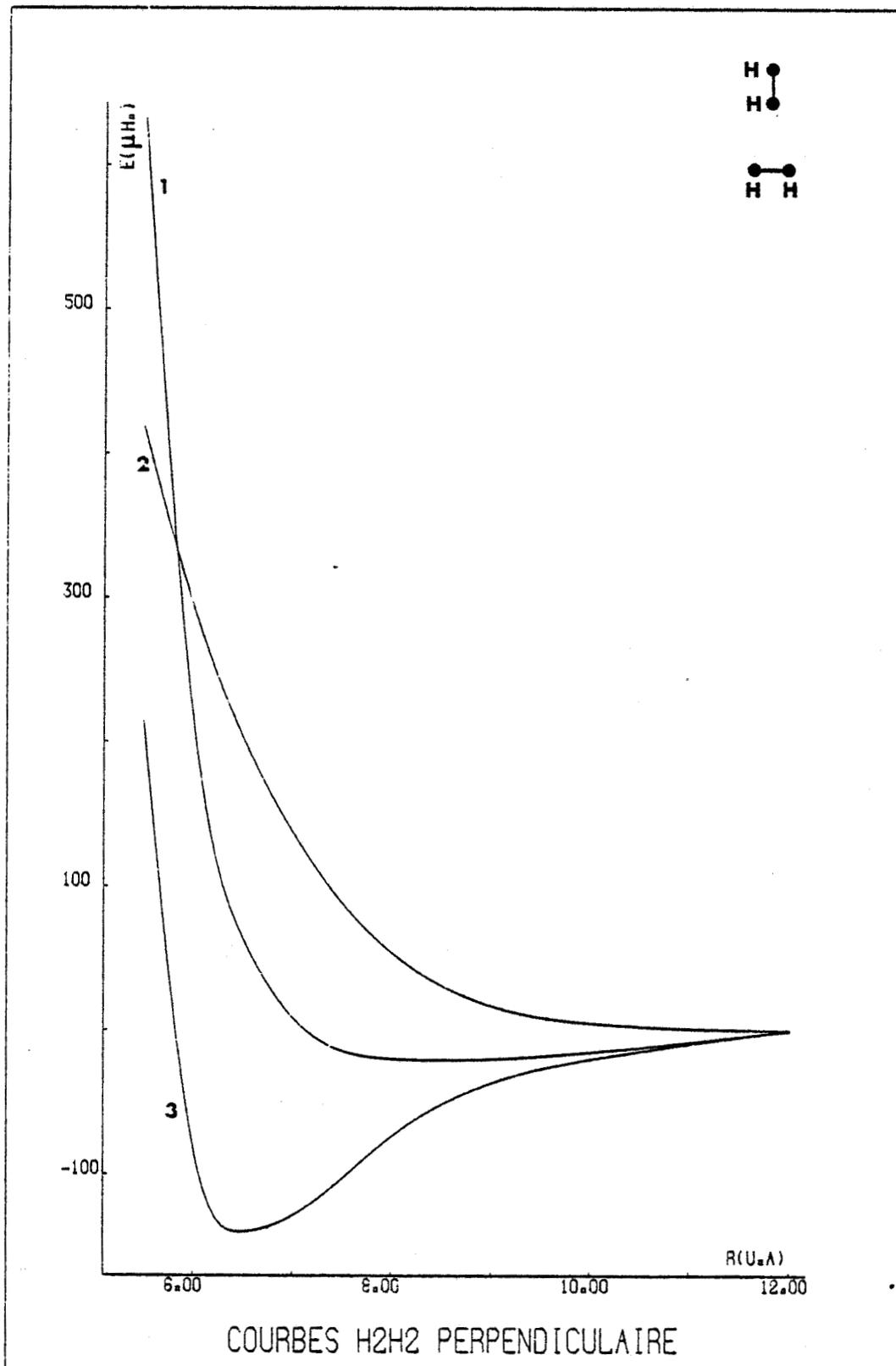


Fig. 10

- 1 - Energie d'interaction brute E_1
- 2 - Energie de correction d'orthogonalisation E_2
- 3 - Energie d'interaction corrigée $E = E_1 - E_2$

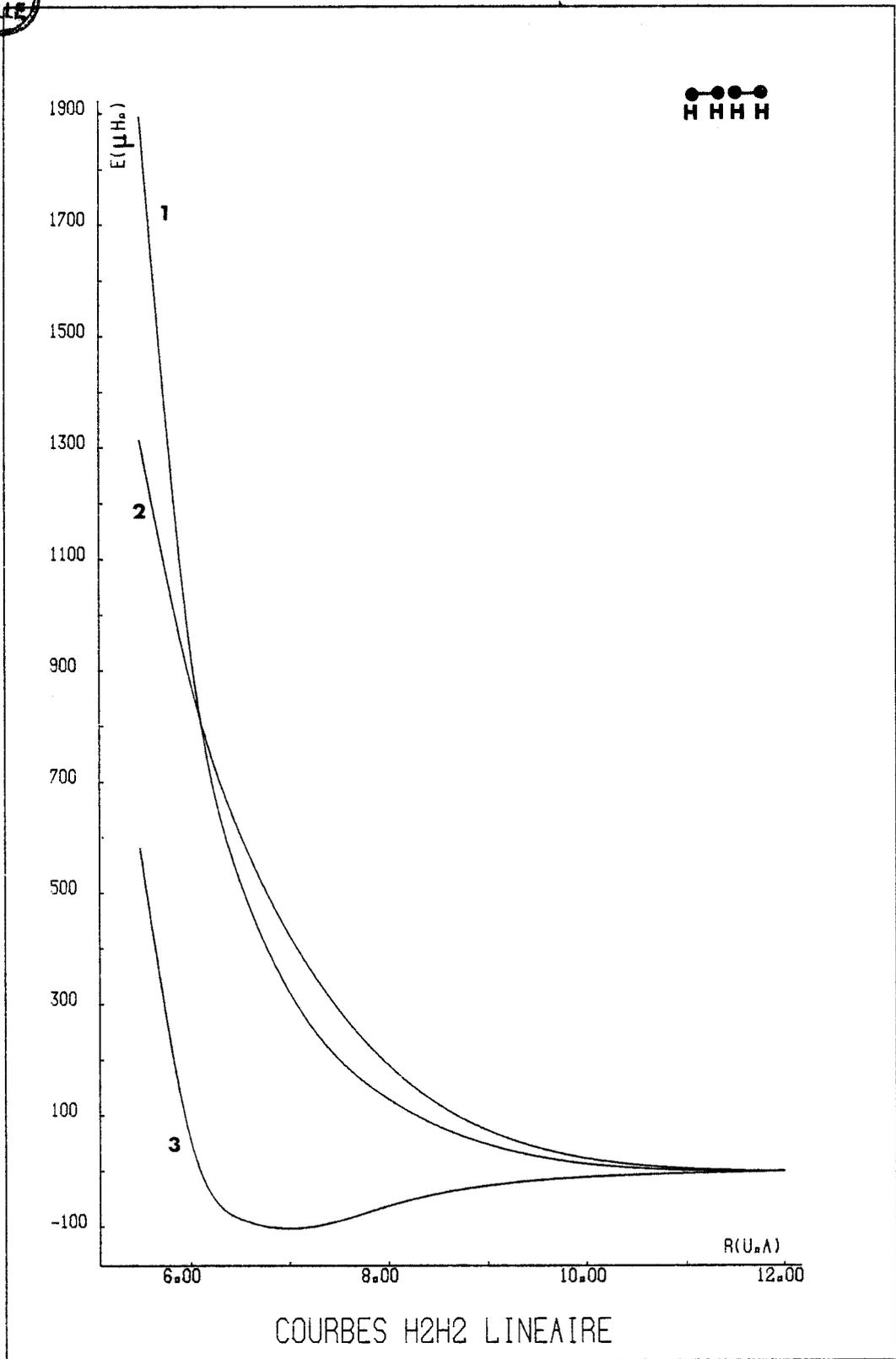


Fig. 11

- 1 - Energie d'interaction brute E_1
- 2 - Energie de correction d'orthogonalisation E_2
- 3 - Energie d'interaction corrigée $E = E_1 - E_2$

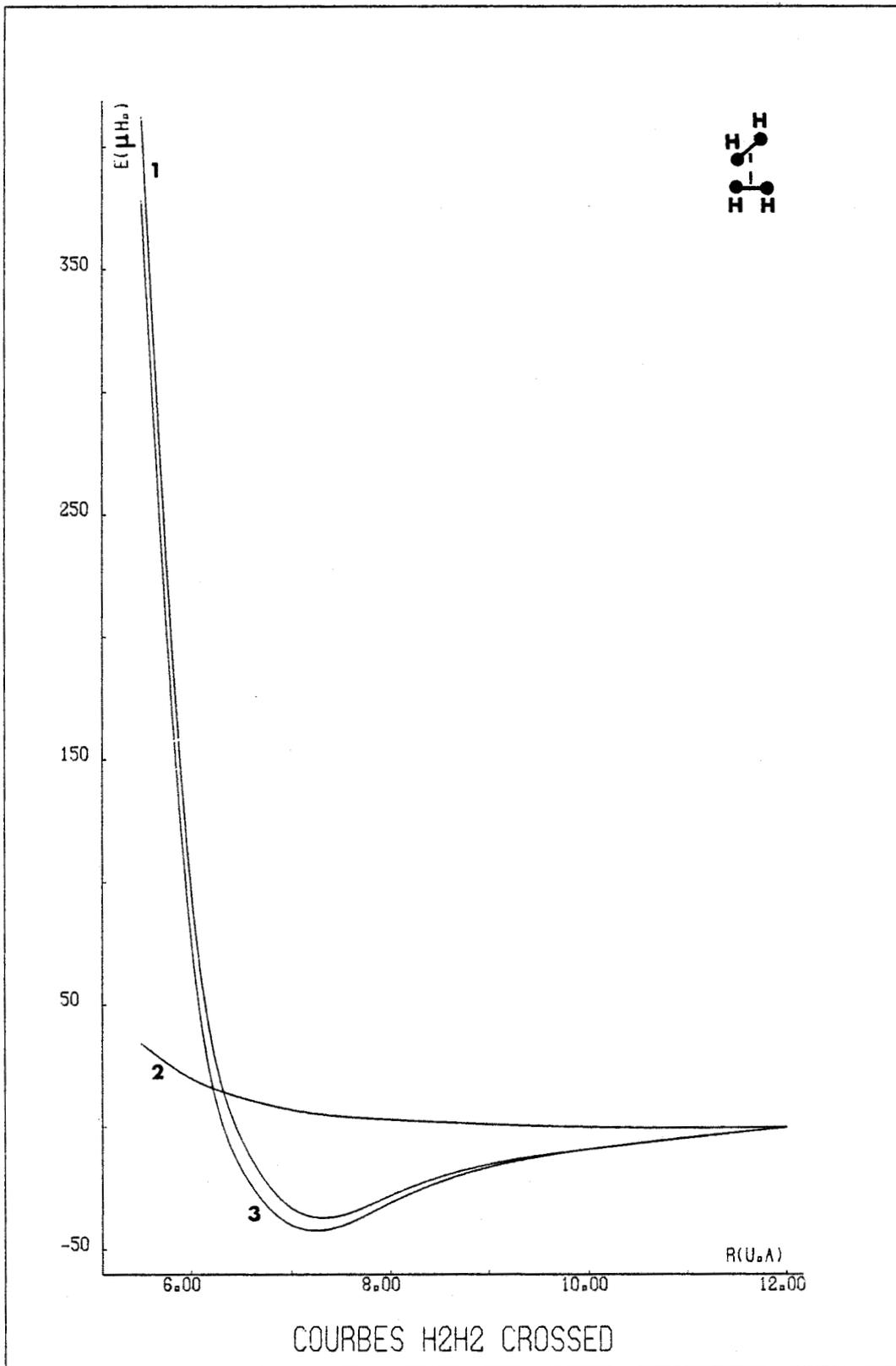


Fig. 12

- 1 - Energie d'interaction brute E_1
- 2 - Energie de correction d'orthogonalisation E_2
- 3 - Energie d'interaction corrigée $E = E_1 - E_2$

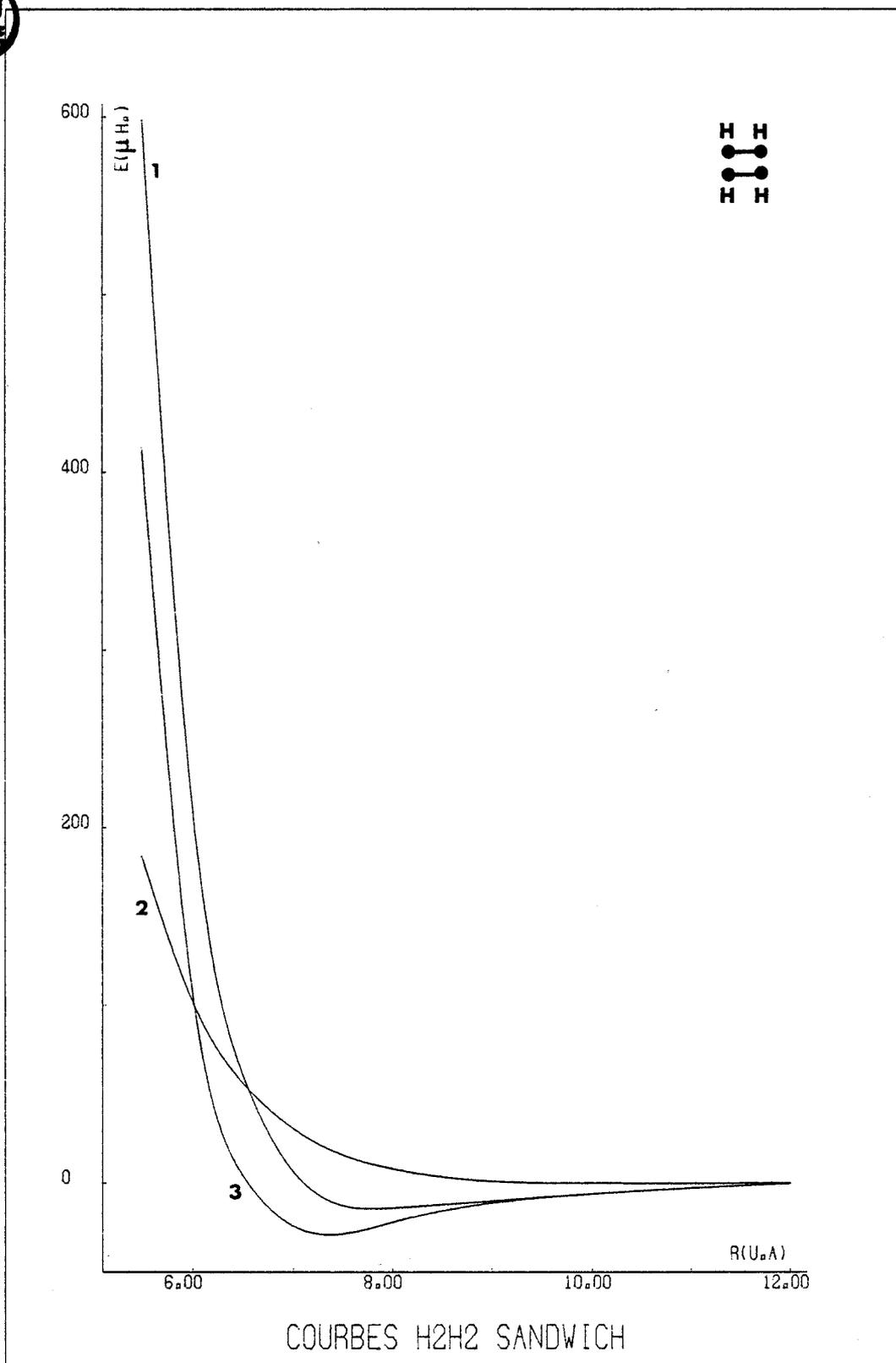


Fig. 13

- 1 - Energie d'interaction brute E_1
- 2 - Energie de correction d'orthogonalisation E_2
- 3 - Energie d'interaction corrigée $E = E_1 - E_2$

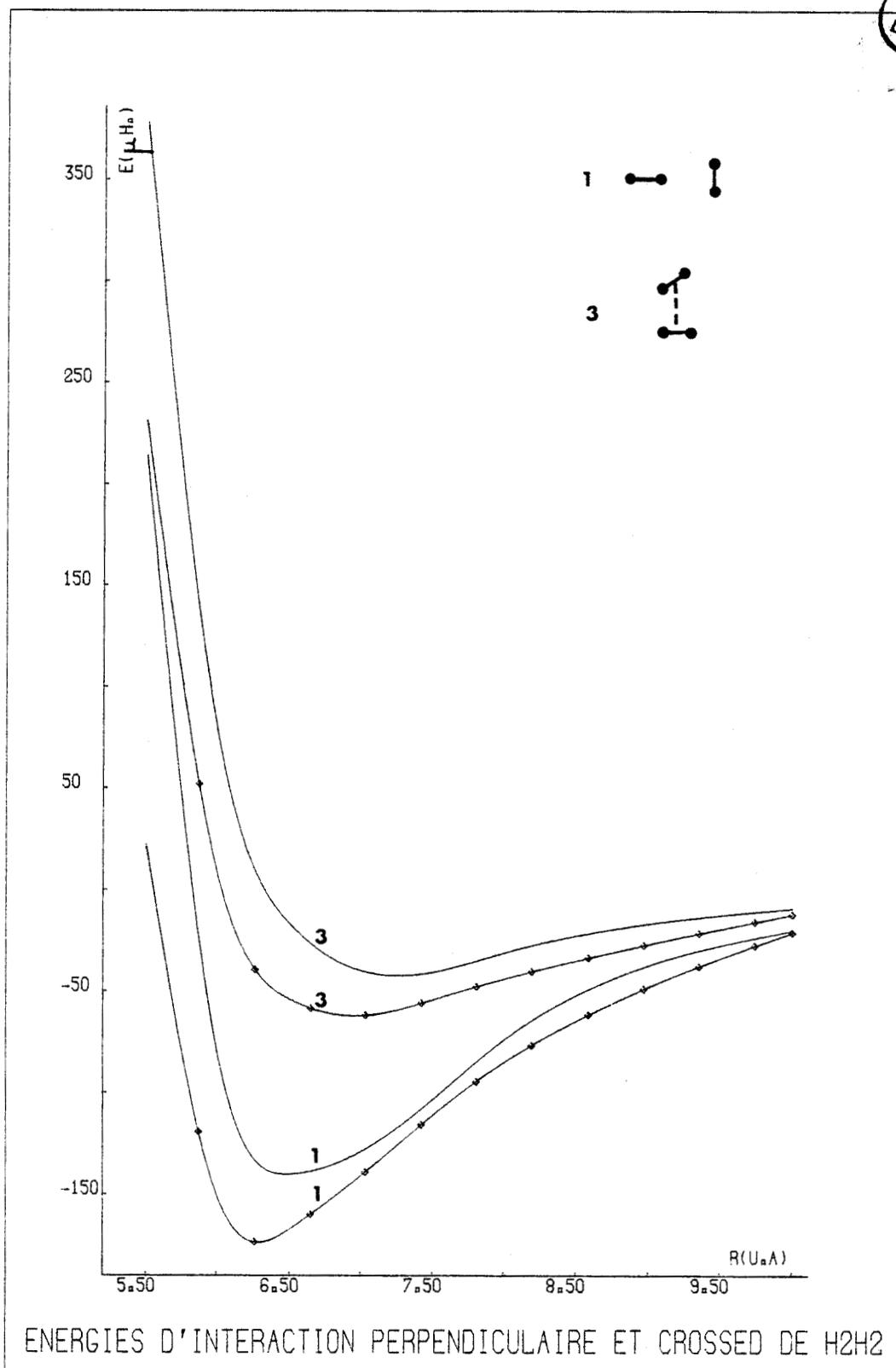


Fig. 14a - Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par KOCHANSKI (courbes marquées de \diamond - Ref. 11b).

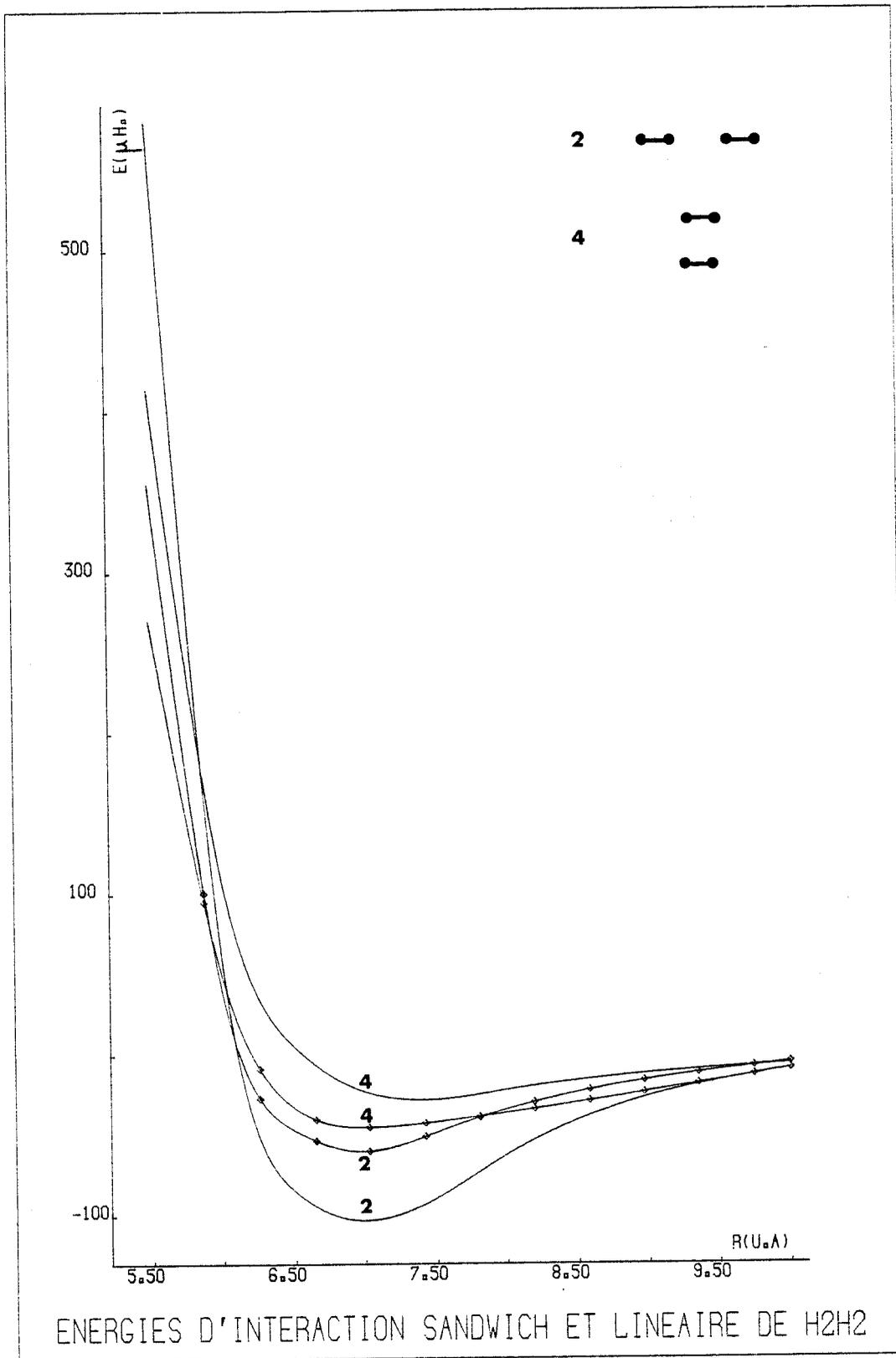


Fig. 14b - Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par KOCHANSKI (courbes marquées de \diamond - Ref. 11b).

AHLRICHES et coll (86), SILVERA et GOLDMAN (87), ETTERS et coll (88). Nos résultats donnent une valeur du potentiel moyen de -80.10^{-6} u.a. Cette valeur est certes un peu faible (environ 20 %), comparée à la valeur expérimentale, mais nous savons que nous sous-estimons nos résultats compte tenu que nous négligeons la correction d'orthogonalisation sur les diexcitations.

Nous avons reporté dans la Table XXI, les profondeurs de puits obtenus pour les quatre géométries par KOCHANSKI (11a et 11b), BURTON et SENFF (15b) et nous-mêmes. Nos résultats sont tout à fait comparables aux plus récents travaux de KOCHANSKI ainsi qu'à ceux de BURTON et SENFF notés CEP2-PNO qui les donnent comme étant leur meilleur résultat.

Les différences les plus marquantes concernent le puits de potentiel pour la géométrie linéaire puisque notre valeur correspond à un puits nettement plus profond que celui obtenu par KOCHANSKI alors que BURTON et SENFF trouve pour cette géométrie une courbe de potentiel répulsive sur laquelle ils ne font aucun commentaire. Si on peut émettre quelques réserves sur la valeur positive obtenue par ces derniers auteurs compte tenu de la forte isotropie de la molécule H_2 comme nous allons le voir plus loin, il faut toutefois remarquer que cette géométrie linéaire possède le poids statistique le plus faible dans la formule d'EVETT et MARGENAU (0.085 contre 0.45 pour la géométrie perpendiculaire et 0.25 pour les géométries sandwich et crossed) et qu'en conséquence les différences observées n'influent que très faiblement sur la valeur moyenne du potentiel d'interaction.

Nous allons dans un prochain paragraphe calculer les coefficients du développement du potentiel de H_2-H_2 afin de comparer nos résultats à ceux existant dans la littérature. Avant cela, nous donnons quelques rappels sur les méthodes de développement du potentiel.

TABLE XXI - Energies d'interaction maximales de H₂-H₂ pour quatre géométries. Les valeurs d'énergie sont données en $\mu\text{H} = 10^{-6}$ u.a.

Géométries	KOCHANSKI et coll ¹	KOCHANSKI ²	BURTON et SENFF ³			Nos résultats
			PNOCI	IEPA-PNO	CEPA2-PNO	
1 - Perpendiculaire	-225	-167	-130	-222	-148	-140
2 - Linéaire	-105	- 60	+ 47	-105	+ 20	-103
3 - Crossed	-173	- 62	- 35	- 98	- 50	- 40
4 - Sandwich	-129	- 45	- 9	- 78	- 24	- 24

1 - Ref. 11a (1973)

2 - Ref. 11b (1975)

3 - Ref. 15b (1983)

PNOCI : Pair Natural Orbital CI

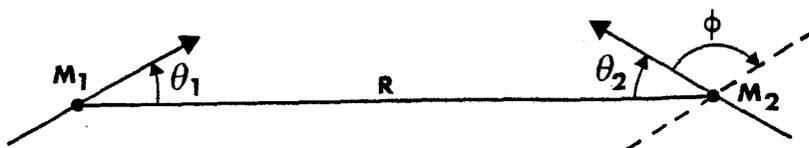
IEPA-PNO : Independent Electron Pair Approximation - PNO

CEPA2-PNO : Coupled Electron Pair Approximation - PNO.

3 - RAPPELS SUR LE DEVELOPPEMENT DU POTENTIEL D'INTERACTION D'UN SYSTEME DE DEUX MOLECULES

1° - Développement du potentiel d'interaction

Afin d'obtenir une image complète de la surface de potentiel du système H_2-H_2 à partir des géométries calculées de manière ab-initio, FLOWER et coll (20) ont montré que dans le système d'axes liés à la super molécule rappelé ci-dessous



Le potentiel d'interaction pouvait s'exprimer sous la forme d'une double dépendance : une dépendance angulaire analytique et une dépendance radiale pouvant être numérique (spline ou interpolation de Lagrange) ou analytique.

En suivant ces auteurs, nous développerons le potentiel sous la forme :

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{l_1 l_2 \mu} v_{l_1 l_2 \mu}(R) \cdot Y_{l_1 l_2 \mu}(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (1)$$

avec :

$$Y_{l_1 l_2 \mu}(\theta_1, \theta_2, \phi) = \frac{4\pi}{[2(1+\delta_{\mu 0})]^{1/2}} \{ Y_{l_1 \mu}(\theta_1, \phi_1) \cdot Y_{l_2 - \mu}(\theta_2, \phi_2) \\ + Y_{l_1 - \mu}(\theta_1, \phi_1) \cdot Y_{l_2 \mu}(\theta_2, \phi_2) \}$$

et $0 \leq \mu \leq \min(l_1, l_2)$.

Les premières fonctions $Y_{l_1 l_2 \mu}(\theta_1, \theta_2, \phi)$ sont données dans la Table XXII.

TABLE XXII - Valeurs des fonctions $Y_{\ell_1 \ell_2 \mu}(\theta_1, \theta_2, \phi)$ pour $0 \leq \ell_1 \leq 2$
et $0 \leq \ell_2 \leq 2$.

$\ell_1 \ell_2 \mu$	$Y_{\ell_1 \ell_2 \mu}(\theta_1, \theta_2, \phi)$
0 0 0	1
1 0 0	$\sqrt{3} \cdot \cos\theta_1$
1 1 0	$3\cos\theta_1 \cdot \cos\theta_2$
1 1 1	$-\frac{3}{\sqrt{2}} \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi$
2 0 0	$\frac{\sqrt{5}}{2} (3\cos^2\theta_1 - 1)$
2 1 0	$\frac{\sqrt{15}}{2} (3\cos^2\theta_1 - 1) \cdot \cos\theta_2$
2 1 1	$-\frac{\sqrt{45}}{2} \sin\theta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi$
2 2 0	$\frac{5}{4} (3\cos^2\theta_1 - 1)(3\cos^2\theta_2 - 1)$
2 2 1	$\frac{15}{\sqrt{2}} \sin\theta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 \cos\phi$
2 2 2	$\frac{15}{4\sqrt{2}} \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \cos 2\phi$

Ces fonctions sont réelles et orthogonales et vérifient la relation :

$$\langle Y_{\ell_1' \ell_2' \mu'} | Y_{\ell_1 \ell_2 \mu} \rangle = 16\pi^2 \cdot \delta_{\ell_1 \ell_1'} \delta_{\ell_2 \ell_2'} \delta_{\mu \mu'}$$

Pour les systèmes H₂-H₂ ou C₂-H₂ que nous allons étudier, nous n'aurons à prendre en compte que les valeurs paires de ℓ_1 et de ℓ_2 pour des raisons de symétrie.

Le développement du potentiel s'écrira donc :

$$\begin{aligned} V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = & v_{000}(R) + v_{200}(R) \cdot \frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) \\ & + v_{020}(R) \cdot \frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) + v_{220}(R) \cdot \frac{5}{4} (3 \cos^2 \theta_1 - 1)(3 \cos^2 \theta_2 - 1) \\ & + v_{221}(R) \cdot \frac{15}{\sqrt{2}} \sin \theta_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \phi \\ & + v_{222}(R) \cdot \frac{15}{4\sqrt{2}} \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos 2\phi \end{aligned}$$

Appliqué aux quatre géométries calculées pour le système H₂-H₂, ce développement donnera les valeurs du terme isotrope $v_{000}(R)$, et des premiers termes anisotropes $v_{200}(R) = v_{020}(R)$, $v_{220}(R)$ et $v_{222}(R)$.

Pour les distances intermoléculaires supérieures à 16 u.a., les calculs ab-initio ne sont plus assez précis pour représenter les quantités d'énergie devenues alors très petites, et c'est pourquoi nous allons donner l'expression du développement du potentiel pour les grandes distances.

2° - Cas des grandes distances

Lorsque la distance séparant les deux molécules m_1 et m_2 est grande devant les dimensions moléculaires, les nuages électroniques ne se recouvrent pas et le potentiel d'interaction peut se mettre sous la forme d'une somme de trois termes :

$$V(G) = V_{\text{elec}}(G) + V_{\text{ind}}(G) + V_{\text{disp}}(G)$$

- $V_{\text{elec}}(G)$ représente l'énergie électrostatique due aux moment multi-

polaires permanents de chacune des molécules.

$-V_{ind}$ (G) représente l'énergie d'induction qui est due aux moments permanents existant dans l'une des molécules m_1 ou m_2 et qui, en créant un champ électrique, provoquent une déformation du nuage d'électrons dans l'autre molécule m_2 ou m_1 . Elle s'obtient par la théorie des perturbations du second ordre dans les termes faisant intervenir les états excités de l'une ou de l'autre molécule (HIRSCHFELDER et MEATH, réf. 80).

$-V_{disp}$ (G) représente l'énergie de dispersion qui est liée aux déformations instantanées des nuages électroniques de m_1 et m_2 . Ces déformations instantanées sont représentées par des multipôles. L'énergie de dispersion qui traduit cette interaction entre multipôles instantanés est toujours attractive. Elle s'obtient par la théorie des perturbations du second ordre dans les termes faisant intervenir les états excités de chacune des particules. La contribution la plus importante provient de l'interaction dipole-dipole (en R^{-6}) ; les interactions dipole-quadrupole donnent des contributions en R^{-8} et d'ordre supérieur.

α - Expression de l'énergie électrostatique à grande distance

L'expression du potentiel électrostatique entre deux molécules linéaires de moments multipolaires permanents Q_{l_1} et Q_{l_2} est donnée par DALGARNO (81) :

$$V_{el}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{l_1 l_2 \mu} \frac{(-1)^{l_2} (l_1 + l_2)! 4\pi Y_{l_1 - \mu} Y_{l_2 \mu} Q_{l_1} Q_{l_2} R^{-(l_1 + l_2 + 1)}}{[(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(l_1 - \mu)!(l_1 + \mu)!(l_2 - \mu)!(l_2 + \mu)!]^{1/2}}$$

où la somme est étendue à toutes les valeurs de μ comprises entre $-\min(l_1, l_2)$ et $\min(l_1, l_2)$.

Avec la définition adoptée précédemment pour les fonctions $Y_{l_1 l_2 \mu}(\theta_1, \theta_2, \phi)$, les coefficients dépendant uniquement de la distance intermoléculaire dans le développement de V_{el} s'écrivent :

$$V_{\ell_1 \ell_2 \mu}^{el}(R) = \frac{\sqrt{2}}{(1 + \delta_{\mu 0})^{1/2}} \cdot \frac{(-1)^{\ell_2} (\ell_1 + \ell_2)! Q_{\ell_1} \cdot Q_{\ell_2} \cdot R^{-(\ell_1 + \ell_2 + 1)}}{[(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)(\ell_1 - \mu)! (\ell_2 - \mu)! (\ell_1 + \mu)! (\ell_2 + \mu)!]^{1/2}}$$

avec la convention : $\ell = 0$ pour une charge, $\ell = 1$ pour un moment dipolaire permanent, $\ell = 2$ pour un moment quadrupolaire, etc...

Pour le cas particulier des deux molécules homopolaires H_2 ou C_2 il n'y a pas lieu de considérer les termes inférieurs à $\ell = 2$ dans le développement du potentiel électrostatique (voir Table XXIII). Il est alors aisé de vérifier que compte tenu de la Table XXII on retrouve l'expression du potentiel électrostatique donnée par BUCKINGHAM (31) pour l'interaction de deux molécules linéaires.

$$V_{el} = \frac{3}{4} Q_1 Q_2 R^{-5} (1 - 5 \cos^2 \theta_1 - 5 \cos^2 \theta_2 + 17 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + 2 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos^2 \phi + 16 \sin \theta_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \phi) \quad (2)$$

aux termes en R^{-7} près.

Q_i est le moment quadrupolaire de la molécule i .

β - Expression de l'énergie d'induction à grande distance

Dans le cas qui nous concerne, on peut montrer à l'aide des formules de BUCKINGHAM (31) que le premier terme qui contribue à l'énergie d'induction est proportionnel à R^{-10} et par conséquent nous négligerons cette contribution.

γ - Expression de l'énergie de dispersion à grande distance

La contribution des forces de dispersion est également donnée par BUCKINGHAM (31) et s'écrit :

TABLE XXIII - Forme asymptotique des 6 premiers coefficients $v_{\ell_1 \ell_2 \mu}$ pour les systèmes H_2-H_2 ou C_2-H_2 . (Dans ce dernier cas, l'indice 1 concerne la molécule C_2 et l'indice 2 la molécule H_2).

ℓ_1	ℓ_2	μ	$v_{\ell_1 \ell_2 \mu}^{el}$ Contribution électrostatique	$v_{\ell_1 \ell_2 \mu}^{ind}$ Contribution d'induction	$v_{\ell_1 \ell_2 \mu}^{disp}$ Contribution de dispersion
0	0	0	-	-	$-\frac{3}{2} \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} R^{-6} \alpha_1 \alpha_2$
2	0	0	-	-	$-\frac{1}{2\sqrt{5}} \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} R^{-6} \alpha_2 \Delta\alpha_1$
0	2	0	-	-	$-\frac{1}{2\sqrt{5}} \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} R^{-6} \alpha_1 \Delta\alpha_2$
2	2	0	$\frac{6}{5} Q_1 Q_2 R^{-5}$	-	-
2	2	1	$\frac{4\sqrt{2}}{5} Q_1 Q_2 R^{-5}$	-	-
2	2	2	$\frac{\sqrt{2}}{5} Q_1 Q_2 R^{-5}$	-	-

$$v^{\text{disp}} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \cdot R^{-6} \left\{ \alpha_1 \alpha_2 + \frac{1}{3} \alpha_1 (\Delta \alpha_2) \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_2 - \frac{1}{2} \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{3} \alpha_2 (\Delta \alpha_1) \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_1 - \frac{1}{2} \right) + \dots \right\} \quad (3)$$

U_1 et U_2 sont les potentiels d'ionisation des molécules 1 et 2 respectivement, α_1 et α_2 sont leurs polarisabilités moyennes données par $\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$ et $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ est la différence entre la polarisabilité parallèle et la polarisabilité perpendiculaire.

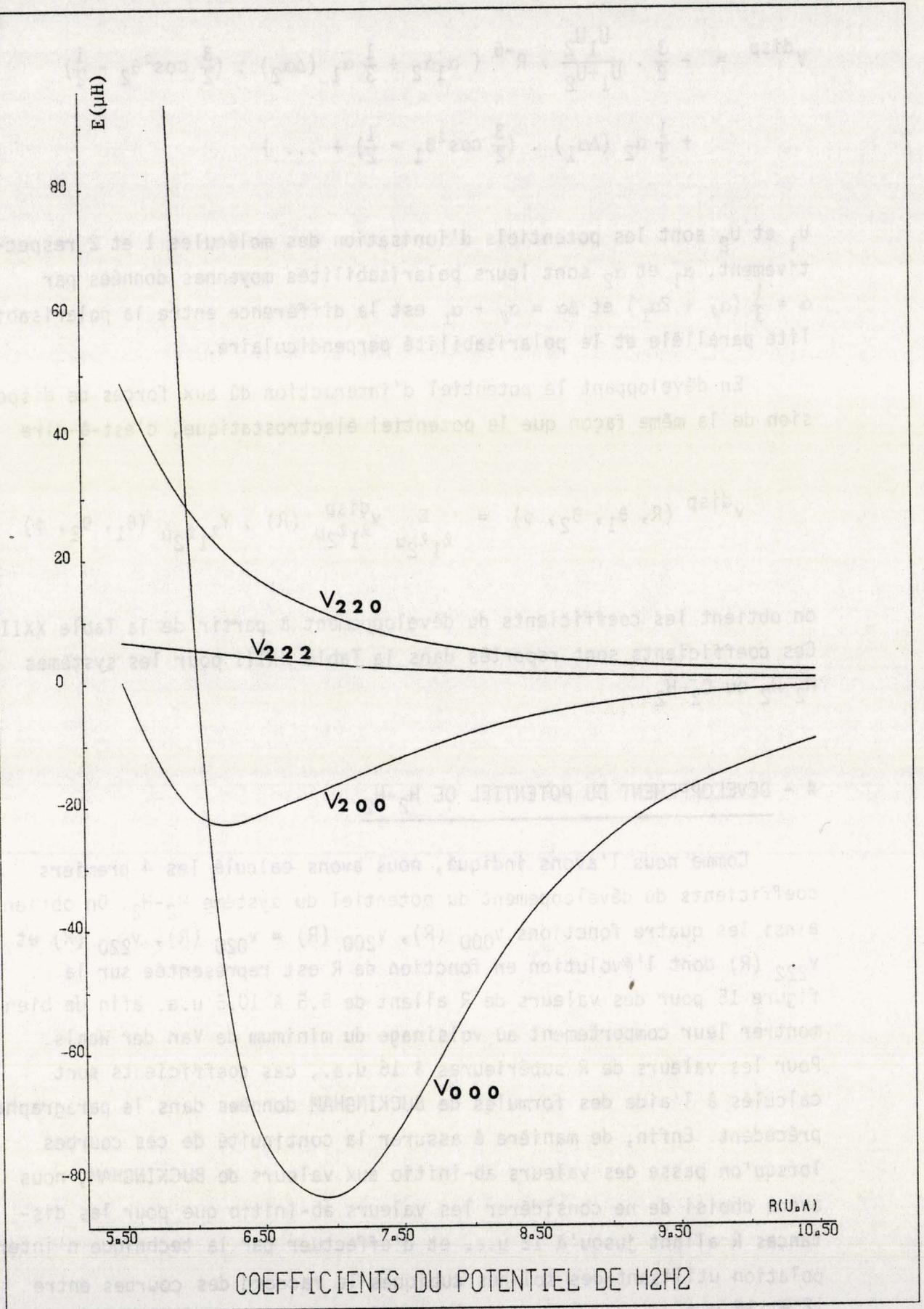
En développant le potentiel d'interaction dû aux forces de dispersion de la même façon que le potentiel électrostatique, c'est-à-dire

$$v^{\text{disp}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{l_1 l_2 \mu} v_{l_1 l_2 \mu}^{\text{disp}}(R) \cdot Y_{l_1 l_2 \mu}(\theta_1, \theta_2, \phi)$$

on obtient les coefficients du développement à partir de la Table XXII. Ces coefficients sont reportés dans la Table XXIII pour les systèmes H_2-H_2 ou C_2-H_2 .

4 - DEVELOPPEMENT DU POTENTIEL DE H_2-H_2

Comme nous l'avons indiqué, nous avons calculé les 4 premiers coefficients du développement du potentiel du système H_2-H_2 . On obtient ainsi les quatre fonctions $v_{000}(R)$, $v_{200}(R) = v_{020}(R)$, $v_{220}(R)$ et $v_{222}(R)$ dont l'évolution en fonction de R est représentée sur la figure 15 pour des valeurs de R allant de 5.5 à 10.5 u.a. afin de bien montrer leur comportement au voisinage du minimum de Van der Waals. Pour les valeurs de R supérieures à 16 u.a., ces coefficients sont calculés à l'aide des formules de BUCKINGHAM données dans le paragraphe précédent. Enfin, de manière à assurer la continuité de ces courbes lorsqu'on passe des valeurs ab-initio aux valeurs de BUCKINGHAM, nous avons choisi de ne considérer les valeurs ab-initio que pour les distances R allant jusqu'à 12 u.a. et d'effectuer par la technique d'interpolation utilisant des splines cubiques le raccord des courbes entre 12 et 16 u.a.



COEFFICIENTS DU POTENTIEL DE H₂H₂

Fig. 15

L'évolution des coefficients du développement du potentiel est tout à fait comparable à celle obtenue par KOCHANSKI (11b) et plus récemment par SCHAEFER et MEYER (1983).

La partie isotrope v_{000} du potentiel que nous obtenons donne un puits de -85.10^{-6} u.a. pour $R = 6.9$ u.a. à comparer avec les valeurs de -102.10^{-6} u.a. obtenue par KOCHANSKI (11b), de -80.10^{-6} u.a. obtenue par BURTON et SENFF (15b) avec la méthode CEP2-PNO et de -104.10^{-6} u.a. par SCHAEFER et MEYER.

La partie anisotrope v_{200} du potentiel est très faible pour le système H_2-H_2 . Nous obtenons en effet une valeur de -22.10^{-6} u.a. à $R = 6.3$ u.a. à comparer aux valeurs suivantes :

- 18.10⁻⁶ à $R = 5.8$ u.a. (KOCHANSKI)
- 15.10⁻⁶ à $R = 6.3$ u.a. (BURTON et SENFF)
- 8.10⁻⁶ à $R = 6.7$ u.a. (SCHAEFER et MEYER)

Les autres termes v_{220} et v_{222} sont toujours positifs et décroissent lorsque R augmente ; ils deviennent très faibles pour des valeurs de $R > 7$ u.a.

Les variations en fonction de R des coefficients du développement du potentiel obtenus par ces différents auteurs sont rassemblés dans un article de DANBY et FLOWER (74) qui les ont utilisés et comparés pour retrouver le spectre d'absorption de H_2-H_2 . Leur conclusion est que les résultats de KOCHANSKI donnent correctement les valeurs de la partie isotrope v_{000} du potentiel mais surestiment celles des termes v_{200} . Par contre les résultats de SCHAEFER et MEYER permettent d'obtenir la meilleure concordance avec les mesures spectroscopiques.

Finalement, il ressort de cette étude, que nos résultats sont tout à fait comparables à ceux déjà publiés dans la littérature. Il est important néanmoins de remarquer qu'ils ont été obtenus de manière totalement ab-initio, avec une base d'OA réduite à 26 alors que KOCHANSKI a utilisé une base de 36 fonctions et que celle de BURTON et SENFF en comporte 39. De plus notre base d'OM ne comporte que 9 OM. Cette réduction des bases bien que non indispensable sur un système aussi léger que H_2-H_2 s'avérera absolument nécessaire pour envisager de calculer le système beaucoup plus lourd C_2-H_2 .

CHAPITRE VI

CALCUL DE LA SURFACE DE POTENTIEL DE C_2-H_2

1 - CALCUL DE L'ENERGIE DU SYSTEME C_2-H_2 PAR LA METHODE CIPSI

La base d'orbitales atomiques du système C_2-H_2 est constituée des 48 OA de C_2 et des 26 OA de H_2 soit 74 OA en tout et l'espace des OM est formé des 23 OM définies précédemment pour C_2 et des 9 OM définies pour H_2 convenablement orthogonalisées selon le procédé décrit dans la figure 8 - chapitre IV.

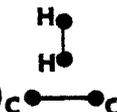
Le point de départ a consisté à générer un espace d'IC de 166 déterminants en combinant les 83 déterminants de valence de C_2 sélectionnés au chapitre III aux 2 déterminants de valence de H_2 .

Afin de concilier précision des résultats et temps de calcul, on s'est fixé de ne pas dépasser 500 déterminants dans l'espace des générateurs du processus CIPSI. Une première étape a permis d'en retenir environ 300 avec un seuil de sélection choisi à 0.007. On montrera qu'en abaissant le seuil à 0.005, on peut retenir environ 430 déterminants pour des temps de calcul au CIRCE de l'ordre de 1 heure.

Les résultats d'énergie non corrigée calculée dans les deux partitions Epstein-Nesbet et Möller-Plesset sont reportés dans les Tables XXIV à XXVII pour les quatre géométries (perpendiculaire - sandwich - Té et linéaire). Comme l'ont signalé d'autres auteurs avant nous, G. CHAMBAUD (89), MALRIEU et coll (90-91), on constate que l'énergie Epstein-Nesbet est toujours plus basse que l'énergie Moller-Plesset. Les figures 16 et 17 montrent l'évolution des énergies d'interaction en fonction de la distance intermoléculaire pour ces quatre géométries.

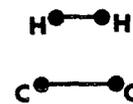
On remarquera que les puits de potentiel dans les quatre géométries étudiées sont plus profonds et légèrement décalés vers les petites valeurs de R dans la partition Möller-Plesset. Cette constatation nous a amené à nous demander si les courbes d'énergie d'interaction étaient saturées en forme et profondeur de puits de potentiel à ce stade de

TABLE XXIV - Energies CIPSI du système C₂-H₂ perpendiculaire (en u.a.)



R	$E_{C_2H_2}^{EN}$	$E_{C_2H_2}^{MP}$	$E_{int}^{EN} \times 10^6$	$E_{int}^{MP} \times 10^6$
16	-76.857287	-76.849876	0.0	0.0
12	-76.857301	-76.849891	-14	-15
10	-76.857315	-76.849918	-28	-42
8	-76.857258	-76.849990	+29	-114
7	-76.857112	-76.850062	+175	-186
6.5	-76.856947	-76.850067	+340	-191
6.0	-76.856547	-76.849889	+740	-13
5.5	-76.855425	-76.849066	+1862	+810

TABLE XXV - Energies CIPSI du système C₂-H₂ "sandwich" (en u.a.)



R	$E_{C_2H_2}^{EN}$	$E_{C_2H_2}^{MP}$	$E_{int}^{EN} \times 10^6$	$E_{int}^{MP} \times 10^6$
16	-76.857274	-76.849933	0.0	0.0
10	-76.857277	-76.849938	-3	-5
8	-76.857271	-76.849980	+3	-47
7	-76.857190	-76.850009	+84	-76
6.5	-76.857028	-76.849951	+246	-18
6.0	-76.856595	-76.849674	+679	+259
5.5	-76.855461	-76.848765	+1813	+1168

E^{EN} : Energie obtenue dans la partition Epstein-Nesbet

E^{MP} : Energie obtenue dans la partition Möller-Plesset

TABLE XXVI - Energies CIPSI du système C₂-H₂ Tê (en u.a.)



R	$E_{C_2H_2}^{EN}$	$E_{C_2H_2}^{MP}$	$E_{int}^{EN} \times 10^6$	$E_{int}^{MP} \times 10^6$
16	-76.857284	-76.849807	0.0	0.0
12	-76.857308	-76.849831	-24	-24
10	-76.857402	-76.849935	-118	-128
8	-76.857876	-76.850507	-592	-700
7	-76.858500	-76.851273	-1216	-1466
6.5	-76.858748	-76.851630	-1464	-1823
6.0	-76.858447	-76.851485	-1163	-1678
5.5	-76.856589	-76.849884	+695	-77

TABLE XXVII - Energies CIPSI du système C₂-H₂ linéaire (en u.a.)



R	$E_{C_2H_2}^{EN}$	$E_{C_2H_2}^{MP}$	$E_{int}^{EN} \times 10^6$	$E_{int}^{MP} \times 10^6$
16	-76.857267	-76.849818	0.0	0.0
12	-76.857274	-76.849828	-7	-10
10	-76.857364	-76.849961	-97	-143
8	-76.858331	-76.851224	-1064	-1406
7	-76.859237	-76.852641	-1970	-2823
6.5	-76.858760	-76.852698	-1493	-2880
6.0	-76.856148	-76.850966	+1119	-1148
5.5	-76.848928	-76.845047	+8339	+4771

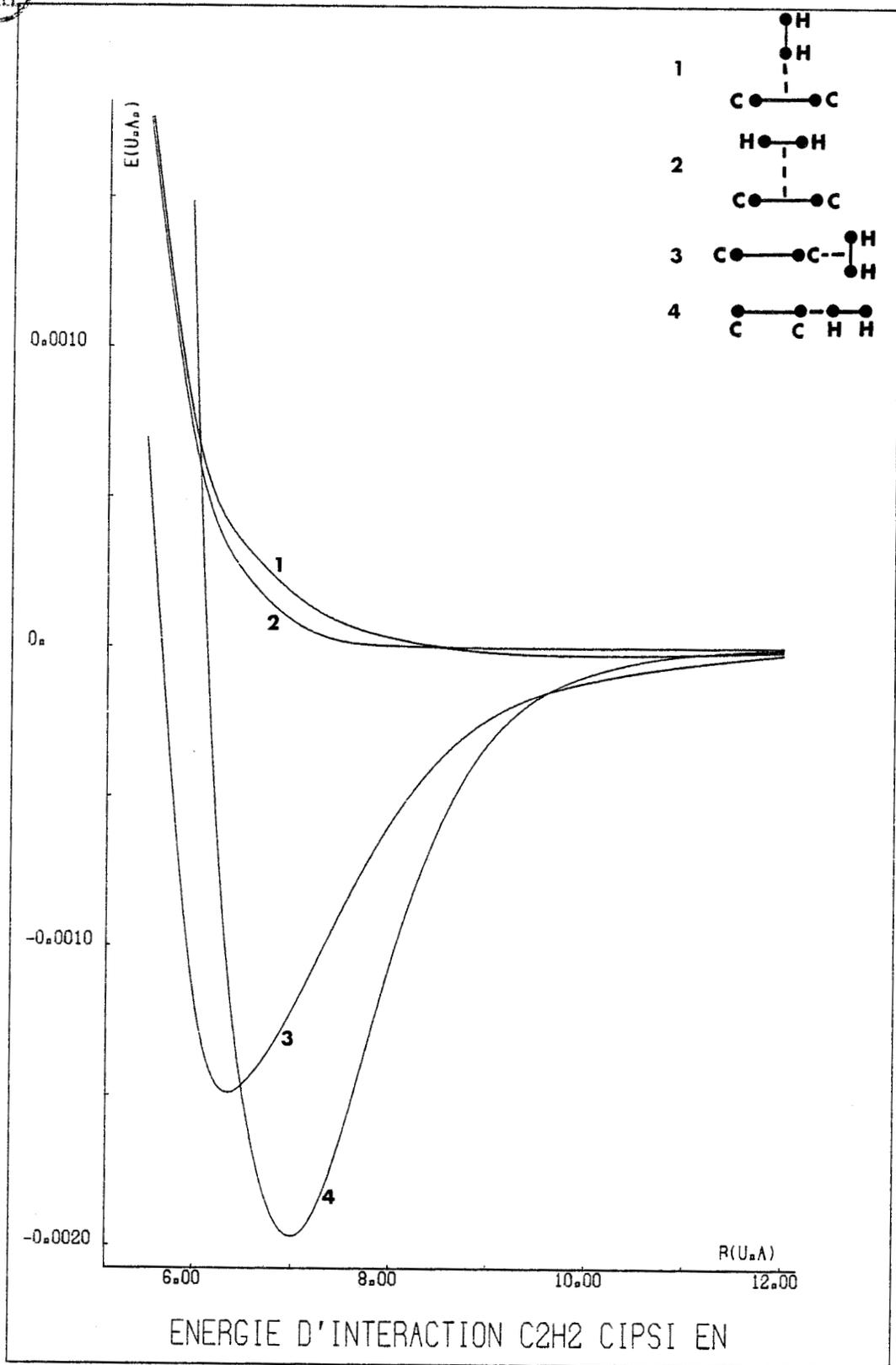


Fig. 16

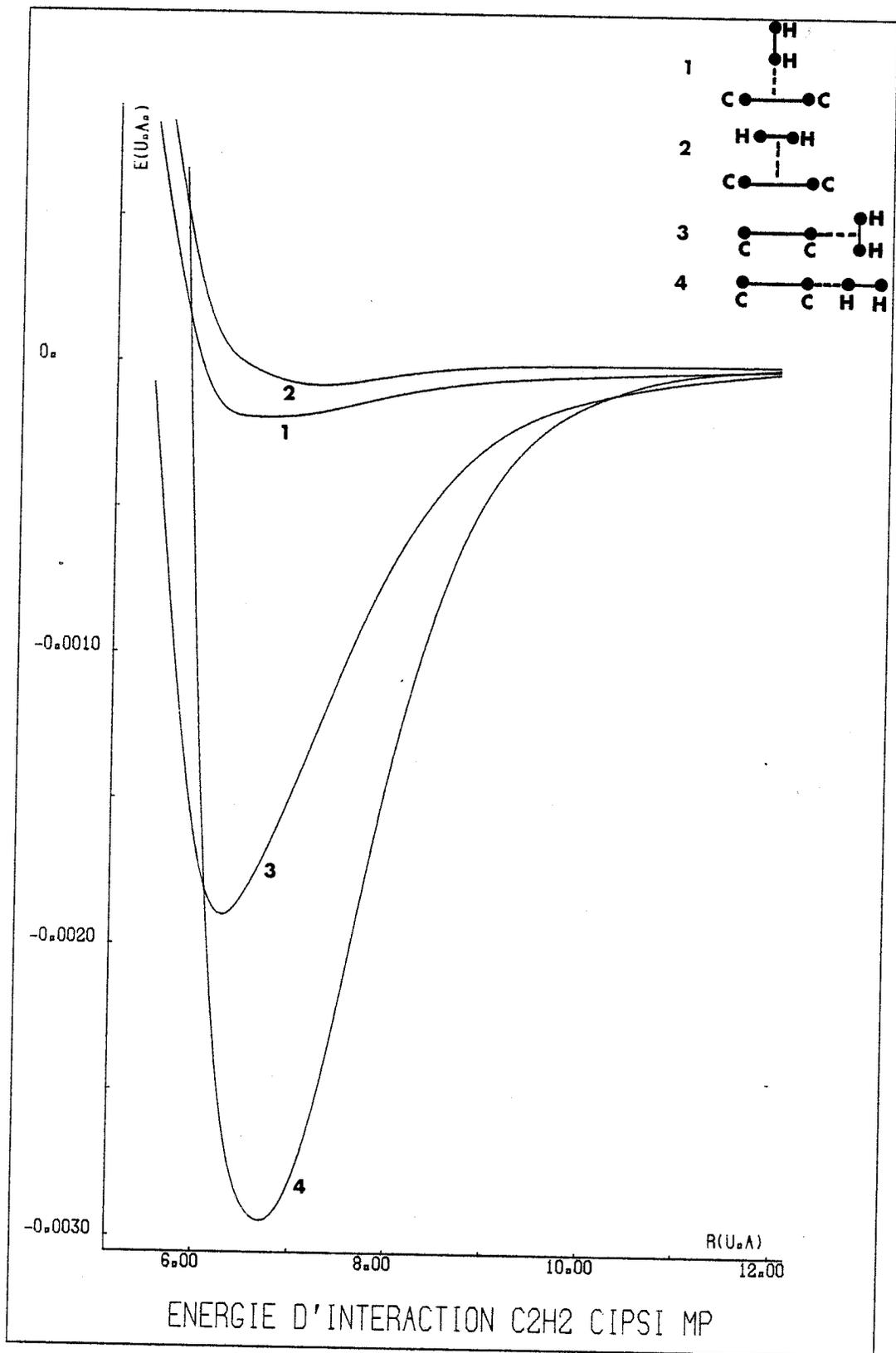


Fig. 17



TABLE XXVIII - Influence de la taille de la matrice d'IC sur l'énergie CIPSI de C_2 dans la base des OM de C_2-H_2 linéaire.

	PARTITION E.N.			PARTITION M.P.		
	E_{C_2} (CIPSI 83)	E_{C_2} (CIPSI 257)	E_{C_2} (CIPSI 484)	E_{C_2} (CIPSI 83)	E_{C_2} (CIPSI 257)	E_{C_2} (CIPSI 484)
Seuil de sélection des générateurs de CIPSI	0.015	0.010	0.006	0.015	0.010	0.006
$\Delta E = E_{C_2}(6,5) - E_{C_2}(16)$	0.009771	0.003904	0.002984	0.008748	0.004387	0.003273
E perturbation du calcul CIPSI de C_2 dans la base de C_2-H_2 (R = 6.5 u.a.)	-0.098	-0.061	-0.041	-0.086	-0.055	-0.036
R = 16 u.a.	-0.080	-0.047	-0.036	-0.069	-0.040	-0.030

$\Delta E = E_{C_2}(6,5) - E_{C_2}(16)$ représente l'énergie de correction de base au minimum de la courbe d'énergie d'interaction.

l'interaction de configurations car l'énergie de perturbation est encore très importante, de l'ordre de -0.05 u.a. devant l'énergie de diagonalisation directe qui vaut environ -0.27 u.a.

En conséquence dans la géométrie linéaire, pour laquelle on observe le puits le plus profond, nous avons effectué un second calcul CIPSI avec un seuil légèrement plus bas (0.005) générant cette fois 428 déterminants. Les courbes d'interaction obtenues ont pratiquement même allure en fonction de R. De plus la profondeur du puits est maintenant de -201.10^{-5} u.a. (partition EN à 7 u.a.) et de -306.10^{-5} u.a. (partition MP à 6.75 u.a.) à comparer avec les valeurs de -197.10^{-5} (EN) et -288.10^{-5} (MP) obtenues aux mêmes distances R avec 293 déterminants générateurs. Compte tenu des faibles écarts enregistrés, on peut considérer que le premier calcul rend parfaitement bien compte du puits de potentiel et qu'il est inutile d'augmenter davantage la taille de l'IC pour gagner de 2 à 6 % sur la profondeur de ce puits suivant la partition dans laquelle on effectue le calcul CIPSI.

La correction de base

Les problèmes posés lors de la correction de base sur le système H_2-H_2 vont se retrouver amplifiés dans le cas de C_2-H_2 . Il est évident que maintenant, c'est la correction de base sur C_2 qui va dominer le processus. Nous avons donc effectué plusieurs tests reportés dans la Table XXVIII, sur la géométrie linéaire avec des tailles d'IC croissantes.

Un premier calcul a été effectué pour lequel nous avons seulement les 83 déterminants de valence dans l'espace S des générateurs ; puis par abaissements successifs du seuil deux autres calculs avec 257 et 484 déterminants ont été réalisés.

On constate sur la Table XXVIII que l'énergie de correction de base calculée au voisinage du minimum de la courbe d'énergie d'interaction diminue fortement avec l'augmentation de la taille de l'IC mais nous n'arrivons cependant pas à atteindre la saturation de cette énergie en limitant l'espace des générateurs à environ 500 déterminants. Ceci s'explique par le fait que l'énergie calculée par perturbation dans le processus CIPSI demeure néanmoins très importante -0.04 u.a. devant une énergie de diagonalisation de l'ordre de -0.25 u.a. et que en abaissant

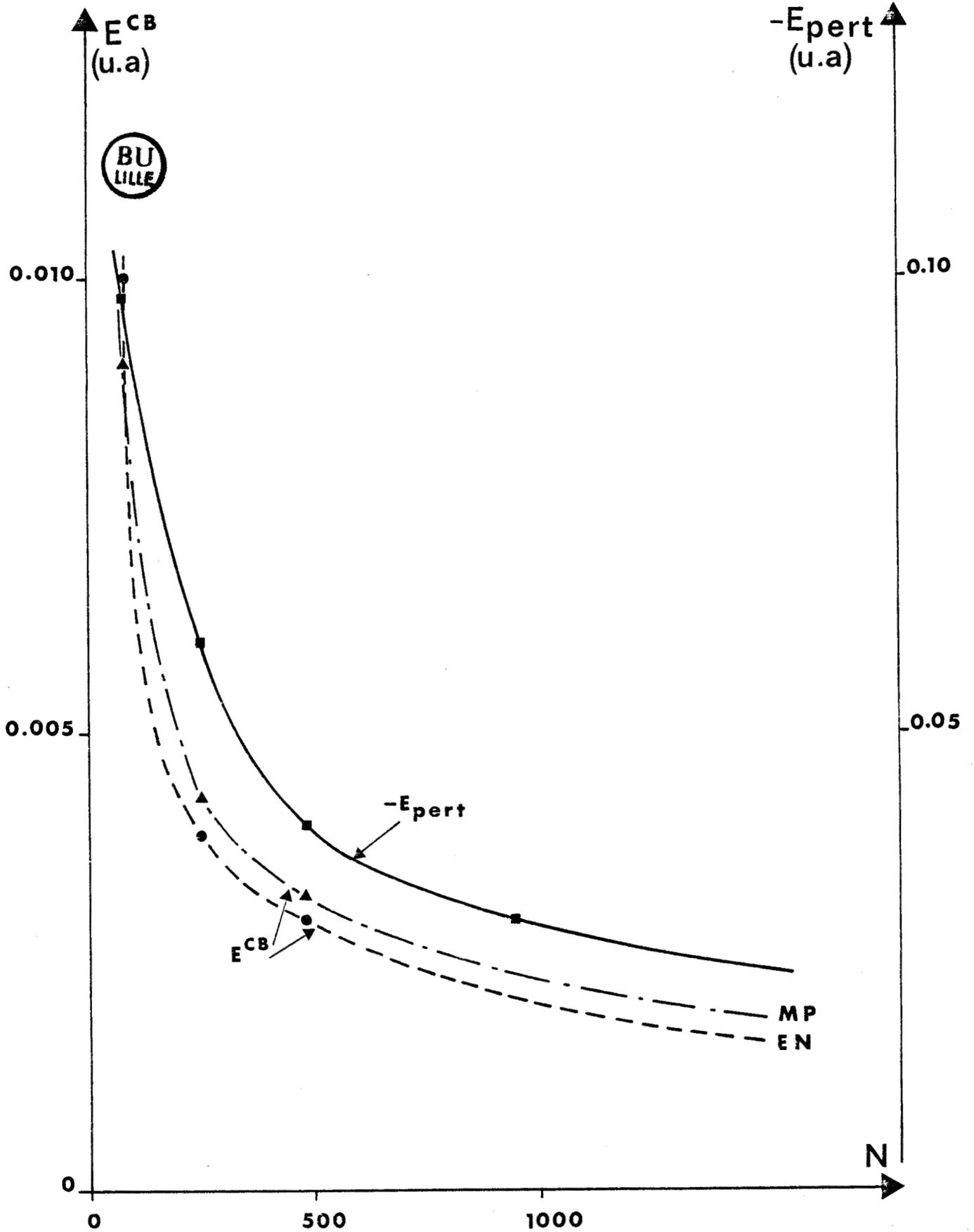


Fig. 18 - Evolution de l'énergie de perturbation et de l'énergie de correction de base en fonction du nombre N de déterminants générateurs.

davantage le seuil (0.004) cette énergie serait encore de -0.030 et le nombre de déterminants de l'espace S des générateurs de CIPSI de l'ordre de 1000.

La figure 18 qui montre l'influence du nombre de déterminants dans l'espace S de CIPSI sur l'énergie de perturbation résiduelle à $R = 6.5$ u.a. et sur l'énergie de correction de base nous laisse à penser qu'il faudrait encore quelques milliers de déterminants supplémentaires pour réduire l'énergie de perturbation et pour stabiliser l'énergie de correction. Nous avons déjà observé dans le cas de H_2-H_2 ce même phénomène et si nous avons pu le résoudre pour ce système léger en effectuant l'IC totale sur les calculs de correction de base, il est bien évident qu'ici il ne peut en être question. Par conséquent, nous utiliserons la méthode de l'IC sélectionnée développée sur le système H_2-H_2 pour calculer l'énergie d'interaction de C_2-H_2 .

2 - CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION DU SYSTEME C_2-H_2 PAR LA METHODE DE L'IC SELECTIONNEE

Nous nous sommes fixés pour effectuer ce calcul une taille d'IC inférieure à 5000 déterminants. Cette taille est justifiée par le temps de calcul d'environ 1 heure pour une telle IC.

- Sélection de l'IC

L'espace d'IC de C_2 est constitué des 83 déterminants de valence déjà sélectionnés et de toutes les configurations obtenues par mono-excitations permises par symétrie vers les orbitales virtuelles de valence et vers la deuxième couche d'OM de C_2 à partir des deux déterminants

$$1\sigma_g^2 \ 1\sigma_u^2 \ 2\sigma_g^2 \ 2\sigma_u^2 \ 1\pi_{ux}^2 \ 1\pi_{uy}^2$$

$$1\sigma_g^2 \ 1\sigma_u^2 \ 2\sigma_g^2 \ 3\sigma_g^2 \ 1\pi_{ux}^2 \ 1\pi_{uy}^2$$

dont les poids dans la fonction d'onde sont les plus importants (0.86 et 0.32 respectivement) en gardant gelées les OM $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$.

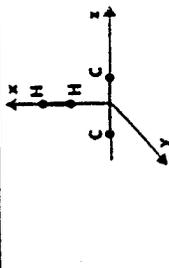
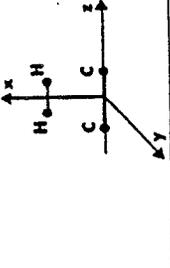
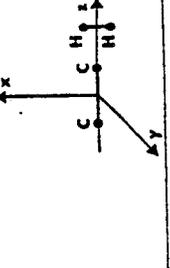
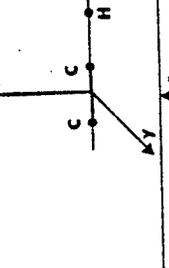
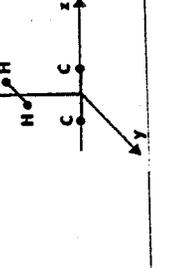
Géométrie	Plan de symétrie	Molécule C ₂	Molécule H ₂
		σ_g σ_u π_{ux} π_{uy} π_{gx} π_{gy}	σ_g σ_u π_{uz} π_{uy} π_{gz} π_{gy}
Perpendiculaire 	x0y x0z	0 1 0 0 1 1 0 0 0 1 0 1	σ_g σ_u π_{uz} π_{uy} π_{gz} π_{gy} 0 0 1 0 1 0 0 0 0 1 0 1
Sandwich 	x0y x0z	0 1 0 0 1 1 0 0 0 1 0 1	σ_g σ_u π_{ux} π_{uy} π_{gx} π_{gy} 0 1 0 0 1 1 0 0 0 1 0 1
Té 	x0z y0z	0 0 0 1 0 1 0 0 1 0 1 0	σ_g σ_u π_{uz} π_{uy} π_{gz} π_{gy} 0 0 0 1 0 1 0 1 0 0 1 1
Linéaire 	x0z y0z	0 0 0 1 0 1 0 0 1 0 1 0	σ_g σ_u π_{ux} π_{uy} π_{gx} π_{gy} 0 0 0 1 0 1 0 0 1 0 1 0
Crossed 	x0y x0z	0 1 0 0 1 1 0 0 0 1 0 1	σ_g σ_u π_{ux} π_{uz} π_{gx} π_{gz} 0 0 0 1 0 1 0 1 0 0 1 1

TABLE XXIX - Symétrie des orbitales des molécules C₂ et H₂ en fonction de la géométrie du système.

Le symbole 0 indique que l'orbitale est symétrique par rapport au plan de la 2ème colonne.

Le symbole 1 indique qu'elle n'est pas symétrique par rapport à ce plan.

Cette limitation à deux déterminants est réalisée dans le seul but d'avoir une taille d'IC inférieure à 5000.

Pour la molécule H_2 nous retenons les deux déterminants de valence $1\sigma_g^2$ et $1\sigma_u^2$ et toutes les monoexcitations permises par symétrie à partir de ces deux déterminants vers la couche de valence et la deuxième couche d'OM virtuelles.

L'IC est donc composée de la manière suivante :

- valence C_2 x valence H_2
- valence C_2 x monoexcitations dans H_2
- monoexcitations dans C_2 x valence H_2
- monoexcitations dans C_2 x monoexcitations dans H_2

Compte tenu des tests effectués sur le système H_2-H_2 , il n'est pas possible de réduire davantage cette IC dont la taille varie de 4832 déterminants pour la géométrie linéaire à 3620 pour la géométrie sandwich. Elle serait de 9016 déterminants pour les géométries obliques (figure 7) et de ce fait, nous ne les étudierons pas.

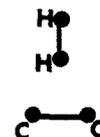
Nous avons schématisé dans la Table XXIX les symétries des orbitales de chaque molécule pour chaque géométrie en indiquant par un 0 ou par un 1 le fait que l'orbitale est ou n'est pas symétrique par rapport au plan de symétrie considéré.

- Résultats

Les résultats d'énergie sont donnés pour les cinq géométries étudiées dans les Tables XXX à XXXIV pour des distances intermoléculaires R variant de 5.5 à 16 u.a. en affinant le pas de variation au voisinage du minimum de Van der Waals s'il existe.

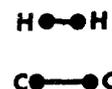
L'effet de correction d'orthogonalisation est représenté sur les figures 19 à 23 pour les cinq géométries étudiées. Cette énergie de correction est relativement faible pour les géométries crossed, sandwich et perpendiculaire c'est-à-dire pour les géométries ayant un puits de potentiel d'interaction faible. Elle est par contre très importante sur les deux autres géométries té et linéaire, là où le puits est très profond.

TABLE XXX - Energies du système C₂-H₂ perpendiculaire (en u.a.)



R	$E_{C_2H_2}^{IC4416}$	$E_{C_2}^{IC193}$	$E_{H_2}^{IC16}$	$E_{C_2H_2}^{corr}$	$E_{int} \times 10^6$
16	-76.767124	-75.615804	-1.151320	-76.767124	0.0
12	-76.767140	-75.615804	-1.151320	-76.767140	-16
10	-76.767157	-75.615795	-1.151320	-76.767167	-43
8	-76.767142	-75.615736	-1.151315	-76.767215	-91
7	-76.766913	-75.615642	-1.151289	-76.767106	+18
6.5	-76.766496	-75.615552	-1.151247	-76.766821	+303
6.0	-76.765497	-75.615410	-1.151156	-76.766055	+1069
5.5	-76.763168	-75.615182	-1.150966	-76.764144	+2980

TABLE XXXI - Energies du système C₂-H₂ "sandwich" (en u.a.)



R	$E_{C_2H_2}^{IC3620}$	$E_{C_2}^{IC193}$	$E_{H_2}^{IC12}$	$E_{C_2H_2}^{corr}$	$E_{int} \times 10^6$
16	-76.767124	-75.615804	-1.151320	-76.767124	0.0
12	-76.767124	-75.615804	-1.151320	-76.767124	0.0
10	-76.767121	-75.615802	-1.151320	-76.767123	+1
8	-76.767061	-75.615775	-1.151317	-76.767093	+31
7	-76.766820	-75.615715	-1.151311	-76.766917	+207
6.5	-76.766439	-75.615645	-1.151303	-76.766613	+511
6.0	-76.765571	-75.615511	-1.151287	-76.765898	+1226
5.5	-76.763605	-75.615243	-1.151255	-76.764231	+2893

E_{C_2} : Energie de C₂ dans la base du système total C₂H₂.

E_{H_2} : Energie de H₂ dans la base du système total C₂H₂.

$$E_{C_2H_2}^{corr}(R) = E_{C_2H_2}(R) + E_{C_2}(16) + E_{H_2}(16) - E_{C_2}(R) - E_{H_2}(R)$$

$$E_{int}(R) = E_{C_2H_2}^{corr}(R) - E_{C_2H_2}^{corr}(16).$$

TABLE XXXII - Energies du système C₂-H₂ té (en u.a.)



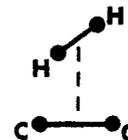
R	$E_{C_2H_2}^{IC3812}$	$E_{C_2}^{IC213}$	$E_{H_2}^{IC12}$	$E_{C_2H_2}^{corr}$	$E_{int} \times 10^6$
16	-76.767013	-75.615693	-1.151320	-76.767013	0.0
12	-76.767034	-75.615693	-1.151320	-76.767034	-21
10	-76.767069	-75.615684	-1.151319	-76.767079	-66
8	-76.767101	-75.615515	-1.151315	-76.767284	-271
7	-76.766689	-75.614921	-1.151304	-76.767477	-464
6.5	-76.765773	-75.614096	-1.151290	-76.767400	-387
6.0	-76.763383	-75.612440	-1.151265	-76.766690	+323
5.5	-76.757534	-75.609245	-1.151214	-76.764088	+2925

TABLE XXXIII - Energies du système C₂-H₂ linéaire (en u.a.)



R	$E_{C_2H_2}^{IC4832}$	$E_{C_2}^{IC213}$	$E_{H_2}^{IC16}$	$E_{C_2H_2}^{corr}$	$E_{int} \times 10^6$
16	-76.767013	-75.615693	-1.151320	-76.767013	0.0
12	-76.767005	-75.615689	-1.151319	-76.767010	+3
10	-76.766959	-75.615615	-1.151307	-76.767049	-36
8	-76.766202	-75.614491	-1.151219	-76.767504	-491
7	-76.763496	-75.611235	-1.151039	-76.768235	-1222
6.5	-76.759731	-75.607486	-1.150843	-76.768416	-1403
6.0	-76.752142	-75.601258	-1.150505	-76.767392	-379
5.5	-76.737138	-75.591664	-1.149947	-76.762539	+4474

TABLE XXXIV - Energies du système C₂-H₂ crossed (en u.a.)



R	$E_{C_2H_2}^{IC3988}$	$E_{C_2}^{IC193}$	$E_{H_2}^{IC12}$	$E_{C_2H_2}^{corr}$	$E_{int} \times 10^6$
16	-76.767124	-75.615804	-1.151320	-76.767124	0.0
12	-76.767128	-75.615804	-1.151320	-76.767128	-4
10	-76.767132	-75.615802	-1.151320	-76.767134	-10
8	-76.767098	-75.615780	-1.151319	-76.767123	+1
7	-76.766903	-75.615741	-1.151317	-76.766968	+156
6.5	-76.766577	-75.615708	-1.151315	-76.766678	+446
6.0	-76.765820	-75.615659	-1.151310	-76.765975	+1149
5.5	-76.764088	-75.615588	-1.151297	-76.764327	+2797

E_{C_2} : Energie de C₂ dans la base du système total C₂H₂.

E_{H_2} : Energie de H₂ dans la base du système total C₂H₂.

$$E_{C_2H_2}^{corr}(R) = E_{C_2H_2}(R) + E_{C_2}(16) + E_{H_2}(16) - E_{C_2}(R) - E_{H_2}(R)$$

$$E_{int}(R) = E_{C_2H_2}^{corr}(R) - E_{C_2H_2}^{corr}(16).$$

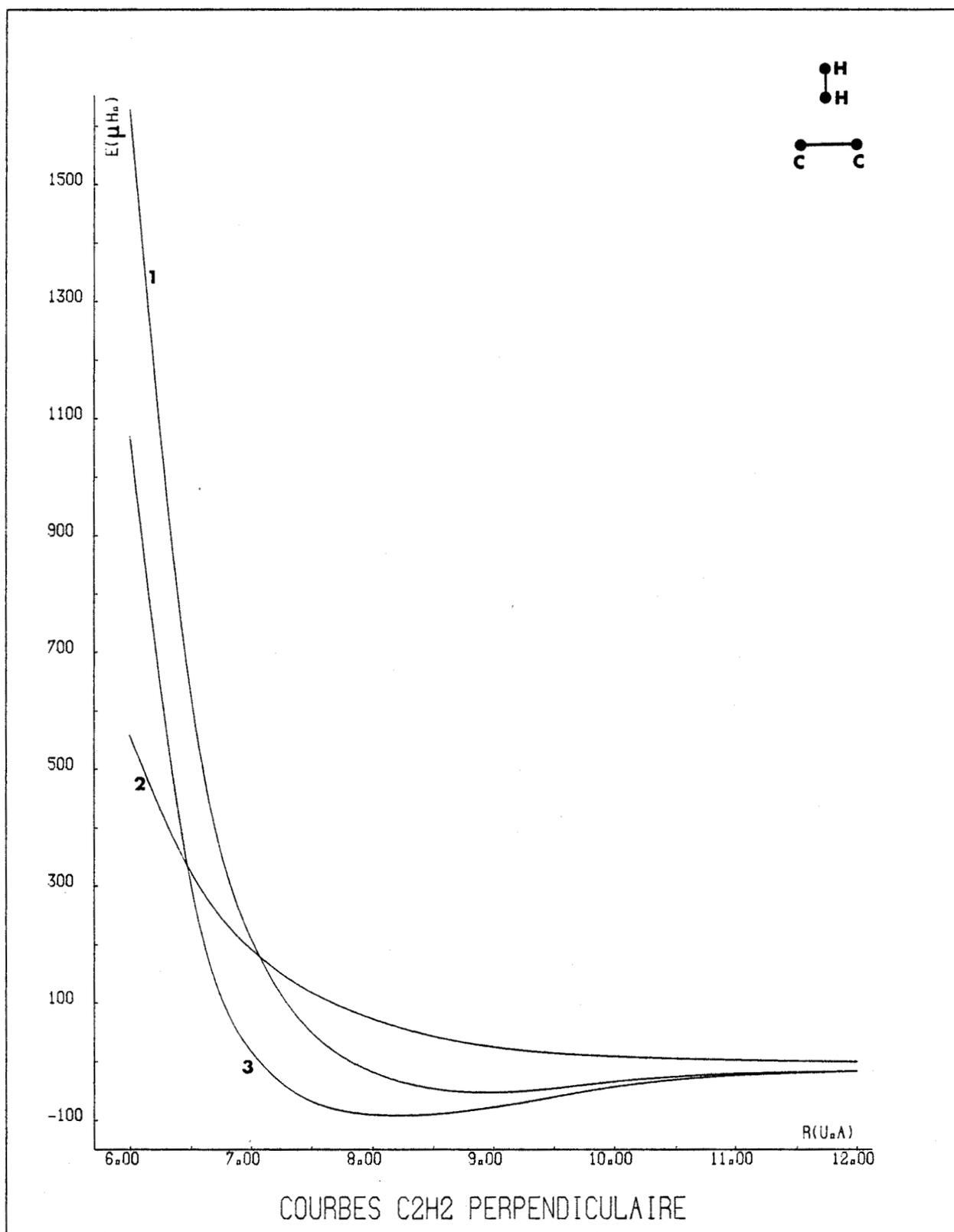


Fig. 19

- Courbe 1 - Energie d'interaction brute E_1
- Courbe 2 - Energie de correction d'orthogonalisation E_2
- Courbe 3 - Energie d'interaction corrigée $E = E_1 - E_2$

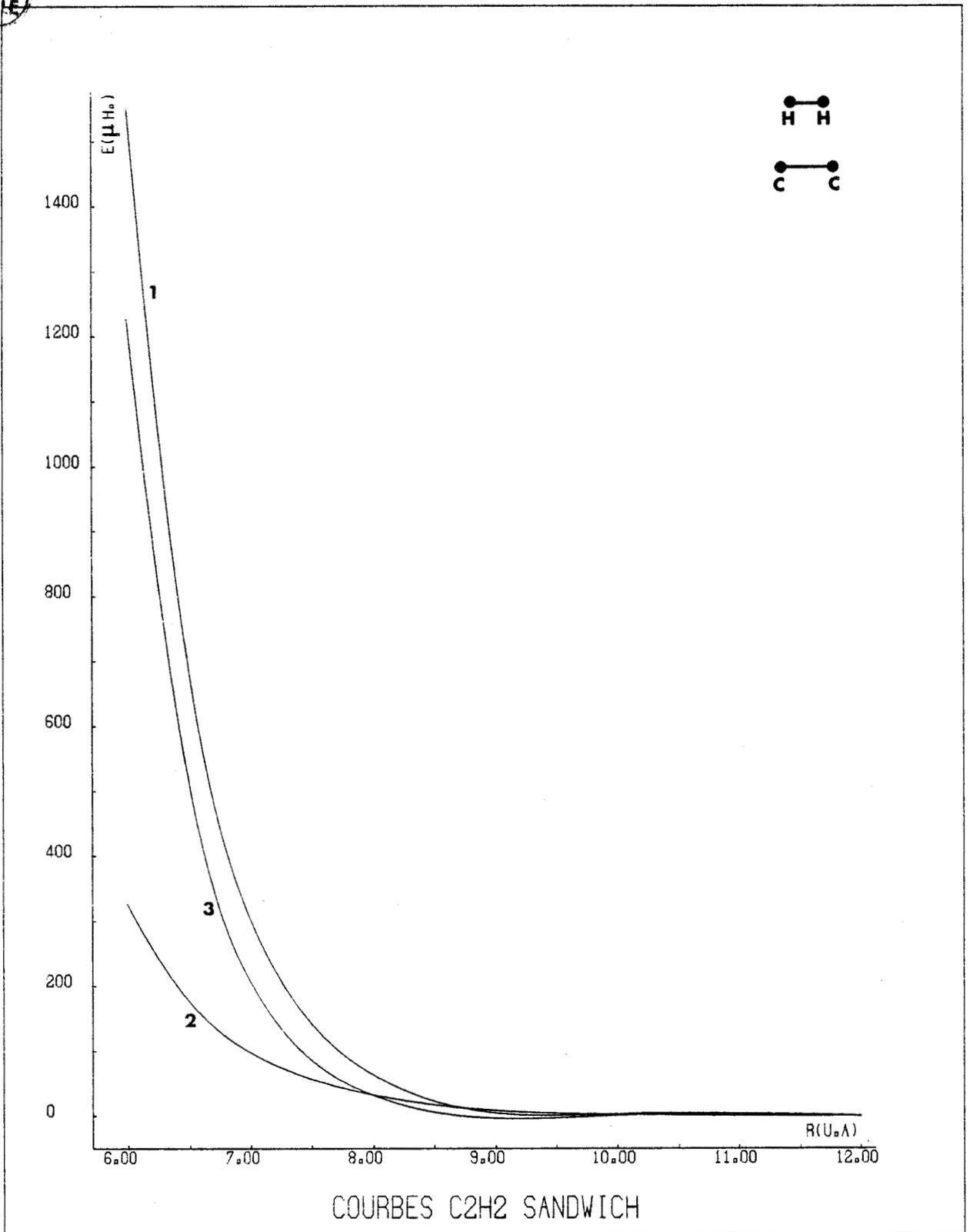


Fig. 20

- Courbe 1 - Energie d'interaction brute E_1
- Courbe 2 - Energie de correction d'orthogonalisation E_2
- Courbe 3 - Energie d'interaction corrigée $E = E_1 - E_2$

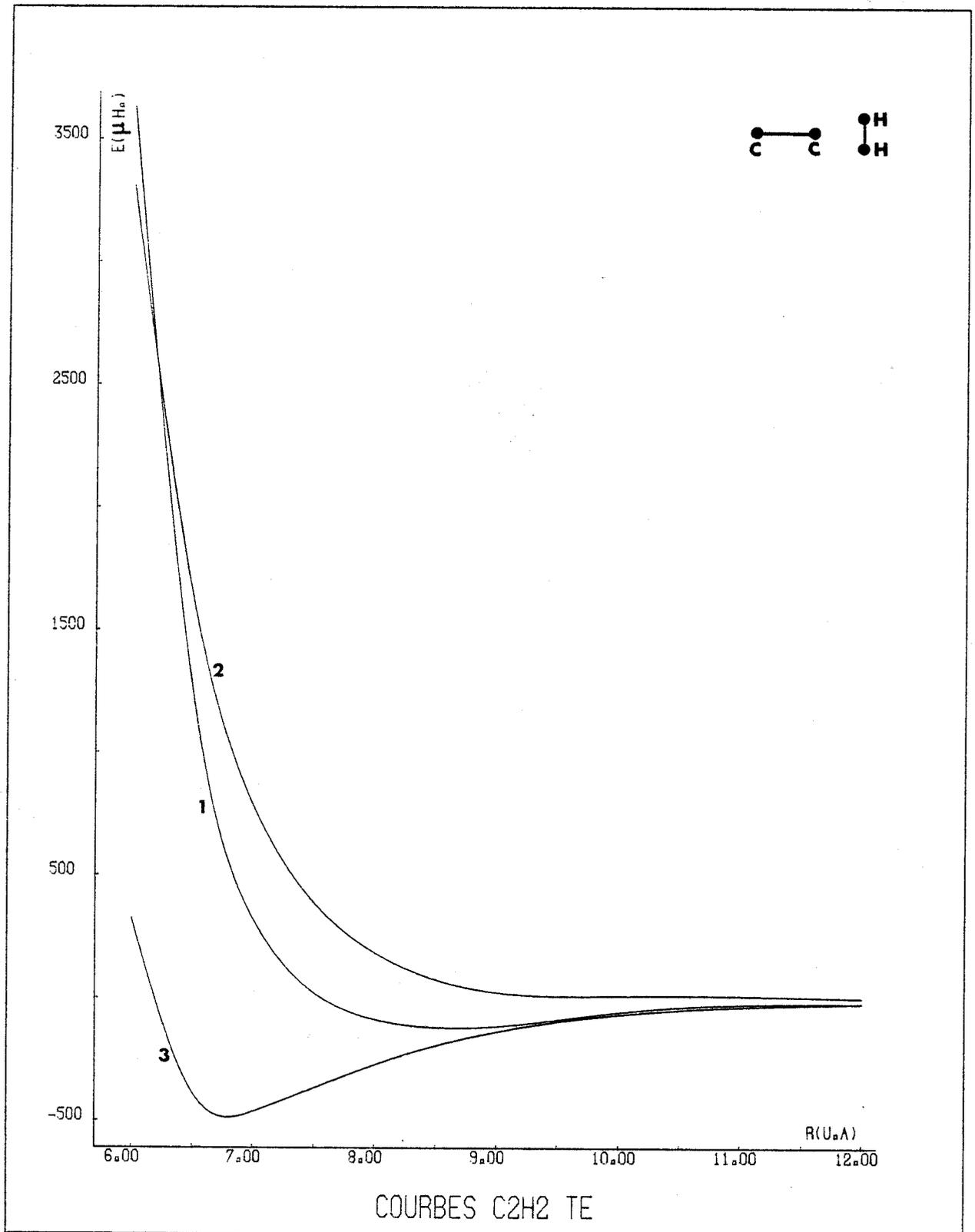


Fig. 21

- Courbe 1 - Energie d'interaction brute E_1
- Courbe 2 - Energie de correction d'orthogonalisation E_2
- Courbe 3 - Energie d'interaction corrigée $E = E_1 - E_2$

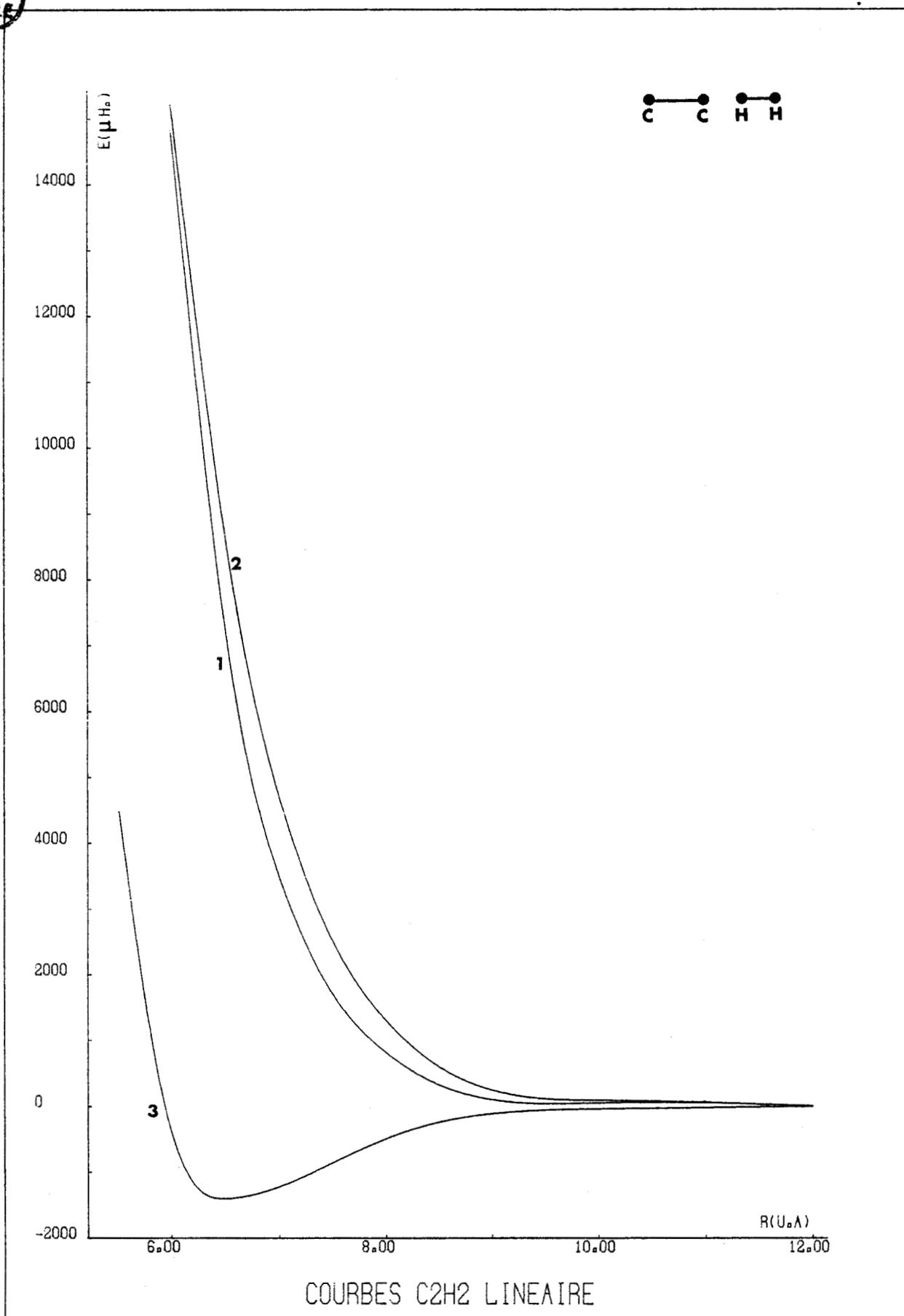


Fig. 22

Courbe 1 - Energie d'intéraction brute E_1
Courbe 2 - Energie de correction d'orthogonalisation E_2
Courbe 3 - Energie d'intéraction corrigée $E = E_1 - E_2$

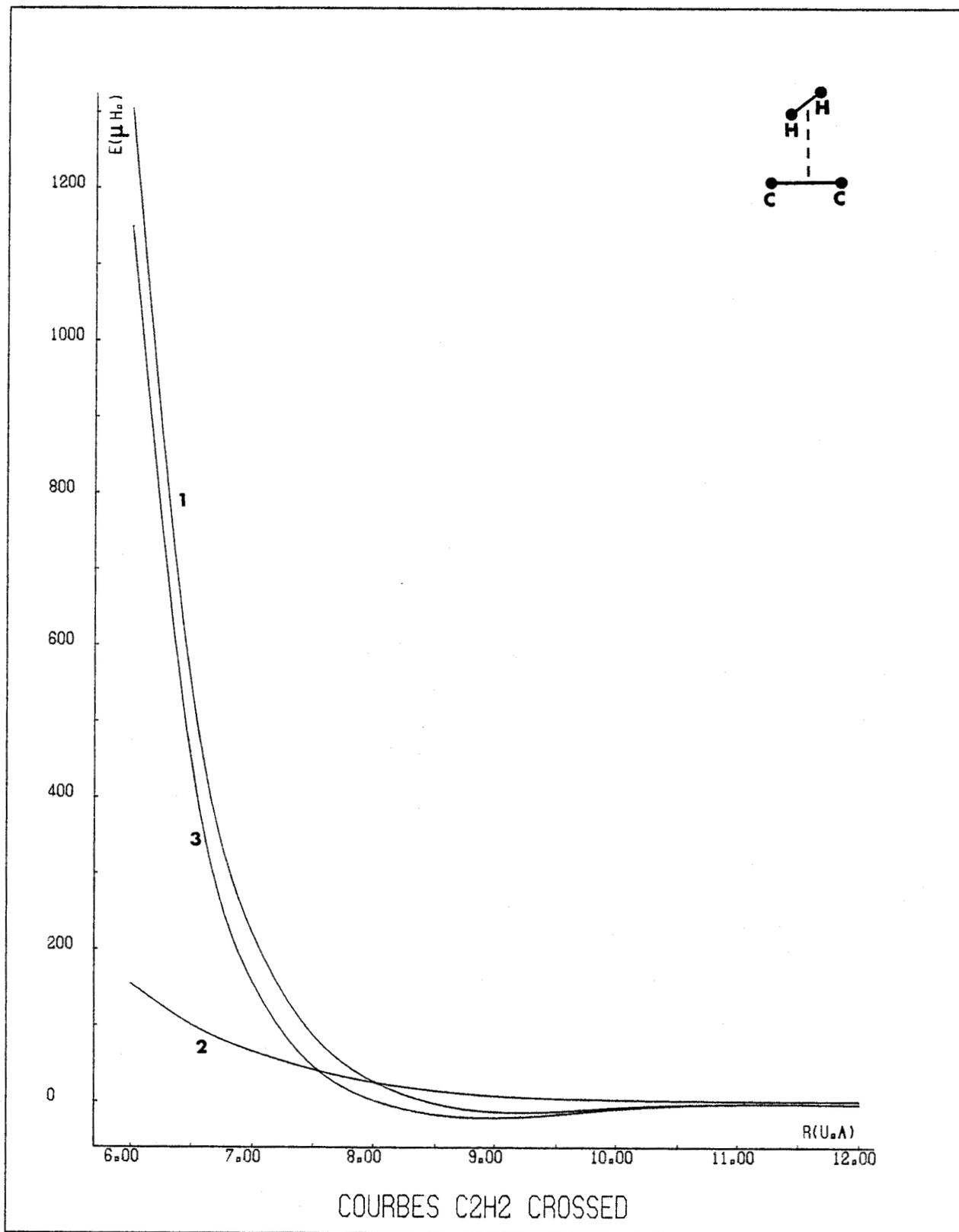


Fig. 23

- Courbe 1 - Energie d'interaction brute E_1
- Courbe 2 - Energie de correction d'orthogonalisation E_2
- Courbe 3 - Energie d'interaction corrigée $E = E_1 - E_2$

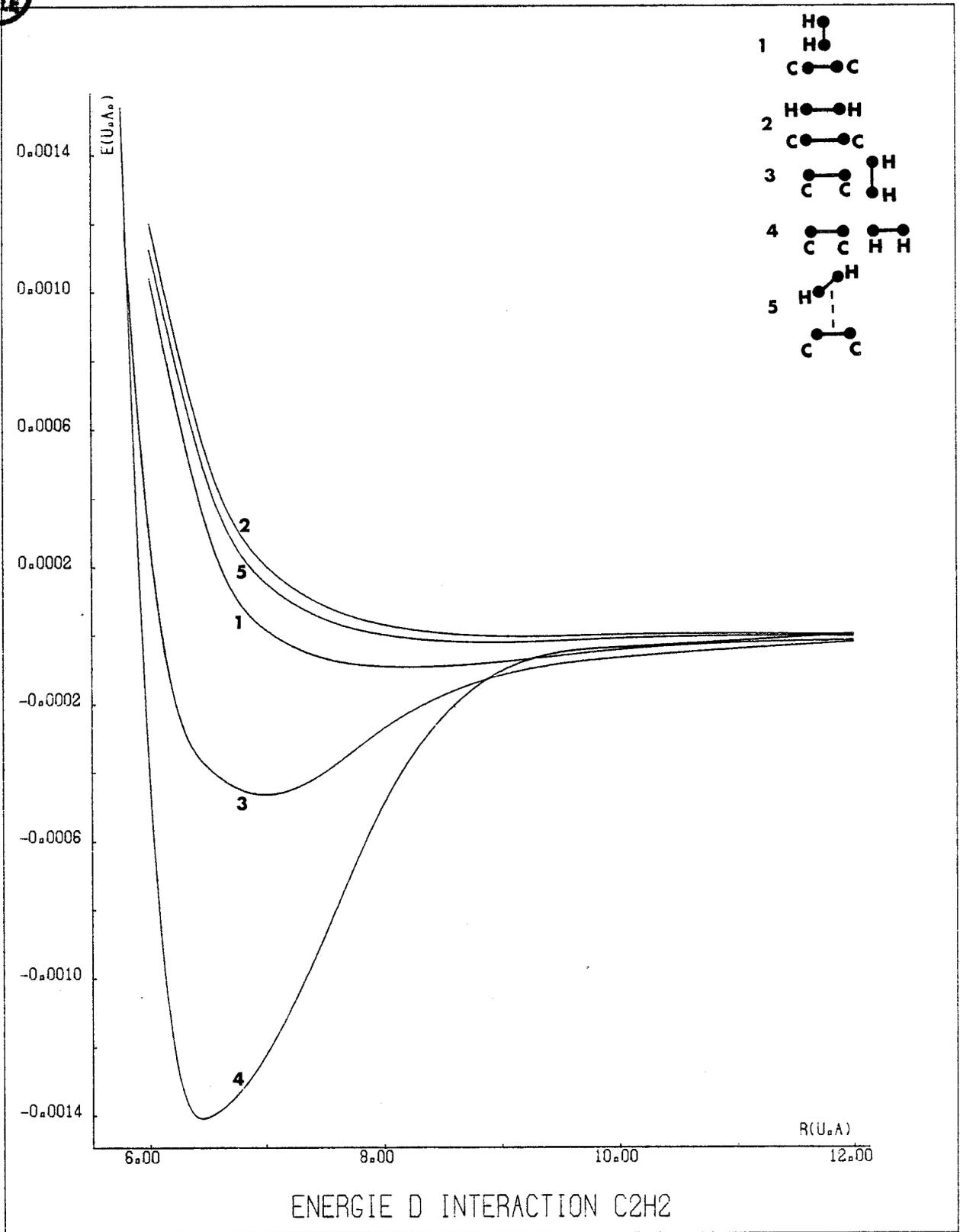


Fig. 24

Nous constatons également que les puits de potentiel les plus importants sont obtenus pour la géométrie linéaire (-1403.10^{-6} u.a. pour $R = 6.5$ u.a.), puis pour la géométrie Té (-464.10^{-6} pour $R = 7$ u.a.) c'est-à-dire lorsque H_2 se trouve sur l'axe de la molécule C_2 .

Par contre lorsque H_2 se trouve sur l'axe Ox perpendiculaire à l'axe de C_2 , les puits de potentiel sont beaucoup plus faibles et situés à des distances R plus grandes :

-91.10^{-6} à 8 u.a. pour la géométrie perpendiculaire

-10.10^{-6} à 10 u.a. pour la géométrie crossed

Pas de puits pour la géométrie sandwich.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus sur le système $CO-H_2$ par PRISSETTE et coll (19). Dans ce cas aussi le puits le plus profond est atteint dans la géométrie linéaire ; puis on trouve les géométries té, enfin l'approche de H_2 , quelque soit son orientation dans une direction perpendiculaire à l'axe internucléaire donne des puits très peu marqués.

Sur la figure 24 nous avons reporté les énergies d'interaction corrigées pour les cinq géométries étudiées. Il est alors facile de comparer ces résultats avec ceux obtenus par la méthode CIPSI. (figures 16 et 17). Nous savons que les puits obtenus par la méthode CIPSI sont surestimés puisque nous n'avons pu effectuer de correction de superposition de base et d'orthogonalisation. Cependant on constate que l'ordre des profondeurs de puits suivant les géométries est respecté dans la partition Möller-Plesset. Il est inversé pour les géométries 1 et 2 (perpendiculaire et sandwich) dans la partition Epstein-Nesbet, mais cette inversion n'est pas très significative car ces deux puits sont petits et très proches.

3 - DEVELOPPEMENT DU POTENTIEL DE C_2-H_2

Comme pour l'étude du système H_2-H_2 , nous avons développé les potentiels d'interaction en prenant les résultats ab-initio jusqu'aux distances $R = 12$ u.a. et les valeurs données par les formules de BUCKINGHAM à partir de 16 u.a. et en raccordant ces deux ensembles au

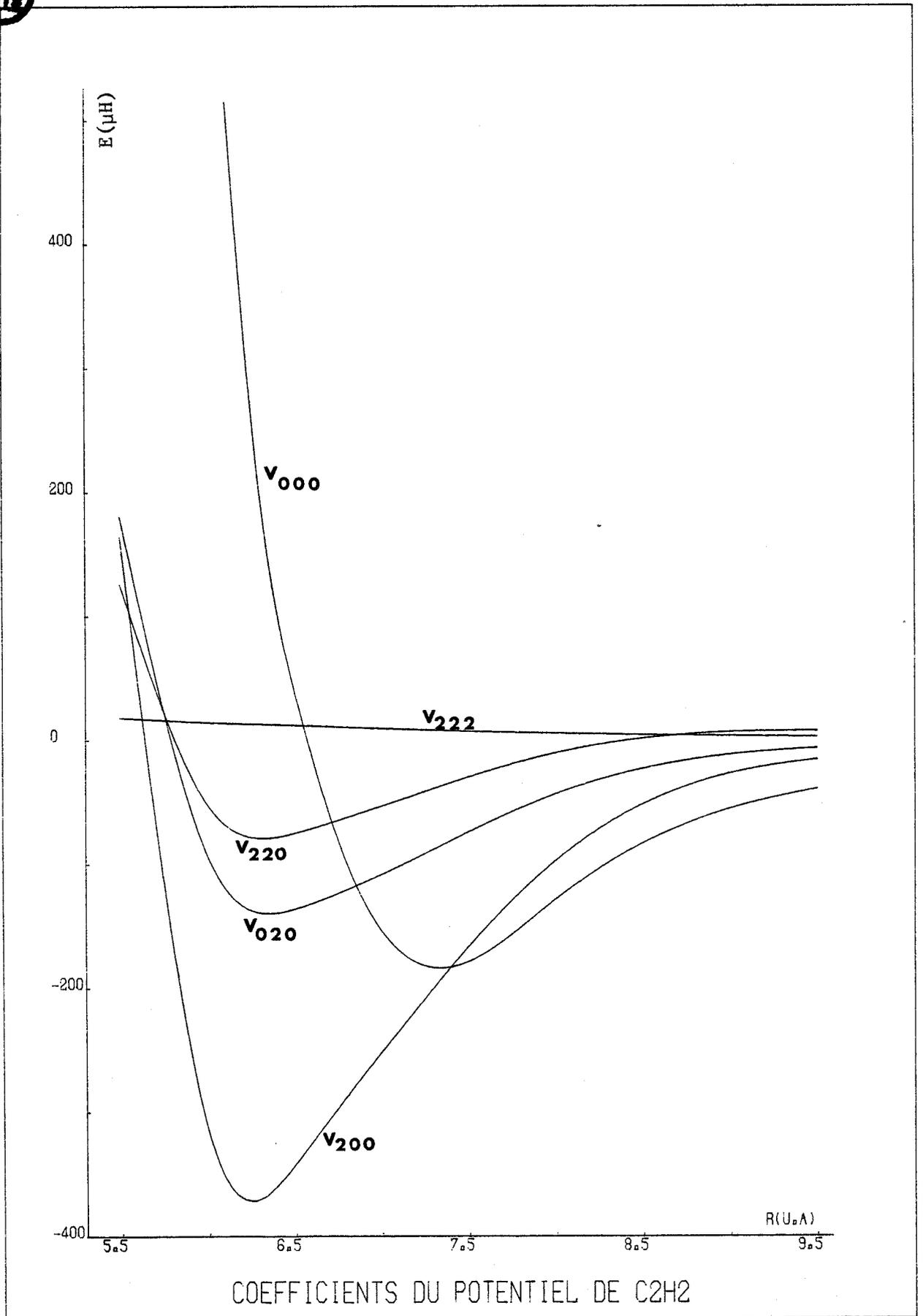


Fig. 25

moyen de fonctions splines cubiques. Nous en avons déduit les valeurs des coefficients du développement du potentiel v_{000} , v_{200} , v_{020} , v_{220} et v_{222} en fonction de la distance intermoléculaire R . Les courbes donnant la variation de ces coefficients sont représentées sur la figure 25. On remarquera que la partie isotrope v_{000} du potentiel possède un minimum de -183.10^{-6} u.a. à la distance $R = 7.35$ u.a. très décalé vers les grands R .

L'anisotropie due au terme v_{200} responsable de l'excitation rotationnelle de C_2 est très faible à courtes distances ($R < 6$ u.a.) dans la partie répulsive du potentiel ce qui est dû à la symétrie de la molécule C_2 . Il en est de même du terme anisotrope v_{020} responsable de l'excitation de H_2 ainsi que du terme v_{220} responsable des excitations simultanées de C_2 et H_2 .

Par contre c'est au voisinage de $R = 6.5$ u.a., c'est-à-dire là où les puits de potentiel d'interaction en symétrie té et linéaire sont les plus importants, que le comportement anisotrope du potentiel est le plus marqué. En effet, le terme v_{000} devient pratiquement nul, tandis que le terme v_{200} du potentiel possède un puits très profond de -371.10^{-6} u.a. à la distance $R = 6.25$ u.a., le terme v_{020} présente un puits de -140.10^{-6} u.a. à la distance $R = 6.34$ u.a. et le terme v_{220} possède quant à lui un puits de -79.10^{-6} u.a. à $R = 6.31$ u.a. Le terme v_{222} demeure très petit et pratiquement constant.

Pour les grandes distances intermoléculaires $R > 12$ u.a., le comportement isotrope du potentiel redevient prépondérant.

CONCLUSION

Au cours de cette dernière décennie, la tendance dans le domaine des calculs ab-initio de surfaces de potentiel et autres propriétés des systèmes moléculaires était d'améliorer la fiabilité des résultats en augmentant la taille des bases atomiques utilisées pour représenter ces systèmes et surtout en augmentant la taille des IC en liaison avec les capacités accrues des ordinateurs. Il est clair que cette démarche atteindra rapidement sa limite. Donc sans remettre en cause la nécessité de représenter les systèmes étudiés par des bases atomiques convenables, l'originalité de la méthode que nous avons développée a consisté à réduire les dimensions des IC en utilisant des orbitales moléculaires virtuelles en nombre plus restreint mais beaucoup mieux adaptées que celles issues d'un calcul SCF.

Il subsiste néanmoins le problème de la correction dû à l'orthogonalisation que l'on pourra éviter lorsque nous aurons des programmes de calcul permettant de travailler en base non orthogonale.

Le calcul ab-initio de la surface de potentiel de la super-molécule C_2-H_2 présenté ici est le premier qui a été effectué sur ce système. Nous n'avons évidemment aucun point de comparaison, ni expérimental, ni théorique, pour juger nos résultats. Cependant, rappelons que la méthode d'IC sélectionnée a donné sur le système H_2-H_2 d'excellents résultats et que, pour le système C_2-H_2 , la bonne concordance qualitative sinon quantitative entre les deux méthodes d'IC présentées nous laisse à penser que nos résultats sont satisfaisants. De plus, le comportement des termes isotropes et anisotropes du développement du potentiel est dans la gamme attendue comparés au comportement des termes équivalents du système assez voisin $CO-H_2$ (20). On peut donc affirmer que la cohérence interne de nos résultats conduit à une bonne représentation de la surface de potentiel de C_2-H_2 et que la méthode utilisée peut être appliquée à des systèmes dont la taille peut dépasser largement la dizaine d'électrons ainsi bien entendu qu'à des systèmes plus légers.

La prochaine étape consistera à utiliser les surfaces de potentiel obtenues pour calculer les sections efficaces d'excitation rotationnelle.

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

- (1) - SOUZA S.P. et LUTZ B.L.
Ap. J. (Letters) 216, L49, erratum 218, L31 (1977).
- (2) - SNOW T.P. Jr.
Ap. J. (Letters) 220, L93 (1978).
- (3) - CHAFFEE F.H. et LUTZ B.L.
Ap. J. (Letters) 221, L91 (1978).
- (4) - HOBBS L.M.
Ap. J. (Letters) 232, L175 (1979).
- (5) - CHAFFEE F.H., LUTZ B.L. et BLACK J.H.
Astrophys. J. 236, 474 (1980).
- (6) - COSMOVICI C.B. et STRAFELLA F.
Astr. Ap. 98, 408 (1981).
- (7) - HOBBS L.M. et CAMPBELL B.
Astrophys. J. 254, 108 (1982).
- (8) - DANKS A.C. et LAMBERT D.L.
Astron. and Astrophys. (Germany) 124, 2, 188 (1983).
- (9) - BLACK J.H., HARTQVIST T.W. et DALGARNO A.
Astrophys. J. 224, 448 (1978).
- (10) - VAN DISHOECK E. et BLACK J.H.
Astrophys. J. 258, 533 (1982).
- (11a) - KOCHANSKI E., ROOS B., SIEGBAHN P. et WOOD M.H.
Theoret. Chim. Acta 32, 151 (1973).
- (11b) - KOCHANSKI E.
Theoret. Chim. Acta 39, 339 (1975).

- (12) - BENDER C.F. et SCHAEFFER H.F.
J. Chem. Phys. 57, 217 (1972).
- (13) - PATCH R.W.
J. Chem. Phys. 59, 6468 (1973).
- (14) - GALLUP G.A.
Mol. Phys. 33, 943 (1977).
- (15) - BURTON P.G. et SENFF U.E.
a - *J. Chem. Phys.* 76, 6073 (1982).
b - *J. Chem. Phys.* 79, 526 (1983).
- (16) - KOCHANSKI E.
J. Chem. Phys. 58, 5823 (1973).
- (17) - MUSER J.I. et AMOS A.T.
Phys. Rev. 164, 31 (1967).
- (18) - BERNS R.M. et AD VAN DER AVOIRD
J. Chem. Phys. 72, 6107 (1980).
- (19) - PRISSETTE J., KOCHANSKI E. et FLOWER D.R.
Chem. Phys. 27, 373 (1978).
- (20) - FLOWER D.R., LAUNAY J.M., KOCHANSKI E. et PRISSETTE J.
J. Chem. Phys. 37, 355 (1979).
- (21) - GORDON R.G. et KIM Y.S.
J. Chem. Phys. 56, 3122 (1972).
- (22) - GAYDAENKO V.I. et NIKULIN V.K.
Chem. Phys. Lett. 7, 360 (1970).
- (23) - PARKER G.A., SNOW R.L. et PACK R.T.
Chem. Phys. Lett. 33, 399 (1975).
- (24) - VAN HEMERT M.C.
J. Chem. Phys. 78, 2345 (1983).

- (25) - RAE A.I.M.
Chem. Phys. Lett. 18, 574 (1973).
- (26) - DRUDE P.K.L.
The Theory of Optics (Longmans Green, London) (1933).
- (27) - CHAMBAUD G., GERARD AIN M., KASSAB E., LEVY B. et PERNOT P.
Chem. Phys. 90, 271 (1984).
- (28) - LEVY B., RIDARD J. et LE COARER
Chem. Phys. 92, 295-298 (1985).
- (29) - ARCHIREL P.
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (1984).
- (30) - PERNOT P.
Thèse de 3ème cycle, Université de Paris VI (1984).
- (31) - BUCKINGHAM A.D.
Advances in Chemical Physics 12, 107 (1968).
- (32) - SLATER J.S.
Quantum Theory of Atomic Structure, Mc. GRAW-HILL, New-York (1960).
- (33) - CLEMENTI E. et ROETTI C.
At. Data Nucl. Data Tables 14, 282 (1974).
- (34) - FROESE-FISCHER C.
"Some HF results for the Atoms Helium to Radon", Department of Mathematics, University of British Columbia, Vancouver 1968.
- (35) - HUZINAGA S. et SAKAI Y.
J. Chem. Phys. 50, 1371 (1969).
- (36) - VEILLARD A.
Theoret. Chim. Acta 12, 405 (1968).

- (37) - WACHTERS A.J.H.
J. Chem. Phys. 52, 1033 (1970).
- (38) - WHITMAN D.R. et HORNBACK C.J.
J. Chem. Phys. 51, 398 (1968).
- (39) - VAN DUIJNEVELDT F.B.
IBM Research Report RJ, 945 (1971).
- (40) - SCHAEFFER H.F.
The Electronic Structure of Atoms and Molecules, University of California, Berkeley (1972).
- (41) - WHITTEN J.L.
J. Chem. Phys. 44, 359 (1966).
- (42) - CLEMENTI E. et DAVIS D.R.
J. Comput. Phys. 2, 223 (1967).
- (43) - ROOTHAAN C.C.J.
Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- (44) - ROOTHAAN C.C.J.
Phys. Rev. 32, 179 (1960).
- (45) - LÖWDIN P.O.
Phys. Rev. 97, 1474 (1955).
- (46) - BENDER C.F. et DAVIDSON E.R.
J. Phys. Chem. 70, 2675 (1966).
- (47) - MULLIKEN R.S.
J. Chem. Phys. 36, 3428 (1962).
- (48) - MULLIKEN R.S.
J. Chem. Phys. 43, 539 (1965).

- (49) - ADAMS W.H.
J. Chem. Phys. 34, 89 (1961).
- (50) - ADAMS W.H.
J. Chem. Phys. 37, 2009 (1962).
- (51) - ARAI T.
J. Chem. Phys. 26, 435 (1957).
- (52) - ARAI T.
J. Chem. Phys. 26, 451 (1957).
- (53) - DAVIDSON E.R.
J. Comp. Phys. 17, 87 (1975).
- (54) - SIEGBAHN P. et LIU B.
J. Chem. Phys. 68, 2457 (1978).
- (55) - KOLOS W. et WOLNIEWICZ L.
J. Chem. Phys. 43, 2429 (1965).
- (56) - POUCHAN C. et BISHOP D.M.
Phys. Rev. A 29, 1 (1984).
- (57) - BISHOP D.M. et POUCHAN C.
J. Chem. Phys. 80, 789 (1984).
- (58) - RYCHLEWSKI J.
Mol. Phys. 41, 833 (1980).
- (59) - KOLOS W. et WOLNIEWICZ L.
J. Chem. Phys. 46, 1426 (1967).
- (60) - MEYER W.
Chem. Phys. 46, 1426 (1967).
- (61) - KOLOS W. et WOLNIEWICZ L.
J. Chem. Phys. 41, 3663 (1964).

- (62) - MULDER F., AD VAN DER AVOIRD et WORMER P.E.S.
Mol. Phys. 37, 1, 159 (1979).
- (63) - BISHOP D.M. et CHEUNG Lap. M.
Phys. Rev. 20, 4, 1310 (1979).
- (64) - VOLKMANN H.
Ann. der Physik 24, 457 (1935).
- (65) - POUILLY B., ROBBE J.M., SCHAMPS J. et ROUEFF E.
J. Phys. B 16, 437 (1983).
- (66) - DUPUIS M. et LIU B.
J. Chem. Phys. 73, 337 (1980).
- (67) - DENBIGH K.G.
Trans. Faraday Soc. 36, 936 (1940).
- (68) - LANDOLT-BORNSTEIN
Zahlenwerte und Functionen, Vol. I, Part. 3, pp. 510 et seq., Springer (1951).
- (69) - TEACHOUT R.R. et PACK R.T.
At. Data 3, 195 (1971).
- (70) - SHEVELKO V.P. et VINOGRADOV A.V.
Physica Scripta 19, 275 (1979).
- (71) - THORHALLSON J., FISK C. et FRAGA S.
Theoret. Chim. Acta (Berlin) 10, 388 (1968).
- (72) - WERNER H.J. et MEYER W.
Phys. Rev. A 13, 13 (1976).
- (73) - MILLER T.M. et BEDERSON B.
Adv. Atom. Mol. Phys. 13, 1 (1977).

- (74) - DANBY G. et FLOWER D.R.
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 16, 3411 (1983).
- (75) - BOYS S.F. et BERNARDI F.
Mol. Phys. 19, 553 (1970).
- (76) - VAN LENTHE J.H., VAN DAM T., VAN DUIJNEVELDT F.B. et KROON-BATENBURG L.M.J.
Faraday Symp. Chem. Soc. 19, 1 (1984).
- (77) - JOHANSSON A., KOLLMAN P. et ROTHENBERG S.
Theor. Chim. Acta 29, 167 (1973).
- (78) - PETTERSON L. et WAHLGREN U.
Chem. Phys. 69, 185 (1982).
- (79) - SCHWENKE D.W. et TRUHLAR D.G.
J. Chem. Phys. 82, 2418 (1984).
- (80) - HIRSCHFELDER J.O. et MEATH W.J.
Advances in Chemical Physics 12, 3 (1967).
- (81) - DALGARNO A.
Advances in Chemical Physics 12, 143 (1967).
- (82) - EVETT A. et MARGENAU H.
Phys. Rev. 90, 1021 (1953).
- (83) - Mc. CONVILLE G.T.
J. Chem. Phys. 74, 2201 (1980).
- (84) - FARRAR J.M. et LEE Y.T.
J. Chem. Phys. 57, 5429 (1972).
- (85) - BAUER W., LANTZSCH B., TOENNIES J.P. et WALASCHEWSKI K.
Chem. Phys. 17, 19 (1976).
- (86) - AHLRICHS R., PENCO R. et SCOLES G.
Chem. Phys. 19, 119 (1977).

- (87) - SILVERA I.F. et GOLDMAN V.V.
J. Chem. Phys. 69, 4209 (1978).
- (88) - ETTERS R.D., DANILOWICZ R. et ENGLAND W.
Phys. Rev. A 12, 2199 (1975).
- (89) - CHAMBAUD G.
Thèse de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6 (1980).
- (90) - HURON B., MALRIEU J.P. et RANCUREL P.
J. Chem. Phys. 58, 5745 (1973).
- (91) - CLAVERIE B., DINER S. et MALRIEU J.P.
Int. J. of Quant. Chem. 1, 751 (1967).

APPENDICES



APPENDICE II

Observed^a and Calculated Term Values in the BeO A¹Π State (cm⁻¹)

^a From. A. LAGERQVIST, Thesis

A 1 Π				A 1 Π			
TERM VALUES & PARITY				TERM VALUES & PARITY			
J	EXPT	CALC	EXPT-CALC	J	EXPT	CALC	EXPT-CALC
1	10370.000	10370.700	+0.700	5	10374.700	10374.830	+0.130
2	10378.400	10378.824	+0.424	6	10384.400	10384.550	+0.150
4	10389.300	10389.549	+0.249	8	10402.700	10402.947	+0.247
5	10402.400	10402.954	+0.554	6	10419.100	10419.057	-0.043
6	10419.600	10419.038	-0.438	7	10437.600	10437.825	+0.225
7	10437.700	10437.800	+0.100	9	10459.100	10459.270	+0.170
8	10459.100	10459.234	+0.134	9	10443.300	10443.392	+0.092
9	10483.300	10483.351	+0.051	10	10510.000	10510.186	+0.186
10	10510.100	10510.139	+0.039	11	10539.500	10539.657	+0.157
11	10539.600	10539.597	-0.003	12	10571.700	10571.794	+0.094
12	10571.800	10571.726	-0.126	13	10606.600	10606.604	+0.004
13	10606.600	10606.522	-0.078	14	10644.100	10644.078	-0.022
14	10644.100	10643.984	-0.116	15	10684.200	10684.216	+0.016
15	10684.100	10684.106	+0.006	16	10727.100	10727.014	-0.086
16	10726.900	10726.892	-0.008	17	10772.500	10772.470	-0.030
17	10772.200	10772.333	+0.133	18	10820.700	10820.582	-0.118
18	10820.400	10820.428	+0.028	19	10871.300	10871.345	+0.045
19	10871.200	10871.174	-0.026	20	10924.900	10924.756	-0.144
20	10924.600	10924.567	-0.033	21	10980.800	10980.811	+0.011
21	10980.400	10980.404	+0.004	22	11039.700	11039.508	-0.192
22	11039.500	11039.280	-0.220	23	11101.600	11100.841	-0.759
23	11100.800	11100.593	-0.207	24	11165.000	11164.807	-0.193
24	11164.700	11164.537	-0.163	25	11231.500	11231.401	-0.099
25	11231.100	11231.109	+0.009	26	11300.700	11300.619	-0.081
26	11300.300	11300.304	+0.004	27	11372.700	11372.455	-0.245
27	11372.200	11372.116	-0.084	28	11447.200	11446.906	-0.294
28	11446.800	11446.542	-0.258	29	11524.200	11523.966	-0.234
29	11523.700	11523.576	-0.124	30	11603.700	11603.630	-0.070
30	11603.400	11603.213	-0.187	31	11684.600	11684.492	-0.108
31	11684.500	11684.448	-0.052	32	11770.900	11770.747	-0.153
32	11770.300	11770.275	-0.025	33	11856.300	11856.149	-0.157
33	11857.000	11857.047	+0.047	34	11946.100	11946.212	+0.112
34	11947.600	11947.580	-0.020	35	12041.000	12040.809	-0.191
35	12040.300	12040.247	-0.053	36	12136.100	12135.974	-0.126
36	12135.500	12135.382	-0.118	37	12233.500	12233.704	+0.204
37	12233.100	12233.077	-0.023	38	12333.900	12333.947	+0.047
38	12333.400	12333.327	-0.073	39	12436.600	12436.619	+0.019
39	12435.900	12436.125	+0.225	40	12542.000	12542.192	+0.192
40	12541.300	12541.463	+0.163	41	12649.900	12650.099	+0.199
41	12649.200	12649.335	+0.135	42	12760.400	12760.532	+0.132
42	12759.600	12759.733	+0.133	43	12873.400	12873.485	+0.085
43	12872.600	12872.649	+0.049	44	12988.900	12988.949	+0.049
44	12988.000	12988.075	+0.075	45	13106.600	13106.916	+0.316
45	13105.900	13106.005	+0.105	46	13227.300	13227.374	+0.074
46	13226.100	13226.429	+0.329	47	13350.300	13350.327	+0.027
47	13349.200	13349.339	+0.139	48	13475.700	13475.754	+0.054
48	13474.500	13474.728	+0.228	49	13603.600	13603.650	+0.050
49	13602.400	13602.366	-0.034	50	13734.100	13734.007	-0.093
50	13732.900	13732.905	+0.005	51	13866.400	13866.316	-0.084
51	13865.500	13865.676	+0.176	52	14002.200	14002.066	-0.134
52	14000.600	14000.691	+0.091	53	14140.000	14139.750	-0.250
53	14138.300	14138.541	+0.241	54	14280.100	14279.856	-0.244
54	14278.800	14278.617	-0.183	55	14422.900	14422.375	-0.525
55	14421.200	14421.113	-0.087	56	14567.300	14567.296	-0.004
56	14566.000	14566.024	+0.024	57	14714.700	14714.610	-0.090
57	14713.300	14713.351	+0.051	58	14864.200	14864.304	+0.104
58	14863.200	14863.115	-0.085	59	15016.500	15016.366	-0.134
59	15015.600	15015.444	-0.156	60	15170.900	15170.791	-0.109
60	15171.800	15171.810	+0.010	61	15327.000	15327.524	+0.524
61	15325.000	15324.938	-0.062	62	15486.000	15486.517	+0.517
62	15484.200	15484.445	+0.245	63	15649.100	15649.154	+0.054
63	15645.600	15645.656	+0.056	64	15812.300	15812.255	-0.045
64	15807.800	15807.745	-0.055	65	15978.400	15978.230	-0.170
65	15976.300	15976.066	-0.234	66	16146.000	16146.566	+0.566
66	16144.500	16144.368	-0.132	67	16317.200	16317.203	+0.003
67	16315.100	16314.947	-0.153	68	16490.000	16490.118	+0.118
68	16487.900	16487.816	-0.082	69	16665.100	16665.295	+0.195
69	16663.000	16662.949	-0.051	70	16842.500	16842.719	+0.219
70	16840.600	16840.317	-0.283	71	17022.300	17022.378	+0.078
				72	17204.200	17204.257	+0.057

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE



APPENDIX 2—Continued

V = 2 TERM VALUES E PARITY				V = 2 TERM VALUES F PARITY			
J	EXPT	CALC	EXPT-CALC	J	EXPT	CALC	EXPT-CALC
2	11481.500	11481.501	-0.001	2	11481.200	11481.504	-0.304
3	11480.600	11480.450	-0.150	3	11480.300	11480.456	-0.156
4	11499.800	11500.049	-0.249	4	11500.100	11500.058	-0.042
5	11513.100	11513.296	-0.196	5	11513.200	11513.309	-0.109
6	11529.500	11529.190	0.310	6	11529.100	11529.208	-0.108
7	11547.800	11547.730	-0.070	7	11547.700	11547.754	-0.054
8	11568.900	11568.916	-0.016	8	11568.900	11568.947	-0.047
9	11592.700	11592.745	-0.045	9	11592.900	11592.793	0.117
10	11619.000	11619.216	-0.216	10	11619.200	11619.263	-0.063
11	11648.200	11648.327	-0.127	11	11648.200	11648.383	-0.183
12	11680.000	11680.077	-0.077	12	11680.100	11680.143	-0.043
13	11714.400	11714.462	-0.062	13	11714.600	11714.539	0.061
14	11751.500	11751.481	0.019	14	11751.600	11751.570	0.030
15	11791.100	11791.131	-0.031	15	11791.300	11791.233	0.067
16	11833.400	11833.410	-0.010	16	11833.500	11833.525	-0.025
17	11878.300	11878.314	-0.014	17	11878.400	11878.443	-0.043
18	11925.400	11925.340	-0.040	18	11926.000	11925.965	0.035
19	11976.000	11975.966	0.034	19	11976.200	11976.147	0.053
20	12028.800	12028.748	0.052	20	12029.000	12029.925	-0.075
21	12084.100	12084.121	-0.021	21	12084.300	12084.316	-0.016
22	12142.100	12142.103	-0.003	22	12142.400	12142.316	0.084
23	12202.700	12202.690	0.010	23	12203.000	12202.922	0.078
24	12265.900	12265.877	0.023	24	12266.200	12266.129	0.071
25	12331.700	12331.660	0.040	25	12332.100	12331.452	0.168
26	12400.100	12400.034	0.066	26	12400.400	12400.327	0.073
27	12471.100	12470.995	0.105	27	12471.400	12471.310	0.090
28	12544.500	12544.538	-0.038	28	12545.000	12544.476	0.124
29	12620.700	12620.658	0.042	29	12621.200	12621.018	0.182
30	12699.400	12699.349	0.051	30	12699.600	12699.734	-0.066
31	12780.500	12780.607	-0.107	31	12781.000	12781.016	-0.016
32	12864.400	12864.425	-0.025	32	12865.000	12864.459	0.141
33	12950.800	12950.799	0.001	33	12951.200	12951.258	-0.058
34	13039.600	13039.722	-0.122	34	13040.200	13040.206	-0.006
35	13131.300	13131.188	0.112	35	13131.700	13131.697	0.003
36	13225.300	13225.190	0.110	36	13225.400	13225.726	-0.326
37	13321.400	13321.724	-0.324	37	13322.300	13322.295	0.005
38	13420.700	13420.781	-0.081	38	13421.300	13421.367	-0.067
39	13522.300	13522.397	-0.097	39	13522.900	13522.967	-0.067
40	13626.400	13626.443	-0.043	40	13627.100	13627.076	0.024
41	13732.900	13733.013	-0.113	41	13733.700	13733.448	0.212
42	13842.100	13842.122	-0.022	42	13842.800	13842.794	0.006
43	13953.700	13953.793	-0.093	43	13954.400	13954.399	0.001
44	14067.400	14067.771	-0.371	44	14068.600	14068.462	0.138
45	14184.300	14184.322	-0.022	45	14185.100	14185.008	0.092
46	14303.400	14303.358	0.042	46	14306.200	14306.016	0.184
47	14425.000	14424.991	0.009	47	14426.800	14426.440	-0.380
48	14549.000	14548.973	0.027	48	14549.200	14549.399	-0.199
49	14675.800	14675.842	-0.042	49	14676.300	14676.735	-0.135
50	14807.400	14807.528	-0.128	50	14808.400	14808.599	-0.199
51	14944.000	14943.165	-0.835	51	14949.600	14949.599	-0.000
52	15086.000	15086.123	-0.123	52	15069.300	15069.294	0.006
53	15233.000	15233.300	-0.300	53	15205.200	15205.278	-0.078
54	15384.000	15384.328	-0.328	54	15343.600	15343.620	-0.020
55	15539.000	15539.379	-0.379	55	15444.200	15444.209	-0.009
56	15698.000	15698.723	-0.723	56	15628.700	15628.619	0.081
57	15861.000	15861.540	-0.540	57	15773.700	15773.556	0.144
58	16028.000	16028.334	-0.334	58	15921.400	15921.316	0.084
59	16200.000	16200.525	-0.525	59	16071.600	16071.448	0.112
60	16377.000	16377.834	-0.834	60	16224.300	16224.012	0.288
61	16559.000	16559.146	-0.146	61	16378.900	16378.867	0.033
62	16746.000	16746.070	-0.070	62	16536.200	16536.035	0.165
63	16938.000	16938.004	0.004	63	16695.900	16695.504	0.396
64	17135.000	17135.319	-0.319	64	16857.200	16857.261	-0.061
65	17337.000	17337.226	-0.226	65	17021.100	17021.295	-0.195
66	17544.000	17544.396	-0.396				
67	17756.000	17756.451	-0.451				
68	17973.000	17973.504	-0.504				
69	18195.000	18195.556	-0.556				

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

APPENDIX 2—Continued

L P I V = 3 TERM VALUES E PARITY				L P I V = 3 TERM VALUES E PARITY			
J	EXPT	CALC	EXPT-CALC	J	EXPT	CALC	EXPT-CALC
2	12575.400	12576.191	-0.791	3	12584.000	12584.010	-0.010
3	12582.300	12584.005	-1.105	4	12594.000	12594.444	-0.444
4	12594.000	12594.477	-0.477	5	12607.300	12607.375	-0.275
5	12607.100	12607.564	-0.464	6	12623.300	12623.283	0.317
6	12623.500	12623.266	0.232	7	12641.600	12641.606	-0.006
7	12641.300	12641.586	-0.286	8	12662.300	12662.542	-0.242
8	12662.300	12662.517	-0.217	9	12686.100	12686.092	0.008
9	12686.000	12686.040	-0.040	10	12712.600	12712.252	0.348
10	12712.200	12712.213	-0.013	11	12741.200	12741.021	0.179
11	12740.700	12740.974	-0.274	12	12772.400	12772.397	0.003
12	12772.200	12772.343	-0.143	13	12806.500	12806.379	0.121
13	12806.200	12806.313	-0.113	14	12843.300	12842.963	0.337
14	12842.900	12842.890	0.010	15	12884.500	12882.147	0.353
15	12882.200	12882.064	0.136	16	12923.900	12923.924	-0.024
16	12923.600	12923.835	-0.235	17	12964.300	12964.304	-0.004
17	12967.900	12966.200	-0.300	18	13015.030	13015.272	-0.242
18	13015.100	13015.156	-0.056	19	13066.000	13064.827	0.173
19	13064.700	13064.701	-0.001	20	13117.000	13116.966	0.032
20	13116.700	13116.829	-0.129	21	13171.400	13171.690	0.110
21	13171.600	13171.540	0.060	22	13229.100	13229.944	0.111
22	13229.600	13229.827	-0.027	23	13289.000	13289.461	0.139
23	13289.700	13288.668	0.012	24	13351.400	13351.303	0.097
24	13351.200	13351.120	0.080	25	13416.400	13416.310	0.090
25	13416.100	13416.117	-0.017	26	13484.000	13483.878	0.122
26	13483.700	13483.675	0.025	27	13554.200	13554.001	0.199
27	13553.900	13553.792	0.108	28	13626.900	13626.673	0.225
28	13626.500	13626.462	0.038	29	13702.000	13701.496	0.104
29	13701.800	13701.663	0.117	30	13779.800	13779.637	0.143
30	13779.300	13779.450	-0.050	31	13860.100	13859.983	0.147
31	13859.900	13859.761	0.139	32	13942.900	13942.779	0.121
32	13942.600	13942.617	-0.017	33	14028.200	14028.128	0.072
33	14028.300	14028.020	0.020	34	14114.200	14113.996	0.204
34	14113.900	14113.988	-0.088	35	14204.200	14204.376	-0.176
35	14206.300	14206.564	-0.264	36	14299.400	14299.260	0.140
36	14299.900	14299.912	-0.012	37	14394.600	14394.644	0.156
37	14394.300	14394.351	-0.051	38	14492.300	14492.519	-0.219
38	14489.200	14489.082	0.118	39	14592.900	14592.640	0.020
39	14591.300	14590.862	0.138	40	14695.300	14694.714	0.042
40	14694.200	14694.138	0.066	41	14801.000	14801.026	-0.026
41	14799.500	14799.627	-0.127	42	14908.600	14908.796	0.004
42	14907.300	14907.488	-0.188	43	15018.900	15019.018	-0.118
43	15017.600	15017.759	-0.159	44	15131.900	15131.662	0.214
44	15130.400	15130.350	0.050	45	15246.700	15246.774	-0.074
45	15245.300	15245.559	-0.259	46	15364.300	15364.260	0.034
46	15362.900	15363.075	-0.175	47	15483.600	15484.076	-0.276
47	15482.900	15482.945	-0.045	48	15606.100	15605.667	0.333
48	15604.900	15605.047	-0.147	49	15731.400	15732.113	-0.313
49	15730.900	15730.832	0.068	50	15858.400	15859.112	-0.312
50	15857.400	15857.712	-0.068	51	15988.400	15988.633	-0.233
51	15987.100	15987.197	-0.097	52	16120.500	16120.573	-0.073
52	16114.900	16119.105	-0.205	53	16254.900	16254.899	0.001
53	16253.500	16253.397	0.103	54	16391.700	16391.595	0.105
54	16390.300	16390.056	0.244	55	16530.700	16530.444	0.052
55	16529.200	16529.069	0.131	56	16672.000	16672.045	-0.045
56	16670.500	16670.425	0.075	57	16815.400	16815.774	0.024
57	16814.400	16814.113	0.287	58	16961.600	16961.831	-0.231
58	16959.600	16960.123	-0.323	59	17110.300	17110.198	0.102
59	17104.500	17104.444	0.056	60	17260.400	17260.667	-0.067
60	17259.200	17259.044	0.156	61	17414.100	17413.626	0.274
61	17412.100	17411.975	0.125	62	17569.200	17569.065	0.135
62	17567.500	17567.163	0.337	63	17726.600	17726.572	0.028
				64	17886.900	17886.336	0.564
				65	18048.400	18048.146	0.054
				66	18212.400	18212.549	0.011
				67	18378.900	18379.055	-0.155
				68	18547.700	18547.730	-0.030
				69	18718.600	18718.602	-0.002
				70	18891.100	18891.659	-0.559
				71	19064.400	19066.669	-0.469
				72	19244.200	19244.279	-0.079
				73	19423.600	19423.316	0.216
				74	19605.500	19605.488	0.018
				75	19789.200	19789.276	-0.076
				76	19975.200	19975.174	0.026
				77	20163.200	20163.164	0.036
				78	20353.400	20353.234	0.166
				79	20545.400	20545.369	0.031
				80	20739.100	20739.555	-0.455

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE



APPENDIX 2—Continued

A I PE V S S TERM VALUES E PARITY A I PE V S S TERM VALUES F PARITY

J	EXPT	CALC	EXPT-CALC	J	EXPT	CALC	EXPT-CALC
3	13661.900	13662.238	-0.338	2	13654.500	13654.474	0.026
4	13672.300	13672.366	-0.286	3	13662.100	13662.238	-0.138
5	13683.500	13683.323	-0.223	4	13672.350	13672.366	-0.236
6	13701.600	13701.044	0.556	5	13685.210	13685.321	-0.311
7	13719.200	13719.150	0.050	6	13700.990	13701.040	-0.050
8	13739.800	13739.840	-0.040	7	13719.370	13719.143	-0.073
9	13762.950	13763.114	-0.164	8	13739.780	13739.329	-0.349
10	13788.950	13788.972	-0.022	9	13763.060	13763.094	-0.034
11	13817.360	13817.413	-0.033	10	13788.920	13788.342	-0.022
12	13848.500	13848.439	0.061	11	13817.370	13817.366	0.004
13	13882.030	13882.054	-0.024	12	13848.350	13848.366	-0.016
14	13918.250	13918.269	-0.019	13	13881.950	13881.939	0.011
15	13957.100	13957.113	-0.013	14	13918.100	13918.084	0.016
16	13998.600	13998.677	-0.077	15	13956.620	13956.796	-0.022
17	14043.310	14043.333	-0.023	16	13998.120	13998.078	0.042
18	14086.110	14086.151	-0.041	17	14041.970	14041.921	0.049
19	14136.110	14136.072	0.038	18	14084.350	14084.324	0.026
20	14187.980	14187.905	0.075	19	14137.340	14137.285	0.055
21	14242.160	14242.108	0.052	20	14188.870	14188.798	0.072
22	14298.950	14298.786	0.062	21	14242.950	14242.363	0.047
23	14358.010	14357.977	0.033	22	14299.560	14299.473	0.087
24	14419.690	14419.646	0.044	23	14358.730	14358.625	0.105
25	14483.920	14483.917	0.003	24	14420.320	14420.316	0.004
26	14550.670	14550.669	0.001	25	14484.610	14484.581	0.029
27	14619.920	14619.941	-0.021	26	14551.360	14551.295	0.065
28	14691.710	14691.728	-0.018	27	14620.620	14620.574	0.046
29	14766.000	14766.026	-0.026	28	14692.400	14692.373	0.027
30	14842.780	14842.831	-0.051	29	14766.710	14766.666	0.044
31	14922.150	14922.134	0.012	30	14843.490	14843.509	-0.019
32	15003.880	15003.941	-0.061	31	14922.790	14922.836	-0.046
33	15088.150	15088.235	-0.085	32	15004.580	15004.661	-0.081
34	15174.920	15175.014	-0.094	33	15089.100	15089.978	-0.122
35	15264.180	15264.269	-0.109	34	15175.400	15175.780	-0.020
36	15355.880	15355.996	-0.116	35	15265.100	15265.061	0.039
37	15450.050	15450.182	-0.132	36	15356.810	15356.811	-0.001
38	15546.730	15546.814	-0.084	37	15450.970	15451.318	-0.348
39	15645.700	15645.850	-0.150	38	15547.580	15547.859	-0.079
40	15747.160	15747.021	0.139	39	15646.640	15646.654	-0.014
41	15852.120	15851.941	0.179	40	15749.560	15749.609	-0.049
42	15958.230	15958.209	0.021	41	15852.860	15852.935	-0.075
43	16066.990	16067.022	-0.032	42	15959.370	15959.273	0.097
44	16178.200	16178.279	-0.079	43	16068.160	16068.124	0.036
45	16291.800	16291.958	-0.158	44	16179.520	16179.819	-0.101
46	16408.000	16408.043	-0.043	45	16293.220	16293.136	0.084
47	16526.700	16526.525	0.175	46	16409.320	16409.282	0.038
48	16647.500	16647.394	0.104	47	16527.730	16527.785	-0.055
49	16771.000	16770.640	0.360	48	16771.880	16771.987	-0.107
50	16896.300	16896.256	0.044	49	16898.430	16898.696	-0.266
51	17024.400	17024.231	0.169	50	16997.610	16997.647	-0.037
				51	17025.690	17025.669	0.021
				52	17156.200	17156.042	0.158
				53	17288.700	17288.757	-0.057
				54	17423.800	17423.804	-0.004
				55	17561.200	17561.174	0.026
				56	17700.300	17700.858	-0.558
				57	17843.300	17842.844	0.456
				58	17987.000	17987.124	-0.124
				59	18133.500	18133.645	-0.145
				60	18282.500	18282.519	-0.019
				61	18433.400	18433.613	-0.213
				62	18587.000	18586.958	0.042
				63	18741.900	18742.542	-0.642
				64	18900.000	18900.354	-0.354

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

APPENDIX 2—Continued



A L P T V x S TERM VALUES E PARITY				A L P T V x S TERM VALUES F PARITY			
J	EXPT	CALC	EXPT-CALC	J	EXPT	CALC	EXPT-CALC
4	14734.700	14734.905	-0.205	3	14724.610	14724.895	-0.085
5	14747.450	14747.677	-0.027	4	14734.870	14734.918	-0.048
6	14762.930	14763.001	-0.071	5	14747.630	14747.896	-0.066
7	14780.430	14780.877	-0.047	6	14763.030	14763.028	0.002
8	14801.220	14801.303	-0.083	7	14780.490	14780.912	-0.022
9	14824.290	14824.277	0.013	8	14801.240	14801.347	-0.107
10	14849.700	14849.794	-0.094	9	14824.330	14824.333	-0.003
11	14877.790	14877.767	0.023	10	14849.700	14849.767	0.067
12	14908.470	14908.478	-0.008	11	14877.940	14877.947	-0.007
13	14941.610	14941.630	-0.020	12	14908.560	14908.572	-0.012
14	14977.340	14977.322	0.018	13	14941.730	14941.739	-0.009
15	15015.560	15015.550	0.010	14	14977.490	14977.446	0.044
16	15056.300	15056.313	-0.013	15	15015.710	15015.691	0.019
17	15099.590	15099.606	-0.016	16	15056.310	15056.471	-0.039
18	15145.800	15145.828	-0.028	17	15099.460	15099.783	-0.077
19	15193.740	15193.775	-0.035	18	15145.860	15145.824	0.036
20	15244.620	15244.644	-0.024	19	15194.140	15194.991	-0.149
21	15298.040	15298.031	0.009	20	15244.950	15244.880	0.070
22	15355.990	15355.932	0.058	21	15298.400	15298.288	0.112
23	15412.320	15412.343	-0.023	22	15354.320	15354.211	0.109
24	15473.280	15473.260	0.020	23	15412.670	15412.645	0.025
25	15536.690	15536.679	0.011	24	15473.640	15473.585	0.095
26	15602.590	15602.595	-0.005	25	15537.160	15537.027	0.133
27	15671.010	15671.001	0.009	26	15603.100	15602.967	0.133
28	15741.860	15741.892	-0.032	27	15671.350	15671.397	-0.133
29	15815.190	15815.255	-0.065	28	15742.410	15742.311	0.304
30	15890.930	15891.045	-0.115	29	15815.770	15815.690	0.208
31	15969.970	15969.843	0.127	30	15891.430	15891.457	-0.027
32	16050.470	16050.405	0.065	31	15970.460	15970.302	0.094
33	16133.430	16133.432	-0.002	32	16051.150	16050.954	0.192
34	16219.310	16219.338	-0.028	33	16134.320	16134.215	0.105
35	16307.050	16307.500	-0.050	34	16220.050	16219.959	0.100
36	16396.050	16396.110	-0.060	35	16308.230	16308.134	0.084
37	16486.080	16486.154	-0.078	36	16398.930	16398.745	0.125
38	16578.540	16578.637	-0.097	37	16491.360	16491.266	0.094
39	16674.430	16674.541	-0.111	38	16587.220	16587.379	-0.141
40	16774.750	16774.863	-0.113	39	16685.500	16685.314	0.162
41	16878.420	16878.594	-0.174	40	16785.740	16785.674	0.064
42	16982.640	16982.726	-0.088	41	16888.510	16888.442	0.084
43	17100.200	17100.254	-0.058	42	16993.670	16993.613	0.057
44	17210.110	17210.175	-0.065	43	17101.260	17101.180	0.060
45	17322.410	17322.471	-0.061	44	17211.320	17211.156	0.094
46	17437.120	17437.140	-0.020	45	17323.530	17323.472	0.054
47	17554.030	17554.172	-0.142	46	17438.270	17438.180	0.090
48	17673.040	17673.256	-0.079	47	17555.290	17555.253	0.037
49	17795.160	17795.242	-0.132	48	17674.750	17674.661	0.094
50	17919.250	17919.363	-0.113	49	17798.560	17798.457	0.103
51	18045.620	18045.763	-0.143	50	17920.430	17920.371	0.059
52	18174.450	18174.643	-0.033	51	18047.080	18047.016	0.064
53	18305.400	18305.514	-0.114	52	18175.970	18175.791	0.089
54	18438.420	18438.446	-0.026	53	18306.900	18306.857	0.043
55	18574.460	18574.469	0.011	54	18440.260	18440.235	0.025
56	18712.310	18712.374	-0.064	55	18575.940	18575.904	0.034
57	18852.440	18852.552	-0.112	56	18713.880	18713.859	0.021
58	18995.930	18996.090	-0.160	57	18853.990	18854.045	-0.095
59	19139.430	19139.641	-0.051	58	18997.220	18998.573	-0.647
60	19286.560	19286.812	-0.052	59	19141.250	19141.314	-0.064
61	19435.790	19435.773	0.017	60	19288.210	19288.296	-0.086
62	19587.240	19587.154	0.084	61	19437.420	19437.310	0.090
63	19740.830	19740.743	0.087	62	19588.960	19588.943	0.037
64	19896.770	19896.529	0.241	63	19742.430	19742.586	-0.156
65	20054.670	20054.501	0.169	64	19898.390	19898.426	-0.036
66	20214.960	20214.647	0.013	65	20056.370	20056.154	0.084
67	20377.140	20378.956	-0.184	66	20216.490	20216.656	-0.166
68	20541.750	20541.415	0.335	67	20378.960	20379.021	-0.061
				68	20543.510	20543.537	-0.027
				69	20710.200	20710.193	0.007
				70	20878.990	20878.975	0.015
				71	21049.810	21049.870	-0.060
				72	21222.720	21222.366	0.146
				73	21397.860	21397.946	-0.086
				74	21575.500	21575.063	0.417
				75	21754.730	21754.805	-0.075
				76	21935.470	21935.706	-0.164

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE



APPENDIX 2—Continued

A L P T V 2 6 TERM VALUES E PARITY				A L P T V 2 6 TERM VALUES F PARITY			
J	EXPT	CALC	EXPT-CALC	J	EXPT	CALC	EXPT-CALC
3	15771.310	15771.444	-0.134	1	15758.740	15758.424	+0.316
4	15781.310	15781.539	-0.229	2	15763.650	15763.675	-0.025
5	15794.130	15794.157	-0.027	3	15771.410	15771.450	-0.040
6	15809.250	15809.297	-0.047	4	15781.520	15781.550	-0.030
7	15826.920	15826.997	-0.077	5	15794.130	15794.173	-0.043
8	15847.060	15847.136	-0.076	6	15809.290	15809.319	-0.029
9	15869.420	15869.634	-0.214	7	15826.950	15826.987	-0.037
10	15895.020	15895.048	-0.028	8	15847.150	15847.175	-0.025
11	15922.730	15922.776	-0.046	9	15869.440	15869.482	-0.042
12	15952.940	15953.017	-0.077	10	15895.120	15895.106	0.014
13	15985.730	15985.768	-0.038	11	15922.360	15922.346	0.014
14	16021.000	16021.027	-0.027	12	15953.090	15953.099	-0.009
15	16058.780	16058.791	-0.011	13	15985.870	15985.864	0.006
16	16099.030	16099.056	-0.026	14	16021.170	16021.137	0.033
17	16141.760	16141.811	-0.051	15	16058.930	16058.916	0.014
18	16186.790	16186.877	-0.087	16	16099.230	16099.196	0.034
19	16234.960	16234.902	0.058	17	16142.000	16141.965	0.035
20	16285.180	16285.139	0.041	18	16187.620	16187.508	0.112
21	16337.920	16337.874	0.046	19	16235.180	16235.102	0.078
22	16393.120	16393.095	0.025	20	16285.440	16285.359	0.101
23	16450.920	16450.797	0.023	21	16338.220	16338.114	0.106
24	16511.010	16510.975	0.035	22	16393.370	16393.357	0.013
25	16573.650	16573.625	0.025	23	16451.180	16451.081	0.099
26	16638.750	16638.742	0.008	24	16511.300	16511.283	0.117
27	16706.340	16706.322	0.018	25	16574.070	16573.957	0.113
28	16776.390	16776.359	0.031	26	16639.200	16639.099	0.101
29	16848.680	16848.650	0.030	27	16706.810	16706.705	0.105
30	16923.790	16923.798	-0.008	28	16778.900	16778.770	0.130
31	17001.140	17001.169	-0.029	29	16849.340	16849.288	0.052
32	17080.950	17080.986	-0.036	30	16924.330	16924.253	0.075
33	17163.220	17163.235	-0.015	31	17001.770	17001.663	0.105
34	17247.960	17247.909	0.049	32	17081.540	17081.512	0.028
35	17334.950	17334.903	0.053	33	17163.330	17163.292	0.038
36	17424.480	17424.509	-0.029	34	17248.540	17248.468	0.072
37	17516.350	17516.423	-0.073	35	17335.660	17335.624	0.036
38	17610.760	17610.737	0.023	36	17428.200	17428.154	0.046
39	17707.410	17707.444	-0.034	37	17517.200	17517.112	0.088
40	17806.460	17806.538	-0.078	38	17611.330	17611.460	-0.129
41	17907.960	17908.012	-0.052	39	17708.290	17708.203	0.087
42	18011.620	18011.658	-0.038	40	17807.640	17807.334	0.316
43	18117.970	18118.069	-0.099	41	17908.930	17908.845	0.085
44	18226.380	18226.637	-0.257	42	18012.300	18012.729	-0.429
45	18337.470	18337.585	-0.115	43	18119.080	18119.279	-0.199
46	18450.690	18450.815	-0.125	44	18227.560	18227.587	-0.027
47	18566.250	18566.407	-0.157	45	18338.590	18338.545	0.045
48	18684.140	18684.325	-0.185	46	18451.920	18451.845	0.075
49	18804.490	18804.560	-0.070	47	18567.540	18567.480	0.100
50	18927.100	18927.103	-0.003	48	18685.550	18685.441	0.109
51	19051.940	19051.944	-0.004	49	18805.600	18805.719	-0.119
52	19178.930	19179.076	-0.146	50	18928.330	18928.106	0.224
53	19308.510	19308.449	0.061	51	19053.190	19053.192	-0.002
54	19440.040	19440.173	-0.133	52	19180.350	19180.370	-0.020
55	19574.150	19574.120	0.030	53	19309.830	19309.829	0.001
56	19710.260	19710.318	-0.056	54	19441.560	19441.560	0.000
57	19848.750	19848.759	-0.009	55	19575.520	19575.555	-0.035
58	19989.450	19989.432	0.018	56	19711.670	19711.302	0.368
59	20132.390	20132.327	0.063	57	19850.250	19850.292	-0.042
60	20277.830	20277.833	-0.003	58	19990.940	19991.014	-0.074
61	20424.470	20424.479	-0.009	59	20133.930	20133.959	-0.029
62	20574.440	20574.227	0.213	60	20279.060	20279.115	-0.055
63	20726.170	20726.325	-0.155	61	20426.450	20426.470	-0.020
				62	20575.750	20575.997	-0.247
				63	20727.530	20727.372	0.165
				64	20881.850	20881.846	0.004
				65	21037.780	21037.744	0.036

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

APPENDIX 2—Continued



A I P I V = 7 TERM VALUES E PARITY				A I P I V = 7 TERM VALUES E PARITY			
J	EXPT	CALC	EXPT-CALC	J	EXPT	CALC	EXPT-CALC
4	16477.396	16477.407	-0.017	2	16794.430	16795.140	-0.710
9	16499.630	16499.632	-0.002	3	16802.330	16802.623	-0.293
10	16924.760	16924.742	0.018	4	16812.550	16812.605	-0.055
11	16952.140	16952.136	0.004	5	16825.030	16825.078	-0.048
12	16982.000	16982.012	-0.012	6	16840.040	16840.043	-0.003
13	17014.370	17014.366	0.002	7	16857.470	16857.499	-0.029
14	17049.230	17049.202	0.028	8	16877.470	16877.445	0.025
15	17086.500	17086.510	-0.010	9	16899.840	16899.880	-0.040
16	17126.280	17126.291	-0.011	10	16924.770	16924.800	-0.030
17	17168.510	17168.542	-0.032	11	16952.200	16952.206	-0.006
18	17213.260	17213.259	0.001	12	16982.070	16982.095	-0.025
19	17260.440	17260.440	0.000	13	17014.450	17014.464	-0.014
20	17310.060	17310.081	-0.021	14	17049.320	17049.313	0.007
21	17362.140	17362.179	-0.039	15	17086.640	17086.637	0.003
22	17416.750	17416.730	0.020	16	17126.470	17126.435	0.035
23	17473.640	17473.731	-0.091	17	17168.720	17168.703	0.017
24	17533.210	17533.176	0.034	18	17213.400	17213.439	-0.039
25	17594.940	17595.062	-0.122	19	17260.470	17260.640	-0.170
26	17659.360	17659.385	-0.025	20	17310.320	17310.302	0.018
27	17726.160	17726.140	0.020	21	17362.430	17362.422	0.008
28	17795.290	17795.322	-0.032	22	17417.040	17416.995	0.045
29	17866.400	17866.427	-0.027	23	17474.070	17474.019	0.051
30	17940.850	17940.949	-0.099	24	17533.530	17533.469	0.061
31	18017.340	18017.383	-0.043	25	17595.470	17595.401	0.069
32	18096.120	18096.223	-0.103	26	17659.440	17659.751	-0.311
33	18177.450	18177.445	0.005	27	17726.590	17726.533	0.057
34	18261.100	18261.102	-0.002	28	17795.410	17795.744	-0.334
35	18347.070	18347.124	-0.054	29	17867.470	17867.377	0.093
36	18435.450	18435.536	-0.086	30	17941.460	17941.429	0.031
37	18526.280	18526.322	-0.042	31	18017.400	18017.494	-0.094
38	18619.420	18619.478	-0.058	32	18096.440	18096.766	-0.326
39	18714.970	18714.997	-0.027	33	18178.120	18178.040	0.080
40	18812.460	18812.472	-0.012	34	18261.790	18261.710	0.080
41	18913.000	18913.097	-0.097	35	18347.450	18347.770	-0.323
42	19015.610	19015.663	-0.053	36	18436.240	18436.213	0.027
43	19120.480	19120.562	-0.082	37	18527.100	18527.074	0.026
44	19227.640	19227.747	-0.107	38	18620.250	18620.225	0.025
45	19337.210	19337.326	-0.116	39	18715.300	18715.780	-0.480
46	19449.130	19449.167	-0.037	40	18813.740	18813.692	0.048
47	19563.230	19563.247	-0.017	41	18913.950	18913.954	-0.004
48	19679.610	19679.633	-0.023	42	19016.430	19016.554	-0.124
49	19797.970	19797.966	0.004	43	19121.590	19121.495	0.095
50	19920.760	19920.312	0.448	44	19228.780	19228.759	0.021
51	20043.430	20043.361	0.069	45	19338.320	19338.336	-0.016
52	20168.900	20168.450	0.450	46	19450.180	19450.222	-0.042
53	20296.400	20296.645	-0.245	47	19564.350	19564.395	-0.045
54	20426.730	20426.707	0.023	48	19680.470	19680.324	0.146
55	20559.010	20559.920	-0.910	49	19799.540	19799.403	0.137
56	20693.580	20693.571	0.009	50	19921.490	19921.785	-0.295
57	20830.330	20830.351	-0.021	51	20044.630	20044.622	0.008
58	20969.400	20969.355	0.045	52	20170.060	20170.066	-0.006
59	21110.590	21110.578	0.012	53	20297.840	20297.369	0.471
60	21254.010	21254.020	-0.010	54	20427.950	20427.761	0.189
61	21399.580	21399.667	-0.087	55	20560.270	20560.275	-0.005
62	21547.770	21547.800	-0.023	56	20694.840	20694.826	0.014
				57	20831.560	20831.592	-0.032
				58	20970.560	20970.564	-0.004
				59	21111.720	21111.731	-0.011
				60	21255.050	21255.083	-0.033
				61	21400.520	21400.609	-0.089
				62	21548.320	21548.298	0.022
				63	21698.100	21698.139	-0.039

LAVENDY, POUILLY, AND ROBBE

APPENDIX 2—Continued



A I P T V S B TERM VALUES E PARITY				A I P T V S B TERM VALUES F PARITY			
J	EXPT	CALC	EXPT-CALC	J	EXPT	CALC	EXPT-CALC
11	17966.100	17966.126	-0.026	2	17811.200	17811.045	0.115
12	17995.560	17995.632	-0.052	3	17818.370	17818.177	0.093
13	18027.310	18027.585	-0.075	4	17826.340	17826.332	0.008
14	18061.940	18061.994	-0.044	5	17840.560	17840.450	0.010
15	18098.810	18098.826	-0.116	6	17855.340	17855.229	0.051
16	18138.060	18133.108	-0.048	7	17872.640	17872.646	0.012
17	18179.740	18179.426	-0.366	8	17892.390	17892.367	0.023
18	18223.920	18223.977	-0.057	9	17914.370	17914.323	0.047
19	18270.990	18270.974	-0.067	10	17939.020	17939.135	-0.115
20	18319.540	18319.558	-0.018	11	17966.250	17966.200	0.050
21	18370.930	18370.974	-0.044	12	17995.580	17995.718	-0.038
22	18424.750	18424.795	-0.045	13	18027.640	18027.645	-0.005
23	18481.010	18481.003	0.007	14	18062.040	18062.100	-0.060
24	18539.650	18539.544	0.092	15	18098.960	18098.954	0.002
25	18600.590	18600.470	0.160	16	18138.250	18138.256	-0.002
26	18663.730	18663.482	0.248	17	18179.390	18179.395	-0.005
27	18729.210	18729.621	-0.389	18	18224.110	18224.167	-0.037
28	18796.960	18795.965	0.995	19	18270.760	18270.746	-0.004
29	18866.570	18864.303	2.267	20	18319.790	18319.793	-0.003
30	18943.360	18943.346	0.114	21	18371.260	18371.235	0.025
31	19018.340	19018.769	-0.429	22	18425.040	18425.044	-0.004
32	19096.630	19096.592	0.038	23	18481.250	18481.327	-0.077
33	19176.800	19176.800	0.000	24	18539.830	18539.834	-0.104
34	19259.370	19259.342	0.012	25	18600.800	18600.866	-0.066
35	19344.340	19344.331	0.009	26	18663.940	18664.025	-0.085
36	19431.600	19431.437	0.163	27	18729.130	18729.295	-0.165
37	19521.300	19521.294	0.006	28	18800.190	18800.331	-0.141
38	19613.230	19613.295	-0.065	29	18870.850	18870.845	0.005
39	19707.570	19707.633	-0.063	30	18943.360	18943.377	-0.017
40	19804.300	19804.301	-0.001	31	19019.380	19019.321	0.059
41	19903.290	19903.291	-0.001	32	19097.270	19097.149	0.101
42	20004.570	20004.596	-0.026	33	19177.470	19177.405	0.065
43	20108.220	20108.210	0.010	34	19260.040	19260.018	0.022
44	20214.130	20214.125	0.005	35	19345.000	19344.997	0.003
45	20322.330	20322.334	-0.004	36	19432.350	19432.376	-0.014
46	20432.330	20432.431	-0.101	37	19522.070	19522.027	0.043
47	20545.590	20545.607	-0.017	38	19614.040	19614.042	-0.002
48	20660.640	20660.556	0.084	39	19708.340	19708.333	0.007
49	20777.970	20777.972	-0.002	40	19805.170	19805.134	0.036
50	20897.550	20897.549	0.001	41	19904.130	19904.158	-0.028
51	21019.380	21019.383	-0.003	42	20005.530	20005.496	0.034
52	21143.510	21143.474	0.036	43	20109.120	20109.142	-0.022
53	21269.910	21269.824	0.086	44	20215.120	20215.088	0.032
54	21398.360	21398.449	-0.089	45	20323.390	20323.325	0.065
55	21529.420	21529.391	0.029	46	20435.450	20435.447	0.003
56	21662.740	21662.755	-0.015	47	20549.630	20549.644	-0.014
				48	20661.720	20661.710	0.010
				49	20779.100	20779.034	0.066
				50	20898.620	20898.609	0.011
				51	21020.430	21020.424	0.004
				52	21144.470	21144.474	-0.004
				53	21270.730	21270.750	-0.020
				54	21399.200	21399.234	-0.034
				55	21529.050	21529.032	0.018
				56	21662.720	21662.821	-0.101
				57	21798.060	21797.895	0.165
				58	21935.090	21935.146	-0.056

PERTURBATIONS IN BeO SPECTRA

APPENDIX 2—Continued



A 1 P1 V 2 9 TERM VALUES E PARITY				A 1 P1 V 2 9 TERM VALUES F PARITY			
J	EXPT	CALC	EXPT-CALC	J	EXPT	CALC	EXPT-CALC
2	18612.200	18612.217	-0.017	1	18607.220	18607.353	-0.133
3	18619.560	18619.515	0.045	2	18612.260	18612.221	0.039
4	18629.210	18629.244	-0.034	3	18619.530	18619.522	0.008
5	18641.470	18641.405	0.065	4	18629.260	18629.256	0.004
6	18655.960	18655.906	-0.054	5	18641.470	18641.422	0.048
7	18673.040	18673.016	0.024	6	18656.040	18656.020	0.020
8	18692.440	18692.464	-0.024	7	18673.070	18673.049	0.021
9	18714.340	18714.379	-0.039	8	18692.500	18692.506	-0.006
10	18738.670	18738.639	0.031	9	18714.280	18714.392	-0.112
11	18765.400	18765.363	0.037	10	18738.690	18738.704	-0.014
12	18794.500	18794.509	-0.009	11	18765.500	18765.440	0.060
13	19026.010	19026.074	-0.064	12	18794.500	18794.600	-0.100
14	19060.070	19060.054	0.016	13	19026.180	19026.140	0.040
15	19096.430	19096.454	-0.024	14	19060.160	19060.178	-0.018
16	19135.270	19135.264	0.006	15	19096.590	19096.593	-0.003
17	19174.500	19174.443	0.057	16	19135.390	19135.421	-0.031
18	19220.130	19220.110	0.020	17	19174.620	19174.660	-0.040
19	19266.130	19266.139	-0.009	20	19314.460	19314.610	-0.150
20	19314.540	19314.569	-0.029	21	19365.640	19365.660	-0.020
21	19365.400	19365.396	0.004	22	19418.940	19418.905	0.035
22	19414.620	19414.616	0.004	23	19470.600	19470.579	0.021
23	19474.240	19474.225	0.015	24	19532.610	19532.560	0.050
24	19532.240	19532.220	0.020	25	19593.010	19592.963	0.047
25	19592.600	19592.596	0.004	26	19655.750	19655.744	0.006
26	19655.380	19655.346	0.032	27	19720.900	19720.894	0.006
27	19720.680	19720.473	0.207	28	19784.420	19784.420	0.000
28	19787.960	19787.960	0.000	29	19850.310	19850.306	0.004
29	19857.430	19857.421	0.009	30	19918.570	19918.550	0.020
30	19930.030	19930.034	-0.004	31	20000.140	20000.148	-0.008
31	20004.540	20004.600	-0.060	32	20082.090	20082.093	-0.003
32	20081.510	20081.513	-0.003	33	20161.370	20161.381	-0.011
33	20160.730	20160.766	-0.036	34	20242.960	20243.004	-0.044
34	20242.350	20242.399	-0.049	35	20327.010	20326.959	0.051
35	20326.270	20326.291	-0.021	36	20413.250	20413.237	0.013
36	20412.490	20412.524	-0.034	37	20501.650	20501.674	-0.024
37	20501.110	20501.093	0.017	38	20592.770	20592.742	0.028
38	20591.950	20591.971	-0.021	39	20685.940	20685.976	-0.036
39	20685.160	20685.156	0.004	40	20781.470	20781.467	0.003
40	20780.590	20780.642	-0.052	41	20879.290	20879.269	0.021
41	20878.360	20878.424	-0.064	42	20979.320	20979.355	-0.035
42	20978.470	20978.497	-0.027	43	21081.490	21081.719	-0.229
43	21080.830	21080.847	-0.017	44	21186.304	21186.350	-0.046
44	21185.680	21185.504	0.176	45	21293.210	21293.244	-0.034
45	21292.010	21292.442	-0.432	46	21402.370	21402.390	-0.020
46	21401.730	21401.691	0.039	47	21513.750	21513.752	-0.002
47	21513.330	21513.315	0.015	48	21627.410	21627.412	-0.002
48	21627.600	21627.557	0.043	49	21743.240	21743.270	-0.030
49	21745.410	21745.428	-0.018	50	21861.370	21861.349	0.021
50	21857.070	21857.054	0.016	51	21981.640	21981.639	0.001
				52	22104.120	22104.131	-0.011
				53	22229.030	22229.017	0.013
				54	22359.460	22359.468	-0.008
				55	22494.770	22494.733	0.043
				56	22635.990	22635.943	0.047
				57	22784.370	22784.309	0.061
				58	22944.470	22944.420	0.050
				59	23122.430	23122.466	-0.036
				60	23314.220	23314.237	-0.017
				61	23504.120	23504.122	-0.002
				62	23694.150	23694.111	0.039
				63	23894.200	23894.192	0.008
				64	24104.400	24104.355	0.045
				65	24324.660	24324.584	0.072
				66	24554.690	24554.680	0.010
				67	24794.270	24794.216	0.052
				68	25044.820	25044.790	0.030
				69	25314.860	25314.941	-0.081
				70	25604.100	25604.177	-0.077

A P P E N D I C E I I I

LES ORBITALES ATOMIQUES POLARISEES (OAP)

Le calcul des OAP nécessite une formulation mathématique de leur définition qui comprend 5 conditions (a,b,c,d,e) données dans la partie III - chapitre I. Ce calcul procède en deux étapes.

1 - DETERMINATION DE L'ESPACE DES OAP

Il nous faut d'abord définir l'espace engendré par les OAP par l'intermédiaire du projecteur P. Les conditions a) et c) conduisent à exprimer P sous la forme :

$$P = \sum_{i=1}^{N_0} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| + \sum_{n=1}^{N_a - N_0} |f_n\rangle \langle f_n|$$

où les φ_i sont les N_0 OM occupées du calcul SCF, et les f_n sont les N_a fonctions orthonormées inconnues orthogonales aux φ_i .

On vérifie la condition d) en choisissant les f_n de façon à ce que la fonctionnelle :

$$G(P) = \sum_{q=1}^{N_a} \langle x_q | P | x_q \rangle$$

soit maximale. Les x_q sont les orbitales atomiques libres (OAL).

Cette fonction G(P) contient une partie constante :

$$\sum_{i=1}^{N_0} \langle x_q | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | x_q \rangle$$

dont on ne tient pas compte dans le problème d'extrémum.

On détermine alors les f_n en maximisant la fonctionnelle :

$$G' = \sum_{p=1}^{N_a} \sum_{n=1}^{N_a-N_0} \langle x_p | f_n \rangle \langle f_n | x_p \rangle$$

avec les contraintes :

$$\langle f_n | f_m \rangle = \delta_{nm} \quad \text{et} \quad \langle f_n | \varphi_i \rangle = 0.$$

Le premier jeu de contraintes est pris en compte par la méthode des multiplicateurs de LAGRANGE qui aboutit aux systèmes d'équations :

$$\sum_{p=1}^{N_a} |x_p\rangle \langle x_p | f_n \rangle = \sum_{m=1}^{N_a-N_0} e_{nm} \cdot f_m \quad ; \quad n = 1, \quad N_a-N_0$$

$$e_{nm} = e_{mn}$$

La deuxième contrainte est satisfaite si on définit les f_n comme combinaisons linéaires des OM virtuelles du calcul SCF.

Soit Q le projecteur sur l'espace engendré par ces OM virtuelles :

$$Q = 1 - \sum_{i=1}^{N_0} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$$

il vient : $Q f_n = f_n$.

Les fonctions f_n satisfaisant aux deux jeux de contraintes sont racines du système :

$$\sum_{p=1}^{N_a} Q |x_p\rangle \langle x_p | Q | f_n \rangle = \sum_{m=1}^{N_a-N_0} e_{nm} Q f_m$$

Ceci revient à dire que les f_m forment un espace propre pour l'opérateur :

$$R = \sum_{p=1}^{N_a} Q|x_p\rangle\langle x_p|Q$$

Rappelons que l'on cherche à déterminer le projecteur P qui est invariant par une transformation unitaire sur les f_n ; seul l'espace sous-tendu par les f_n importe. On choisit donc les f_n parmi les fonctions propres de l'opérateur R.

Pour choisir les $N_a - N_0$ f_n parmi les $N - N_0$ fonctions propres, on écrit que :

$$R f_n = \lambda_n f_n$$

soit :

$$\sum_{p=1}^{N_a} Q|x_p\rangle\langle x_p|Q|f_n\rangle = \lambda_n f_n$$

On multiplie par f_n et on obtient :

$$\lambda_n = \sum_{p=1}^{N_a} \langle f_n|Q|x_p\rangle\langle x_p|Q|f_n\rangle$$

$$\lambda_n = \sum_{p=1}^{N_a} \langle f_n|x_p\rangle\langle x_p|f_n\rangle$$

d'où :

$$\sum_{n=1}^{N_a - N_0} \lambda_n = \sum_{p=1}^{N_a} \sum_{n=1}^{N_a - N_0} \langle f_n|x_p\rangle\langle x_p|f_n\rangle = G'$$

On maximisera donc G' en choisissant comme f_n les $N_a - N_0$ fonctions propres de R associées aux $N_a - N_0$ plus grandes valeurs propres λ_n . On peut alors ramener le problème à un calcul de valeurs propres d'une matrice de dimension $N_a \times N_a$ en écrivant que quel que soit x_q on a :

$$\sum_{p=1}^{N_a} \langle x_q | Q | x_p \rangle \langle x_p | Q | f_n \rangle = \langle x_q | Q | f_n \rangle \lambda_n$$

avec $n = 1, N_a - N_0$.

Soit la matrice U de dimension $N_a \times N_a$ définie par ses éléments :

$$U_{pq} = \langle x_p | Q | x_q \rangle$$

Si on pose :

$$T_{pn} = \langle x_p | Q | f_n \rangle$$

on peut écrire :

$$\sum_{p=1}^{N_a} U_{qp} T_{pn} = \lambda_n T_{qn}$$

Les T_{pn} sont les composantes des vecteurs propres de la matrice U et λ_n les valeurs propres associées.

Les fonctions f_n associées aux $N_a - N_0$ plus grands λ_n s'expriment dans la base des $\{Q x_q, q = 1, N_a\}$.

$$f_n = \sum_{q=1}^{N_a} Q x_q \cdot a_q$$

D'où :

$$\langle Q x_p | f_n \rangle = \sum_{q=1}^{N_a} \langle Q x_p | Q x_q \rangle a_q$$

soit :

$$T_{pn} = \sum_{q=1}^{N_a} U_{pq} \cdot a_q$$

Il vient alors :

$$a_q = \sum_{p=1}^{N_a} (U^{-1})_{qp} T_{pn} = \frac{T_{qn}}{\lambda_n}$$

et :

$$f_n = \sum_{q=1}^{N_a} Q x_q \frac{T_{qn}}{\lambda_n} ; \quad n = 1, N_a - N_0$$

2 - CALCUL DES OAP INDIVIDUELLES

On impose aux OAP (x'_p) de minimiser la fonctionnelle :

$$F = \sum_{p=1}^{N_a} |x_p - x'_p|^2$$

où les x_p sont les orbitales atomiques libres (OAL).

F peut s'écrire :

$$F = \sum_{p=1}^{N_a} (\langle x_p | x_p \rangle + \langle x'_p | x'_p \rangle - \langle x_p | x'_p \rangle - \langle x'_p | x_p \rangle)$$

Les x_p et x'_p sont normés ; la minimisation de F est donc équivalente à la maximisation de la fonction :

$$G = \sum_{p=1}^{N_a} (\langle x_p | x'_p \rangle + \langle x'_p | x_p \rangle)$$

Les OAP x'_p doivent donc satisfaire l'équation $dG = 0$ avec les contraintes :

$$\langle x'_p | x'_q \rangle = \delta_{pq} ; \quad p, q = 1, N_a$$

$$P x'_p = x'_p ; \quad p = 1, N_a$$

On rend compte de la première contrainte en utilisant la méthode des multiplicateurs de LAGRANGE qui aboutit aux systèmes d'équations :

$$\langle \delta x'_p | x_p \rangle = \sum_{q=1}^{N_a} \langle \delta x'_p | x'_q \rangle e_{pq}$$

$$e_{pq} = e_{qp}$$

Cette relation est vraie pour tous les $\delta x'_p$ vérifiant la deuxième contrainte, soit :

$$P \delta x'_p = \delta x'_p$$

On en déduit :

$$P x_p = \sum_{q=1}^{N_a} e_{pq} x'_q \quad ; \quad p = 1, N_a.$$

En appelant ϵ la matrice ayant pour élément e_{pq} , on a :

$$x'_p = \sum_{q=1}^{N_a} (\epsilon^{-1})_{pq} P x_q$$

Pour déterminer la matrice ϵ on pose :

$$\begin{aligned} S_{pq} &= \langle P x_p | P x_q \rangle \\ &= \sum_{r=1}^{N_a} \sum_{s=1}^{N_a} \langle e_{pr} x'_r | e_{qs} x'_s \rangle \\ &= \sum_{r=1}^{N_a} \sum_{s=1}^{N_a} e_{pr}^* e_{qs} \delta_{rs} \\ &= \sum_{r=1}^{N_a} e_{pr}^* e_{qr} \end{aligned}$$

On aboutit donc à l'égalité matricielle :

$$S = \epsilon^2$$

Les OAP x'_p sont alors définies par :

$$x'_p = \sum_{q=1}^{N_a} (S^{-1/2})_{pq} P x_q$$

APPENDICE IV

1 - LE CALCUL PAR PERTURBATION DANS CIPSI

Considérons une fonction d'onde de référence ψ_M^0 représentée par une combinaison linéaire de déterminants ϕ_k appartenant à un espace S.

$$\psi_M^0 = \sum_{k \in S} C_{kM} \cdot \phi_k$$

Dans le développement de perturbation RAYLEIGH-SCHRÖDINGER limité à l'ordre 2 pour l'énergie, il suffit de s'intéresser à la correction d'ordre 1 pour la fonction d'onde. La correction d'ordre 1 pour ψ_M^0 s'écrit :

$$\psi_M^{(1)} = \sum_{j \in T} \frac{\langle \phi_j | H | \psi_M^0 \rangle}{E_M^0 - E_j^0} \cdot \phi_j$$

Les énergies E_M^0 et E_j^0 sont les énergies d'ordre zéro respectivement de ψ_M^0 et ϕ_j et leur valeur dépend du choix du hamiltonien d'ordre zéro H^0 .

$H^0 \psi_M^0 = E_M^0 \psi^0$ dans l'espace S, ψ^0 et E^0 sont fonctions propres et valeurs propres.

$H^0 \phi_j = E_j^0 \phi_j$ pour les déterminants appartenant à T.

1 - Définitions du hamiltonien d'ordre zéro

Il existe un grand choix possible pour le hamiltonien d'ordre zéro dans le développement de RAYLEIGH-SCHRÖDINGER. Les deux définitions de H^0 les plus couramment utilisées sont la partition EPSTEIN-NESBET et la partition MOLLER-PLESSET.

a - La partition MOLLER-PLESSET

Dans cette partition, H^0 est le hamiltonien SCF du système à une constante près.

$$H_{MP}^0 = \sum_{\nu} h(\nu) + C$$

$h(\nu)$ est l'opérateur monoélectronique de FOCK.

$$h(\nu) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + T(\nu) + \sum_j J_j(\nu) - K_j(\nu)$$

J_j et K_j sont respectivement les opérateurs coulombien et d'échange.

$$J_j(\nu) \varphi(\nu) = \left[\int \varphi_j^*(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\mu) d\tau_{\mu} \right] \varphi(\nu)$$

$$K_j(\nu) \varphi(\nu) = \left[\int \varphi_j^*(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi(\mu) d\tau_{\mu} \right] \varphi_j(\nu)$$

La constante C est telle que :

$$\langle 0 | H_{MP}^0 | 0 \rangle = 0$$

où $|0\rangle$ désigne l'état fondamental du système.

Cette définition de H^0 est tout à fait adaptée au cas où la fonction de référence ψ_M^0 est un déterminant : les énergies d'ordre zéro sont les valeurs propres de l'opérateur de FOCK, c'est-à-dire qu'elles

représentent les énergies des OM du calcul SCF.

Lorsque la fonction de référence est multi-configurationnelle, comme cela est le cas dans les calculs CIPSI, on définit un hamiltonien "MOLLER-PLESSET barycentrique" qui a les mêmes caractéristiques que précédemment sur l'espace T, mais qui dans S a pour fonctions propres, les fonctions propres de l'IC.

$$H_{MP}^0 | \psi_M^0 \rangle = H_{MP}^0 \sum_{k \in S} C_{kM} | \phi_k \rangle$$

Comme les déterminants $|\phi_k \rangle$ sont fonctions propres de H_{MP}^0 , on peut déduire l'expression de la valeur propre E_M^0 associée à ψ_M^0 .

$$E_M^0 = \langle \psi_M^0 | H_{MP}^0 | \psi_M^0 \rangle = \sum_{k \in S} C_{kM}^2 \cdot E_k^0$$

E_M^0 apparaît comme une somme pondérée des valeurs propres de H_{MP}^0 dans l'espace S, c'est pourquoi on appelle cette partition barycentrique.

b - La partition EPSTEIN-NESBET

Dans cette partition, l'hamiltonien d'ordre zéro H_{EN}^0 est défini comme la partie diagonale de l'hamiltonien exact dans les sous-espaces S et T. Lorsque la fonction d'ordre zéro est multi-configurationnelle, on arrive à la définition suivante :

- dans le sous-espace S, H_{EN}^0 a pour valeurs propres les valeurs propres de la projection de H dans S, notée $P_S H P_S$ et les vecteurs propres sont les fonctions propres de $P_S H P_S$:

$$E_M^0 = \langle \psi_M^0 | P_S H P_S | \psi_M^0 \rangle$$

$$H_{EN}^0 | \psi_M^0 \rangle = E_M^0 | \psi_M^0 \rangle$$

- dans le sous-espace T, H_{EN}^0 a pour valeurs propres les termes diagonaux de H :

$$\begin{aligned} H_{EN}^0 |\phi_j\rangle &= \langle \phi_j | H_{SCF} | \phi_j \rangle |\phi_j\rangle \\ &= E_j^0 |\phi_j\rangle \end{aligned}$$

L'opérateur de perturbation est la partie extra-diagonale de l'hamiltonien exact.

Par analogie avec la partition MOLLER-PLESSET, on peut définir une partition EPSTEIN-NESBET barycentrique qui ne diffère de la partition EPSTEIN-NESBET que par la définition des valeurs propres dans le sous-espace S : on définit les valeurs propres de la manière suivante :

$$E_M^0 = \sum_{k \in S} c_{kM}^2 \langle \phi_k | H | \phi_k \rangle$$

2 - Expression de l'énergie de corrélation

Soit $H^{(1)}$ le terme perturbateur dans l'hamiltonien total. En se limitant à l'ordre 2 de la perturbation, l'énergie de corrélation électronique s'écrit :

$$\begin{aligned} E_M &= \langle \psi_M^0 | H^0 | \psi_M^0 \rangle + \langle \psi_M^0 | H^{(1)} | \psi_M^0 \rangle + \langle \psi_M^1 | H^{(1)} | \psi_M^0 \rangle \\ &= E_M^0 + E_M^{(1)} + E_M^{(2)} \end{aligned}$$

Dans la partition EPSTEIN-NESBET, la correction d'ordre 1 est nulle alors qu'elle ne l'est pas dans la partition MOLLER-PLESSET. On remarque toutefois que :

$$\begin{aligned} E_{MP}^0 + E_{MP}^1 &= \langle \psi^0 | H_{MP}^0 | \psi^0 \rangle + \langle \psi^0 | H - H_{MP}^0 | \psi^0 \rangle \\ &= \langle \psi^0 | H | \psi^0 \rangle \end{aligned}$$

D'où :
$$E_{MP}^0 + E_{MP}^1 = E_{EN}^0$$

2 - LE PROCESSUS ITERATIF DANS CIPSI

1 - Description des itérations

A la $n^{\text{ième}}$ itération, la fonction d'onde $\psi_M^{0,n}$ d'ordre zéro décrivant l'état noté M est obtenue par diagonalisation de la matrice d'IC dans le sous-espace S^n .

$$\psi_M^{0,n} = \sum_{k \in S} C_{kM} |\phi_k\rangle$$

Pour calculer la fonction d'onde d'ordre 1, $\psi_M^{1,n}$, on génère tous les déterminants $|\phi_j\rangle$ qui donnent un élément de matrice non nul avec les $|\phi_k\rangle$. On définit ainsi un sous-espace T^n , dont on calcule la contribution à l'énergie de corrélation.

L'énergie de corrélation de l'état M est la somme de l'énergie d'ordre zéro $E_M^{0,n}$ et de la correction de perturbation à l'ordre 2.

$$E_M^n = E_M^{0,n} + \sum_{j \notin S} \sum_{k \in S} C_{kM}^2 \frac{|\langle \phi_j | H | \phi_k \rangle|^2}{E_M^0 - E_j^0}$$

A la $(n+1)^{\text{ième}}$ itération, on définit un sous-espace S^{n+1} formé par S^n augmenté des déterminants ayant un poids important dans le calcul de la perturbation. Le critère de sélection des déterminants $|\phi_j\rangle$ est défini de la manière suivante : si à l'itération n on a :

$$\frac{\langle \phi_j | H^{(1)} | \psi_M^{0,n} \rangle}{E_M^0 - E_j^0} \geq \eta_n$$

alors $|\phi_j\rangle$ est introduit dans S^{n+1} .

Le paramètre η , qui caractérise l'adaptation de la fonction d'onde d'ordre zéro à la perturbation, est relié à l'expression du coefficient de $|\phi_j\rangle$ dans $\psi_M^{1,n}$, exprimé avec la partition EPSTEIN-NESBET de l'hamiltonien. On peut ainsi traiter de façon exacte par diagonalisation, les interactions les plus fortes issues du traitement de perturbation et rendre la fonction d'onde d'ordre zéro de mieux en mieux adaptée à la

perturbation. Au fil des itérations, la valeur du paramètre η_n est diminuée progressivement jusqu'à l'obtention de la convergence de l'énergie. La fonction d'onde totale :

$$\psi_M = \psi_M^{0,n} + \psi_M^{1,n}$$

converge théoriquement vers la fonction d'onde exacte.



RESUME

Quelques applications des méthodes et techniques de calcul de la chimie quantique à la spectroscopie moléculaire composent ce mémoire.

La première partie est consacrée à l'étude des perturbations observées dans le spectre d'émission de la transition $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ de la molécule BeO. La déperturbation de l'état $A^1\Pi$ a été rendue possible grâce à l'apport d'informations fournies par les calculs ab-initio des paramètres d'interaction spin-orbite et orbite-rotation entre les états $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ et $a^3\Pi$. Les constantes spectroscopiques de l'état perturbant $a^3\Pi$ ont pu être déterminées avec précision.

La seconde partie traite des processus radiatifs de la molécule CN. Les calculs ab-initio des moments de transition entre les états de symétrie Σ et Π ont fourni des valeurs théoriques des forces d'oscillateur, ainsi que les durées de vie radiatives des états $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$. La section efficace de photodissociation du radical a aussi été déterminée.

La dernière partie est consacrée à l'étude de la surface de potentiel du système C_2-H_2 en vue de calculer la section efficace d'excitation rotationnelle de C_2 lors d'une collision avec H_2 . L'étude ab-initio SCF+IC d'un système aussi complexe a nécessité la mise en oeuvre de méthodes nouvelles qui consistent à réduire la dimension des IC en utilisant des orbitales moléculaires virtuelles en nombre plus restreint, mais beaucoup mieux adaptées que celles issues d'un calcul SCF. Les deux méthodes d'IC utilisées (CIPSI et IC sélectionnées) ont donné des résultats convergents.

MOTS - CLES

Molécule diatomique - Couplage spin-orbite - Force oscillateur -
Photodissociation - Moment transition - Orbitale moléculaire -
Polarisabilité - Potentiel intermoléculaire

