50376
1988
145

LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

50376
1988
145

N° d'ordre : 766

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

(U.F.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE)

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Marie DELAVAL

SECTION DE SCIENCES LILLE

STRUCTURE ET DUREES DE VIE RADIATIVES DE COMPOSES DIATOMIQUES DU FER ET DU CUIVRE

ETUDE THEORIQUE DE L'AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE DANS CO

Soutenue le 18 Mai 1988 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	M.	R.	BACIS	Président-Rapporteur
	M.	G.	RASEEV	Rapporteur
	M.	J.	SCHAMPS	Rapporteur
	M.	J.	DEMAISON	Examinateur
	M.	M.	HERMAN	Examinateur
	M.	Y.	LEFEBVRE	Examinateur

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, dans le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Unité de Recherche Associée au CNRS n° 779.

J'exprime ma profonde gratitude à :
Monsieur BACIS qui m'a fait l'honneur de présider le jury,
Monsieur SCHAMPS pour l'intérêt qu'il a accordé à mon travail et l'aide efficace qu'il m'a apportée,
Monsieur RASEEV qui m'a initié aux arcanes de la photoionisation et qui m'a guidé avec compétence dans mon travail sur CO,
Monsieur LEFEBVRE pour sa collaboration aux travaux sur les composés du cuivre,
Messieurs DEMAISON et HERMAN qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie mes collègues du Laboratoire qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont apporté leur concours.

Merci aussi à Mlle WALASIAK, M. RAFFAUD et M. FAUQUEMBERGUE qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce travail.

TABLE DES MATIERES

pages

PARTIE II : **STRUCTURE ET DUREES DE VIE RADIATIVES DE COMPOSES DIATOMIQUES DU FER ET DU CUIVRE**

INTRODUCTION 7

1er THEME

STRUCTURES DES COMPOSES FeCl, CuO, CuS 15

Article 1 - Rotational Analysis of Ultraviolet Systems of FeCl 17

Article 2 - Interactions Between the Sextet States of FeCl 32

Article 3 - Laser Induced Fluorescence of an Infrared $Y^2\Sigma^+-X^2\Pi_i$ Transition of CuO : Interpretation of the $X^2\Pi_i$ Ground State Λ-Type Doubling 45

Article 4 - Spectre de CuS : Analyse Rotationnelle de Systèmes Violets 49

2ème THEME

DUREE DE VIE DE COMPOSES DU CUIVRE : CuO, CuF, CuCl, CuBr, CuI et CuS 59

LES MESURES DE DUREE DE VIE 61

Article 5 - The Electronic Valence of CuO : Radiative Lifetimes of the A, A', C and D states 65

Article 6 - Radiative Lifetimes of the Low-Lying Electronic States of CuF and CuCl : Identification of the Excited States of CuCl 76

Article 7 - Lifetime Measurements of CuBr and CuI Excited States : Identification of the Electronic States 84

3ème THEME

CALCUL AB-INITIO DES MOMENTS DE TRANSITIONS DIPOLAIRES DE CuF 89

Article 8 - Orbital rearrangement in the $C^1\Pi-X^1\Sigma^+$ Electronic Transition of CuF 91

Article 9 - Ab-Initio Computation of Radiative Lifetimes of the Valence Electronic States of CuF 94

CHAPITRE I - DUREES DE VIE RADIATIVE DES ETATS DE VALENCE DE CuF INDUITES PAR INTERACTIONS ROTATIONNELLES 107

CHAPITRE II - CALCUL DES DEDOUBLEMENTS e-f DANS LES ETATS ELECTRONIQUES DE VALENCE DE CuF 121
CHAPITRE III - INTERPRETATION DU SPECTRE DE CuO A PARTIR DE CuF 131
CHAPITRE IV - ANALYSE PROSPECTIVE DES TRANSFERTS ENERGETIQUES DANS LES HALOGENURES DE CUIVRE ET TRANSITIONS NOUVELLES DANS CuF 149

CONCLUSION 157

PARTIE II : ETUDE THEORIQUE DE L'AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE DANS CO

INTRODUCTION 161

CHAPITRE I - LE SPECTRE DE PHOTOIONISATION DE CO. POSITION DU PROBLEME 163
CHAPITRE II - NOTIONS PRELIMINAIRES 167
I - LES PHENOMENES DE PHOTOIONISATION ET D'AUTOIONISATION 167
II - EXPRESSIONS THEORIQUES DE LA SECTION EFFICACE (σ) ET DU PARAMETRE D'ASYMETRIE (β) 171
CHAPITRE III - PRESENTATION DE LA MQDT 177
I - PARTAGE DU HAMILTONIEN 178
II _ PREMIERE ETAPE DE LA MQDT : TRAITEMENT DES INTERACTIONS ENTRE COEURS VIBRONIQUES APPARTENANT AU MEME ETAT ELECTRONIQUE DE L'ION 178
III - DEUXIEME ETAPE DE LA MQDT : TRAITEMENT DES INTERACTIONS ENTRE COEURS VIBRONIQUES APPARTENANT A DES ETATS ELECTRONIQUES DIFFERENTS DE L'ION 186
IV - SOLUTION DU SYSTEME D'EQUATIONS DE LA MQDT ET OBTENTION DES MOMENTS DE TRANSITION POUR LES VOIES OUVERTES UNIQUEMENT 189
V - REMARQUES 192
CHAPITRE IV - L'AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE "PURE" ET L'AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE COUPLEE A L'AUTOIONISATION ELECTRONIQUE 193
I - L'ORIGINE DE L'AUTOIONISATION 193
II - LE DEVELOPPEMENT DE TAYLOR ET L'INTRODUCTION DE PARAMETRES EMPIRIQUES 195
III - COMMENT INTRODUIRE L'AUTOIONISATION DANS LA MQDT 198
CHAPITRE V - LA THEORIE D'INTERACTION DES CONFIGURATIONS : LARGEUR Γ ET PARAMETRE DE PROFIL q DES RAIES 205

CHAPITRE VI - CALCUL ET ANALYSE DES COURBES DE SECTION EFFICACE ET DU PARAMETRE D'ASYMETRIE DANS LE CAS DE CO **213**

I - PRELIMINAIRES **213**

II - ANALYSE DES SPECTRES THEORIQUES **217**

III - SYNTHESE DES MODIFICATIONS INDUITES PAR L'AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE **224**

IV - ELEMENTS POUR LA DEFINITION D'UNE NOUVELLE GRILLE A PAS VARIABLE **225**

C O N C L U S I O N **255**

AVERTISSEMENT

Ce mémoire aborde deux aspects distincts de la spectroscopie électronique des molécules diatomiques. La première partie concerne l'étude de composés du fer et du cuivre et s'inscrit dans le cadre d'un programme visant à comprendre le rôle joué par la couche 3d des métaux de transition dans la liaison moléculaire. Elle regroupe des études expérimentales de détermination spectroscopique de structure et de durées de vie, associées à des calculs ab-initio permettant de générer des modèles de perturbation pour interpréter les propriétés observées.

Le sujet traité dans la 2ème partie concerne un domaine énergétique différent, au-delà de la limite d'ionisation. Cependant le but visé est fondamentalement le même que dans la première partie, à savoir l'interprétation de spectres. Mais, s'agissant du traitement d'une particule non liée dans le champ d'une autre particule, la méthodologie, qui fait appel à une théorie de demi-collisions, est plus complexe. Le formalisme que nous développons a été appliqué à une zone limitée du spectre de photoionisation de CO.

PARTIE I

STRUCTURE ET DUREES DE VIE RADIATIVES DE COMPOSES DIATOMIQUES DU FER ET DU CUIVRE

Cette première partie est principalement composée de travaux qui ont fait l'objet de publications. Après une introduction où nous présentons le formalisme, nous avons regroupé les articles en trois thèmes (i) la détermination spectroscopique des structures des composés FeCl, CuO, CuS ; (ii) les mesures de durée de vie de composés du cuivre : CuO, CuF, CuCl, CuBr, CuI et CuS ; (iii) le calcul ab-initio des moments de transitions dipolaires de CuF induits par interactions spin-orbite. Cet ensemble d'articles est suivi par quatre chapitres relatifs à des travaux non encore publiés. Le premier complète le calcul des probabilités de transitions électroniques en introduisant dans le modèle les couplages de Coriolis. Le second présente une interprétation des dédoublements e-f observés dnas les états de CuF. L'excellent accord théorie-expérience obtenu atteste de la validité du modèle. L'extension de celui-ci au cas de la molécule CuO, beaucoup plus riche en états, fait l'objet du troisième chapitre. Enfin dans le quatrième chapitre nous examinons qualitativement les transferts collisionnels dans les halogénures de cuivre et nous interprétons des bandes ultraviolettes de CuF comme provenant d'états stables encore inconnus peuplés par un processus biphotonique.

INTRODUCTION

STRUCTURE ROVIBRONIQUE DES MOLECULES DIATOMIQUES

Le hamiltonien non relativiste d'une molécule diatomique peut s'écrire, de façon approchée, sous forme d'une somme de 3 opérateurs :

$$H = T^N(R,\theta,\varphi) + T^e(r) + V(r,R)$$

où T^N est l'énergie cinétique nucléaire, T^e est l'énergie cinétique électronique, V est l'énergie potentielle électrostatique pour les noyaux et les électrons, R est la distance internucléaire, θ et φ spécifient l'interaction de l'axe internucléaire par rapport au système de coordonnées du laboratoire et r représente toutes les coordonnées de l'électron dans le système lié à la molécule.

Dans l'approximation adiabatique, généralement utilisée, on sépare les mouvements nucléaires et électroniques et l'on recherche une solution approchée, dite "fonction d'onde" de Born-Oppenheimer (B.O.), sous forme du produit de la fonction d'onde électronique et de la fonction de rotation-vibration :

$$|\psi^{BO}_{ivr}> = |\phi_{i,\Lambda s\Sigma}> \otimes |\chi_{vr}>$$

où Λ est la projection du moment angulaire orbital électronique sur l'axe internucléaire, S le moment angulaire de spin et Σ sa projection sur l'axe internucléaire.

• Les calculs ab-initio. Détermination des énergies électroniques

Les fonctions d'onde et énergie électroniques sont solution de l'équation de Schödinger (pour un R fixé) :

$$[T^e(r) + V(r,R)]\ |\Phi_i> = E^{e\ell}|\Phi_i>$$

La solution de cette équation peut être obtenue de façon ab-initio dans la représentation de la mécanique ondulatoire. Dans l'étape SCF, chaque état est décrit par une fonction d'onde monoconfigurationnelle, constituée par une somme de déterminants de Slater de sorte qu'elle soit fonction propre de l'opérateur $\hat{S}^2$. Chaque déterminant est un produit antisymétrisé des spinorbitales moléculaires et chaque orbitale moléculaire est représentée sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAOMO) de même symétrie : $\varphi_i = \sum_p C_{ip}\ \chi_p$. Dans nos calculs les fonctions de base atomiques χ_p seront les orbitales de Slater définies par :

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

Les coefficients C_{ip} sont déterminés par minimisation variationnelle de l'énergie. Celle-ci donne un système d'équations intégro-différentielles (appelées équations Hartree-Fock) dont la résolution est obtenue par un procédé itératif : c'est la méthode du champ autocohérent ou self-consistent. Dans cette étape le hamiltonien est écrit sous la forme d'une somme de hamiltoniens monoélectroniques, et de ce fait la corrélation entre les mouvements des électrons, considérés alors comme indépendants n'est pas prise en compte. Pour y remédier, on effectue ensuite un calcul d'interaction de configurations : la fonction d'onde de chaque état est alors décrite par une combinaison linéaire de fonctions monoconfigurationnelles et les coefficients CI de cette combinaison sont déterminés par diagonalisation de la matrice énergie dans la base des fonctions Hartree Fock.

Nous avons utilisé cette méthode dans sa version du programme ALCHEMY pour le calcul des énergies de FeCl (article 2) et celui des énergies et des propriétés (moments de transition) de

CuF (article 9). Les résultats de calculs antérieurs sur CuO ont été utilisés pour tenter d'interpréter ce spectre à partir des valeurs des durées de vie mesurées (chapitre III).

• Séparation de la vibration et de la rotation. Base du cas (a) de Hund

Avec une bonne approximation on peut séparer la fonction d'onde $|\chi_{rv}>$ en un produit d'une fonction rotationnelle et d'une fonction vibrationnelle, si bien que la fonction d'onde totale de base, à l'approximation de Born-Oppenheimer pourra s'écrire :

$$|\psi^{BO}_{ivr}> = |n\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM> = |\Phi_{i,\Lambda S\Sigma}> |\psi_v> |\psi_{rot}>$$

C'est dans cette base, dite base B.O., ou encore base du cas (a) de Hund que seront développés les états propres du Hamiltonien total incluant les termes négligés dans l'approximation adiabatique, c'est-à-dire :

- les termes de spin, d'origine relativiste, dont le très important hamiltonien spin-orbite.

$$H_{SO} = \sum_i a_i \vec{\ell_i} \cdot \vec{s_i}$$

et éventuellement les hamiltoniens spin-spin, spin-rotation et hyperfins que nous négligerons ici.

- les termes "échelles" du hamiltonien de rotation, avec en particulier les termes de découplage des moments $\vec{L}$ et $\vec{S}$ par la rotation (termes de Coriolis) :

$$H^{ech.}_{rot.} = B(L^+S^- + L^-S^+) - B(L^+J^- + L^-J^+) - B(S^+J^- + S^-J^+)$$

- les termes non-adiabatiques provoquant le couplage d'états électroniques différents par l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux dans les zones où la fonction d'onde électronique varie rapidement avec R.

- d'autres termes plus faibles tel celui qui traduit l'entrainement des noyaux par les électrons.

• Elements de matrice du hamiltonien total dans la base du cas (a) de Hund.

Exprimés dans la base du cas (a) de Hund, les éléments diagonaux non nuls de la matrice hamiltonien sont les suivants :

$$< n\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM|H_{e\,v}|n\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM > = T_{e\,v}$$

$$< n\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM|H_{s\,o} + H_R|n\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM > =$$

$$A_{v\,J}\Omega\Sigma + B_v\ [J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2]$$

où $A_{v\,J}$, B_v sont respectivement les constantes spin-orbite et de rotation. Les termes indépendants de J seront généralement inclus dans $T_{e\,v}$.

Lorsque les courbes de potentiel sont très semblables, "parallèles" les unes aux autres (ce qui est le cas des molécules étudiées dans la première partie de cette thèse), les facteurs de recouvrement vibrationnel $S_{v\,v'}$ sont pratiquement égaux à 1 si $v' = v$ et à zéro si $v' \neq v$. La matrice hamiltonien se décompose alors en blocs indépendants et identiques, chacun d'eux correspondant à une valeur de v donnée.

Les éléments hors diagonaux non nuls dans la base du cas (a) de Hund s'écrivent :

$$< n\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM|H_{s\,o}+B(L^{\pm}S^{\mp})|n',\Lambda\mp1,S\Sigma\pm1;v';\Omega JM >$$

$$= (\alpha_{\Lambda,\Lambda\mp1} + \beta_{\Lambda,\Lambda\mp1})\ [S(S+1)-\Sigma(\Sigma\pm1)]^{1/2}$$

$$< n\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM|H_{s\,o}|n'\Lambda,S\pm1,\Sigma;v';\Omega JM > = A^{s}_{\Lambda\Lambda,\,\Sigma\Sigma}{}^{s\pm1}$$

$$< n\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM|H_{s\,o}|n\Lambda\pm1,S\pm1,\Sigma\mp1;v';\Omega JM > = A^{s}_{\Lambda,\,\Lambda\pm1;\,\Sigma,\,\Sigma\mp1}{}^{s\pm1}$$

$$< n\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM|B(J^{\pm}S^{\mp})|n'\Lambda S\Sigma\pm1;v';\Omega\pm1,JM >$$

$$= B\ [S(S+1)-\Sigma(\Sigma\pm1)]^{1/2}\ .\ [J(J+1)-\Omega(\Omega\pm1)]^{1/2}$$

$$< n\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM|B(L^{\pm}J^{\mp})|n'\Lambda\mp1S\Sigma;v';\Omega\mp1,JM >$$

$$= (\beta_{\Lambda,\Lambda\mp1})\ [J(J+1)-\Omega(\Omega\mp1)]^{1/2}$$

Les fonctions de base électroniques $|\Lambda S\Sigma >$ et $|-\Lambda,S,-\Sigma >$ sont dégénérées en énergie. Puisque l'opération de symétrie σ_v par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire commute avec le hamiltonien, il est possible d'utiliser des combinaisons linéaires dites fonctions symétrisées de Kronig qui soient aussi fonctions propres de σ_v. Ces fonctions forment la base symétrisée de B.O. et sont, dans le cas (a) de Hund, désignées par : $|n;^{2S+1}\Lambda_{\Omega};JM >$.
A l'exception des états Σ de Ω nul, ces fonctions de base symétrisées s'écrivent :

$$|n;^{2S+1}|\Lambda|\Omega^{+};v;JM_f^e > = \frac{1}{\sqrt{2}}\ [|n,\Lambda S\Sigma;v;\Omega JM > \pm |n;-\Lambda,S,-\Sigma;v;-\Omega,JM >]$$

où $\Omega^{+} = |\Lambda| + \Sigma$ pour les états $\Lambda \neq 0$ et $\Omega^{+} = |\Sigma|$ pour les états $\Lambda = 0$ (états Σ) ; la combinaison + correspond aux états e et la combinaison - aux états f pour S pair (ou pair + 1/2) et inversement pour S impair (ou impair + 1/2). Pour les états Σ^{-} cette règle de correspondance est inversée.
Pour les états Σ_o, il n'y a pas de dégénérescence sur Ω et on a simplement :

$$|n,^{2S+1}\Sigma_o,JM > = |n,0,S,0;0JM >$$

les états $^{2S+1}\Sigma_0^{+}$ sont e pour S pair et f pour S impair, la règle étant inversée pour les états $^{2S+1}\Sigma_0^{-}$.

Les éléments de la matrice énergie dans la base symétrisée de Kronig se déduisent facilement des éléments de matrice énergie dans la base non-symétrisée donnée ci-dessus. En général, on a simplement :

$$< {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega};JM_f^e|H|{}^{2S'+1}\Lambda'_{\Omega'};JM_f^e > = < \Lambda S\Sigma;\Omega JM|H|\Lambda' S'\Sigma';\Omega' JM >$$

Il existe cependant quelques exceptions, en particulier :

(i) L'élément de matrice $< {}^{2S+1}\Pi_{1/2},{}^{e}_{f}|H|{}^{2S+1}\Sigma_{1/2},{}^{e}_{f} >$ comporte une double contribution, différente selon qu'il s'agit de la matrice de symétrie e ou de symétrie f :

$$< {}^{2S+1}\Pi_{1/2},{}^{e}_{f}|H|{}^{2S+1}\Sigma_{1/2},{}^{e}_{f} > = (\alpha_{10}+\beta_{10})\sqrt{S(S+1) + \frac{1}{4}} \pm \beta_{10}(J + \frac{1}{2})$$

(ii) Les éléments de matrice entre la fonction (uniquement e ou uniquement f) d'un état Σ_0 et la fonction (de même parité) d'un état autre que Σ_0 est $\sqrt{2}$ fois l'élement dans la base non symétrisée.

- **Interprétation des dédoublements e-f**

C'est la dissymétrie d'interaction entre composantes e et f qui produit le dédoublement e/f ($\Delta\nu_{ef} = \nu_e - \nu_f$). Pour les états de multiplicité du spin paire (états doublets, quadruplets...), ce dédoublement provient de l'élément d'interaction entre composantes $\Pi_{1/2}$ et $\Sigma_{1/2}$. Pour les composantes $\Omega = 1/2$ des états électroniques, il est, au 1er ordre, proportionnel à $(J + 1/2)$ et il s'écrit :

- pour les états non-Σ : $\Delta\nu_{ef} = -p(J+1/2)$;
- pour les états Σ : $\Delta\nu_{ef}(\Sigma^{\pm}) = \pm\,\gamma(N+1/2)$.

Le signe de dédoublement et donc des paramètres p et γ dépend d'une part de la nature et de l'énergie relative des états qui interagissent et d'autre part des signes des paramètres $\alpha_{\Lambda,\Lambda\pm1}$ et $\beta_{\Lambda,\Lambda\pm1}$, lesquels résultent de la définition de la fonction d'onde en déterminants de Slater. C'est à partir des calculs ab-initio

(article 3) que nous avons établi le signe du paramètre p ($X^2\Pi_{1/2}$) de l'état fondamental $X^2\Pi_i$ de CuO ; c'est ce qui permet de lever l'ambiguité sur la parité électronique des états $^2\Sigma$ de CuO. Par ailleurs, dans l'article 1 nous avons déterminé le dédoublement e/f des états $^6\Phi_{1/2}$ et $X^6\Delta_{1/2}$ à partir de l'analyse des spectres. Ces dédoublements ont été interprétés quantitativement dans l'article 2

Dans les états de multiplicité du spin impair, l'unicité de la parité (soit e, soit f) d'états Σ_o est à l'origine des dédoublements, parfois élevés, des autres états de la matrice énergie. Ainsi en est-il des composés halogénés diatomiques du cuivre, où existent deux états Σ_o susceptibles de provoquer ces dédoublements : l'état $^1\Sigma^+_{0e}$ et l'état $^3\Sigma^+_{0f}$, tous deux appartiennent à la structure de valence $3d^9 4s(Cu^+)2p^6(X^-)$. Sauf pour l'état $^3\Sigma^+_1$, dégénéré en énergie avec l'état $^3\Sigma^+_{0f}$ (il faut dans ce cas traiter ensemble ces deux états), le dédoublement e/f peut généralement être évalué par un calcul de perturbation ; auquel cas on obtient pour les composantes $\Omega = 1$:

$$\Delta\nu_{ef} = q\, J(J+1)$$

Une interprétation des dédoublements e/f des états connus en bon accord avec les résultats expérimentaux, ainsi que la prévision des dédoublements des états inobservés de la molécule CuF sont données dans le chapitre II.

• Interprétation des autres perturbations des spectres

En plus de ces dédoublements e/f, les interactions spin-orbite généralement fortes dans les molécules à couche 3d ouverte que nous étudions ici induisent une tendance au cas (c) de Hund. Les états propres du hamiltonien électronique plus spin-orbite seront notés $|'^{2S+1}\Lambda'_\Omega>$ (ou encore $|\,^{2\underset{\sim}{S}+1}\underset{\sim}{\Lambda}_{\underset{\sim}{\Omega}}>$) pour traduire le fait que S,Λ,Σ ne sont plus rigoureusement de bons nombres quantiques. Ces interactions spin-orbite sont à l'origine d'une part des perturbations dans les structures rovibroniques (par rapport à la

structure standard du cas (a)) telle que la non-équidistance des composantes spin-orbite des états électroniques sextuplets de FeCl (article 2) et d'autre part de perturbations encore plus spectaculaires dans les intensités et les durées de vie : dissymétrie d'intensité dans les branches R et P des transitions de CuO, de CuS (article 4) et de CuF (chapitre I), disparition de sous-bandes (article 4) et apparition de transitions interdites par spin (article 9).

1 e r T H E M E

STRUCTURES DES COMPOSES FeCl, CuO, CuS

ARTICLE 1

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **13** (1980) 4757–4769. Printed in Great Britain

Rotational analysis of ultraviolet systems of FeCl

J M Delaval, C Dufour and J Schamps

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, Equipe de Recherche Associée au CNRS No 303, Université de Lille 1—Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 22 May 1980, in final form 7 July 1980

Abstract. A rotational analysis of several 0–0 bands for the FeCl molecule obtained in emission from a microwave discharge and lying in the 3200–3800 Å spectral region leads to a reassignment of system I and II as $^6\Phi$–$^6\Delta$ and $^6\Pi$–$^6\Delta$ transitions respectively. Both systems involve a $^6\Delta_i$ state as common lower state, most probably the ground state of the molecule. Rotational constants are given. Line doublings in system I are interpreted as splitting effects in the $\Omega = \frac{1}{2}$ components of the $^6\Phi$ and $^6\Delta$ states.

1. Introduction

The gaseous FeCl radical yields a number of sequences of electronic bands in the near ultraviolet region, between approximately 3150 and 3700 Å. The vibrational structures of these systems were successively studied by Miescher (1938), Mesnage (1935, 1939), Müller (1943) and finally Rao and Rao (1969, 1970, 1971). It was concluded that the observed sequences belong to three electronic systems.

The first of these systems was called system I by Müller (1943) and Rao and Rao (1969, 1970, 1971) and B–X_2 in review books (Herzberg 1950, Huber and Herzberg 1979). It is located around 29 000 cm^{-1} (λ 3450 Å). It has been taken to be a sextet–sextet $^6\Pi$–$^6\Sigma$ transition.

The second system called system II or A–X_1 is located in the region 28 000 cm^{-1} (λ 3570 Å). It is presently assigned to a quartet–quartet $^4\Pi$–$^4\Sigma$ transition, the vibrational constants of the X_1 $^4\Sigma$ state being remarkably similar to those of the X_2 $^6\Sigma$ one, between 407 and 410 cm^{-1}.

The third system called system α or C–X_1 and located at about 31 200 cm^{-1} (λ 3200 Å) is also assigned to a quartet–quartet $^4\Pi$–$^4\Sigma$ transition. In spite of a confusing notation, the lower $^4\Sigma$ states called X_1 in both system II and system α are different since they have quite different vibrational constants (410 and 428 cm^{-1} respectively, Rao and Rao 1969, 1971).

In this paper we report partial rotational analysis of the 0–0 bands of these systems which demonstrates the above symmetry assignments of the transitions are incorrect. The decision to perform this study of FeCl proceeds from a recent analogous work about the lighter FeF molecule (Pouilly *et al* 1978) in which one of us (JS) was involved. The resemblance between the ultraviolet spectra of both molecules is indeed striking: two intense violet-degraded systems flanked towards the short wavelengths by a third red-degraded diffuse system. In FeF, the rotational analysis of a few sub-bands of the two violet-shaded systems complemented by an *ab initio* determination of the low-lying

 © 1980 The Institute of Physics

electronic states of the molecule was sufficient to demonstrate unambiguously that these systems originate from $^6\Pi$–$^6\Delta$ and $^6\Phi$–$^6\Delta$ transitions involving as a common lower state, the X $^6\Delta$ ground state of the molecule. The same hypothesis was *a priori* postulated and *a posteriori* confirmed in the study of FeCl that will be presented below.

2. Experimental details

The ultraviolet emission spectrum of gaseous FeCl in the region 3200–3700 Å was first produced by means of a nitrogen-cooled composite wall hollow cathode (CWHC) lamp previously described by Bacis (1976). But the resulting spectra were not as good as expected due to numerous broad iron atomic lines which could not be eliminated.

Finally the spectrum was obtained from a microwave discharge supplied by a generator yielding about 200 W of microwave power at 2450 MHz. Inside the cavity a Pyrex tube 1 cm in diameter containing a spectroscopically pure sample of $FeCl_2$ anhydrous was first pumped and then filled with argon at a pressure of about 1 Torr. During the emission of the spectrum a characteristic greenish-yellow colour appeared in the discharge tube and a dark solid deposit settled on the inner walls. Exposures of about half an hour long were found sufficient to obtain adequate spectra of the most intense sequences.

The spectra were photographed on a grating spectrograph which gives at 3300 Å a reciprocal dispersion of about 0·3 Å mm^{-1} in fourth order. The few iron atomic lines contained in the microwave spectra were useful in providing convenient wavelength standards for the molecular line measurements. The uncertainty in these measurements was estimated to be less than 0·05 cm^{-1}.

3. Branch equations and fitting procedure

As stated at the end of the introduction, at least two of the three ultraviolet systems of FeCl correspond to sextet–sextet transitions, namely $^6\Phi$–$^6\Delta$ and $^6\Pi$–$^6\Delta$. The nature of the α system is less easy to ascertain: it can be either a quartet–quartet or sextet–sextet transition. The following formulae apply to case (a)–case (a) transitions whatever the multiplicities.

In Hund's case (a), the rovibronic spectral terms of each spin–orbit component (referred to by its value of the spin projection, Σ, or alternatively, of the total momentum projection, $\Omega = \Lambda + \Sigma$) is given by the general equation

$$T_\Omega(J) = T_{0\Omega} + B'_\Sigma J(J+1) - D_\Sigma J^2(J+1)^2$$

where $T_{0\Omega}$ is an effective term value for the band and where, in the pure case (a) and following conventional notations (Herzberg 1950), B_Σ designates effective rotational constants related to the 'true' rotational constant B by

$$B_\Sigma = B + \frac{2B^2}{A\Lambda}\Sigma.$$

In fact this formula still remains valid when the coupling scheme departs slightly from case (a) towards case (c) provided that Λ and Σ are still considered as good (integer or half-integer) quantum numbers and provided that the spin–orbit constant A is now

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **13** (1980) 4757–4769. Printed in Great Britain

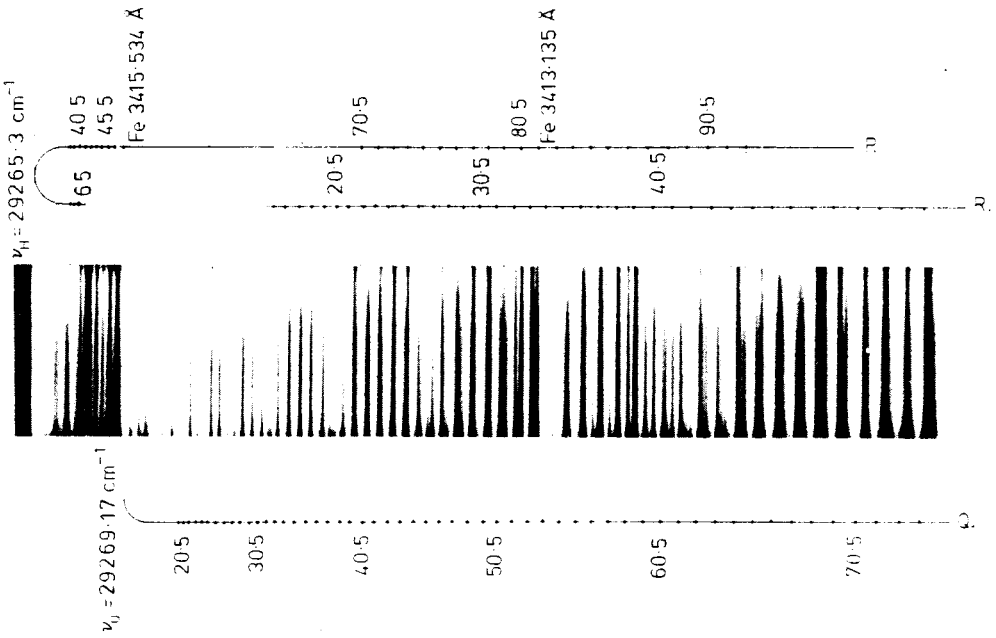


Figure 1. Spectrum of the $^6\Phi_{11/2}(v'=0)$–$^6\Delta_{9/2}(v''=0)$ transition of FeCl (A_1 sub-band of system I).

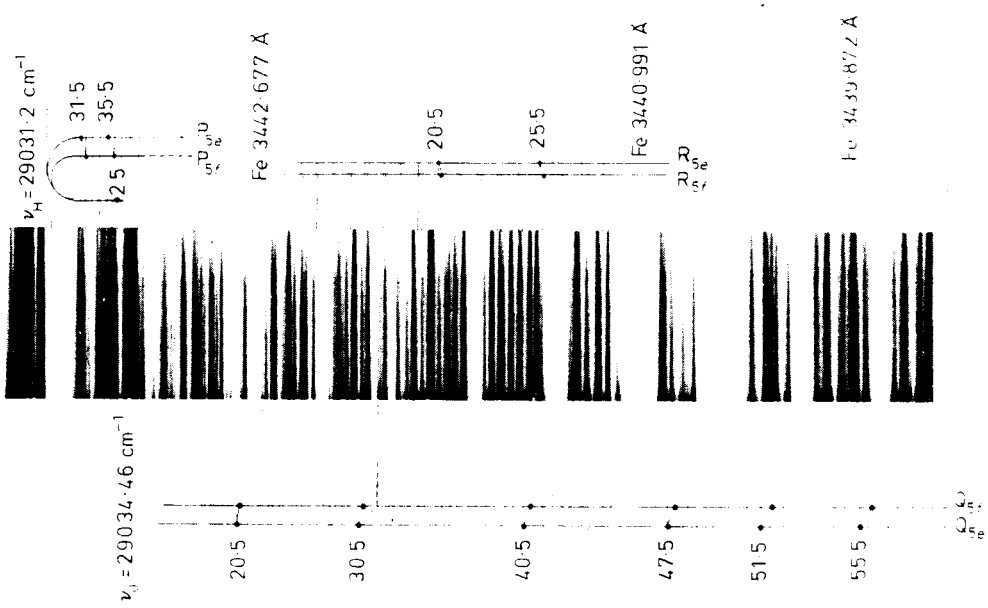


Figure 2. Spectrum of the $^6\Phi_{3/2}(v'=0)$–$^6\Delta_{1/2}(v''=0)$ transition of FeCl (A_5 sub-band of system I) (e and f parities are arbitrarily assigned).

(*facing page 4758*)

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **13** (1980) 4757–4769. Printed in Great Britain

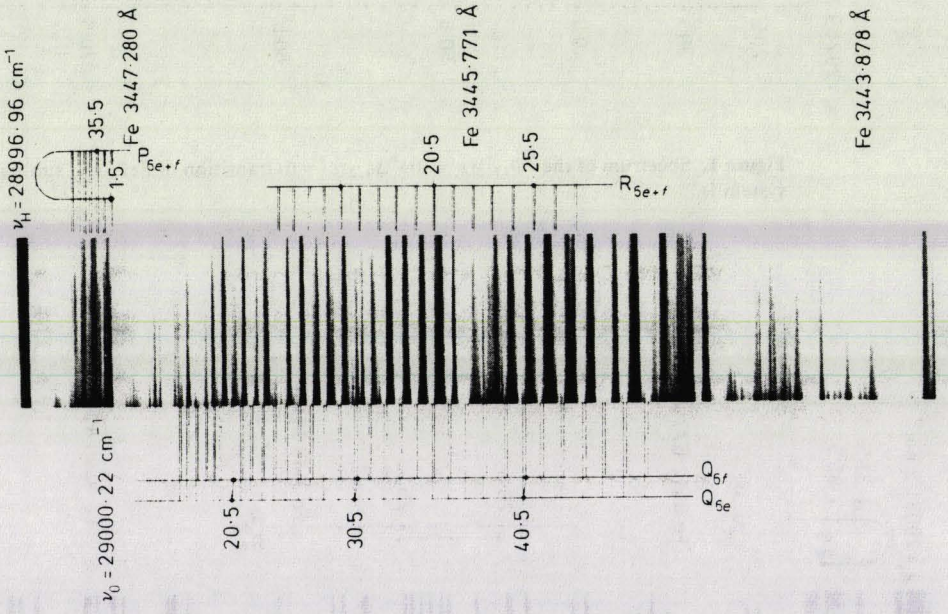


Figure 3. Spectrum of the $^6\Phi_{1/2}(v'=0)$–$^6\Delta_{-1/2}(v''=0)$ transition of FeCl (A_6 sub-band of system I) (e and f parities are arbitrarily assigned).

allowed to take different values $A(\Omega)$ for different components. This leads to a non-linear dependence of B_Σ on the Ω (or Σ) quantum number. We define the effective $A(\Omega)$ parameters by stating that the quantity $A(\Omega)\Lambda$ is equal to the separation between the Ω and $(\Omega+1)$ components of the electronic state in the non-rotating molecule:

$$A(\Omega)\Lambda = T_{0(\Omega+1)} - T_{0\Omega} = \Delta E_{SO}(\Omega).$$

Following case (*a*) selection rules, a sextet–sextet band is made of six sub-bands corresponding to $\Delta\Sigma = 0$; the origins of two successive sub-bands are separated by $A'(\Omega')\Lambda' - A''(\Omega'')\Lambda''$. Each sub-band is made of three branches labelled P, Q and R which can eventually exhibit a Λ-type doubling whenever the resolution is high enough. Each sub-band is referred to by using an index number j running from one (for the sub-band which connects lowest lying Ω components of each state, that is the $\Sigma = +\frac{5}{2}$ components for the inverted sextet states found in FeCl) to six (for the sub-band which connects the highest lying components). The wavenumbers of the lines of the Q, P and R branches of each j sub-band respectively follow the relations

$$\nu(\mathrm{Q}_j) = \nu_{0j} + (B_j' - B_j'')J(J+1) - (D_j' - D_j'')J^2(J+1)^2$$

$$\nu\begin{pmatrix}\mathrm{P}_j\\ \mathrm{R}_j\end{pmatrix} = \nu_{0j} + (B_j' + B_j'')m + (B_j' - B_j'')m^2 - 2(D_j' + D_j'')m^3 - (D_j' - D_j'')m^4$$

where $m = -J$ for the P branch and $m = J+1$ for the R branch. (In these formulae, Λ-type splitting has been ignored as well as the small centrifugal distortion term $(D' - D'')m^2$ in the R, P branches.)

A least-squares fitting procedure was used, branch by branch, to determine the coefficients appearing in the above equations. All three coefficients were varied in the Q-branch fittings. These coefficients were then injected into the fittings of the corresponding much less developed P and R branches (fitted together). In addition, the $(D' + D'')$ coefficients in these branches were fixed at their theoretical values $(4B'^3/\omega_e'^2 + 4B''^3/\omega_e''^2)$ (Herzberg 1950). Thus, the only varied coefficient in each P–R branch was $(B' + B'')$.

4. Rotational analysis of system I ($^6\Phi$–$^6\Delta$)

The rotational analysis of system I has been possible for the six sub-bands of the 0–0 band. No other bands could be analysed because they were weak or blended due to unfavourable Franck–Condon factors, isotopic shifts and overlap by other systems.

The sub-bands of the 0–0 band possess two heads, P and Q. They will be designated by A_j ($j = 1$ to 6) following Mesnage's non-standard notation (Mesnage 1939) which fortunately corresponds with the conventional j labelling described in § 3.

The A_1 sub-band is reproduced in figure 1 (plate). Its aspect is a typical example of the first four sub-bands. It has an intense Q branch which indicates a $\Delta\Lambda = \pm 1$ transition and much weaker R and P branches.

The A_5 and A_6 sub-bands, shown in figures 2 and 3 (plates) respectively, also show Λ-type doubling, best seen in the Q branches (many lines of the very weak R and P branches are overlapped by the Q branches). The splitting is larger in the A_5 sub-band than in the A_6. As shown in figure 4 these Λ doublings produce a line splitting roughly proportional to J. Assuming the splitting to be of the form $\Delta\nu_{ef} = p(J + 1/2)$, the values of p are respectively $p(^6\Delta_{1/2}) = 8 \times 10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$ and $p(^6\Phi_{1/2}) = 2{\cdot}5 \times 10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$ (signs

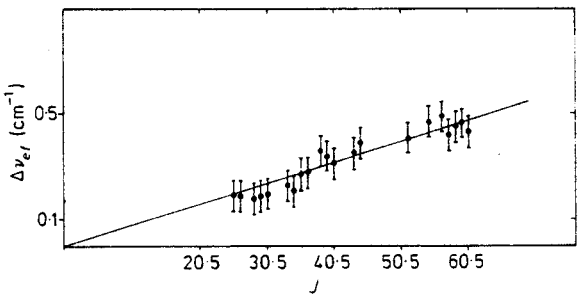


Figure 4. Line splitting in the Q branch of the $^6\Phi_{3/2}(v'=0)$–$^6\Delta_{1/2}(v''=0)$ transition of FeCl (A_5 sub-band of system I).

undetermined). This linear dependence on J indicates that each of these two sub-bands must very likely involve an $\Omega = 1/2$ spin–orbit component belonging either to the lower state (A_5 sub-band as shown later on) or the upper state (A_6 sub-band) of the transition.

The wavenumbers of the lines of the six sub-bands are listed in tables 1, 2 and 3. The spectroscopic constants deduced from their fittings are given in table 4 for each sub-band and in table 5 for each state.

Table 1. System I($^6\Phi$–$^6\Delta$) of FeCl. Vacuum wavenumbers (cm^{-1}) of the lines of the $^6\Phi_{11/2}$–$^6\Delta_{9/2}$ and $^6\Phi_{9/2}$–$^6\Delta_{7/2}$ transitions (respectively A_1 and A_2 sub-bands).

	A_1 sub-band			A_2 sub-band		
J	Q_1	R_1	P_1	Q_2	R_2	P_2
6·5			29 267·21			
7·5			267·04			
8·5			266·84			
15·5				29 198·66		
16·5				199·00		
17·5				199·20		
18·5				199·48		
19·5	29 272·07			199·84		
20·5	272·35			200·08		
21·5	272·58					29 193·14
22·5	272·98			200·82		(head)
23·5	273·28		29 265·3	200·21	29 209·71	
24·5	273·59		(head)	201·56	210·40	
25·5	274·00			202·04	211·06	
26·5	274·40	29 283·75		202·42	211·96†	
27·5	274·78	284·53		202·90	212·67†	
28·5	275·13	285·31		203·29	213·41†	
29·5	275·59	286·08		203·76	214·20†	
30·5	276·06	286·83		204·27	215·08	
31·5	276·48	287·67†		204·75	215·94	
32·5	276·91	288·43†		205·29	216·82	
33·5	277·35	289·20†		205·83	217·70	
34·5	277·89				218·58	
35·5	278·43		29 266·24	206·89	219·50	
36·5	278·94	291·77	266·48	207·49	220·46	
37·5	279·48	292·66		208·11	221·43†	

Table 1. (continued)

	A_1 sub-band			A_2 sub-band		
J	Q_1	R_1	P_1	Q_2	R_2	P_2
38·5	29 280·00	29 293·52	29 266·84	29 208·69	29 222·33†	29 195·41
39·5	280·53	294·43	267·04	209·35	223·25†	195·65
40·5	281·14	295·35	267·21		224·20†	196·00
41·5	281·72	296·30	267·52	210·61		
42·5	282·36	297·21	267·79	211·29	226·28	
43·5	283·00	298·27	268·04	211·96	227·27	
44·5	283·64	299·22	268·34	212·67	228·37	
45·5	284·26	300·22	268·61	213·41	229·46	
46·5	284·90	301·21†	268·97	214·20	230·48	
47·5	285·58	302·21†	269·33	214·87	231·51	
48·5	286·29	303·21†		215·67	232·70	
49·5	287·00			216·45	233·80	
50·5	287·67			217·26	235·03	
51·5	288·43			218·07	236·15	
52·5	289·20			218·88	237·34	
53·5				219·72	238·52	
54·5	29 290·77				239·66	
55·5	291·59	29 310·88		29 221·43	240·96	
56·5	292·36	312·01		222·33	242·16	
57·5	293·20	313·12		223·25		
58·5	294·04	314·39		224·20		
59·5	294·89	315·64		225·13		
60·5	295·76	316·82		226·11	247·23†	
61·5	296·63	317·98		227·10	248·58†	
62·5	297·52	319·24		228·07	249·83†	
63·5	298·41	320·50		229·04	251·17†	29 207·27
64·5	299·35	321·73		230·11	252·57	208·11†
65·5	300·29	323·01		231·12	253·97	208·69†
66·5	301·21	324·32		232·14	255·35	209·35†
67·5	302·21	325·53		233·27	256·70	210·05
68·5	303·21	326·90		234·36	258·17	210·61†
69·5	304·25	328·30		235·48	259·60	211·55
70·5	305·26	329·61	29 281·14†	236·55	261·05	212·38
71·5	306·30	330·96	281·72†	237·71	262·58	213·23
72·5	307·37	332·37	282·62	238·82		
73·5	308·40	333·77		239·98		29 214·87†
74·5	309·48	335·18	284·08	241·12		215·67†
75·5	310·56	336·61	284·90†	242·30		216·45†
76·5	311·64	338·02	285·58†	243·53		217·26†
77·5	312·79	339·54	286·29†	244·79		218·07†
78·5	313·88	340·97	287·00†	246·00		219·18
79·5	315·05	342·45	287·95	247·23		220·08
80·5	316·19	343·99	288·76	248·58		220·91
81·5	317·41	345·47	289·60	249·83		221·94
82·5	318·61	347·01		251·17		222·88
83·5	319·74	348·50	29 291·59†			223·92
84·5	321·01	350·04	292·36†	253·82		
85·5	322·24	351·64	293·20†	255·10		
86·5	323·50	353·19	294·04†	256·55		
87·5	324·76	354·78	294·89†	257·85		
88·5	326·00	356·37	295·76†	259·28		
89·5	327·35	358·03	296·98	260·71		

Table 1. (continued)

	A_1 sub-band			A_2 sub-band		
J	Q_1	R_1	P_1	Q_2	R_2	P_2
90·5	29 328·63	29 359·64	29 297·95	29 262·17		
91·5	329·97	361·30	298·94	263·59		
92·5	331·32	362·92	299·87			
93·5	332·67					
94·5	334·04					
95·5	335·46	368·06				
96·5	336·75	369·77				
97·5	338·22	371·58				

† Blended lines.

Table 2. System I ($^6\Phi$–$^6\Delta$) of FeCl. Vacuum wavenumbers (cm^{-1}) of the lines of the $^6\Phi_{7/2}$–$^6\Delta_{5/2}$ and $^6\Phi_{5/2}$–$^6\Delta_{3/2}$ transitions (respectively A_3 and A_4 sub-bands).

	A_3 sub-band			A_4 sub-band		
J	Q_3	R_3	P_3	Q_4	R_4	P_4
14·5		29 140·33				
15·5		140·95				
16·5		141·71†				
17·5		142·30†				
18·5		142·84†				
19·5		143·54		29 082·38	29 089·50†	
20·5		144·19		082·77	090·34	29 075·62
21·5	29 137·19	144·94	29 129·8	083·14	090·51	(head)
22·5	137·56	145·77	(head)	083·52	091·71	
23·5	138·00	146·53†		083·92	092·43	
24·5	138·40	147·24†		084·37	093·25	
25·5	138·80	147·93†		084·79	094·07‡	
26·5	139·26	148·76		085·22	094·82†	
27·5	139·67	149·55		085·71	095·61†	
28·5	140·21	150·38		086·22	096·41†	
29·5		151·24		086·70		
30·5	141·20	152·12		087·24		
31·5	141·71	153·05		087·75	099·04	
32·5	142·30	153·91		088·33	099·96	
33·5	142·84	154·85†	29 131·23	088·92	100·88	29 077·35‡
34·5	143·41	155·73†	131·42	089·50	101·85	077·53‡
35·5	143·99	156·71†	131·73	090·14	102·90‡	
36·5	144·63	157·56†	132·04	090·77		078·10‡
37·5		158·40†	132·27	091·41		078·39‡
38·5	145·87	159·51	132·56	092·08	105·84	
39·5	146·53	160·56	132·89	092·72	106·86†	
40·5	147·24			093·42	107·86†	
41·5	147·93	162·60		094·12	108·90†	
42·5	148·59	163·66	133·92	094·82	109·92†	
43·5	149·35	164·70	134·36	095·61	110·96†	
44·5	150·11	165·84	134·75	096·41	112·20	
45·5	150·86	166·94	135·12	097·17	113·33	
46·5	151·61	168·10	135·56	097·98	114·44	

Table 2. (continued)

	A_3 sub-band			A_4 sub-band		
J	Q_3	R_3	P_3	Q_4	R_4	P_4
47·5	29 152·42	29 169·21		29 098·79	29 115·66	
48·5	153·23			099·64	116·82	
49·5	154·06	171·56		100·47	118·02	
50·5	154·85	172·70		101·37	119·26	
51·5	155·73	174·04†		102·21	120·46	
52·5	156·71	175·19†				29 084·99
53·5	157·58	176·44†				085·58
54·5	158·40	177·66†				086·22‡
55·5	159·36	178·88†				086·70
56·5	160·30	180·14†				087·24‡
57·5		181·42†				088·00
58·5	162·27	182·78				088·64
59·5	163·27	184·15		29 109 92		089·34
60·5	164·28	185·48		110·96		
61·5	165·28	186·88		111·96		090·77†
62·5	166·34	188·27		113·10		091·41†
63·5	167·41	189·66		114·16		092·08†
64·5	168·46	191·05	29 146·19	115·26		092·96
65·5	169·58	192·52	146·99	116·42		093·74
66·5	170·63		147·75	117·55		094·54
67·5	171·75		148·59†	118·72		095·34
68·5	172·93		149·35†	119·89		096·21
69·5	174·04		150·11†	121·08		097·08
70·5	175·19		150·86†	122·31		097·98†
71·5	176·44		151·77			098·79†
72·5	177·66		152·70			099·64†
73·5	178·88		153·54			
74·5	180·14		154·47			101·46
75·5	181·42		155·37			102·42
76·5	182·68		156·30			
77·5	184·01		157·30			
78·5	185·25					
79·5	186·56					
80·5	187·92					
81·5	189·21					
82·5	190·61					

† Blended lines. ‡ Uncertain lines.

The question of the symmetry assignment of the electronic states can be solved according to different arguments which all show that it is a ${}^6\Phi_i$–${}^6\Delta_i$ transition. The first argument is the occurrence in the P_1 branch of a marked intensity reinforcement in the part of this branch returning from the head just at the place—P(6, 5)—where the first part of this branch should begin, assuming a ${}^6\Phi_{11/2}$–${}^6\Delta_{9/2}$ transition for the A_1 sub-band. The second argument is provided by the observation reported above of a Λ-doubling effect in both the A_5 and A_6 sub-bands, indicating that they must be the ${}^6\Phi_{3/2}$–${}^6\Delta_{1/2}$ and ${}^6\Phi_{1/2}$–${}^6\Delta_{-1/2}$ components of the system. Combined with these facts, the increase of B' and of B'' while going from the A_1 to A_6 sub-bands constitutes a further argument to show that both states are inverted. Moreover, the hypothesis of a ${}^6\Phi_i$–${}^6\Delta_i$ transition

Table 3. System I ($^6\Phi$–$^6\Delta$) of FeCl. Vacuum wavenumbers (cm^{-1}) of the lines of the $^6\Phi_{3/2}$–$^6\Delta_{1/2}$ and $^6\Phi_{1/2}$–$^6\Delta_{-1/2}$ transitions (respectively A_5 and A_6 sub-bands) (*e* and *f* parities are arbitrarily assigned).

	A_5 sub-band						A_6 sub-band	
J	Q_5^e	Q_5^f	R_5^e	R_5^f	P_5^e	P_5^f	Q_6^e	Q_6^f
15·5							29 002·45	29 002·45
16·5							002·76	002·76
17·5							003·07	003·07
18·5							003·36	003·36
19·5							003·72	003·72
20·5							004·12	004·12
21·5							004·46	004·46
22·5							004·87	004·87
23·5							005·26	005·26
24·5			29 048·60†	29 048·95†			005·70	005·70
25·5	29 040·29	29 040·48	049·54				006·12	006·12
26·5	040·74	040·93					006·49	006·62
27·5		041·45	051·15†	051·40			007·05	007·27
28·5	041·67	041·85	051·94†					
29·5	042·14	042·33					007·92	008·12
30·5	042·73	042·93				29 032·33	008·59	008·67
31·5		043·60	054·68†		29 032·33	032·59		
32·5			055·58		032·59	032·73	009·58	009·75
33·5	044·41	044·64			032·73	032·98	010·28	010·38
34·5	045·02	045·23		057·77†	032·98	033·27	010·92	011·02
35·5	045·61	045·88	058·36	058·63†	033·27	033·55	012·18	012·24
36·5	046·24	046·52			033·55	033·78		
37·5			060·11†	060·62†	033·78	034·12	013·43	013·62
38·5	047·53	047·89	061·38	061·60†	034·12	034·44	014·18	014·31
39·5	048·26	048·60			034·44		014·86	014·99
40·5	048·95	049·26	063·45	063·67				
41·5			064·57†	064·86			016·34	016·43
42·5		050·69	065·57†				017·10	017·18
43·5	051·15	051·50	066·62†	067·05†				
44·5	051·94	052·33	067·81	068·14			018·64	018·77
45·5			068·89	065·33			019·44	019·62
46·5			070·07					
47·5	054·39	054·68						
48·5	055·16							
49·5								
50·5								
51·5	057·77	058·18						
52·5	058·63							
53·5	059·59	060·11						
54·5	060·62	061·09						
55·5	061·60							
56·5	062·49	062·98						
57·5	063·55	063·97						
58·5	064·57	065·02						
59·5	065·57	066·04						
60·5	066·62	067·05						

† Blended lines.

Table 4. Band heads, band origins and rotational constants in system I ($^6\Phi$–$^6\Delta$) and system II ($^6\Pi$–$^6\Delta$) of FeCl. Errors quoted are two times the standard deviations and refer to the last decimal place.

	Transition	λ_{head} (Å)	ν_{head} (cm^{-1})	ν_0 (cm^{-1})	$(B'-B'')$ (cm^{-1})
System I	$^6\Phi_{11/2}$–$^6\Delta_{9/2}$	3416·04	29 265·3	29 269·17(2)	0·007 12(1)
($^6\Phi$–$^6\Delta$)	$^6\Phi_{9/2}$–$^6\Delta_{7/2}$	3424·48	29 193·14	29 196·65(2)	0·007 92(1)
($v'=0$, $v''=0$)	$^6\Phi_{7/2}$–$^6\Delta_{5/2}$	3431·92	29 129·8	29 133·15(2)	0·008 38(2)
	$^6\Phi_{5/2}$–$^6\Delta_{3/2}$	3438·31	29 075·7	29 078·97(3)	0·008 61(2)
	$^6\Phi_{3/2}$–$^6\Delta_{1/2}$	3443·58	29 031·2	29 034·46(6)	0·008 74(6)
	$^6\Phi_{1/2}$–$^6\Delta_{-1/2}$	3447·65	28 996·96	29 000·22(4)	0·008 76(10)
System II	$^6\Pi_{7/2}$–$^6\Delta_{9/2}$	3567·26	28 024·7	28 028·63(2)	0·007 34(1)
($^6\Pi$–$^6\Delta$)	$^6\Pi_{5/2}$–$^6\Delta_{7/2}$	3570·36	28 000·34	28 004·29(4)	0·007 13(2)
($v'=0$, $v''=0$)					

Table 5. Values of B_Σ (cm^{-1}) in the $^6\Delta$, $^6\Phi$ and $^6\Pi$ states of FeCl.

	$B_{5/2}$	$B_{3/2}$	$B_{1/2}$	$B_{-1/2}$	$B_{-3/2}$	$B_{-5/2}$
$^6\Phi$	0·171 55	0·172 64	0·173 43	0·174 11	0·1746	0·1750
$^6\Pi$	0·171 77	0·171 8				
$^6\Delta$	0·164 43	0·164 72	0·165 15	0·165 50	0·1659	0·1662

agrees with the situation already found in the isovalent FeF molecule (Pouilly *et al* 1978).

5. Rotational analysis of system II ($^6\Pi$–$^6\Delta$)

This system has been regarded up to now as being a quartet–quartet transition following a classification by Rao and Rao (1971). In fact, the system shows six intense violet-shaded heads located at 3567·26, 3570·36, 3573·9, 3574·6, 3579·15 and 3582·81 Å and we reassign this sequence as the 0–0 band of a sextet–sextet transition. It can be noted that the fourth-listed head is not lying where it should be if the bands were regularly spaced.

This system was more difficult to study than system I. Only the two sub-bands located at 3567·26 and 3570·36 Å could be partially analysed in rotation. As in system I, Q branches are by far the most intense features although they possess rather diffuse heads as compared with the sharpness of the corresponding P heads. No doubling was observed in the two analysed sub-bands and the complexity of the spectrum did not allow us to see whether other sub-bands were split or not. The line assignment (table 6) led to values of B''_v for each sub-band which fitted well with those of the $^6\Delta_{9/2}$ and $^6\Delta_{7/2}$ components. Since, furthermore, the vibrational constants of the lower states of systems I and II are equal within experimental accuracy, it seems quite likely that both systems have the same lower state. By analogy with the situation in FeF, system II was assigned to a $^6\Pi_i$–$^6\Delta_i$ transition. The spectroscopic constants of the upper $^6\Pi_{7/2}$ and $^6\Pi_{5/2}$ are given in table 5.

6. System α

The bands of system α are shaded towards the red and it is the least clear of the three ultraviolet systems of FeCl. (Note that this was also the case for the corresponding 3118 Å system of FeF which could not be analysed, Pouilly *et al* 1978.) In spite of careful attempts, it was only possible to pick out one Q branch and some lines of an R branch with a head at 31 185·2 cm^{-1}. From the most likely numbering, a B'' value of 0·1670 cm^{-1} was deduced. This value of B'' and also that of ω_e'' do not coincide with those of the $^6\Delta$ lower state of systems I and II so that the lower state of system α is probably a new low-lying state of FeCl, either a quartet or a sextet state.

Table 6. System II ($^6\Pi$–$^6\Delta$) of FeCl. Vacuum wavenumbers (cm^{-1}) of the lines of the $^6\Pi_{7/2}$–$^6\Delta_{9/2}$ and $^6\Pi_{5/2}$–$^6\Delta_{7/2}$ transitions.

	$^6\Pi_{7/2}$–$^6\Delta_{9/2}$			$^6\Pi_{5/2}$–$^6\Delta_{7/2}$
J	Q_1	R_1	P_1	Q_2
20·5	28 031·88			
21·5	032·18			
22·5	032·54			
23·5	032·87			
24·5	033·20			28 008·70
25·5	033·61			009·08
26·5	033·98			009·48
27·5	034·31			009·91
28·5	034·81			010·30
29·5	035·23	29 045·81		010·70
30·5	035·69	046·46		
31·5	036·15	047·30		011·59
32·5	036·59	048·06		012·02
33·5	037·12			
34·5		049·80		013·01
35·5	038·13	050·64		013·51
36·5	038·70	051·55†		014·01
37·5		052·40†		014·54
38·5		053·27†		015·07
39·5	040·39	054·16†		015·64
40·5	040·97	055·21		016·21
41·5	041·54	056·16	28 027·26	016·79
42·5	042·18	057·07	027·68	017·42
43·5	042·81	058·02	027·99	018·02
44·5	043·45	059·09	028·21	018·67
45·5	044·14	060·06	028·57	019·30
46·5	044·82	061·12	028·89	019·98
47·5	045·50	062·16	029·28	020·60
48·5	046·24	063·16	029·68	
49·5	046·97	064·26		
50·5	047·63		030·32	
51·5	048·37	066·42	030·77	
52·5	049·16	067·57†	031·31	
53·5	050·01	068·63†	031·65	
54·5	050·81	069·77†		
55·5	051·55	070·84†		

Table 6. (continued)

	$^6\Pi_{7/2}-^6\Delta_{9/2}$				$^6\Pi_{7/2}-^6\Delta_{9/2}$		
J	Q_1	R_1	P_1	J	Q_1	R_1	P_1
56·5	28 052·40			80·5			28 049·16†
57·5	053·27	28 073·31	28 033·61†	81·5	28 077·72		050·01†
58·5	054·16	074·51		82·5	078·94		050·81†
59·5	055·01	075·71		83·5	080·17		
60·5	055·89		035·23†	84·5	081·39		
61·5	056·77		035·69†	85·5	082·65		054·46
62·5	057·69	079·42		86·5	083·85		055·41
63·5	058·62	080·73	036·84	87·5	085·14		056·35
64·5	059·53	081·96		88·5	086·43		057·32
65·5	060·51	083·23		89·5	087·74		058·31
66·5	061·45	084·49	038·70†	90·5	089·06		059·30
67·5	062·39			91·5	090·36		060·26
68·5	063·46	087·19	040·11	92·5	091·73		
69·5	064·47	088·56	040·76	93·5	093·06		062·39†
70·5	065·51	089·91	041·42	94·5	094·41		063·46†
71·5	066·56	091·29	042·18†	95·5	095·80		064·47†
72·5	067·57	092·67	042·81†	96·5	097·18		065·51†
73·5	068·63		043·67	97·5	098·58		066·56†
74·5	069·77	095·52	044·44	98·5	100·01		067·74
75·5	070·84		045·14	99·5	101·45		
76·5	072·00	098·40	045·81	100·5	102·89		070·01
77·5	073·12	099·86	046·63				
78·5	074·21	101·35	047·52				
79·5	075·37		048·29				

† Blended lines.

7. Discussion

The structure of the ultraviolet spectrum of FeCl very much resembles that of FeF (Pouilly *et al* 1978). The common lower state of systems I and II is an inverted $^6\Delta$ state, most probably the ground state of the molecule with a $[3d^6_{Fe}(\sigma\pi^2\delta^3)4s\sigma_{Fe}\,3p^6_{Cl}(\sigma^2\pi^4)]$ configuration. The upper states are respectively a $^6\Phi$ state (in system I) and a $^6\Pi$ state (in system II). By analogy with FeF, it is likely that these two states belong to the $[3d^6_{Fe}(\sigma\pi^2\delta^3)4p\pi_{Fe}\,3p^6_{Cl}(\sigma^2\pi^4)]$ configuration and that consequently systems I and II are due to $4p_{Fe}$–$4s_{Fe}$ excitation. The energy separation between the two systems is small in both molecules (about 1100 cm^{-1} in FeCl and 650 cm^{-1} in FeF).

A major difficulty in FeF, namely the fact that the sequences of both systems overlap, was not encountered in FeCl. Because of this it was possible to identify all the sub-bands of the 0–0 bands in FeCl and to perform the rotational analysis of eight of them, which was not possible in FeF. This revealed some interesting new features which were hidden in FeF.

Firstly, splittings in two sub-bands of system I of FeCl have been attributed to Λ-type doubling effects. They have been discussed briefly in § 4. All that can be said up to now is that their linear dependence on J suggests that this Λ doubling occurring in the non-Π state ($^6\Phi$ and $^6\Delta$ states in this case) is most likely due to a transfer of Λ doubling from $^6\Pi$ states via spin–orbit coupling.

Another interesting observation concerns the effective B_Σ values in system I. Assuming the pure case (a), we noticed above that B_Σ should be a linear function of Σ:

$$B_\Sigma = B + 2B^2\Sigma/A\Lambda$$

This is not so in FeCl as is shown in figure 5. This figure presents the dependence of $(B'_\Sigma - B''_\Sigma)$ in system I as a function of Σ. It is clear that at least one of the two parameters, either B'_Σ or B''_Σ or both of them, do not follow this simple linear law. This behaviour is ascribed to a departure from case (a) towards case (c) (see discussion in § 3). In table 5, the effective B''_Σ values in the $^6\Delta$ state appear to vary rather linearly with Σ and the non-linear variation of $(B'_\Sigma - B''_\Sigma)$ should be ascribed to the upper $^6\Phi$ state. We deduce from the B_Σ values given in table 5 that in the $^6\Delta$ state

$$A\Lambda(^6\Delta) = -150 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$$

while in the $^6\Phi$ state, the values of $A(\Omega)\Lambda$ are found to decrease from -77 to -116 cm^{-1} with decreasing Σ. Anyway, as in FeF, the spin–orbit splitting of the $^6\Phi$ state is smaller than that of the $^6\Delta$ state.

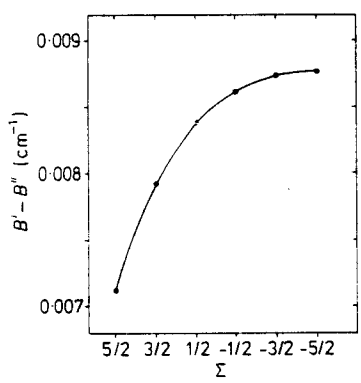


Figure 5. $(B'-B'')$ plotted against Σ for the 0–0 band of system I ($^6\Phi$–$^6\Delta$) of FeCl.

The last feature to be discussed is related to the spin–orbit splitting in the $^6\Pi$ state involved in system II. At first glance, this system looked very similar to the corresponding $^6\Pi$–$^6\Delta$ one of FeF. But closer investigation indicated that the orders of the sub-bands are opposite in the two molecules: the shortest wavelength sub-band is the $^6\Pi_{7/2}$–$^6\Delta_{9/2}$ transition in FeCl whereas it was the $^6\Pi_{-3/2}$–$^6\Delta_{-1/2}$ in FeF (Pouilly *et al* 1978). We therefore had to bow to experimental facts and to admit that contrarily to the situation in FeF the spin–orbit splitting of the $^6\Pi$ state of FeCl is smaller than that of the $^6\Delta$ state. The origin of this difference is not clear. Theoretical investigation now in progress could lead to an understanding of this effect and of the other effects described above.

References

Bacis R 1976 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **9** 1081–6
Herzberg G 1950 *Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand)

Huber K P and Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume IV: Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand)
Mesnage P 1935 *C.R. Acad. Sci., Paris* **201** 389–91
—— 1939 *Ann. Phys., Paris* **12** 5–87
Miescher E 1938 *Helv. Phys. Acta* **11** 463–8
Müller W 1943 *Helv. Phys. Acta* **16** 3–32
Pouilly B, Schamps J, Lumley D J W and Barrow R F 1978 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11** 2281–7, 2289–99
Rao D V K and Rao P T 1969 *Curr. Sci.* **38** 87
—— 1970 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **3** 878–81
—— 1971 *Indian J. Pure and Appl. Phys.* **9** 102–5

ARTICLE 2

J. Phys. B: At. Mol. Phys. **15** (1982) 4137–4149. Printed in Great Britain

Interactions between the sextet states of FeCl

J M Delaval and J Schamps

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, Equipe de Recherche Associée au CNRS No 303, Université de Lille 1, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 24 February 1982, in final form 26 July 1982

Abstract. Remarkable features (Ω dependence of effective B values, non-equidistant spin–orbit separations, observation of Λ-type doubling effects) found in analysing ultraviolet bands of FeCl are interpreted as arising from interactions between the sextet states of the $(3d^64s)_{Fe^-}$ complex (for the $X\,^6\Delta$ ground state) and of the $(3d^64p\pi)_{Fe^-}$ complex (for the excited $^6\Phi$ and $^6\Pi$ states). *Ab initio* calculations are used to ascertain the nature of the observed transition (which are shown to be 4s–4p ion-like excitations) and to determine plausible values of the off-diagonal parameters involved in the energy matrices of the sextet states. Given these values a deperturbation analysis is carried out. The Λ-type splittings observed in the $X\,^6\Delta_{1/2}$, $X\,^6\Delta_{-1/2}$ and $^6\Phi_{1/2}$ components are quantitatively interpreted.

1. Introduction

A recent rotational analysis of the ultraviolet spectrum of FeCl (Delaval *et al* 1980) led to the expected conclusion that the structure of this compound very much resembles that of the isovalent FeF molecule (Pouilly *et al* 1978a). In both molecules, the analysed bands lie in the same spectral region, between 3200 and 3600 Å, and are assigned to sextet–sextet transitions connecting $^6\Pi_i$ and $^6\Phi_i$ states to the $X\,^6\Delta_i$ ground state. Following the interpretation of the electronic structure of FeF as being made of non-bonding orbitals (Pouilly *et al* 1978b), these transitions are due to 4s–4p excitations on the iron atom which participates as Fe^+ in the ionic bond.

However, although involvement of the halogen atom is certainly quite negligible as for the gross structure, the experimental analysis revealed that replacement of F by Cl gives rise to several features in the fine structure which are not yet interpreted. Some of them are differences between FeF and FeCl while, for other remarkable features found in FeCl, awkward overlaps in FeF made it impossible to know whether they also happen there. The features to be interpreted are:

(i) a decrease of about 2000 cm^{-1} in the value of the transition energies of the observed transitions in FeCl compared with FeF;

(ii) an anomaly in the spin–orbit splittings of the states of FeCl: these states do not follow Hund's case a rule of equally spaced components;

(iii) an anomaly in the variation of the effective values of the rotational constants of FeCl which is manifest in the non-linear dependence of the $(B'_\Sigma - B''_\Sigma)$ differences as a function of Σ, the spin-projection quantum number (see figure 5 of the paper by Delaval *et al* 1980);

 © 1982 The Institute of Physics

(iv) the observation of Λ-type doubling effects in the ($^6\Phi_{3/2}$–$^6\Delta_{1/2}$) and ($^6\Phi_{1/2}$–$^6\Delta_{-1/2}$) sub-bands of FeCl which would normally be expected to be negligible in case a coupling; note that no Λ-type doubling was detected in FeF where only the analogue of the second of these sub-bands could be analysed.

These deviations from Hund's case a must be attributed to peculiar coupling conditions. In this respect, FeCl constitutes an unique opportunity for studying interactions between high-multiplicity electronic states.

Following the method adopted for the previous FeF study, *ab initio* calculations were performed, not really in view of understanding the origin of the observed bands since this was clearly the same as in FeF, but rather with the aim of comparing the results with those of FeF so as to make differences stand out. The data served as basis for the interpretation of the features mentioned above. This part of the work will be presented in two separate sections. The first one is devoted to the fine structure of the X $^6\Delta$ ground state. Incidentally it also deals with the two other low-lying sextet states belonging to the $(3d^64s)_{Fe^+}$ group of configurations. Although these two states are not yet observed, let us label them Y $^6\Sigma^+$ and Z $^6\Pi$ for the sake of clarity. The second of these two sections concerns the sextet states of the $(3d^64p)_{Fe^+}$ group which includes the observed $^6\Pi$ and $^6\Phi$ states as well as several other unobserved ones.

2. *Ab initio* calculations

A prerequisite step of this work was to get information about the nature of the states involved in the interaction processes and above all to determine reasonably quantitative estimates of their relative locations. This was achieved by performing *ab initio* calculations of the energies of the relevant electronic states of FeCl.

Previous calculations on the very similar FeF molecule taught us several things relating to the degree of theoretical sophistication which was recommended for our purpose. The most important lesson was that configuration interaction is not necessary for this kind of molecule, the orbitals of which remain strongly localised on each atom. Self-consistent-field (SCF) calculations already give reliable energy separations between states having the same occupancy numbers in the 3d shell and semiempirical corrections to be described later can be found to account for differences between groups of states having different occupancy numbers.

We consider that, in the case of such a heavy halide as FeCl, this way of determining relative energy locations is more efficient than the falsely comforting, though illusory, refinement of a configuration interaction calculation because of practical restrictions imposed on such a method if only upon the size of CI matrices. In view of this we decided to limit the FeCl calculations to the SCF approximation and to stick to the method used in the case of FeF.

We therefore built a set of basis atomic orbitals consisting of Slater-type functions (STO) on both centres. For the inner orbitals, frozen in the valence excitations we have to consider, an accurate description is not needed and the single-zeta representations given by Clementi and Raimondi (1963) were judged to be sufficient. For the valence orbitals, we used double-zeta representations (Clementi *et al* 1967, Huzinaga and Arnau 1970) for the $4s_{Fe}$, $4s_{Fe}$, $3s_{Cl}$ and $3p_{Cl}$ orbitals and a triple-zeta representation (Claydon and Carlson 1967) for the $3d_{Fe}$ orbital in order to get a balanced set. The resulting atomic basis set contained 34 STO (21σ, 11π and 3δ). The iron STO set used for the FeCl calculations is exactly identical to the one used for FeF and tested

at the time on atomic SCF calculations of energy separations in the Fe^+ ion. Moreover, the Cl STO set for FeCl and the F one for FeF are alike in every respect. Therefore, the accuracy of the present FeCl calculations can be expected to be quite comparable with that of the FeF ones.

Whereas the FeF calculations were performed at five internuclear separations, we contented ourselves in FeCl with energy calculations at just a single internuclear separation ($R = 4.07$ Bohr) since potential curves could be expected to be fairly parallel, at least in each group of configurations. The chosen R value is a compromise between the experimental equilibrium separations of the observed states which are quite similar anyway. Subsequently, we decided not to determine the theoretical spectroscopic constants such as rotational constants and vibrational frequencies whose determination would require the plotting of potential curves. We limited ourselves to relative energy considerations.

The ALCHEMY program (Bagus *et al* 1972) was used to perform the self-consistent field calculations. Experience previously gained with the FeF study made it possible to determine *a priori* the states to consider. These states are the sextet states of the $(3d^64s)_{Fe^+}$ and $(3d^64p\pi)_{Fe^+}$ groups of configurations and the $^4\Delta$ and $^4\Phi$ quartet states of $(3d^7)_{Fe^+}$ structure. Energies at 4.07 Bohr are given in table 1 for all these states. As a confirmation of the conclusions drawn in the FeF paper, the open-shell molecular orbitals of FeCl are strongly localised on well-defined atomic orbitals of the Fe^+ ion: the 11σ, 5π and 1δ orbitals are the three components of the 3d iron orbital while 12σ is essentially 4s(Fe) with a little more than 20% $4p\sigma$(Fe) polarisation. The 6π orbital is almost a pure $4p\pi$(Fe) orbital while the 13σ orbital is chiefly made of $4p\sigma$(Fe) with, however, some negative $4s\sigma$ character which makes it lie rather higher (about 20 000 cm^{-1}) than the 6π orbital: accordingly, the states of the $(3d^64p\sigma)$ group need not be taken into account. Owing to the atom-like nature of the FeCl molecular orbitals, we hereafter refer to them using atomic notations so as to clarify discussions.

Table 1. *Ab initio* energies and spin–orbit splittings of electronic states of FeCl (calculated at $R = 4.07$ Bohr).

	States	T_e (cm^{-1})	$A\Lambda$ (cm^{-1})
$(3d^64s)_{Fe^+}$ group	$(11\sigma5\pi^21\delta^312\sigma)X\,^6\Delta$	0	−160
	$(11\sigma^25\pi^21\delta^212\sigma)Y\,^6\Sigma^+$	1 211	—
	$(11\sigma5\pi^31\delta^212\sigma)Z\,^6\Pi$	2 515	−80
$(3d^7)_{Fe^+}$ group	$(11\sigma^25\pi^21\delta^3)^4\Delta$	13 546	
	$(11\sigma5\pi^31\delta^3)^4\Phi$	13 959	
$(3d^64p)_{Fe^+}$ group	$(11\sigma5\pi^31\delta^26\pi)^6\Sigma^-$	27 408	—
	$(11\sigma5\pi^21\delta^36\pi)^6\Pi$(I)	28 949	−180
	$(11\sigma5\pi^21\delta^36\pi)^6\Phi$	28 949	−130
	$(11\sigma5\pi^31\delta^26\pi)^6\Delta$	29 238	−50
	$(11\sigma5\pi^31\delta^26\pi)^6\Sigma^+$	31 054	—
	$(11\sigma^25\pi^21\delta^26\pi)^6\Pi$(II)	31 067	+30

Before embarking on the sextet states which form the subject of this paper, it is worthwhile noticing that the configurations of the $(3d^7)_{Fe^+}$ group are calculated to lie much closer to the $X\,^6\Delta$ ground state in FeCl than in FeF. Taking into account a 9000 cm^{-1} semiempirical lowering of the $(3d^7)$ states, as discussed in § 3.1 of the FeF

paper (Pouilly *et al* 1978b) to account for different 3d occupancy numbers, the $(3d^7)^4\Delta$ and $^4\Phi$ states of FeCl are predicted to lie at 3500 cm^{-1} and 4000 cm^{-1} respectively, whereas they were located at more than 13 000 cm^{-1} in FeF from similar arguments. From this point of view, the FeCl structure more resembles that of the Fe^+ ion than FeF since the $(3d^7)^4F$ state of Fe^+ is only about 2500 cm^{-1} above the $(3d^64s)^6D$ ground state. This could explain why quartet–quartet transitions are observed in the red region of the FeCl absorption spectrum (Mesnage 1939, Reddy 1959, Reddy and Rao 1960) whereas they are not seen in FeF.

3. The $(3d^64s)$ group and the structure of the $X\,^6\Delta$ ground state

3.1. The model

The *ab initio* calculations described in § 2 showed that FeCl has two low-lying structures, the first one corresponding to a $(3d^64s)$ occupancy, the second one to a $(3d^7)$ occupancy on the Fe^+ centre. Although they are in the same energy region, the two structures are not likely to interact, for instance via spin–orbit coupling, since they differ by unprecessing atom-like orbitals (4s and 3d). They can therefore be treated separately. Since both experimental evidence and theoretical calculations indicate that the ground state belongs to the $(3d^64s)$ structure we now focus on this structure and disregard the $(3d^7)$ one.

The $(3d^64s)$ structure is made up of 420 components shared between 12 configurations. Only three of these configurations, the three considered in the *ab initio* calculations (table 1), give rise to sextet states. The nine others, which lie much higher, can therefore be disregarded. Even so, the three remaining configurations comprise not less than 264 components among which only 30 are the components of the three sextet states (one Δ, one Π and one Σ^+), the others being quartet and doublet ones more or less coupled to them. However, the three sextet states form a cluster of fairly close-lying mutually perturbing states shifted downwards far away from the other components because of Hund's rule. Therefore, we shall make the approximation that this group of sextet states can be treated separately from the rest of the states of the molecule.

The Hamiltonian is expressed as:

$$H = H_{ev} + H_{so} + H_{rot} \tag{1}$$

where H_{ev} is the vibronic (electronic plus vibration) Hamiltonian;

H_{so} is the spin–orbit Hamiltonian

$$H_{so} = \sum_i a_i \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i \tag{2}$$

H_{rot} is the rotation Hamiltonian

$$H_{rot} = B(\boldsymbol{J} - \boldsymbol{L} - \boldsymbol{S})^2. \tag{3}$$

Smaller effects such as direct spin–spin and spin–rotation interactions, hyperfine structure, centrifugal distortion, are neglected.

The rovibronic levels are the eigenvalues of the matrix of the Hamiltonian. As usual we set up this matrix in the case a basis set (Hougen 1970). The energy matrix of the three sextet states of the $(3d^64s)$ group is a 30×30 matrix which factorises into

two 15×15 matrices, one for the e levels, the other for the f levels (Brown *et al* 1975). Evaluation of their elements is straightforward using conventional methods (Hougen 1970, Freed 1966, Kovacs 1969). The expressions are given in table 2.

Table 2. Non-zero matrix elements for sextet–sextet interactions. (*a*) Matrix elements not involving a $^6\Sigma_{1/2}$ state. (*b*) Matrix elements involving a $^6\Sigma_{1/2}$ state.

(*a*)

$\langle {}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}|H_{ev}|{}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}\rangle = T_{ev}({}^6\Lambda)$

$\langle {}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}|H_{so}|{}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}\rangle = A_\Lambda \Lambda\Sigma$

$\langle {}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}|H_{so}|{}^6(\Lambda-1)_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}\rangle = [\frac{35}{4} - \Sigma(\Sigma+1)]^{1/2}\xi_{\Lambda,\Lambda-1}$

$\langle {}^6\Sigma^+_\Sigma, J, {}^{e}_{f}|H_{so}|{}^6\Sigma^-_\Sigma, J, {}^{e}_{f}\rangle = -\Sigma\xi_{\Sigma^+\Sigma^-}$

where $\xi_{\Lambda,\Lambda-1} = (105)^{-1/2}A^{ss}_{\Lambda,\Lambda-1}$ (Freed 1966)

$\langle {}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}|H_r|{}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}\rangle = BJ(J+1) + B[S(S+1) - \Sigma^2 - \Omega^2] + B\langle L^2_\perp\rangle$

$\langle {}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}|H_r|{}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma+1}, J, {}^{e}_{f}\rangle = -B[\frac{35}{4} - \Sigma(\Sigma+1)]^{1/2}[J(J+1) - (\Lambda+\Sigma)(\Lambda+\Sigma+1)]^{1/2}$

$\langle {}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}|H_r|{}^6(\Lambda-1)_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}\rangle = B\eta_{\Lambda,\Lambda-1}[\frac{35}{4} - \Sigma(\Sigma+1)]^{1/2}$

$\langle {}^6\Lambda_{\Lambda+\Sigma}, J, {}^{e}_{f}|H_r|{}^6(\Lambda-1)_{\Lambda+\Sigma-1}, J, {}^{e}_{f}\rangle = -B\eta_{\Lambda,\Lambda-1}[J(J+1) - (\Lambda+\Sigma)(\Lambda+\Sigma-1)]^{1/2}$

where $\eta_{\Lambda,\Lambda-1} = \langle\Lambda|L^+|\Lambda-1\rangle$

$\langle {}^6\Pi_{-1/2}, J, {}^{e}_{f}|H_r|{}^6\Sigma_{3/2}, J, {}^{e}_{f}\rangle = \mp(-1)^s B\eta_{\Pi\Sigma}[J(J+1) - \frac{3}{4}]^{1/2}$

$\langle {}^6\Pi_{-3/2}, J, {}^{e}_{f}|H_r|{}^6\Sigma_{5/2}, J, {}^{e}_{f}\rangle = \mp(-1)^s B\eta_{\Pi\Sigma}[J(J+1) - \frac{15}{4}]^{1/2}$

$\langle {}^6\Pi_{-3/2}, J, {}^{e}_{f}|H_{so} + H_r|{}^6\Sigma_{3/2}, J, {}^{e}_{f}\rangle = \pm(-1)^s(5)^{1/2}(\xi_{\Pi\Sigma} + B\eta_{\Pi\Sigma})$

where $s = 0$ for $^6\Sigma^+$ states and $s = 1$ for $^6\Sigma^-$ states

(*b*)

$\langle {}^6\Sigma_{1/2}, J, {}^{e}_{f}|H|{}^6\Sigma_{1/2}, J, {}^{e}_{f}\rangle = T_{ev}({}^6\Sigma) + \frac{33}{4}B + BJ(J+1) \mp 3B(J+\frac{1}{2})$

$\langle {}^6\Sigma^+_{1/2}, J, {}^{e}_{f}|H|{}^6\Sigma^-_{1/2}, J, {}^{e}_{f}\rangle = -\frac{1}{2}\xi_{\Sigma^+\Sigma^-} + BJ(J+1) \pm 3B(J+\frac{1}{2})$

$\langle {}^6\Sigma_{3/2}, J, {}^{e}_{f}|H|{}^6\Sigma_{1/2}, J, {}^{e}_{f}\rangle = -B(8)^{1/2}[J(J+1) - \frac{3}{4}]$

$\langle {}^6\Pi_{-1/2}, J, {}^{e}_{f}|H|{}^6\Sigma_{1/2}, J, {}^{e}_{f}\rangle = \pm(-1)^s(8)^{1/2}(\xi_{\Pi\Sigma} + B\eta_{\Pi\Sigma})$

$\langle {}^6\Pi_{1/2}, J, {}^{e}_{f}|H|{}^6\Sigma_{1/2}, J, {}^{e}_{f}\rangle = 3(\xi_{\Pi\Sigma} + B\eta_{\Pi\Sigma}) \mp (-1)^s B\eta_{\Pi\Sigma}(J+\frac{1}{2})$

In very favourable cases, one can perform a complete deperturbation, i.e. use the energy matrix to go back from spectroscopic data to Hamiltonian parameters. This is clearly impossible in FeCl because the available experimental data (Delaval *et al* 1980) are too fragmentary to be fitted unambiguously in view of the numerous interactions implied. In the following our purpose is just to interpret the observed features described in § 1, i.e. to show that the model adopted can provide theoretical explanations for the observed anomalies.

3.2. The method

As said above, the fundamental hypothesis of the model is the structure scheme derived from the *ab initio* calculations of § 2 and discussed at the beginning of § 3, namely the interaction between the three sextet states ($^6\Delta$, $^6\Pi$, $^6\Sigma^+$) of the ($3d^6 4s$) group of configurations. We show in the following that this model indeed allows a quantitative interpretation of the two special features associated with the X $^6\Delta$ ground state. These features are the Ω evolution of the spin–orbit splittings and effective

rotational constants on the one hand, and the magnitude of the Λ-type doubling effects on the other hand. In view of the complexity of the problem, this agreement cannot be fortuitous and it fully confirms the reliability of the model.

In a preliminary attempt to check the model we assumed that all the missing parameters could be taken from the *ab initio* calculations: the electronic term values were thus fixed at zero (for $^6\Delta$), 1211 cm^{-1} (for $^6\Sigma^+$) and 2515 cm^{-1} (for $^6\Pi$) while the spin–orbit interactions were expressed in term of a single parameter, $\zeta(3d_{Fe})$, assuming, in agreement with theory, that the 11σ, 5π and 1δ orbitals were purely of Fe(3d) character. The $\zeta(3d_{Fe})$ parameter is the atomic spin–orbit parameter of the 3d shell of iron, that we take equal to 400 cm^{-1} following the calculations of Froese Fischer (1968) which are excellent agreement with experimental data (Moore 1952). The corresponding numerical values adopted for the spin–orbit parameters and to be used in the general formulae of table 2 are given in table 3. Moreover the B rotational constants were assumed to be the same for all three states. They were taken equal to the mean value of the effective rotational constants of the X $^6\Delta$ state, i.e. 0.1653 cm^{-1}. The off-diagonal matrix elements of the rotation Hamiltonian were determined assuming pure precession of the sextet states on the 3d shell of iron, exactly as for the spin–orbit elements. They were calculated from the expressions of table 2 using the numerical values of the $\eta_{\Lambda,\Lambda-1}$ given in table 3.

Table 3. Values of the off-diagonal parameters appearing in the energy matrix of the sextet states of FeCl.

(3d^{6}4s) group of sextet states (X $^6\Delta$, Y $^6\Sigma^+$, Z $^6\Pi$)

$$\xi_{\Delta\Pi} = -\frac{\zeta(3d)}{5} \qquad \xi_{\Pi\Sigma^+} = (\tfrac{3}{2})^{1/2}\frac{\zeta(3d)}{5} \qquad \eta_{\Delta\Pi} = 2 \qquad \eta_{\Pi\Sigma^+} = -(6)^{1/2}$$

(3d^{6}4p) group of sextet states ($^6\Phi$, $^6\Delta$, $^6\Pi$(I), $^6\Pi$(II), $^6\Sigma^+$, $^6\Sigma^-$)

$$\xi_{\Phi\Delta} = -\frac{\zeta(3d)}{5} \qquad \xi_{\Delta\Pi(I)} = 0 \qquad \xi_{\Delta\Pi(II)} = (\tfrac{3}{2})^{1/2}\frac{\zeta(3d)}{5} \qquad \xi_{\Pi(I)\Sigma^\pm} = -(2)^{1/2}\frac{\zeta(3d)}{10}$$

$$\xi_{\Pi(II)\Sigma^\pm} = \pm(3)^{1/2}\frac{\zeta(3d)}{10} \qquad \xi_{\Sigma^+\Sigma^-} = -\frac{\zeta(3d)+\zeta(4p)}{5}$$

$$\eta_{\Phi\Delta} = 2 \qquad \eta_{\Delta\Pi(I)} = 0 \qquad \eta_{\Delta\Pi(II)} = -(6)^{1/2} \qquad \eta_{\Pi(I)\Sigma^\pm} = (2)^{1/2} \qquad \eta_{\Pi(II)\Sigma^\pm} = \mp(3)^{1/2}$$

where $\zeta(3d)$ and $\zeta(4p)$ are atomic spin–orbit parameters of the 3d and 4p shells deduced from the experimental atomic term values given by Moore (1952) ($\zeta(3d) = 400$ cm^{-1}; $\zeta(4p) = 400$ cm^{-1})

3.3. The results

Having chosen an *ab initio* value of the A(X $^6\Delta$) spin–orbit constant equal to -160 cm^{-1}, that is, a value compatible with that deduced from the spectroscopic data (Delaval *et al* 1980), it is logical to find that the agreement with experimental data is very good for the effective B constants: they follow the experimental evolution fairly closely. The features that really depend on the location of the perturbers are the deviations of the spin–orbit splittings from the case a equidistance rule and the magnitude of the Λ-type doubling effect observed in the X $^6\Delta_{1/2}$ component of the ground state.

3.3.1. The spin–orbit splitting of the ground state. The first feature should, in principle, yield information upon the location of the Z $^6\Pi$ state. When the influence of this

state is taken into account, the spin–orbit Ω-components of the $X\,^6\Delta$ state are no longer separated by a constant energy, $A\Lambda$. This is due to the dependence of the $^6\Delta$–$^6\Pi$ spin–orbit interaction on Ω or, equivalently, on Σ. According to table 2

$$\langle {}^6\Delta_{\Omega=2+\Sigma}|H_{so}|{}^6\Pi_{\Omega=1+(\Sigma+1)}\rangle = \left(\frac{35}{4}-\Sigma(\Sigma+1)\right)^{1/2}.\xi_{\Delta\Pi} \tag{4}$$

where $\xi_{\Delta\Pi}$ is equal to $-80\ \mathrm{cm}^{-1}$ (table 3) assuming pure precession of the states on the Fe(3d) shell.

Using second-order perturbation theory, each $X\,^6\Delta_\Omega$ component is therefore shifted downwards in such a way that the separation between successive components Ω and $\Omega+1$ becomes

$$E(X\,^6\Delta_{\Omega+1})-E(X\,^6\Delta_\Omega)=2A-\frac{2\xi_{\Delta\Pi}^2}{E(X\,^6\Delta)-E(Z\,^6\Pi)}(\Sigma+1). \tag{5}$$

This effect, which makes the spin–orbit splitting between successive components become a linear function of Σ (or Ω), is schematically illustrated in figure 1.

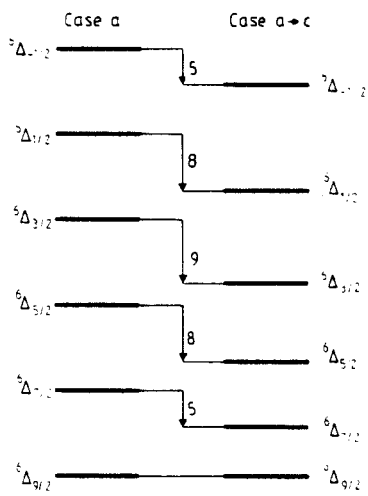


Figure 1. Spin–orbit splitting of a $^6\Delta$ state interacting with an upper $^6\Pi$ state. In Hund's case a, $E_\Delta = E_\Delta^\circ + A_\Delta\Lambda\Sigma$; in case a→c; $E_\Delta = E_\Delta^\circ + A_\Delta\Lambda\Sigma + [\frac{35}{4}-\Sigma(\Sigma+1)]\,\xi_{\Delta\Pi}^2(E_\Delta - E_\Pi)^{-1}$.

Unfortunately, spectroscopic data only give information about differences between the splittings in the lower and upper states of the transition, not on the splittings themselves. We have therefore to wait for the next section, where the upper states are discussed, before drawing information from the subbands splittings experimentally measured.

3.3.2. The Λ-type doubling in the $X\,^6\Delta_{1/2}$ component. Eventually the best piece of information comes from the second feature, that is the Λ-type doubling of the lines of the $^6\Phi_{3/2}$–$X\,^6\Delta_{1/2}$ transition. It is reasonable—and this will be confirmed *a posteriori*—to suggest that the $^6\Phi_{3/2}$ component has a negligible splitting so that the whole Λ-type doubling of the lines can be attributed to the $X\,^6\Delta_{1/2}$ component.

Diagonalisation of the ($3d^64s$) energy matrix (table 2) for various values of the rotational quantum number indicates that the Λ-doubling effect in the $X\,^6\Delta_{1/2}$ state is linear in J. As usual we set

$$\Delta\nu_{ef} = -p(X\,^6\Delta_{1/2})(J+\tfrac{1}{2}).$$

Using the 'pure precession' values of the ξ and η coupling elements (given in table 3) and the *ab initio* electronic term values (given in table 1) one gets a value two times too great for p, the Λ-doubling parameter (*ab initio*: $p(X\,^6\Delta_{1/2}) = 0.016\ \mathrm{cm}^{-1}$, observed: $p(X\,^6\Delta_{1/2}) = 0.008\ \mathrm{cm}^{-1}$). On account of the intricacy of the phenomenon (see below), failing by a factor of two should be considered in this case as a fairly satisfactory result for the *ab initio* calculations. Rather slight changes of the electronic term values are sufficient to get an exact agreement with the experimental value of $p(X\,^6\Delta_{1/2})$. As good an agreement is also obtained for more drastic changes of the term values. In fact there is a continuous set of combinations of $X\,^6\Delta$, $Y\,^6\Sigma^+$ and $Z\,^6\Pi$ term values that account correctly for the observed value of $p(X\,^6\Delta_{1/2})$. These combinations are given in diagram form in figure 2. The $T_e(Y\,^6\Sigma^+)$ and $T_e(Z\,^6\Pi)$ term values are totally correlated hence not determinable. However for later purposes, and in the lack of experimental observations of the Y and Z states, we shall assume

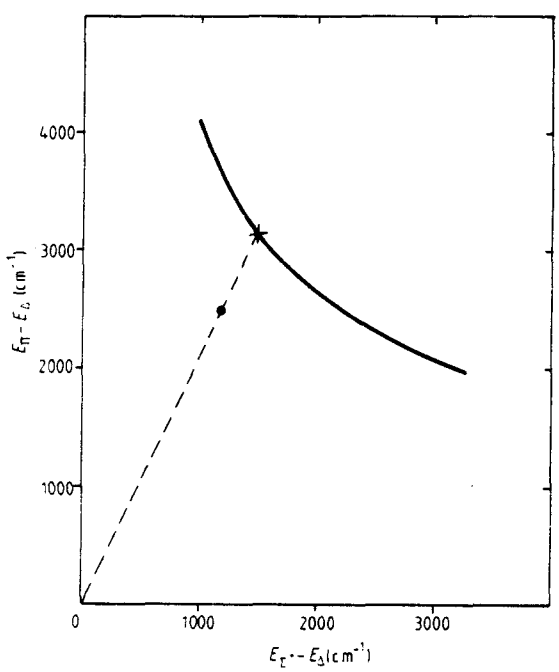


Figure 2. Determination of the relative positions of the $^6\Pi$ and $^6\Sigma^+$ states of the ($3d^64s$) group from the Λ-doubling effect in the ground state (every point on the curve is suitable; it gives a $p(^6\Delta_{1/2})$ value in agreement with experiment: $p(^6\Delta_{1/2}) = 8\times10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$). The points below (above) the curve give values larger (smaller) than the experimental value of p. The isolated point corresponds to *ab initio* values of $T_e(^6\Pi)$ and $T_e(^6\Sigma^+)$. It gives $p(^6\Delta_{1/2}) = 16\times10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$. The cross on the curve corresponds to the values of $T_e(^6\Pi)$ and $T_e(^6\Sigma^+)$ that give the experimental value $p(^6\Delta_{1/2}) = 8\times10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$, while retaining the *ab initio* value of the ratio $T_e(^6\Sigma^+)/T_e(^6\Pi)$.

that the value of the ratio $T_e(Y\,^6\Sigma^+)/T_e(Z\,^6\Pi)$ deduced from *ab initio* calculations (i.e. 0.48) is correct. Within this assumption, the experimental value of $p(X\,^6\Delta_{1/2})$ is obtained for $T_e(Y\,^6\Sigma^+) = 1500\ \mathrm{cm}^{-1}$ and $T_e(Z\,^6\Pi) = 3100\ \mathrm{cm}^{-1}$. It must be remembered that these results rely on the basic assumption of pure precession between the three sextet states. If the interaction between the states were smaller than assumed, the curve of figure 2 would be shifted downwards and the T_e values reduced accordingly.

It is interesting to understand the origin of this Λ-type doubling effect in $X\,^6\Delta_{1/2}$ from the point of view of perturbation theory. The interactions involved are summarised in table 4. They are of three types. Primarily, Λ doubling of a $\Lambda_{1/2}$ state is a fourth-order effect which arises from the fact that $\langle\Pi_{\pm1/2}|H_{so}+H_R|\Sigma_{1/2}\rangle$ matrix elements are different for e-level interactions and f-level ones. These are the interactions noted A and C in table 4. Moreover in the case of states in pure precession as in FeCl, two fifth-order terms noted Band D must be taken into account as they can indeed compete with the largest fourth-order terms (B is due to the non-degeneracy of levels of same values of J inherent in the case b nature of the Σ state). These four terms are proportional to $(J+\frac{1}{2})$. Their sum accounts for 95% of the 'exact' value of the $p(X\,^6\Delta_{1/2})$ Λ-doubling parameter obtained by direct diagonalisation. Note that the interpretation given here is able to determine that $\Delta\nu_{ef}$ is negative so that $p(X\,^6\Delta_{1/2})$ is positive, which was undeterminable from only experimental data.

From these results for the $X\,^6\Delta_{1/2}$ component, it comes out that the $X\,^6\Delta_{-1/2}$ component must also exhibit a non-negligible Λ-doubling effect linear in $(J+\frac{1}{2})$ characterised by a $p(X\,^6\Delta_{-1/2})$ parameter equal to about $-0.003\ \mathrm{cm}^{-1}$ i.e. almost half the $p(X\,^6\Delta_{1/2})$ one. As shown in table 4, a small part, 10%, of this Λ-doubling effect in the $^6\Delta_{-1/2}$ component is due to a fifth-order contribution connected with the case b non-degeneracy in J of $^6\Sigma^+$ levels but the main contribution comes from another fifth-order term equal though opposite in sign to the D term appearing for the $^6\Delta_{1/2}$ component. The $p(X\,^6\Delta_{-1/2})$ parameter was not directly accessible from the experimental data since the splitting observed in the $^6\Phi_{1/2}$–$^6\Delta_{-1/2}$ sub-band is the difference of $p(^6\Phi_{1/2})$ and $p(^6\Delta_{-1/2})$ which can be expected to have similar orders of magnitude. This point will be stated more precisely in the next section after the treatment of the $(3d^64p)$ group of sextet states.

4. The $(3d^64p\pi)$ group and the structure of the observed $^6\Phi$ and $^6\Pi$ states

According to the *ab initio* calculations reported in § 2, the two upper-lying states, $^6\Phi$ and $^6\Pi$ of the observed transitions belong to the same configuration, i.e. $Fe^+(3d^6(\sigma\pi^2\delta^3)4p\pi)Cl^-$. This configuration is one of the three configurations of the $(3d^64p\pi)$ group giving rise to sextet states. The two others are $Fe^+(3d^6(\sigma^2\pi^2\delta^2)4p\pi)Cl^-$ giving a $^6\Pi$ state. To avoid confusion, we shall label this last state $^6\Pi(\mathrm{II})$ while the observed $^6\Pi$ will be labelled $^6\Pi(\mathrm{I})$. Anyway the situation for the $(3d^64p\pi)$ group is far more complicated than that of the $(3d^64s)$ group.

As in § 3, we shall disregard the other states, quartet and doublet, of the $(3d^64p\pi)$ group and limit the interaction matrix to the six sextet states quoted above. This assumes that the quartet states of the group are sufficiently distant in energy from the cluster of sextet states to allow the quartet–sextet interactions to be neglected, even though the quartet–sextet and sextet–sextet spin–orbit matrix elements are of similar magnitude.

Table 4. Main interactions giving Λ-type doubling $[\Delta\nu_{ef} = -p(J+\frac{1}{2})]$ in the X $^6\Delta$ state.

Interaction	Contribution to p (in cm^{-1})
$^6\Delta_{1/2}$ component	
A $^6\Delta_{1/2}$–$^6\Pi_{1/2}$–$^6\Sigma_{1/2}$–$^6\Pi_{1/2}$–$^6\Delta_{1/2}$	$\dfrac{96B\eta_{\Pi1\Sigma}\xi_{\Pi1\Sigma}\,\xi^2_{\Delta\Pi}}{\nu(\Delta_{1/2},\Pi_{1/2})^2\nu(\Delta_{1/2},\Sigma_{1/2})} = 2.41\times10^{-3}$
B $^6\Delta_{1/2}$–$^6\Pi_{1/2}$–$^6\Sigma_{1/2}$–$^6\Pi_{1/2}$–$^6\Delta_{1/2}$	$\dfrac{432B\xi^2_{\Pi1\Sigma}\xi^2_{\Delta\Pi}}{\nu(\Delta_{1/2},\Pi_{1/2})^2\nu(\Delta_{1/2},\Sigma_{1/2})^2} = 0.35\times10^{-3}$
C $^6\Delta_{1/2}$–$^6\Pi_{1/2}$–$^6\Sigma_{1/2}$–$^6\Pi_{1/2}$–$^6\Delta_{1/2}$	$\dfrac{96B\eta_{\Delta\Pi}\xi^2_{\Pi1\Sigma}\xi_{\Delta\Pi}}{\nu(\Delta_{1/2},\Pi_{1/2})\nu(\Delta_{1/2},\Sigma_{1/2})\nu(\Delta_{1/2},\Pi_{-1/2})} = 2.34\times10^{-3}$
D $^6\Delta_{1/2}$–$^6\Pi_{1/2}$–$^6\Sigma_{1/2}$–$^6\Pi_{-1/2}$–$^6\Delta_{-1/2}$–$^6\Delta_{1/2}$	$\dfrac{480B\xi^2_{\Pi1\Sigma}\xi^2_{\Delta\Pi}}{\nu(\Delta_{1/2},\Pi_{1/2})\nu(\Delta_{1/2},\Sigma_{1/2})\nu(\Delta_{1/2},\Pi_{-1/2})\nu(\Delta_{1/2},\Delta_{-1/2})} = 2.60\times10^{-3}$
Total (A + B + C + D) = 7.7×10^{-3}	
$^6\Delta_{-1/2}$ component	
$^6\Delta_{-1/2}$–$^6\Pi_{-1/2}$–$^6\Sigma_{1/2}$–$^6\Pi_{1/2}$–$^6\Delta_{1/2}$–$^6\Delta_{-1/2}$	$\dfrac{480B\xi^2_{\Pi1\Sigma}\xi^2_{\Delta\Pi}}{\nu(\Delta_{-1/2},\Pi_{-1/2})\nu(\Delta_{-1/2},\Pi_{1/2})\nu(\Delta_{-1/2},\Sigma_{1/2})\nu(\Delta_{-1/2},\Delta_{1/2})} = -3.46\times10^{-3}$
$^6\Delta_{-1/2}$–$^6\Pi_{-1/2}$–$^6\Sigma_{1/2}$–$^6\Pi_{-1/2}$–$^6\Delta_{-1/2}$	$\dfrac{240B\xi^2_{\Delta\Pi}\xi^2_{\Pi1\Sigma}}{\nu(\Delta_{-1/2},\Pi_{-1/2})^2\nu(\Delta_{-1/2},\Sigma_{1/2})^2} = 0.29\times10^{-3}$

where ν ( ) is shorthand for the energy difference and is calculated using deperturbed values of T_e and $A\Lambda$ (table 6) (for instance: $\nu(\Delta_{1/2},\Pi_{1/2}) = T_e(^6\Delta) - 3/2A\Lambda(^6\Delta) - T_e(^6\Pi) + 1/2A\Lambda(^6\Pi)$).

The energy matrix of the six sextet states of the $(3d^6 4p\pi)$ group factorises into two 30×30 e and f matrices. The matrix elements can be calculated using the general expressions of table 2.

It is worthwhile to notice the $\langle {}^6\Pi(\mathrm{I})|H_{so}|{}^6\Delta\rangle$ matrix elements are equal to zero. Therefore the ${}^6\Pi(\mathrm{I})$ and ${}^6\Phi$ observed states cannot be coupled via ${}^6\Delta$ so that the fitting of their properties can be treated separately. The ${}^6\Phi$–${}^6\Delta$ system is experimentally better documented than the ${}^6\Pi$–${}^6\Delta$ one and we shall focus on it almost exclusively. The experimental pieces of information about the ${}^6\Phi$–${}^6\Delta$ system are threefold:

(i) the B_Σ rotational constants;

(ii) the spectral position of the sub-bands and the separations between them;

(iii) the Λ-type doubling in the ${}^6\Phi_{1/2}$–${}^6\Delta_{-1/2}$ and in the ${}^6\Phi_{3/2}$–${}^6\Delta_{1/2}$ sub-bands.

Numerical evaluation of the matrix elements of the energy matrix requires a number of assumptions to be made in order to complement the little information provided by experiment. Thus the values of the off-diagonal elements (see table 3) were calculated under the assumption that the six sextet states of the $(3d^6 4p\pi)$ group follow a pure precession model on the 3d shell ($\zeta(3d) = 400\ \mathrm{cm}^{-1}$).

In an elementary step we fixed all the unknown quantities (term values, spin–orbit splittings) at their *ab initio* values given in table 1 and we performed a diagonalisation of the $(3d^6 4p\pi)$ sextet state matrix. Of course, due to the uncertainty of *ab initio* calculations of energy separations, a quantitative agreement with experiment could not be expected but the main features of the spectrum were qualitatively reproduced as shown in table 5 (last column).

Table 5. Main features of the ${}^6\Phi$–${}^6\Delta$ 0–0 band: a comparison of experimental data (in cm^{-1}) with those obtained either using deperturbed parameters (from table 6) or using *ab initio* parameters (from table 1). (*a*) Band origins (ν_0) and separation between successive sub-bands. (*b*) Λ-doubling parameter differences.

	Experiment		Deperturbation		*Ab initio*	
(*a*)						
$\nu_0({}^6\Phi_{11/2}-{}^6\Delta_{9/2})$	29 269.20		29 269.14		29 024.1	
		72.55		72.48		92.3
$\nu_0({}^6\Phi_{9/2}-{}^6\Delta_{7/2})$	29 196.65		29 196.66		28 931.8	
		63.50		63.28		79.0
$\nu_0({}^6\Phi_{7/2}-{}^6\Delta_{5/2})$	29 133.15		29 133.38		28 852.8	
		54.18		54.23		65.9
$\nu_0({}^6\Phi_{5/2}-{}^6\Delta_{3/2})$	29 078.97		29 079.15		28 786.9	
		44.51		44.65		50.1
$\nu_0({}^6\Phi_{3/2}-{}^6\Delta_{1/2})$	29 034.46		29 034.50		28 736.8	
		34.24		33.72		25.2
$\nu_0({}^6\Phi_{1/2}-{}^6\Delta_{-1/2})$	29 000.22		29 000.78		28 711.6	
(*b*)						
$p({}^6\Phi_{3/2})-p({}^6\Delta_{1/2})$	8×10^{-3}		8×10^{-3}		17×10^{-3}	
$p({}^6\Phi_{1/2})-p({}^6\Delta_{-1/2})$	2.5×10^{-3}		2.5×10^{-3}		3×10^{-3}	

In a second step, spin–orbit splittings ($A\Lambda$) and term values (T_e) of the unobserved sextet states were allowed to vary. However, for the sake of convergence, energy separations between the ${}^6\Sigma^+$, ${}^6\Delta$ and ${}^6\Sigma^-$ states were still constrained to be equal to their *ab initio* value. This should be fairly justified for these three states belong to a single configuration. Within the frame of this model, the quantities characteristic of

the ($3d^64p\pi$) group which remained to be fitted, were the spin–orbit constants $A\Lambda(^6\Phi)$ and $A\Lambda(^6\Delta)$ and the energies of the $^6\Pi$(II) and $^6\Delta$ states relative to the $^6\Phi$ one. Another parameter (but relative to the ground state), the spin–orbit constant of the X $^6\Delta$ ground state, also needed to be varied to account for the evolution of the rotational constant of the $^6\Phi$ state with the Σ quantum number.

Under these conditions, the fitting of the lines of the $^6\Phi$–X $^6\Delta$ system led to the deperturbed constants given in table 6. In spite of the small number of parameters varied and of the drastic approximations made in order to calculate fixed values of the other ones, the model was able to reproduce the main features of the spectrum with high accuracy (see table 5). With this set of deperturbed parameters of table 6, all the lines of the $^6\Phi$–$^6\Delta$ observed spectrum are reproduced with an accuracy better than 0.5 cm^{-1} (standard deviation: 0.1 cm^{-1}). This accuracy could be refined even further by increasing the number of varied parameters. We consider that this very good agreement is evident confirmation of the validity of our interpretation of the observed spectrum as being due to transitions between states of the ($3d^64p\pi$) and ($3d^64s$) groups with a marked tendency towards case c coupling scheme assigned to the closeness of the sextet states.

Table 6. Deperturbed constants of FeCl.

	States	T_e (cm^{-1})	$A\Lambda$ (cm^{-1})
($3d^64s$) group	$^6\Delta$	0	−180
$B'' = 0.1653$ cm^{-1}	$^6\Sigma^+$	1 500	—
	$^6\Pi$	3 100	−80†
($3d^64s$) group	$^6\Pi_{(I)}$	27 968	−160
$B' = 0.1736$ cm^{-1}	$^6\Sigma^-$	28 310	—
	$^6\Phi$	29 149.2	−132
	$^6\Delta$	30 110	−106
	$^6\Pi_{(II)}$	31 850	30†
	$^6\Sigma^+$	31 900	—

† Fixed values.

It is worthwhile noticing that the $\Omega = \frac{1}{2}$ component is the only $^6\Phi$ component that exhibits a significant Λ-type doubling ($p = 0.0005$ cm^{-1}). Nevertheless this value is six times smaller than the p value of the $\Omega = -\frac{1}{2}$ component of the X $^6\Delta$ state, even though this is not a $\Omega = \frac{1}{2}$ level. From this it can be concluded that practically all of the line splitting in the $^6\Phi_{1/2}$–X $^6\Delta_{-1/2}$ sub-band must be assigned to the Λ-type doubling of the lower X $^6\Delta_{-1/2}$ state.

After the fitting of the $^6\Phi$–X $^6\Delta$ transition was completed, we looked at the $^6\Pi$(I)–X $^6\Delta$ transition. The $^6\Pi$(I) state is expected to be very strongly perturbed by the $^6\Sigma^-$ state which, according to the results of the deperturbation of the $^6\Phi$–X $^6\Delta$ transition, is almost degenerate with the $^6\Pi$(I) state. The interaction is so strong that the energy pattern is likely to be completely irregular with certain components in a case c coupling scheme resulting from a fifty–fifty mixing of $^6\Pi$ and $^6\Sigma^-$ characters. One of the most peculiar effects is the occurrence of a large Λ-type doubling in both the $^6\Pi_{1/2}$ and $^6\Pi_{-1/2}$ components, each of which being divided in two well separated

e and f states with completely different spectroscopic properties. This complexity is reflected in the observed $^6\Pi(\mathrm{I})$–X $^6\Delta$ transitions which we were only able to clearly analyse in the unperturbed $\Omega' = \frac{7}{2} \rightarrow \Omega'' = \frac{9}{2}$ sub-band.

5. Conclusion

The major interest of the deperturbation presented here is not primarily the determination of a consistent set of spectroscopic parameters that fit the spectral data but rather the confirmation of the validity of the model stemming from the *ab initio* calculations. For this reason this work should be considered more as a case study of complex interactions with original consequences than a state-of-the-art deperturbation in the usual sense.

Because of the intricacy of the interactions between the numerous states involved and in the lack of sufficiently numerous experimental data, too many parameters had to be fixed to expect high accuracy for the values of the fitted parameters. Yet the off-diagonal parameters were fixed and trial values of the varied parameters obtained from the knowledge of the electronic structure provided by *ab initio* calculations.

Spin–orbit and Coriolis interactions within the sextet manifold of states of the $(3d^64s)$ group and the $(3d^64p\pi)$ one were able to explain, at a fairly quantitative level, the various effects observed in the FeCl ultraviolet bands. Probably the most informative results of this work are the explanation of the Λ-type doubling effect in the $\Omega = \frac{1}{2}$ components of the X $^6\Delta$ and $^6\Phi$ states and the discovery of similar effects with the same order of magnitude in the $\Omega = -\frac{1}{2}$ component of the $^6\Delta$ state.

The interactions in FeCl seem to have more pronounced influence on the band structure than the interactions in FeF. In both molecules the origin of these interactions is the spin–orbit coupling in the 3d shell of iron but the effects are enhanced in FeCl because of the closing of the states within each of the $(3d^64s)$ and $(3d^64p\pi)$ groups. One can expect these effects to be still stronger in the heavier iron halides FeBr and FeI that have not yet been rotationally analysed.

References

Bagus P S, Liu B, McLean A D and Yoshimine M 1972 *ALCHEMY* IBM Research Lab., San Jose, California 95114, USA

Brown J M *et al* 1975 *J. Mol. Spectrosc.* **55** 500

Claydon C R and Carlson K D 1967 *J. Chem. Phys.* **49** 1331–9

Clementi E, Matcha R and Veillard A 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 1865–6

Clementi E and Raimondi D L 1963 *J. Chem. Phys.* **63** 2805–9

Delaval J M, Dufour C and Schamps J 1980 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **13** 4757–69

Freed K F 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 4214–41

Froese Fischer C 1968 *Some Hartree Fock Results for the Atoms* (Vancouver: University of British Columbia)

Hougen J T 1970 *NBS Monograph* No 115 (Washington, DC: US Govt Printing Office)

Huzinaga S and Arnau C 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 451–3

Kovacs J 1969 *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules* (London: Hilger)

Mesnage P 1939 *Ann. Phys., Paris* **12** 5–87

Moore C E 1952 *Atomic Energy Levels* NBS Circular No 467 (Washington, DC: US Govt Printing Office)

Pouilly B, Schamps J, Lumley D J W and Barrow R F 1978a *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **11** 2281–7

—— 1978b *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **11** 2289–99

Reddy S P 1959 *J. Sci. Ind. Res.* B **18** 188–90

Reddy S P and Rao P T 1960 *J. Mol. Spectrosc.* **4** 16–22

Physica Scripta. Vol. 25, 329–332, 1982.

ARTICLE 3

Laser Induced Fluorescence of an Infrared $Y^2\Sigma^+$–$X^2\Pi_i$ Transition of CuO: Interpretation of the $X^2\Pi_i$ Ground State Λ-Type Doubling

Y. Lefebvre, B. Pinchemel, J. M. Delaval and J. Schamps

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, Equipe de Recherche associée au CNRS No. 303, Bâtiment P.5., Université de Lille I, 59655, Villeneuve d'Ascq, France

Received October 8, 1981; accepted October 16, 1981

Abstract

A new state of CuO, labelled $Y\,^2\Sigma^+$, predicted by *ab initio* calculations, has been observed in an infrared transition with the $X\,^2\Pi_i$ ground state at 7800 cm^{-1} ($\lambda = 1.3\,\mu$m). Significant population of the new Y state was achieved via collisional transfer from the $A\,^2\Sigma$ state, itself populated by c.w. dye-laser pumping.

From *ab initio* calculations, it is shown that the $Y\,^2\Sigma^+$ and $X\,^2\Pi_i$ states form an unique perturber pair interacting on oxygen centered $2p\sigma$–$2p\pi$ orbitals. In the frame of this interpretation, the theoretical magnitude of the $X\,^2\Pi_{1/2}$ Λ-type splitting deduced from the *ab initio* wavefunctions is in good agreement with the spectroscopic value. It fixes a positive sign for the corresponding p parameter and determines definitively the electronic parities of all the $^2\Sigma$ levels of CuO.

1. Introduction

Detailed *ab initio* SCF–CI calculations in progress in our laboratory [1] predict existence of a $^2\Sigma^+$ state of CuO lying less than 10 000 cm^{-1} above the $X\,^2\Pi_i$ ground state with which it forms an unique perturber pair of levels interacting on oxygen-centered $2p\sigma$–$2p\pi$ orbitals. An important reason for looking for this $^2\Sigma^+$state is that it is expected to be the key for the interpretation of the Λ-doubling parameter of the $X\,^2\Pi_{1/2}$ component, the sign of which is still a subject of controversy [2, 3].

Neither the $A\,^2\Sigma$ state ($T_e = 16\,492$ cm^{-1}) [3] nor the $A'\,^2\Sigma$ state ($T_e = 15\,532$ cm^{-1}) [2] can be this $^2\Sigma^+$ state, not only because they lie too high but chiefly because their large γ-splitting reveals an unpaired copper $3d$-electron, in opposition with the closed-shell structure theoretically predicted for the $3d$ orbitals in the state searched for. Possibly this state might have been the $\delta\,^2\Sigma$ state recently observed at about 12 700 cm^{-1} by Appelblad et al. [4] in low resolution laser induced fluorescence experiments although, as the two others, it is somewhat higher than theoretically expected.

In order to look for this hypothetical new $^2\Sigma^+$ state we carried out systematic investigation of the near infrared (0.8–3 μm) fluorescence of CuO. The failure of conventional techniques led us to try and produce CuO molecules in the hunted $^2\Sigma^+$ state via collision energy transfer from the $A\,^2\Sigma$ state easily populated by a dye-laser set on the wavelength of the A–X transition. The method which already allowed the first observation of the γ and δ state [4] proved again to be successful: bands typical of a transition between an unknown $^2\Sigma$ state and the $X\,^2\Pi_i$ ground state of CuO were indeed observed at 7800 cm^{-1} ($\lambda = 1.3\,\mu$m), exactly in the region where they were predicted by our *ab initio* calculations.

2. Results of *ab initio* calculations

As previously stated, the motivation for searching a low-lying $^2\Sigma^+$ state of CuO proceeds from the results of *ab initio* calculations performed in our laboratory. Computational details about these calculations will be reported in a general paper especially devoted to the interpretation of the electronic structure of CuO [1] and dealing with the whole manifold of high-lying states with an open copper $3d$-shell. Here we will just be concerned with the lowest-lying structure which, according to our calculations, is the ionic $Cu^+(3d^{10})O^-(2p^5)$ structure (degree of ionicity: about 75% on copper) involving a $3d^{10}$ closed-shell orbital. This structure gives rise to only two molecular electronic states namely, a $^2\Pi_i$ state corresponding to a $2p^5(\pi^3\sigma^2)$ occupancy on oxygen and a $^2\Sigma^+$ state corresponding to a $2p^5(\pi^4\sigma)$ occupancy on oxygen. This $^2\Pi_i$ state must obviously be correlated with the $X\,^2\Pi_i$ ground state of CuO observed as the common lower-lying state of all transitions experimentally known [2, 3]. The $^2\Sigma^+$ state, that we shall label $Y\,^2\Sigma^+$ hereafter to stress its close connection with $X\,^2\Pi$, is precisely the state under research.

Figure 1 gives the dependence of the oxygen $2p$ atomic population of the valence orbitals on the internuclear separation R. It is noteworthy that the two σ valence orbitals of the $X\,^2\Pi$ and $Y\,^2\Sigma^+$ states (made of $Cu(3d\sigma)$ and $O(2p\sigma)$) change noticeably from one state to the other: they are more bonding in $X\,^2\Pi$ where they are both doubly occupied than in $Y\,^2\Sigma^+$ where they have not the same occupation number, which compels them to remain localized on each atom in order to maintain the ionicity. The CI wavefunctions given in Table I show that the states can be fairly well described by a single configuration model as implicitly assumed in our preceeding discussions.

From comparison of the independent SCF–CI calculations of the two states, the $^2\Sigma^+$ state that we suggest to call $Y\,^2\Sigma^+$ is calculated at $T_e = 6145$ cm^{-1} with however a large margin of uncertainty typical of the accuracy that can be expected for *ab initio* calculations of such an heavy molecule as CuO. On the basis of earlier comparable calculations [5, 6], we estimate the energy difference T_e to be reliable to within ± 3000 cm^{-1}. We therefore looked for the $Y\,^2\Sigma^+$–$X\,^2\Pi$ transition in the near infrared spectral region.

3. Observation of the $Y\,^2\Sigma^+$–$X\,^2\Pi$ transition

The CuO molecule was produced in a Broida-type flow system [7] by the reaction of Cu metal with N_2O as oxidant. The pressure was typically 5 torr of argon carrier gas. Less than 1% oxidant was added through a concentric injector, just outside the copper oven. Under these conditions a weak chemiluminescent flame was observed above the injector.

As noticed by Appelblad et al. [4] an efficient way to observe

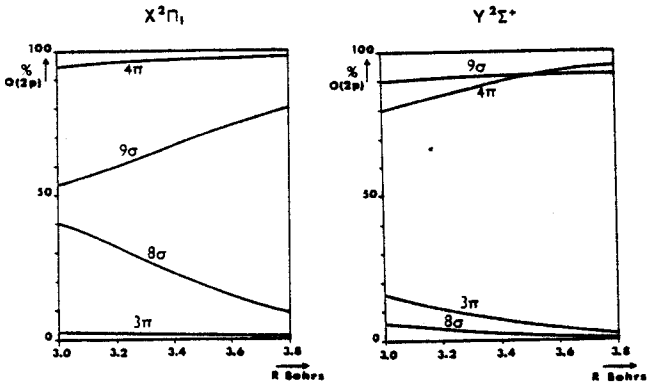


Fig. 1. Dependence of the oxygen $2p$ atomic population of the valence orbitals on the internuclear separation R.

electronic states of CuO lying below the $A\,^2\Sigma^+$ state ($T_e \simeq 16\,500\,\mathrm{cm}^{-1}$) is to populate these states via collisional transfer from $A\,^2\Sigma$ and to detect induced fluorescence towards the ground state. The $A\,^2\Sigma$ state is indeed easily saturated by utilizing the broadband ($1\,\mathrm{cm}^{-1}$) output of a c.w. dye laser using Rhodamine 6G.

In order to record laser induced fluorescence in the near infrared a Jobin–Yvon H.R.S. monochromator was used with a 600 grooves mm^{-1} grating plate blazed at $1\,\mu\mathrm{m}$. The laser beam was mechanically chopped at 625 Hz and focused in the reaction chamber. Fluorescence was detected by a photoconductive PbS detector which is one of the most sensitive detectors in the near infrared where the new system was expected to occur. This detector was cooled at dry ice temperature where the signal-to-noise ratio is optimal. The fluorescence signal was input in a phase sensitive detector operating at 3 s time constant. Frequency calibration was accomplished with a low pressure argon lamp.

Figure 2 shows a spectrum of the $\Delta v = 0$ sequence of the new transition observed at $1.3\,\mu\mathrm{m}$ in the near infrared. Two subsystems are observed lying respectively at $7585\,\mathrm{cm}^{-1}$ and $7865\,\mathrm{cm}^{-1}$. Due to the low resolution of the spectrometer the accuracy of these measurements is about $10\,\mathrm{cm}^{-1}$.

The most important feature is that the separation between these two subsystems ($280\,\mathrm{cm}^{-1}$) is equal to the spin–orbit splitting of the $X\,^2\Pi_i$ state of CuO ($277\,\mathrm{cm}^{-1}$). Thus we can assume that the new system comes from a $^2\Sigma$–$X\,^2\Pi_i$ transition. Moreover this observation locates the $^2\Sigma$ upper state of the transition at $T_e(\mathrm{exp}) = 7865\,\mathrm{cm}^{-1}$ that is almost exactly where the Y state was calculated to lie ($T_e(\mathrm{calc}) = 6145\,\mathrm{cm}^{-1}$). We conclude that this new $^2\Sigma$ state of CuO is the Y state we were searching for.

The low resolution prevents observation of any vibrational bands in the $\Delta v = 0$ sequence. Signals assigned to the $\Delta v = +1$ and $\Delta v = -1$ sequences are observed at the frequencies listed below (in cm^{-1})

	$^2\Sigma$–$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Sigma$–$^2\Pi_{3/2}$
$\Delta v = +1$	8287	8550
$\Delta v = 0$	7585	7865
$\Delta v = -1$	6950	7210

From these frequencies, it is possible to deduce rough values of the vibrational constants ω'_e and ω''_e of respectively the upper ($^2\Sigma$) and the lower ($^2\Pi$) states of the transition. From the $(\Delta v = -1)$–$(\Delta v = 0)$ separation, one gets $\omega''_e = 630\,\mathrm{cm}^{-1}$ which is a further confirmation of our identification of the lower state as the $X\,^2\Pi$ ground state. The $(\Delta v = +1)$–$(\Delta v = 0)$ separation leads to $\omega'_e = 680\,\mathrm{cm}^{-1}$ for the $Y\,^2\Sigma^+$ upper state although this value remains debatable as long as the band-heads are not resolved and classified.

Table I. *Configuration interaction wavefunctions of the $X\,^2\Pi$ and $Y\,^2\Sigma^+$ states*

		CI coeff. at $R = 3.25$ bohr
$X\,^2\Pi$ state		
Main configuration: [core]	$8\sigma^2 3\pi^4 1\delta^4 9\sigma^2 4\pi^3$	0.98
Other configurations[a]:	$9\sigma \to 10\sigma$	0.08
	$8\sigma \to 12\sigma$	0.08
$Y\,^2\Sigma^+$ state		
Main configuration: [core]	$8\sigma^2 3\pi^4 1\delta^4 9\sigma 4\pi^4$	0.95
Other configurations[a]:	$8\sigma \to 9\sigma$	0.16
	$8\sigma \to 10\sigma$	0.14
	$9\sigma \to 10\sigma$	0.09
	$8\sigma 4\pi \to 9\sigma 5\pi$	0.10
	$8\sigma 4\pi \to 9\sigma 6\pi$	0.07
	$4\pi \to 5\pi$	0.06

[a] These configurations are specified by giving the orbital excitations out of the main configuration of the states.

4. Spin–orbit constant of the $X\,^2\Pi$ state

Before discussing the Λ-doubling effect in the $X\,^2\Pi_{1/2}$ component of the electronic ground state, it is interesting to consider briefly the spin–orbit splitting between the $^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ levels. The experimental value of the spin–orbit constant derived from spectroscopic observations is $A_{\mathrm{exp}}(X\,^2\Pi_i) = -277\,\mathrm{cm}^{-1}$. This is a fairly large value, much larger than expected for a state that *ab initio* calculations (see Fig. 1) indicate to have its unpaired 4π electron so much localized on the oxygen $2p$ orbital whose spin–orbit parameter is known to be only $150\,\mathrm{cm}^{-1}$ [8]. Indeed a purely theoretical calculation of the diagonal matrix element of the spin–orbit operator using the $X\,^2\Pi$ *ab initio* wavefunction of Table I leads to a theoretical value of the spin–orbit constant $A_{\mathrm{th}}(X\,^2\Pi) = -158\,\mathrm{cm}^{-1}$. To increase this value of A_{th} up to that of A_{exp} would require about 20% $3d$(Cu) character in the 4π orbital: the possibility of such an inaccuracy in our *ab initio* wavefunctions is not acceptable on account of the good flexibility allowed on the

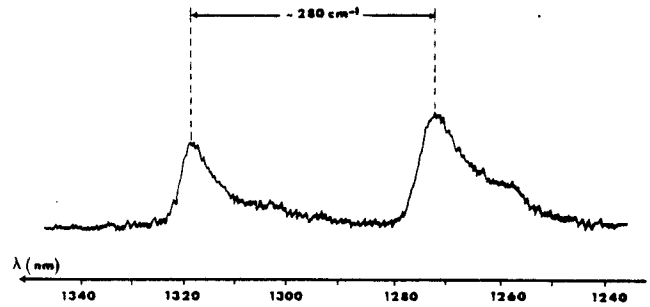


Fig. 2. Spectrum of the $\Delta v = 0$ sequence of the new $Y\,^2\Sigma^+$–$X\,^2\Pi_i$ transition of CuO.

valence orbitals; moreover an inadequacy of the SCF orbitals would probably be reflected in an ill-converging configuration interaction, and this is not at all the case (see Table I). The discrepancy between A_{exp} and A_{th} should be attributed to another reason: its origin could be purely relativistic, it could also be due to a slight spin-polarization of the inner shells by the unpaired electron. This question is not solved presently.

5. Interpretation of the Λ-type doubling constant of the $X\,^2\Pi_{1/2}$ state

Observation of the new $Y\,^2\Sigma^+$ state makes it possible to interpret the Λ-type doubling effect that affects the $\Omega = 1/2$ spin–orbit component of the $X\,^2\Pi$ ground state. This effect is characterized by a spectroscopic constant p defined by the relationship [9, 10]

$$\Delta\nu_{fe} = p(J + \tfrac{1}{2})$$

The most recent experimental value of the p constant of the $X\,^2\Pi_{1/2}$ state of CuO was given by Appelblad [11]: $p_{exp} = \pm 0.014\,\mathrm{cm}^{-1}$. Both signs were admissible since the *e/f* level parities could not be established from so far available experimental data. Our finding of the $Y\,^2\Sigma^+$ state now enables to remove this uncertainty since, for symmetry reasons (a state with a single open-shell can never be Σ^-), this state must have a *positive* electronic parity, which imposes that $p(X\,^2\Pi_{1/2})$ must be *positive* (see below).

Let us now interpret the magnitude of the p parameter.

A non-empirical calculation of $p(X\,^2\Pi_{1/2})$ should use the complete expression including summation over all $^2\Sigma^+$ and $^2\Sigma^-$ vibronic states of the molecule [12]:

$$p(X\,^2\Pi, v) = 4 \sum_{i,\,v'} \frac{\langle X\,^2\Pi, v|H_{so}|i\,^2\Sigma^\pm, v'\rangle\langle i\,^2\Sigma^\pm, v'|H_R|X\,^2\Pi, v\rangle}{E(X\,^2\Pi, v) - E(i\,^2\Sigma^\pm, v')} \tag{1}$$

where H_{so} and H_R are respectively the spin–orbit and rotation Hamiltonians.

However, in the lack of information about the spectroscopic constants of most of these states (and especially the most important one, $Y\,^2\Sigma^+$), it is necessary to reduce the summation to electronic terms rather than vibronic ones (this amounts to assume "parallel" potential curves):

$$p(X\,^2\Pi) = 4 \sum_{i} \frac{\langle X\,^2\Pi|H_{so}|i\,^2\Sigma^\pm\rangle\langle i\,^2\Sigma^\pm|H_R|X\,^2\Pi\rangle}{T_e(^2\Pi) - T_e(i\,^2\Sigma^\pm)} \tag{2}$$

SCF–CI *ab initio* wavefunctions can then be used to carry out the calculation of the matrix elements appearing in the summation. This was done for the eight first roots of the $^2\Sigma^+$ configuration interaction and their couplings with $X\,^2\Pi$ were found to be totally negligible except of course for $Y\,^2\Sigma^+$. Further careful search for other $^2\Sigma^+$ and $^2\Sigma^-$ states potentially coupled with $X\,^2\Pi$ was quite as unsuccessful. Theory thus fully confirmed that the $X\,^2\Pi$ and $Y\,^2\Sigma^+$ states form a unique perturber pair, as initially postulated. This leaves for p the very simple expression

$$p(X\,^2\Pi) = 4\,\frac{\langle X\,^2\Pi|H_{so}|Y\,^2\Sigma^+\rangle\langle Y\,^2\Sigma^+|H_R|X\,^2\Pi\rangle}{T_e(X\,^2\Pi) - T_e(Y\,^2\Sigma^+)} \tag{3}$$

If moreover the $X\,^2\Pi$ and $Y\,^2\Sigma^+$ states were exactly in pure precession, the first matrix element in eq. (3) would be equal to $\frac{1}{2}A(X\,^2\Pi)\ [l(l+1)]^{1/2} \simeq 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ (assuming $l = 1$ for precession on the oxygen $2p$ orbital), and the second matrix element in eq. (3) to $B[l(l+1)]^{1/2} = 2^{1/2}B$. Under such conditions, eq. (3) would reduce to the well-known relationship [13]:

$$p(X\,^2\Pi_{1/2}) = \frac{2ABl(l+1)}{T_e(X\,^2\Pi_{1/2}) - T_e(Y\,^2\Sigma^+)} \tag{4}$$

Naïvely applying this formula would yield

$$p = \gamma = +0.065\,\mathrm{cm}^{-1}$$

which is more than four times larger than the experimental value of $0.014\,\mathrm{cm}^{-1}$.

However the pure precession model is a very crude one. Table II gives the values actually obtained for the two matrix elements of eq. (3) using the *ab initio* wavefunctions calculated in Section 2 for the $X\,^2\Pi$ and $Y\,^2\Sigma^+$ states. These calculations account for the non-orthogonality of the two sets of orbitals of $X\,^2\Pi$ and $Y\,^2\Sigma^+$. Moreover among the CI expansion of Table I, only one secondary configuration, namely the 8σ–9σ mono-excitation in the $Y\,^2\Sigma^+$ wavefunction, is found to contribute significantly to the matrix elements. But the main part of the X–Y interaction is given by the monoelectronic elements which couple 9σ in $X\,^2\Pi$ to 4π in $Y\,^2\Sigma^+$, two orbitals essentially of oxygen $2p$ characters. However we have separated in Table II the oxygen and copper contributions so as to exhibit the important part of the $3d$ shell of copper in the spin–orbit element: the very little participation of this shell in the coupled orbitals is partially compensated for by the large value of its spin–orbit parameter ($\xi(3d_{Cu}) = 800\,\mathrm{cm}^{-1}$). Eventually, because of the differences between the SCF valence orbitals of the $X\,^2\Pi$ and $Y\,^2\Sigma^+$ states, the *ab initio* values are much smaller (by roughly a factor of two or three) than in the pure precession model.

The Λ-type doubling p values derived using eq. (3) are given on the last line of Table II. It is noticed that p is a rapidly-varying

Table II. *Calculated values for the matrix elements appearing in the expression of the Λ-type doubling constant in the $X\,^2\Pi_{1/2}$ state of CuO (eq. (3))*

R (bohr)		3.0	3.2	3.4	3.6	3.8
$\langle X\,^2\Pi\|H_{so}\|Y\,^2\Sigma^+\rangle$ (cm^{-1})	Oxygen contribution	27.7	41.2	52.6	59.2	67.9
	Copper contribution	36.8	28.6	13.8	5.6	2.0
	Total	64.5	69.8	66.4	64.8	69.9
$\frac{1}{B}\langle Y\,^2\Sigma^+\|H_R\|X\,^2\Pi\rangle$ (dimensionless)	Oxygen contribution	0.33	0.56	0.79	0.94	1.10
	Copper contribution	0.08	0.07	0.04	0.02	0.01
	Total	0.41	0.63	0.83	0.96	1.11
p (cm^{-1})		0.0061	0.0101	0.0126	0.0143	0.0177

function of the internuclear separation. The theoretical value of p to be compared to the experimental one should be taken at the r-centroid of the X–Y interaction. In the lack of information about the new $Y\,^2\Sigma^+$ state, and because the X and Y states can be expected to have fairly parallel potential curves, we assumed that the r-centroid and the equilibrium distance can be confused (experimental value of r_e: 3.25 Bohr). This gives for p the theoretical value of 0.011 cm^{-1} now in much closer agreement with the experimental one, i.e., 0.014 cm^{-1}.

6. Conclusion

Observation of the new $Y\,^2\Sigma^+$ state is especially interesting because it enables to answer several questions which were still debatable. Of course these answers are conditioned by the correctness of our interpretation and more precisely the fact that the Y state is of Σ^+ (and not Σ^-) symmetry. The good order of magnitude obtained in the calculation of the Λ-type doubling p constant of the ground state seems to us a convincing proof of the validity of our model. Moreover, the theoretical location of the Y state was quite satisfying: it helped very much in the spectroscopic search for the transition involving this state and from a more general point of view it gives confidence in the rest of our CuO *ab initio* calculations to be published.

Essentially two points can now be solved. The first one is the sign of the Λ-type doubling p parameter of the $X\,^2\Pi_{1/2}$ component of the inverted ground state. With the conventional definition [10] $p(X\,^2\Pi_{1/2})$ must be positive since it results from perturbation by an upper lying $^2\Sigma$ state of + electronic parity.

The second point relates to the electronic parity of the $A\,^2\Sigma$ state. Contrarily to Appelblad et al.'s initial guess [3] our definitive determination of the sign of $p(X\,^2\Pi_{1/2})$ now establishes unambiguously that the A state must be a Σ^- one. Besides this conclusion was already suggested in one of our previous papers [2].

It can be now expected that there are no other doublet states of CuO lying lower than the $Y\,^2\Sigma^+$ state. As for the other states recently discovered by Appelblad et al. [4] using a similar experimental technique, the $Y\,^2\Sigma^+$–$X\,^2\Pi$ transition intensity is fairly weak. Rotational analysis of these systems is now highly desirable to confirm definitively our model.

Acknowledgments

We thank Drs P. Bernage and P. Niay for their help during the experimental work.

References

1. Schamps, J., Pinchemel, B., Lefebvre, Y. and Raseev, G. (to be published).
2. Lefebvre, Y., Pinchemel, B. and Schamps, J., J. Mol. Spectrosc. **68**, 81 (1977).
3. Appelblad, O. and Lagerqvist, A., Phys. Scripta **10**, 307 (1974).
4. Appelblad, O., Lagerqvist, A., Renhorn, I. and Field, R. W., Phys. Scripta **22**, 603 (1981).
5. Pinchemel, B. and Schamps, J., Chemical Physics **18**, 481 (1976).
6. Pouilly, B., Schamps, J., Lumley, D. J. and Barrow, R. F., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **11**, 2289 (1978).
7. West, J. B., Bradford, R. S., Jr., Eversole, J. D. and Jones, C. R., Rev. Sci. Instrum. **46**, 164 (1975).
8. Froese-Fischer, C., Some Hartree–Fock results for the atoms helium to radon. Vancouver University (1968).
9. Herzberg, G., Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York (1950).
10. Brown, J. M., Hougen, J. T., Kuber, K. P., Johns, J. W. C., Kopp, I., Lefebvre-Brion, H., Merer, A. J., Ramsay, D. A., Rostas, J. and Zare, R. N., J. Mol. Spectrosc. **55**, 500 (1975).
11. Appelblad, O., Ph.D. Thesis, University of Stockholm, Sweden (1981).
12. Zare, R. N., Schmeltekopf, A. L., Harropp, W. J. and Albritton, D. L., J. Mol. Spectrosc. **46**, 37 (1973).
13. Mulliken, R. S. and Christy, A., Phys. Rev. **38**, 87 (1931).

Physica Scripta. Vol. 31, 570–578, 1985

ARTICLE 4

Spectre de CuS: Analyse Rotationnelle de Systèmes Violets

F. David, J. M. Delaval et Y. Lefebvre

Laboratoire de Spectroscopie de Molécules Diatomiques (U.A. CNRS no 779), Université des Sciences et Techniques de Lille I, U.E.R. de Physiques Fondamentale, Bâtiment P5, 59655–Villeneuve d'Ascq Cedex, FRANCE

Received February 21, 1985; accepted March 15, 1985

Abstract

The emission spectra of CuS has been photographed at high resolution in the region 4 000 Å–5 000 Å. Three band systems have been rotationally analyzed for both isotopes, namely the $E^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$, $F(\Omega = \frac{1}{2}) - X^2\Pi_{1/2}$ and $G^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ systems. In order to reduce correlations between the molecular constants all lines of the analyzed bands (including lines of the $A^2\Sigma - X^2\Pi_i$ system) were fitted together. Molecular constants of the states are given.

Resume

On a photographié le spectre de CuS à grande résolution dans la région 4 000 Å–5 000 Å. Trois systèmes de bandes ont été analysés pour chacun des isotopes: les systèmes $E^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$, $F(\Omega = \frac{1}{2}) - X^2\Pi_{1/2}$ et $G^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$. Les raies des bandes analysées ont été traitées en incluant les raies du système $A^2\Sigma - X^2\Pi_i$ afin de réduire les corrélations entre constantes moléculaires. On donne ces constantes issues du programme d'ajustement final.

1. Introduction

Les spectres optiques de molécules diatomiques deviennent de plus en plus complexes lorsque ces dernières sont constituées d'atomes lourds, ceci tant par la densité des niveaux de vibration et rotation que par d'éventuelles perturbations ou prédissociations. Les informations fragmentaires des données spectroscopiques sur ces molécules expliquent le plus souvent la pauvreté bibliographique des études entreprises; l'exemple des études des sulfures diatomiques vis à vis des études des oxydes illustre ce fait. C'est ainsi que le spectre de l'oxyde de cuivre est connu depuis 1911 par Heder et Valenta [1], que les premières analyses ont été faites dès 1912 par Herteinstein [2] et qu'actuellement une quinzaine d'états ont été répertoriés, analysés et pour la plupart interprétés (exemples [3]–[4]).

Le spectre de la molécule CuS fut mis en évidence pour la première fois en 1964 par Biron [5]. Différentes analyses [6]–[7] ne concernent toutefois qu'un système situé dans la région verte du spectre. De par l'aspect des bandes séparées en deux sous-systèmes (5577 Å et 5715 Å) et l'analogie avec le spectre de CuO, les bandes observées sont attribuées à une transition $^2\Sigma - {}^2\Pi_i$. La valeur de la constante spin-orbite de l'état fondamental $^2\Pi_i (A = -433\,\mathrm{cm}^{-1})$ est voisine de la valeur de la constante vibrationnelle ω_e ($410\,\mathrm{cm}^{-1}$). il s'en suit entr'autres une superposition de la séquence secondaire $\Delta v = -1$ d'une composante spin-orbite sur la séquence principale $\Delta v = 0$ de l'autre composante spin-orbite. Biron a tiré toutefois une analyse fragmentaire des bandes (0–0) $A^2\Sigma - X^2\Pi_i$ [8] que nous dûmes reprendre car les valeurs des constantes spectroscopiques de l'état fondamental n'étaient pas en accord avec celles obtenues lors de la présente étude. Ce travail relatif aux bandes (0–0) et (0–1) du système vert a pu être réalisé par excitation laser sur chacune des composantes spin-orbite, conduisant ainsi à une détermination précise des constantes spectroscopiques de l'état fondamental [9].

La connaissance assez exhaustive du spectre de CuO dans tout le domaine visible et proche infra-rouge [10]–[11]–[12] nous a incités à rechercher d'autres systèmes de bandes du sulfure de cuivre.

2. Moyens expérimentaux

La source utilisée est une source à cathode creuse à paroi composite. Elle diffère sensiblement d'une source à cathode creuse en phase gazeuse [13] et procure en outre un gain en luminosité × 10. Le sulfure de cuivre est préparé en mélange cuivre pulvérulent et fleur de soufre en atomosphère neutre, mélange excédentaire en cuivre vis à vis du rapport stoechiométrique afin d'améliorer la conduction électrique. La cathode fonctionne sous atmosphère inerte d'argon ou de néon à une pression de l'ordre de 0,4 torr; elle est refroidie à l'azote liquide. Le courant de fonctionnement dépend du but recherché: un fonctionnement à faible intensité ($\simeq 25$ mA) correspond à une température de "rotation" assez basse pour ne peupler que les premiers niveaux de rotation ($J < 50$); un fonctionnement à forte intensité permettra d'étendre le spectre vers les valeurs plus élevées de J avec toutefois une perte de résolution. L'enregistrement des différents spectres a nécessité des temps de pose de trois à douze heures avec un spectrographe à réseau de quatre mètres de focale (dispersion inverse 0.6 Å/mm – résolution effective 500 000 dans le 3e ordre).

3. Description et analyse des bandes

On observe dans la région 4000 Å–4400 Å différentes bandes non répertoriées dans la littérature et ne pouvant provenir que du composé diatomique CuS en égard aux conditions expérimentales requises et aux résultats d'analyses spectrales développés ci-après. Ces bandes sont répertoriées dans la Table I.

3.1. *Paramètres spectroscopiques caractéristiques*

On retrouve par exemple entre les bandes 4000 Å–4066 Å ou 4166 Å–4239 Å un écart de $412\,\mathrm{cm}^{-1}$, valeur caractéristique de la fréquence de vibration ω_e'' de l'état fondamental; les transitions vibrationnelles qui correspondent à ces bandes diffèrent vraisemblablement d'une unité quantique sur le niveau inférieur ($\Delta v = 0$ et $\Delta v = -1$ par exemple).

Le dédoublement isotopique entre les deux molécules $^{63}Cu^{32}S$ et $^{65}Cu^{32}S$ sera également un critère d'attribution des transitions vibrationnelles. Le cuivre naturel renferme les deux isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu dans le rapport 70/30 tandis que le soufre naturel est principalement constitué de l'isotope ^{32}S à 95%. Le paramètre ρ relatif aux molécules $^{63}Cu^{32}S$ et $^{65}Cu^{32}S$

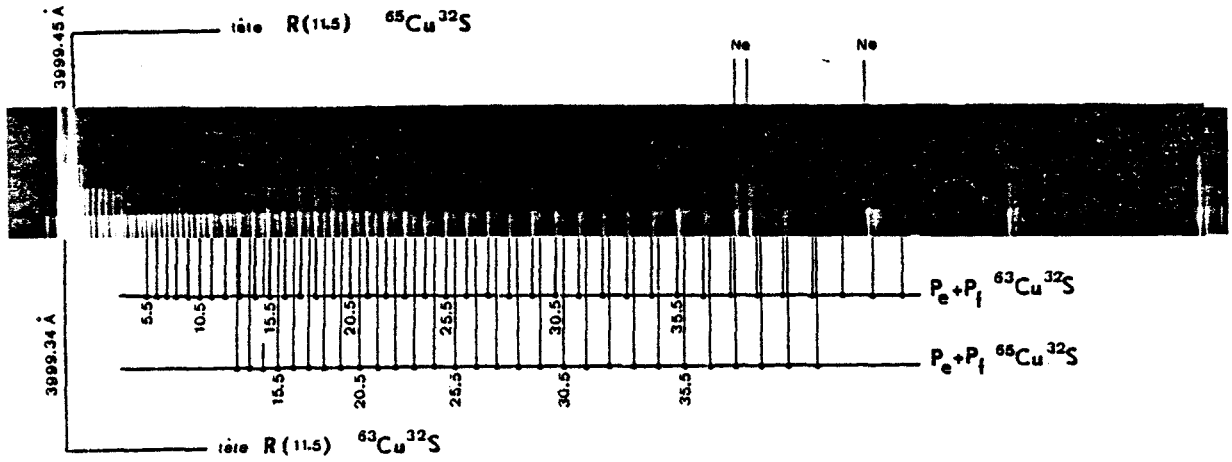


Fig. 1. Spectre de la bande (0–0) de la transition $G^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ de la molécule CuS à 4 000 Å. La numérotation en J est indiquée sur les branches.

vaut 0.99480; il conduit à un écart isotopique de vibration faible pour les bandes appartenant aux séquences principales, et qui est de l'ordre de 2 cm^{-1} pour les séquences $\Delta v = \pm 1$ (si toutefois $\omega_e' \sim \omega_e''$).

La fréquence 430 cm^{-1} est aussi une valeur caractéristique du spectre; elle représente la valeur du déboublement spin-orbite de l'état $X^2\Pi_i$ fondamental.

3.2. *Les bandes 4000 Å et 4066 Å*

La bande 4000 Å semble formée d'une seule branche déboublée qui se développe sur une quarantaine de cm^{-1} (Figure 1). La tête apparaît elle-même dédoublée à 3 999,33 Å et 3 999,44 Å. La valeur de ce dédoublement (0,7 cm^{-1}) pourrait correspondre à un dédoublement Λ que l'on retrouverait sur les deux branches P; l'absence de branche Q nous conduisant à retenir l'hypothèse d'une transition de type $\Delta\Lambda = 0$. Dans cette hypothèse la bande 4066 Å située à 411 cm^{-1} de la bande précitée, donc correspondant à la transition vibrationnelle $v' = 0 \rightarrow v'' = 1$, devrait présenter une structure analogue, avec toutefois un dédoublement isotopique de vibration de l'ordre de 2,1 cm^{-1} si les constantes de vibration ω_e sont proches. Or, les deux têtes isotopiques de cette bande sont distantes de 1,5 cm^{-1}: il faut donc penser qu'en fait le dédoublement observé sur la bande 4000 Å correspond à un dédoublement isotopique de la transition $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$, cet écart important provenant d'une différence importante des termes spectraux de vibration ($\omega_e' > \omega_e''$). De plus, le rapport d'intensité des branches reflète le rapport d'abondance isotopique. Cette hypothèse rend alors compte de l'écart isotopique observé sur la bande (0–1).

L'absence d'autres dédoublements, en particulier à faibles niveaux de rotation, implique que la transition a lieu entre la composante $^2\Pi_{3/2}$ d'un état baptisé $G^2\Pi$ et la composante $X^2\Pi_{3/2}$ de l'état fondamental de CuS. Notons que le dédoublement Λ intervenant sur la composante $\Omega = 3/2$ (termes en $(J + 1/2)(J + 1)$ J est très faible. Il apparaît toutefois sur les niveaux $J > 45$. Ces hypothèses entrent dans un schéma d'analyse cohérent (Tableau II). On trouve alors pour valeur de la constante de rotation de l'état inférieur $B_0 = 0.18823$ cm^{-1} avec un écart standard de 8.10^{-5} cm^{-1}. On notera qu'à ce stade d'exploitation des données, les écarts standards sur les paramètres (en particulier sur les constantes de l'état électronique fondamental) montrent que les valeurs données par Biron [8] ne sont pas satisfaisantes mais que par contre celles obtenues à partir des spectres d'excitation laser [9] entrent dans l'intervalle de confiance usuel (trois fois l'écart standard).

3.3. *Les bandes 4055, 4120, 4192 et 4263 Å.*

Ces bandes diffèrent des bandes précédemment étudiées d'une part, par leur intensité plus faible, d'autre part, par la complexité de structure des branches. La présence d'une branche Q dédoublée nous renseigne quant à la règle de sélection sur le moment orbital: $\Delta\Lambda = \pm 1$. Compte tenu de ce que l'état $X^2\Pi$ est l'état inférieur commun aux transitions relatives à ces différentes bandes, l'hypothèse $\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = +1$ ne peut être retenue (entr'autres le dédoublement "e–f" proviendrait principalement de la composante $\Omega = 1/2$ de l'état $X^2\Pi$ fondamental, caractérisé par le coefficient $p = +0.0151$ cm^{-1}; ce n'est pas le dédoublement observé expérimentalement).

Par contre la présence d'une branche formant tête, et d'allure $3BJ$, laisse supposer que l'on est en présence d'un grand dédoublement "e–f" dans le niveau supérieur dû à l'importance des effets spin-orbite liés à la couche $3d$ du cuivre. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la discussion. Disons que nous avons été amenés à caractériser l'état supérieur dénommé F par le seul nombre quantique $\Omega = 1/2$ avec un dédoublement $F_e(J) - F_f(J) = -p(J + 1/2)$.

Une transition $\Omega = 1/2$ vers l'état fondamental $X^2\Pi_{1/2}$ est représentée alors par deux branches R, deux branches P et deux branches Q. La répartition d'intensité dépend des valeurs des moments de transition $\mu_{/\!/}$ et $\mu_\perp$. Kopp et Hougen [16] donnent un tableau des valeurs relatives des intensités des différentes branches. Dans le cas rencontré ici, la plus forte intensité des branches Q_{ef} et Q_{fe} nous indique que $\mu_\perp/\mu_{/\!/} \simeq 9$.

La bande 4120 Å qui présente la structure la moins complexe correspond à une transition vibrationnelle $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$. On y reconnait une branche R simple formant tête et deux branches Q marquant nettement l'origine de la bande (Figure 2). L'analyse s'est révélée délicate en raison de divers facteurs. Ainsi on ne discerne nettement que trois branches sur les six attendues, on est gêné par la densité des raies souvent mal résolues, la présence de la bande (1–1) rend hasardeuse l'attribution de branches faibles de la bande (0–0) (P_e et P_f). Une première étude a montré la forte corrélation des constantes des deux niveaux impliqués dans la transition et l'ambiguité d'attribution de la composante inférieure: $X^2\Pi_{1/2}$ ou $X^2\Pi_{3/2}$. Toutefois, l'étude vibrationnelle (en particulier la présence de la bande 0–1)

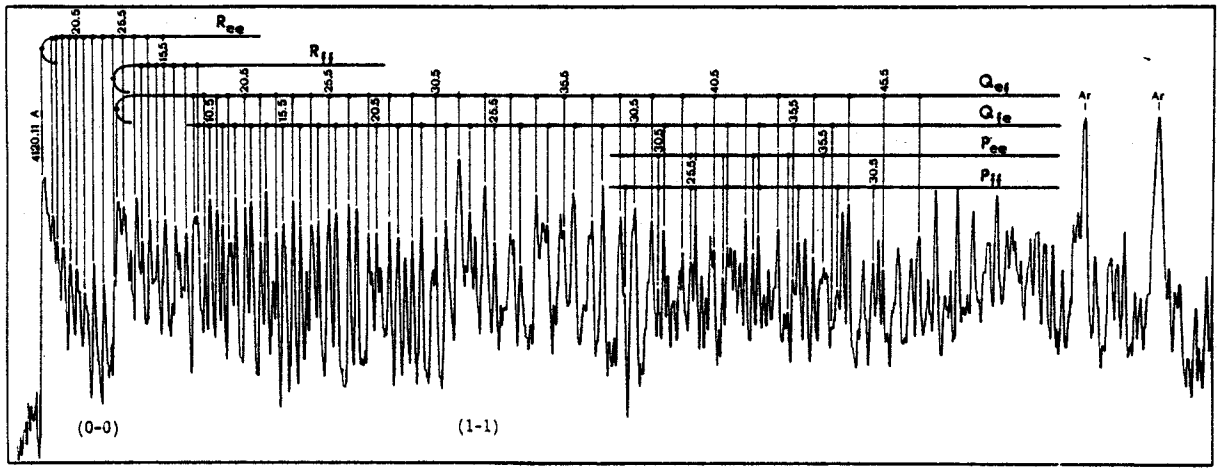


Fig. 2. Enregistrement photo-densitométrique de la bande (0–0) de la transition $F(\Omega = \frac{1}{2}) - X^2\Pi_{1/2}$ de la molécule CuS à 4 120 Å.

affecte de manière sûre la transition vers la composante $X^2\Pi_{1/2}$ ($G''_{1/2} = 410.01 \pm 0.02\,\mathrm{cm}^{-1}$). Nous avons pu alors traiter numériquement simultanément cette bande (Tableau III) avec d'autres bandes mettant en jeu le même état fondamental et ainsi réduire les corrélations. Les branches P_e et P_f ont été repérées d'après les valeurs calculées. On arrive ainsi à un schéma d'analyse cohérent.

Les bandes 4192 Å et 4263 Å, plus faibles en intensité que la bande 4120 Å, correspondent aux bandes 0–1 et 0–2. La présence des deux systèmes de bandes isotopiques rend l'analyse rotationnelle très aléatoire.

On observe également une bande à 4054 Å située à 391 cm^{-1} de la bande 4120 Å. Cette bande appartient au même système que les bandes précédentes et correspond à la transition $v' = 1 \rightarrow v'' = 0$. La présence de la bande 1–1 vers 24 246 cm^{-1} corrobore l'hypothèse et conduit au terme de vibration $G'(v = 1) = \omega'_e - 2\omega'_e x'_e$ de l'ordre de 391.2 cm^{-1}.

3.4. *Les bandes 4166–4239 et 4314 Å*

Ces bandes présentent entre elles une structure analogue: deux branches R et deux branches P. La bande 4166 Å présente en particulier une structure bien développée sur environ 40 cm^{-1}. La photo de la figure 3 a été prise à faible courant de fonctionnement de la cathode (25 mA): on y observe clairement l'origine des branches. Le "dégradé" des temps de pose au tirage du cliché nous donne un aperçu de la répartition d'intensité sur toute la bande spectrale. La structure de cette bande présente certaines analogies avec la structure de la bande 4000 Å. Elle correspond à la transition vibrationnelle $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$. La présence des bandes 4239 Å (Figure 4) située à 411 cm^{-1} et 4314 Å située à $(411 + 408)\,\mathrm{cm}^{-1}$ confirme le schéma de vibration. L'écart vibrationnel des têtes de la bande 4239 Å (1.8 cm^{-1}) nous indique que le dédoublement observé sur les têtes de la bande 4166 Å (0.3 cm^{-1}) correspond à un dédoublement isotopique provenant d'une valeur ω'_e de fréquence vibrationnelle de l'état excité nettement supérieure à la valeur ω''_e de l'état fondamental. Aucun autre dédoublement n'étant visible nous attribuons donc ces bandes à une transition d'un état $E^2\Pi_{3/2}$ vers la composante fondamentale $X^2\Pi_{3/2}$. L'analyse rotationnelle confirme ce schéma (Tableau IV); elle conduit à une valeur de la constante de rotation du niveau inférieur $B_0 = 0.18827\,\mathrm{cm}^{-1}$ avec un écart standard de $6.10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Les mêmes remarques que celles formulées lors de l'analyse du système G–X quant aux intervalles de confiance sur les paramètres, s'appliquent à ces bandes du système E–X.

La bande 4314 Å de structure peu développée n'a pas été

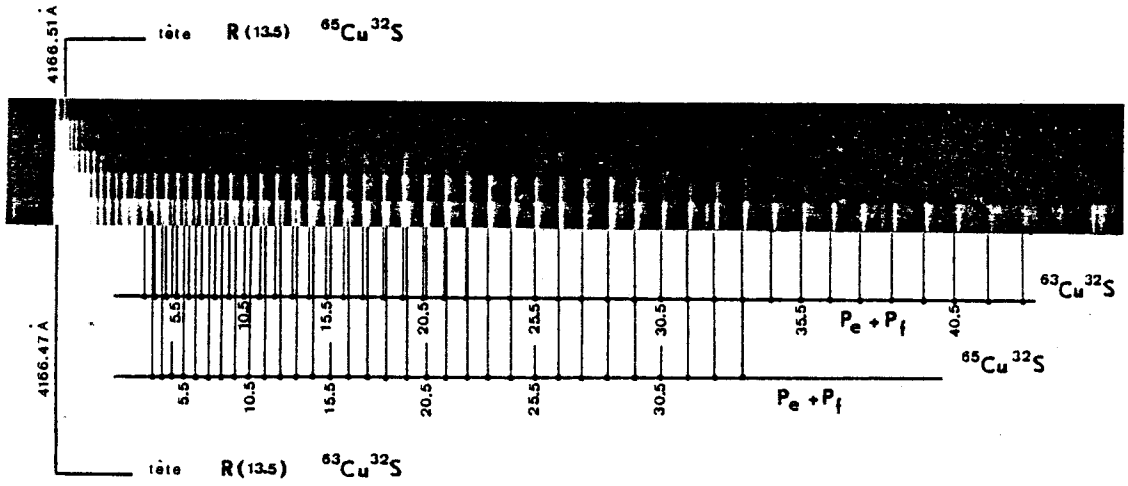


Fig. 3. Spectre de la bande (0–0) de la transition $E^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ de la molécule CuS à 4 160 Å. Le dégradé des temps de pose rend compte de la répartition d'intensité des branches en fonction de J.

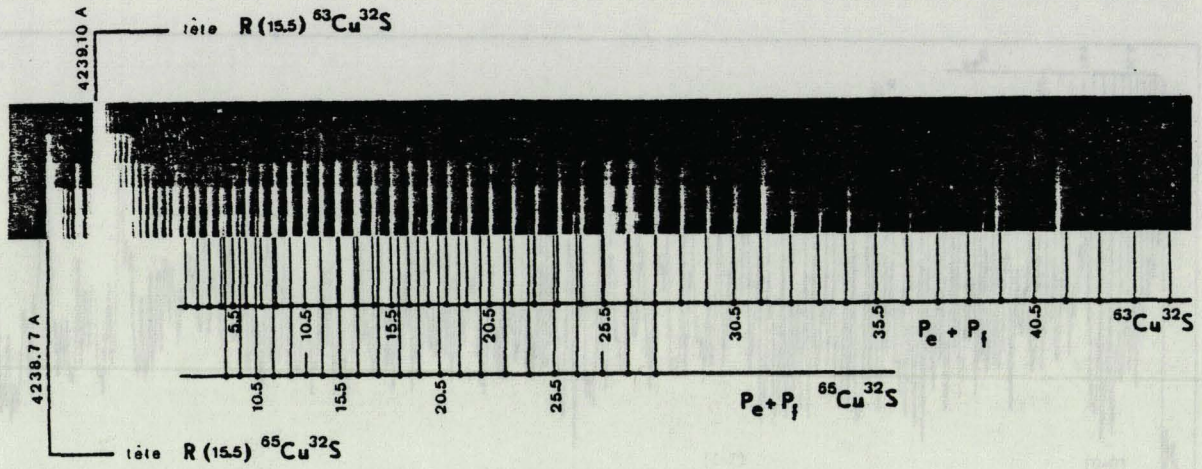


Fig. 4. Spectre de la bande (0–1) de la transition $E^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ de la molécule CuS à 4 240 Å.

analysée en rotation. Notons néanmoins que l'on observe un retournement de dégradé (4316.64 Å–4313.89 Å) sur la branche R, dû aux termes de distorsion centrifuge.

4. Evaluation des constantes moléculaires

Les termes spectraux s'écrivent:

• pour un état $^2\Pi_{1/2}$ (ou $\Omega = 1/2$):

$$\left.\begin{matrix} T_e(J) \\ T_f(J) \end{matrix}\right\} = T_v(J=0) + B_vJ(J+1) - D_vJ^2(J+1)^2 \mp \tfrac{1}{2}[p_v + p_{vj}J(J+1)](J+\tfrac{1}{2}) \quad (1)$$

• pour un état $^2\Pi_{3/2}$:

$$\left.\begin{matrix} T_e(J) \\ T_f(J) \end{matrix}\right\} = T_v(J=0) + B_vJ(J+1) - D_vJ^2(J+1)^2 \pm \tfrac{1}{2}a_v(J-\tfrac{1}{2})(J+\tfrac{1}{2})(J+\tfrac{3}{2}) \quad (2)$$

Les constantes moléculaires des états supérieurs ont été déterminées par une méthode de moindres carrés dans un premier temps sur chaque branche et dans un deuxième temps sur l'ensemble des branches des systèmes pris en compte. Il s'en suit alors une moindre corrélation entre coefficients du type (B', B''), (p', p''), (D', D''). Pour les états $E^2\Pi_{3/2}$ et $G^2\Pi_{3/2}$ le dédoublement "e–f" bien que non résolu à $J < 40.5$ a été pris en compte car le dédoublement existe dans la composante $X^2\Pi_{3/2}$ fondamentale.

La dernière étape du calcul a été menée en incluant les données du système vert [9] mettant en jeu l'état inférieur commun. Ainsi, l'ajustement portant sur 18 bandes, rend compte des valeurs de plus de 2500 raies (estimateur d'ajustement 0.016 cm^{-1} – incertitude de mesure des raies d'émission en cathode creuse: 0.03 cm^{-1}). Les constantes moléculaires sont regroupées dans les Tableaux V et VI.

5. Discussion et conclusions

L'observation de nouvelles bandes correspondant à de nouveaux états électroniques de la molécule CuS a été rendue possible par l'utilisation d'une source froide bien adaptée au problème. En effet, comme les têtes des différentes branches se forment à niveau de rotation très bas ($J \sim 12.5$) une source chaude type Four de King peuple très faiblement ces niveaux: certaines têtes non observées peuvent alors poser problème au spectroscopiste non averti.

On connait maintenant cinq états électroniques du sulfure de cuivre par analyse rotationnelle, à savoir: le fondamental $X^2\Pi_i$, le premier état observé $A^2\Sigma$ vers 17 500 cm^{-1} et trois états vers 24 000 cm^{-1}. L'analyse des trois états violets a pu être menée avec rigueur et précision car nous avons maintenant une connaissance précise des constantes spectroscopiques de l'état fondamental avec l'étude des spectres d'excitation laser du système $A^2\Sigma - X^2\Pi$. On peut dès à présent retrouver une analogie de structure proche de celle de CuO; si le fondamental répond à la structure $Cu^+(3d^{10})S^-(3p^5)$ les états vers 24 000 cm^{-1} doivent correspondre à la structure $Cu^+(3d^94s)$ $S^-(3p^5)$ dérivant d'un état parent $(3d^9Cu)^2D$, où les effets d'interactions spin-orbite sont importants. Le seul nombre quantique bien défini est alors Ω et la description des états excités peut trouver une meilleure représentation dans la base du cas c de Hund. Ainsi nous n'avons observé que la composante $\Omega = 3/2$ de l'état $G^2\Pi$ et de l'état $E^2\Pi$. Les valeurs très différentes des constantes de vibration ω_e indiquent que ces états sont perturbés. De par le déplacement isotopique sur les bandes (0–0) et (0–1) on peut évaluer $\omega_e'(G^2\Pi_{3/2}) \sim 600$ cm^{-1} et $\omega_e'(E^2\Pi_{3/2}) \sim 500$ cm^{-1} alors que $\omega_e''(X^2\Pi_{3/2}) = 414.0$ cm^{-1}. Notons également que nous avons observé la transition $F(\Omega = 1/2) - X^2\Pi_{1/2}$ sans trouver trace de l'autre transition possible vers l'autre composante $X^2\Pi_{3/2}$. Une observation détaillée des films dans la région présumée s'est révélée infructueuse. Nous ne pourrons bien comprendre le schéma de ces transitions que lorsque l'ensemble du spectre aura été étudié. D'autres bandes devraient pouvoir être observées. Ainsi vers 20 000 cm^{-1} nous avons pu observer une fluorescence dans une source type Broida, en réalisant un pompage du composé Cu + OCS avec les raies d'un laser Ar^+. Nous pensons revenir sur ces études prochainement.

References

1. Eder, J. M., et Valenta, E. Atlas typischer spektren, Wien (1911).
2. Hertenstein, H. Zeits. Wiss. Phot. **11**, 69 (1912).
3. Appelblad, O., Lagerqvist, A., Renhorn, I. and Field, R. W. Phys. Scr. **22**, 603 (1981).
4. Appelblad, O., et Lagerqvist, A. Phys. Scr. **10**, 307 (1974).
5. Biron, M. Comptes Rendus B France **258**, 4228 (1964).
6. Biron, M. Comptes Rendus B France **274**, 978 (1972).
7. Biron, M. Comptes Rendus B France **281**, 401 (1975).

8. Biron, M. Thèse Université Bordeaux, France (1977).
9. David, F., Douay, M., et Lefebvre, Y. J. Mol. Spectrosc. (à paraître).
10. Appelblad, O., et Lagerqvist, A. Phys. Scr. 13, 275 (1976).
11. Appelblad, O., Lagerqvist, A., Lefebvre, Y., Pinchemel, B., et Schamps, J. Phys. Scr. 18, 125 (1978).
12. Lefebvre, Y., Pinchemel, B., Delaval, J. M. et Schamps, J. Phys. Scr. 25, 329 (1982).
13. Bacis, R. J. Phys. E 9, 1081 (1976).
14. Herzberg, G. Molecular Spectra. I. Van Nostrand Company – New York (1950).
15. Schamps, J., Pinchemel, B., Lefebvre, Y. et Raseev, G. J. Mol. Spectrosc. 101, 344 (1983).
16. Kopp, I. and Hougen, J. T. Can. J. Phys. 45, 2581 (1967).

Tableau I. *Têtes de bandes observées de la molécule CuS. Les bandes indiquées par un astérisque (★) correspondent à l'isotope $^{65}Cu^{32}S$. Les bandes indiquées par la lettre (r) ont été analysées en rotation.*

Transition	$v'-v''$	branches	λ(A)	ν(cm^{-1})
$G^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$	0–0	$R_{ff}+R_{ee}$	3999,35	24997,06 (r)
			3999,45★	24996,40★ (r)
$F(\Omega=\frac{1}{2})-X^2\Pi_{1/2}$	1–0	R_{ee}	4054,74	24655,55
			4055,03★	24653,69★
$G^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$	0–1	$Rff+R_{ee}$	4065,98★	24587,34★ (r)
			4066,23	24585,86 (r)
$F(\Omega=\frac{1}{2})-X^2\Pi_{1/2}$	0–0	R_{ee}	4120,11	24264,30 (r)
	1–1	R_{ee}	4123,19	24246,20
$E^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$	0–0	$R_{ff}+R_{ee}$	4166,47	23994,38 (r)
			4166,51★	23994,08★ (r)
$F(\Omega=\frac{1}{2})-X^2\Pi_{1/2}$	0–1	R_{ee}	4190,56★	23856,38★
			4190,93	23854,35
$E^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$	0–1	$R_{ff}+R_{ee}$	4238,77★	23585,10★ (r)
			4239,10	23583,29 (r)
	1–2	$R_{ff}+R_{ee}$	4242,58	23563,92
$F(\Omega=\frac{1}{2})-X^2\Pi_{1/2}$	0–2	R_{ee}	4262,77★	23452,36★
			4263,49	23448,39
$E^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$	0–2	$R_{ff}+R_{ee}$	4312,91★	23179,68★
			4313,64	23175,78

Tableau II. *Nombres d'ondes des raies observées dans bandes (0–0) et (0–1) du système* $G^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ *de la molécule CuS. Les raies notées (T) correspondent aux têtes de bandes.*

	$v' = 0 \rightarrow v'' = 0$				$v' = 0 \rightarrow v'' = 1$			
J	$P_e + P_f$	$(P_e + P_f)^i$	$R_e + R_f$	$(R_e + R_f)^i$	$P_e + P_f$	$(P_e + P_f)^i$	$R_e + R_f$	$(R_e + R_f)^i$
2,5	24993,826							
3,5	993,379				24582,110			
4,5	992,893				581,588			
5,5	992,369				581,110			
6,5	991,808				580,583			
7,5	991,258				580,036			
8,5	990,682				579,477			
9,5	990,057				578,860			
10,5	24889,409	24988,800			24578,225			
11,5	988,694	988,128	24997,056 (T)	24996,400 (T)	577,558		24585,863 (T)	24587.330 (T)
12,5	987,974	987,428			576,882			
13,5	987,221	986,662			576,186	24577.720		
14,5	986,448	985,897			575.430	577.000		
15,5	985,641	985,116			574,641	576,250		
16,5	984,806	984,270			573,848			
17,5	983,950	983,450			573,030	574,641		
18,5	983,059	982,571			572,202	573,848	585,380	
19,5	982,143	981,655			571,311	572,970	585,200	586,670
20,5	24981,177	24980,719	24995,770		24570,395	24572,043	24584,981	24586,448
21,5	980,198	979,726	995,453		569,474	571,135	584,725	586,210
22,5	979,205	978,732	995,148		568,544	570,140	584,475	
23,5	978,161	977,703	994,816		567,550	569,221	584,194	
24,5	977,098	976,641	994,451		566,528	568,202	583,870	
25,5	976,000	975,570	994,016		565,506	567,183	583,514	
26,5	974,870	974,464	993,587		564,443	566,128	583,161	
27,5	973,706	973,318	993,138		563,344	565,050	582,745	
28,5	972,524	972,167	992,616		562,239	563,948	582,335	
29,5	971,301	970,943	992,085		561,087		581,894	
30,5	24970,051	24969,699	24991,548				24581,390	
31,5	968,786	968,450	990,971		558,708		580,880	
32,5	967,495	967,149	990,380		557,493			
33,5	966,155	965,828	989,738		556,261			
34,5	964,789	964,507	989,059		554,970			
35,5	963,408	963,121	988,357		553,667			
36,5	961,996	961,717	987,651		552,341			
37,5	960,547		986,916					
38,5	959,101	958,780	986,093					
39,5	957,599	957,338	985,318					
40,5	24956,019	24955,813						
41,5	954,494							
42,5	952,880							

Tableau III. *Nombres d'ondes des raies observées de la bande (0–0) du système $F(\Omega = \frac{1}{2}) - X^2\Pi_{1/2}$ de la molécule CuS. Les raies indiquées par un astérisque (*) correspondent à des raies mal résolues. Les branches P_{ee} et P_{ff} indiquées par (c) ont été repérées d'après les valeurs calculées et sont superposées aux raies de la bande (1–1). Les raies notées (T) correspondent têtes de bandes.*

J	R_{ee}	R^1_{ee}	R_{ff}	R^1_{ff}	Q_{ef}	Q^1_{ef}	Q_{fe}	Q^1_{fe}	$P^{(c)}_{ee}$	P^1_{ee}	$P^{(c)}_{ff}$	P^1_{ff}
3,5					24261,02(T)	24260,91(T)						
4,5			24261,200(T)	24261,09(T)								
9,5							24257,418					
10,5							24256,838*					
11,5							256,264					
12,5	24264,300(T)	24264,16(T)	259,890*				255,620	24255,620				
13,5			259,520				254,965	254,965				
14,5			259,130				254,296*	254,230*				
15,5		263,913	258,720				253,540	353,517				
16,5	263,913	263,727	258,260*		257,576*	257,520*	252,768	252,768				
17,5	263,727		257,800*		257,084*	257,020	251,954	251,954			24245,900	
18,5	263,500		257,250*		256,529		251,100	251,100			244,700	
19,5	263,240*	263,140*			255,900*	255,870*	250,173	250,173			243,450	
20,5	24262,930*	24262,790*			24255,250		24249,247	24249,247			24242,140	
21,5	262,600*	262,480*			254,553		248,286	248,286			240,895	
22,5	262,200	262,100*			253,820	253,820	247,276	247,276			239,450	
23,5	261,780	261,700*			253,093	253,093	246,203*	246,250*			238,100	
24,5	261,320*	261,240*			252,290*	252,220*	245,139*	245,200*			236,600	
25,5	260,800	260,800			251,440*	251,400*	243,996*	244,070*			235,174	
26,5	260,300	260,300			250,550	250,550	242,829	242,920			233,600	
27,5					249,632	249,632	241,618	241,750	24240,600		232,149	
28,5					248,676	248,679	240,400	240,500	239,300		230,510	
29,5					247,685	247,685	239,129*	239,230*	238,010		228,851	
30,5					24246,646	24246,646	24237,820	24237,930	24236,650		24227,200	
31,5					245,560*	245,619*	236,434	236,600	235,274			
32,5					244,452*	244,500*	235,024	235,200	233,804			
33,5					243,292		233,599	233,800	232,400			
34,5					242,100	242,210	232,149		230,900			
35,5					240,895	241,030	230,614		229,280			
36,5					239,639	239,750	229,096					
37,5					238,344	238,460	227,456					
38,5					237,000	237,160	225,850					
39,5					235,620	235,750	224,193					
40,5					24234,215	24234,340	24222,530					
41,5					232,750	232,920						
42,5					231,256	231,450						
43,5					229,727							
44,5					228,157							
45,5					226,558							
46,5					224,930							
47,5					223,239							

Tableau IV. *Nombres d'ondes des raies observées des bandes (0–0) et (0–1) du système $E^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ de la molécule CuS. Les raies notées (T) correspondent aux têtes de bandes. Les raies notées (★) correspondent aux fréquences calculées.*

	$v' = 0 \rightarrow v'' = 0$				$v' = 0 \rightarrow v'' = 1$			
J	$P_e + P_f$	$(P_e + P_f)^i$	$R_e + R_f$	$(R_e + R_f)^i$	$P_e + P_f$	$(P_e + P_f)^i$	$R_e + R_f$	$(R_e + R_f)^i$
2,5	23990,659				23579,330			
3,5	990,225	23989,947			578,900			
4,5	989,752	989,505			578,439			
5,5	989,284	989,027			577,953			
6,5	988,770	988,510			577,458			
7,5	988,245	987,993			576,940			
8,5	987,678	987,439			576,388	23578,256		
9,5	987,096	986,863			575,820	577,715		
10,5	23986,496	23986,265			23575,254	23577,136		
11,5	985,868	985,647			574,657	576,534		
12,5	985,211	984,982			574,010	575,860		
13,5	984,525	984,328	23994,276(T)	★ 23994,082(T)	573.372	575,254		
14,5	983,817	983,632	23994,376(T)	★ 23994,082(T)	572,701	574,647		
15,5	983,095	982,888			572,011	573,960	23583,293(T)	23585,100(T)
16,5	982,343	982,153			571,298	573,250		
17,5	981,567	981,385			570,558	572,506		
18,5	980,771	980,592			569,804	571,746		
19,5	979,930	979,767	23994,017		569,025	570,971		
20,5	23979,075	23978,940	23993,871		23568,221	23570,187		23584,806
21,5	978,216	978,074	993,713		567,400	569,344	23582,884	584,692
22,5	977,325	977,193	993,520		566,552	568,518	582,755	584,553
23,5	976,400	976,296	993,268		565,692	567,672	582,579	584,379
24,5	975,438		993,028		564,807	566,826	582,390	584,206
25,5	974,483		992,773		563,915	565,872	582,177	583,997
26,5	973,467		992,482		562,970	564,920	581,949	583,754
27,5	972,442	972,442	992,175		562,008		581,696	583,523
28,5	971,401	971,401	991,829		561,035		581,423	
29,5	970,343	970,343	991,483		560,035	562,040	581,143	
30,5	23969,254	23969,254	23991,078		23559,015	23561,035	23580,798	
31,5	968,149	968,149	990,659		557,898	560,035	580,469	
32.5	967,014	967,014	990,225		556,922	559,015	580,159	
33,5	965,845	965,845	989,752		555,832	557,889	579,767	
34,5	964,658	964,658	989,284		554,732		579,330	
35,5	963,462	963,462	988,770		553,607		578,900	
36,5	962,222	962,222	988,245		552,436		578,439	
37,5	960,964	961,000	987,678		551,287		577,953	
38,5	959,696	959,740	987,096		550,090		577,458	
39,5	958,382	958,430	986,496		548,885			
40,5	23957,063	23957,100			23547,631			
41.5	955,698				546,387			
42,5	954,294				545,110			
43,5	952,920				543,808			
44,5	951,486				542,470			
45,5	949,996				541,128			
46,5	948,530				539,763			
					538,379			
					536,993			
					535,558			

Tableau V. *Constantes spectroscopiques caractéristiques des états X, E, F et G de la molécule $^{63}Cu^{32}S$. Les données numériques incluent, outre celles répertoriées dans la présente étude, celles du système $A^2\Sigma - X^2\Pi$ (ref [9]).*

Etat	v	T_v	B_v	$D_v \times 10^6$	p_v	$p_{jv} \times 10^6$	$a_v \times 10^6$
$G^2\Pi_{3/2}$	0	24994,803(8)	0,17361(4)	0,128(15)			−0,23(20)
$F(\Omega = \frac{1}{2})$	0	24693,328(29)	0,16883(6)	0,124(24)	−0,2996(11)	−0,43(30)	
$E^2\Pi_{3/2}$	0	23991,654(7)	0,17626(4)	0,166(10)			−0,57(13)
$X^2\Pi_{1/2}$	1	842,574(7)	0,18700(4)	0,162(7)	0,01496(9)		
	0	432,567(9)	0,18817(4)	0,161(7)	0,01503(10)		
$X^2\Pi_{3/2}$	1	411,289(7)	0,18724(4)	0,183(7)			−0,96(6)
	0	0	0,18838(4)	0,159(7)			−0,11(6)

Tableau VI. *Constantes spectroscopiques caractéristiques des états X, E, F et G de la molécule $^{65}Cu^{32}S$. Les données numériques incluent, outre celles répertoriées dans la présente étude, celles du système $A^2\Sigma - X^2\Pi$ (ref [9]).*

Etat	v	T_v	B_v	$D_v \times 10^6$	p_v	$p_{fv} \times 10^6$	$a_v \times 10^6$
$G^2\Pi_{3/2}$	0	24994,180(9)	0,17181(4)	0,125(15)			−0,23(20)
$F(\Omega = \frac{1}{2})$	0	24693,200(50)	0,16708(6)	0,121(24)	−0,2965(11)	−0,42(30)	
$E^2\Pi_{3/2}$	0	23991,386(7)	0,17443(4)	0,163(10)			−0,56(13)
$X^2\Pi_{1/2}$	1	840,461(9)	0,18506(4)	0,159(7)	0,01480(9)		
	0	432,553(6)	0,18622(4)	0,158(7)	0,01487(9)		
$X^2\Pi_{3/2}$	1	409,163(9)	0,18530(4)	0,179(7)			−0,94(6)
	0	0	0,18643(4)	0,156(7)			−0,11(6)

2 è m e T H E M E

DUREE DE VIE DE COMPOSES DU CUIVRE : CuO, CuF, CuCl, CuBr, CuI et CuS

LES MESURES DE DUREE DE VIE

Un autre aspect de nos travaux concerne la mesure des durées de vie d'états (de valence) excités de composés du cuivre : CuO (article 5), CuS (annexe à l'article 7), les halogénures de cuivre CuF, CuCl (article 6) puis CuBr et CuI (article 7).

Les durées de vie ont été déduites de l'enregistrement de la décroissance de la fluorescence issue de niveaux vibroniques excités de la molécule préalablement peuplés par l'excitation résonante à l'aide d'un laser à colorant pulsé. Les molécules étudiées ont été formées dans une source de Broïda par réaction d'un oxydant entrainé par un courant d'argon sur du cuivre en fusion. Chaque série de mesures pour un état donné a été effectuée en maintenant constante la température du cuivre (mesurée par pyromètre optique) et constant le débit, faible, d'oxydant ; les enregistrements ont été effectués pour diverses valeurs de la pression d'argon. On trouvera des détails expérimentaux supplémentaires dans les articles sus-cités.

A condition d'observer le déclin radiatif du niveau de parité e ou f bien définie peuplé par le rayonnement laser, la courbe obtenue est généralement, à pression élevée, formée de deux exponentielles décroissantes et tend, lorsque la pression diminue, vers une seule exponentielle décroissante. Si l'on observe le déclin radiatif d'un autre niveau que celui peuplé (soit celui d'un état voisin peuplé par collision, soit celui de l'autre composante du doublet Λ, la courbe obtenue commence par une partie croissante après la fin de l'excitation laser : cette portion correspond au peuplement collisionnel du niveau observé. Ces courbes peuvent être représentées par des biexponentielles :

$$I(t) = C_1 \; e^{-\lambda_1 t} + C_2 \; e^{-\lambda_2 t}$$

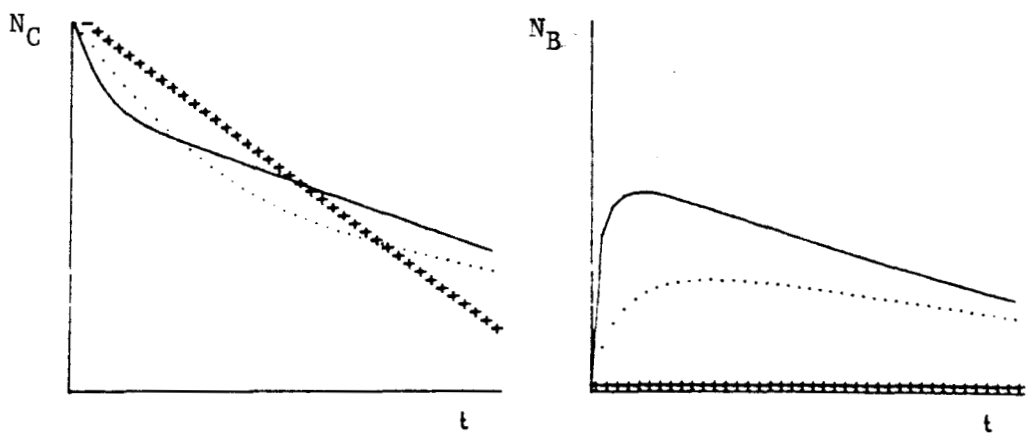
Comme nous le précisons dans l'article 6, ces courbes de fluorescence peuvent s'interpréter par un modèle à trois niveaux, où

deux états (B et C) couplés par collision peuvent transiter radiativement vers un état d'énergie plus basse (X). Cette situation est décrite simplement par les équations couplées :

$$d\,N_B/dt = -\left(\frac{1}{\tau_B} + Q_B\right)N_B + W_{CB}\,N_C$$

$$d\,N_C/dt = -\left(\frac{1}{\tau_C} + Q_C\right)N_C + W_{BC}\,N_B$$

où $N_{B/C}$, $\tau_{B/C}$, $Q_{B/C}$ sont respectivement la population, la durée de vie radiative, la constante d'extinction (quenching) des niveaux B/C et où W_{CB} et W_{BC} sont les constantes de relaxation entre les états B et C.
La résolution de ces équations, avec comme conditions initiales $N_B(0) = 0$ et $N_C(0) = N$ donne les courbes de déclin dont la représentation schématique est :



(selon A. Tramer et A. Nitzan, collision effects in electronic relaxation.)
Les divers tracés (croix, pointillés, trait plein) correspondent à des valeurs croissantes des constantes de relaxation collisionnelle.

On retrouvera dans les articles 5 et 6 des exemples typiques de ces courbes.

Il nous parait enfin utile de mentionner ici une propriété simple mais, semble-t-il ignorée dans la littérature en dépit de son intérêt et qui permet de déterminer simplement la durée de vie de l'état excité : l'inverse de la durée de vie apparente (τ_a) est juste l'opposée de la pente à l'origine de la courbe logarithmique de décroissance du niveau excité, c'est-à-dire :

$$\frac{1}{\tau_a} \equiv \left(\frac{1}{\tau_C} + Q_c\right) = - \left(\frac{d}{dt} \ell n \; N_C\right)_{t=0}$$

L'extrapolation à pression nulle de la courbe de Stern-Volmer τ_a^{-1} en fonction de la pression permet de déterminer la durée de vie radiative τ_C de l'état C. Nous donnons après l'article 7 un tableau récapitulatif des mesures de durée de vie que nous avons effectuées.

ARTICLE 5

JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY **101**, 358–368 (1983)

The Electronic Valence States of CuO: Radiative Lifetimes of the *A*, *A'*, *C*, and *D* States

J. M. DELAVAL, F. DAVID, Y. LEFEBVRE, P. BERNAGE, P. NIAY, AND J. SCHAMPS

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 303, Bâtiment P5, Université des Sciences et Techniques de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

Radiative lifetimes of several electronic states of CuO have been determined by recording the exponential decay of the fluorescence following resonant excitation by a pulsed dye laser. The lifetimes extrapolated to zero pressure have been found to be 0.65 μsec for the $A^2\Sigma^-$ state, 1.3 μsec for the $C^2\Pi$ state, 1.8 μsec for the $D^2\Delta$ state, and more than 5 μsec for the A' ($\Omega = 1/2$) state. In connection with an energy level diagram, these values support the assignment of the A, C, and D states, to the $3d^9_{Cu^+}\ 4s_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}$ ($\sigma^2\ \pi^3$) structure. The long-lived A' state could be either another doublet or a contaminated quartet $\Omega = 1/2$ component of the same structure as the three other states or a state of the $3d^9_{Cu^+}\ \sigma^{*2}\ 2p\pi^4$ structure.

I. INTRODUCTION

The electronic spectrum of the CuO molecule has been extensively investigated during the past 20 years (*1–7*). After a period of confusion, probably due to the unusual aspect of many of the bands, the first correct vibrational and rotational analysis of CuO bands dates back to 1973 (*2*). Today, bands belonging to no less than 15 different electronic transitions lying in the visible and near infrared spectral regions have been observed; all of them are connected with the $X^2\Pi_i$ ground state. In view of the features of these bands, symmetry assignments (Λ, S, Ω) have been suggested for the observed states. Except for the $k^4\Sigma^-$ state (*4*) they are all considered to be doublet states. In fact, up to now, little progress has been made to clarify the electronic configurations of these states. For only two states, namely the $X^2\Pi_i$ ground state and the recently observed $Y^2\Sigma^+$ state, have the configurations been identified unambiguously; these states are, respectively, the $\sigma^2\ \pi^3$ and the $\sigma\ \pi^4$ components of the Cu^+ ($3d^{10}$) O^- ($2p^5$) structure (*7*). Nothing is clear about the configurations of the other states of CuO; some of them could even be assumed to be components of quartet states being able to radiate towards $X^2\Pi$ owing to strong spin–orbit contamination by doublet states. Rigorously speaking and in relation with rotational analysis, the only electronic quantum number unambigously defined for these states is the value of Ω, the projection of the total angular momentum on the internuclear axis.

New information is needed to go further towards an identification of the electronic configurations of these excited states. In the preceding paper some of us (Y.L. and J.S.) used ab initio calculations to construct an energy-level diagram of the lowest-lying valence states of CuO. The present paper is intended to provide experimental results about the radiative lifetimes of four of the observed electronic states, namely,

0022-2852/83 $3.00

Copyright © 1983 by Academic Press, Inc.
All rights of reproduction in any form reserved.

the A' (Ω = 1/2), $A^2\Sigma^-$ (Ω = 1/2), $C^2\Pi$ (Ω = 1/2, 3/2), and $D^2\Delta$ (Ω = 3/2, 5/2) states lying at term values T_e equal to 15 862, 16 809, 19 209, and 19 473 cm^{-1}, respectively. This experimental study coupled with the ab initio one reported in the preceding paper enables us to suggest electronic configurations for the four states.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The apparatus used to determine radiative lifetimes of the CuO excited electronic states is described here. The optical excitation pulses were provided by a Hänsch design grating-tuned dye laser pumped by a Jobin-Yvon LA 04S nitrogen laser (20-Hz repetition rate, 7-nsec pulse duration, 3.5-mJ/pulse energy). Several dyes were selected according to the spectral range of the pumped transitions: rhodamine 600 for the A–X system, coumarin 540 for the C–X and D–X systems, rhodamine 640 for the A'–X system. Typical characteristics for the dye laser pulse were 6-nsec duration, 0.2-mJ/pulse energy, and 0.4-cm^{-1} FWHM linewidth.

Gas phase CuO was generated using the reaction of copper vapor with N_2O in a Broida-type flow system (*8*) pumped by a double stage 600 liter/min mechanical pump. The metal atoms in the flow reactor were evaporated from an open stainless steel crucible and carried up either in a N_2O or an argon flow monitored by gate valves. BK7 windows of the reaction chamber allowed laser beam entry and photomultiplier detection at right angle to the laser beam. During the experiments the pressure in the pumped chamber was fixed in the range 0.005–1 Torr as measured with a capacitor-type pressure transducer.

During lifetime measurements, the dye laser was tuned to a wavelength that lies within an electronic absorption band system of CuO. Wavelength selection of the fluorescence emission was achieved by means of a Jobin-Yvon HRS monochromator equipped with a 1200 grooves mm^{-1} grating blazed at 0.5 μm. The fluorescence was then detected by using a R 928 Hamamatsu photomultiplier (rise time: 3 nsec). The photomultiplier signal was amplified through a bandpass amplifier 100 Hz–100 MHz and then sent to a 256-gate transient numerical averager (time resolution: 10 ns). Typically, signals from 10^3 to 10^4 laser pulses were accumulated for each experiment. Possible systematic errors, due, for instance, to residual scattered light or to slight defects in the detection system, were minimized by using a process of difference between the signal obtained with oxidizer on and the one obtained with oxidizer off, replaced by argon at the same pressure.

The data were analyzed using Provencher's computer program (*9*), especially designed for extracting exponential decay function from a signal plus random noise, with an unknown constant baseline.

III. LIFETIMES

(A) Preliminary Remarks

In our experiments we observe the exponential decay of the fluorescence light following resonant excitation by a pulsed dye laser. In the case where the results can be described by a single state model and if the pressure is not too high, the total depopulation rate of a molecular excited state is essentially due to radiative and quenching processes:

$$N_m = N_m^0 e^{-\gamma t}$$

where, at fixed temperature, $\gamma = (1/\tau) + Q$ depends on pressure following the Stern-Volmer law (*10*) (N_m: population density of state m; τ: radiative lifetime; Q: quenching probability).

On the other hand, we observe in some cases more complicated exponential decay. If the excited molecular state m is populated from other states k via a quenching process the situation is described by

$$\frac{dN_m}{dt} = -\frac{N_m}{\tau_m} + \sum_k W'_{km} N_k$$

Solutions are multiple-exponential decay functions the time constants of which can be calculated from the individual lifetimes but should not be confused with them (*9*).

(B) Results

The energy level diagram of the A', A, C, and D states of the CuO molecule is shown in Fig. 1.

The experimental purpose was to obtain a selectively detected fluorescence excitation spectrum from laser radiation tuned to a narrow wavelength range covering the bandhead region. In all cases, to eliminate the influence of scattered laser light, observation of the fluorescence signal was done by setting the monochromator (spectral bandwidth 10 cm^{-1}) on a band well separated from the one excited by the laser. Depending on the selection rules relevant to the various observed transitions, this means that observation was made via another spin–orbit subsystem as explained later. The wavelength regions analyzed in the different experiments are indicated in Table I. They correspond to maximum fluorescence signal intensity. Nevertheless, except for the C–X transition, the observed fluorescence emission cannot be ascribed to a single vibrational state because of the fairly large spectral width of the exciting radiation (0.4 cm^{-1}) which covers not only the head studied but also lines of other close-lying bands of the same frequency.

The $A^2\Sigma^-$ State

The pump laser was tuned to the $A^2\Sigma^-$–$X^2\Pi_{3/2}$ 0–0 bandhead (6059 Å) and the fluorescence was observed from the $A^2\Sigma^-$–$X^2\Pi_{1/2}$ 0–0 band (6160 Å). Thus, even though the monochromator bandwidth was fairly large (10 cm^{-1}) scattered laser light did not perceptibly interfere with lifetime measurements. A $A^2\Sigma^-$–$X^2\Pi_{1/2}$ fluorescence decay curve is shown in Fig. 2 as an example for a specific condition of total pressure (0.2 Torr). The signal-to-noise ratio (30:1) averaging over 2048 shots is typical of the experiments performed at pressures around 0.1–1 Torr. However, at lower pressure, the signal-to-noise ratio decreases. At all pressures below 5 Torr, the fluorescence decay curve is well represented by a single exponential decay constant. The corresponding Stern–Volmer diagram is shown in Fig. 3. From this diagram, the radiative

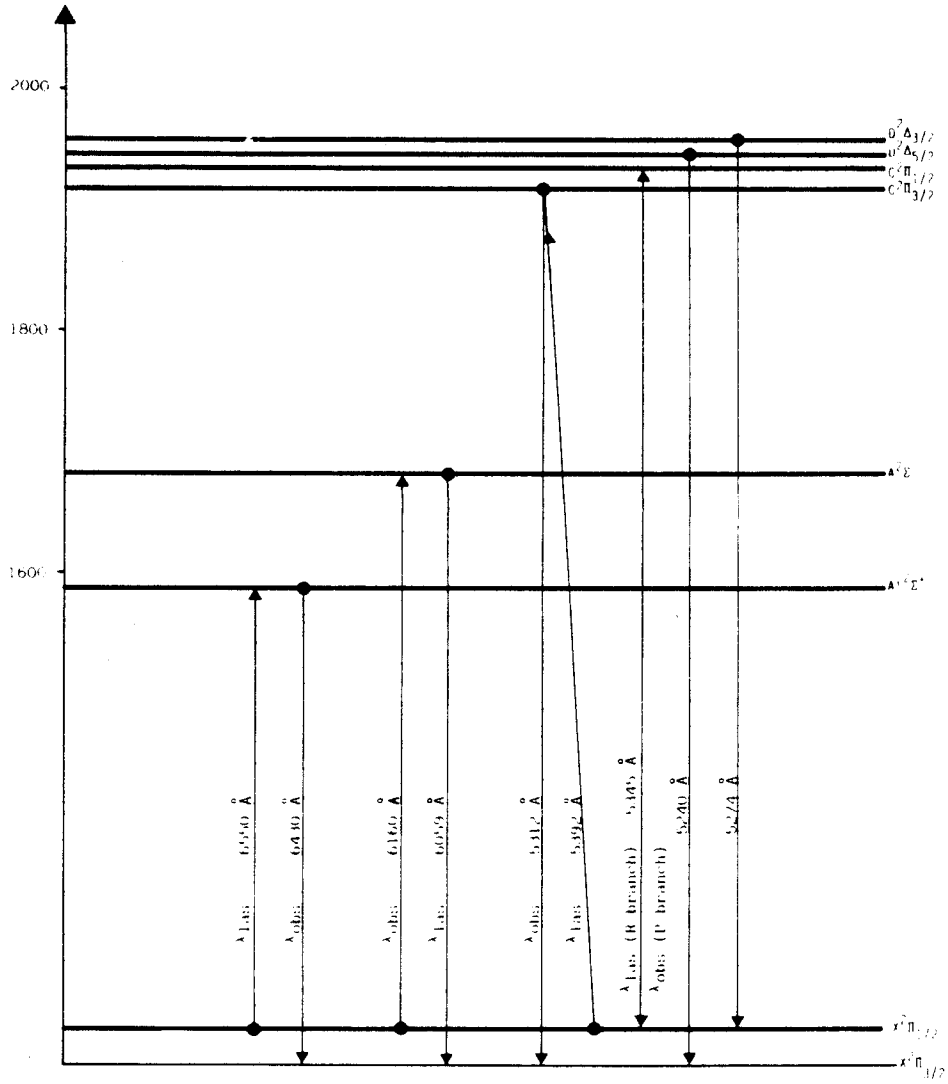


FIG. 1. Electronic levels of CuO involved in the lifetime experiments. λ_{las} indicated where the laser was tuned; λ_{obs} indicated observation of fluorescence signals was achieved by tuning the monochromator.

lifetime of the $A^2\Sigma^-$ state, obtained by extrapolating the measured τ to zero pressure,[1] was found to be 0.65 ± 0.04 μsec.

[1] The resonance fluorescence can be trapped by multiple scattering of resonance photons if the density of absorbing molecules is sufficient to induce significant self-absorption; this effect is known as radiation trapping. When this phenomenon is observed, the apparent radiative lifetime obtained by extrapolation to zero pressure is larger than the true one. Thorough treatments of this problem have been given by Holstein (*11*) and Holt (*12*). In the present experiments, however, the partial pressure of CuO gas in the vapor was roughly estimated to be 10^{11} molecules cm^{-3}, although difficult to confidently specify (*13*), so that effect of radiation trapping should be smaller than the experimental uncertainty of the lifetime measurement.

TABLE I

Measured Radiative Lifetimes of CuO Lower States

Electronic state	Excitation wavelength (Å)	Observation wavelength	v' - v''[a] band	Lifetime μs	Statistical uncertainty μs
$A^2\Pi^-$	6059	6160	0 - 0	0.65	0.04
$A'^2\Sigma^+$	6550	6430	0 - 0	> 5	0.5
$C^2\Pi$	5312	5392	0 - 0	1.30	0.09
$D^2\Delta$	5412	5240	0 - 0	1.80	0.16

[a] These v' - v'' values are only approximate since bands of the source sequence are overlapped.

The $A'^2\Sigma^+$ State

The lifetime measurements for the A' state involved poor signal-to-noise ($S/N \simeq 4$) averaging over 8192 shots, even under the most optimized experimental conditions. This results in poor accuracy in the measurements, and uncertainties up

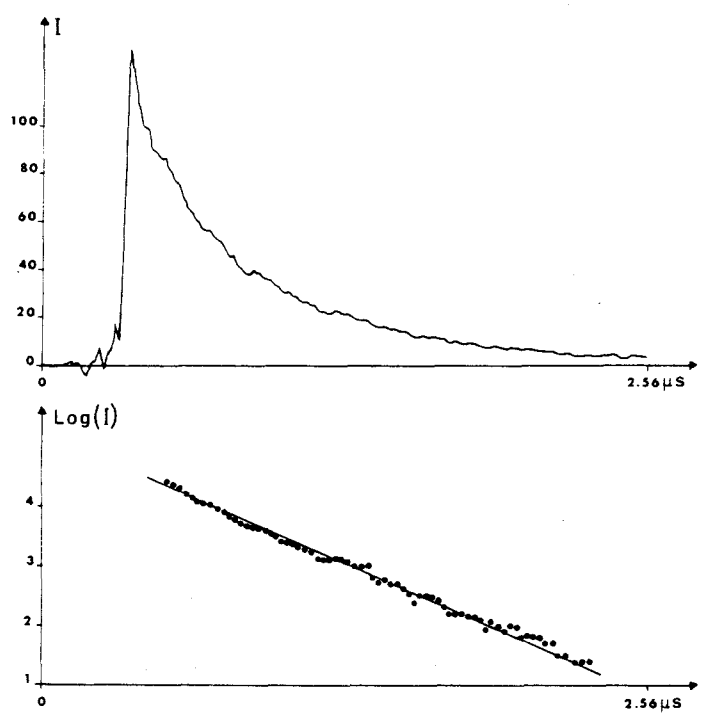


FIG. 2. Typical fluorescence decay curve (A state; pressure: 0.2 Torr).

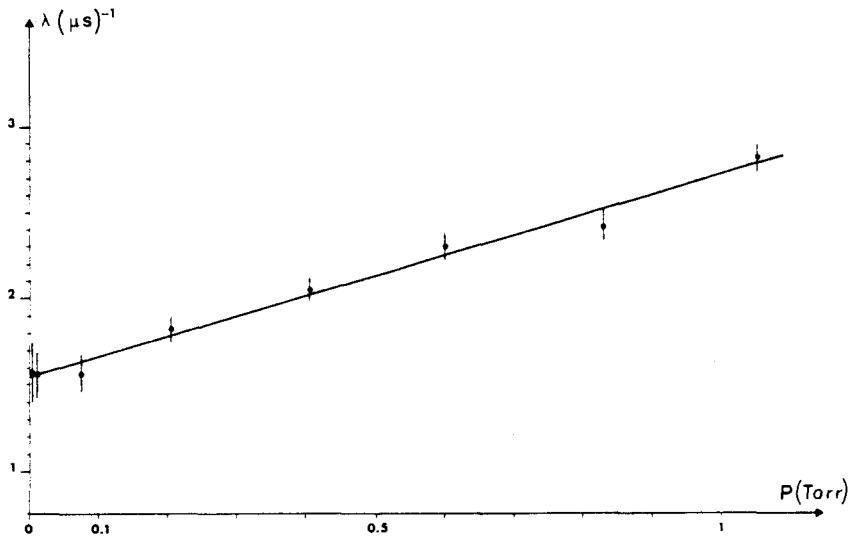


FIG. 3. Stern-Volmer diagram (A state).

to 20% were the rule. At any rate, our measurements indicate that the radiative lifetime of the A' state is longer than 5 μsec. Another method was also used to populate the A' state. It consisted in pumping into the easier-to-populate A state, the A' state being populated from the A state through $A \rightarrow A'$ collisional transfer. The measurements obtained by this method did not really improve the A' state lifetime accuracy but they confirmed that the A' state is longer lived than the A state.

The $C^2\Pi$ and $D^2\Delta$ States

These two states yield emissions to the $X^2\Pi$ ground state observed in the green region of the spectrum (see Fig. 1). It is convenient to discuss them simultaneously because recent spectroscopic studies (*5*) have shown that they are affected by spin–orbit perturbation. This interaction is not perceptible when looking at $\Delta\Sigma = 0$ transitions which can be fairly well described by using a typical case (a) model. Rather, the interaction is revealed by the occurrence of "forbidden" $|\Delta\Sigma| = 1$ intercombination bands besides the $\Delta\Sigma = 0$ bands normally expected in pure case (a). One of these intercombination bands, namely the $C^2\Pi_{3/2}$–$X^2\Pi_{1/2}$ transition, is as intense as the $\Delta\Sigma = 0$ bands.

This special feature allowed the lifetime of the $C^2\Pi_{3/2}$ component to be studied in exactly the same way as for the A and A' states (see Fig. 1 and Table I). The radiative lifetime of the $C^2\Pi$ state measured in its $v = 0$ level and extrapolated to zero pressure was found to be 1.3 ± 0.1 μsec.

Lifetime measurements were also carried out on the fairly intense $\Delta v = -1$ sequence of the $C^2\Pi_{3/2}$–$X^2\Pi_{3/2}$ system. In this sequence, the bandheads are well separated (7 Å) and the intensity is more equally distributed between the bands than in the principal $\Delta v = 0$ sequence so that the three first bands of the $\Delta v = -1$ sequence could be studied separately. Within experimental errors, no lifetime dependence on the vi-

brational quantum number was found, which probably means that the transition moments vary slowly with the internuclear separation.

Due to the lack of a sufficiently intense intercombination band, lifetime measurements on the $C^2\Pi_{1/2}$–$X^2\Pi_{1/2}$ system were performed by pumping the R head of the 0–0 band (λ = 5345 Å) and recording the resulting fluorescence from the P branch (see Fig. 1 and Table I). In this case, the spectral proximity between the laser excitation line and the observed fluorescence made detection more difficult and the signal-to-noise ratio worse and in the $C^2\Pi_{3/2}$ study because the spectral bandwidth of the monochromator had to be reduced. Within experimental uncertainty ($\simeq$0.1 μsec), the $C^2\Pi_{1/2}$ lifetime was found equal to the $C^2\Pi_{3/2}$ lifetime, i.e., 1.3 μsec.

The same method, i.e., pumping in the R(0–0) band, detection in the P(0–0), could have been used for the lifetime measurements of the $D^2\Delta$ state which also shows only weak intercombination bands with the ground state. However, in this case, it appeared more efficient to use a different method. The laser line was tuned onto bands of the $\Delta v = -1$ sequences of the $D^2\Delta_{5/2}$–$X^2\Pi_{3/2}$ (λ = 5420 Å) and $D^2\Delta_{3/2}$–$X^2\Pi_{1/2}$ (λ = 5453 Å) transitions and detection was carried out in the corresponding $\Delta v = 0$ sequences (λ = 5240 5274 Å, respectively). For both spin–orbit components, the lifetime of the $D^2\Delta$ state was found to be 1.8 ± 0.2 μsec.

(C) Cascading Processes

We have qualitatively investigated the dynamical behavior of the different excited states under collisional conditions. Eventual cascading processes are expected to increase the measured lifetime (*14*). Their presence is revealed through two kinds of phenomena when an inert quenching gas (argon) is introduced: first, when the laser beam is absorbed through a resonance transition, other fluorescence electronic transitions appear besides the fluorescence signal from the resonance transition; second, on the resonance fluorescence decay curves a "tail" can be observed, the amplitude of which grows as the pressure increases.

An example of the first kind of phenomena was found for the $A^2\Sigma^-$ state. The laser wavelength was set on either one of the $A^2\Sigma^-$–$X^2\Pi$ components and fluorescence decays of the two $A'\ ^2\Sigma^+$–$X^2\Pi$ transitions were observed. Then, following A state optical pumping, there appears a collisional $A \rightarrow A'$ transfer followed by A'–X decay. As mentioned previously, the long lifetime measured by this method for the A' state corroborates the results of the experiments using direct pumping. $A \rightarrow \beta$ transfers, weaker than $A \rightarrow A'$ ones, were also observed by pumping in the A state at 1 Torr argon pressure. No radiative lifetime could be deduced for the β state because of the weakness of the signal for other pressures. In the same way, when one pumped the C–X transition, A–X fluorescence decay was observed (Fig. 4) with a delay corresponding to $C \rightarrow A$ transfer. We also observed transfers from the C state to the D state which is situated slightly (550 cm^{-1}) higher in energy (Fig. 1).

To illustrate the second kind of phenomena due to cascading, let us consider the fluorescence decay of the A state at different pressures of argon ranging from 5 to 20 Torr. As argon pressure is increased, the lifetime is reduced and the fluorescence decay of the A state acquires a more and more prominent tail (Fig. 5). Inspection of this double-exponential decay behavior shows that this tail corresponds to a lifetime in agreement with that of the A' state.

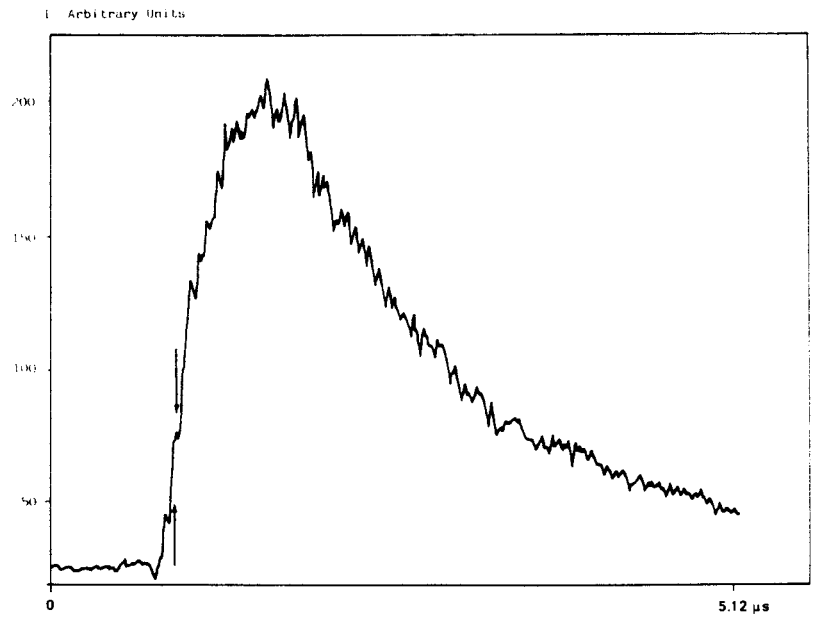


FIG. 4. Fluorescence branching C–A–X decay curve. Fluorescence of the $A^2\Sigma^-$ state (τ_A = 0.65 μsec) appears with a delay corresponding to C–A transfer (τ_C = 1.30 μsec). The arrow indicates the laser pulse. λ_{laser}:5312 Å, $\lambda_{obs.}$:6060 Å.

It is worthwhile to notice that cascading processes that invalidate lifetime measurements may also have positive applications. Thus, collisional transfer was used by several authors (*6, 7*) to discover some low-lying valence states of CuO by populating them via the A state.

IV. DISCUSSION

The ab initio energy level diagram in the preceding paper constitutes the basis for interpreting the magnitude of the radiative lifetimes determined in the present work. Since the $X^2\Pi$ ground state and the first excited state $Y^2\Sigma^+$ have already been identified as the two components of the $3d^{10}_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}$ structure (*7*), it follows from the energy level diagram of the preceding paper that all the other observed states of CuO, among which are the four states considered here, should belong to either one of the two low-lying structures corresponding to an unfilled $3d$ shell, namely the structures designated as Structures III and IV in the preceding paper. Table II summarizes all states belonging to these structures. It is noteworthy to point out that in the region of equilibrium internuclear separations, all the molecular orbitals have been found from our ab initio calculations to be fairly localized on one of the two atoms, Cu^+ or O^-, except for the so-called σ^* orbital of Structure III that forms a bond between the $4s_{Cu^+}$ and $2p\sigma_{O^-}$ orbitals.

Perhaps the most remarkable result of the experiments reported above is that all the lifetimes measured in CuO are quite long, even that of the $A^2\Sigma^-$ state that is known to give the strongest bands of the molecule. This can be understood by noticing

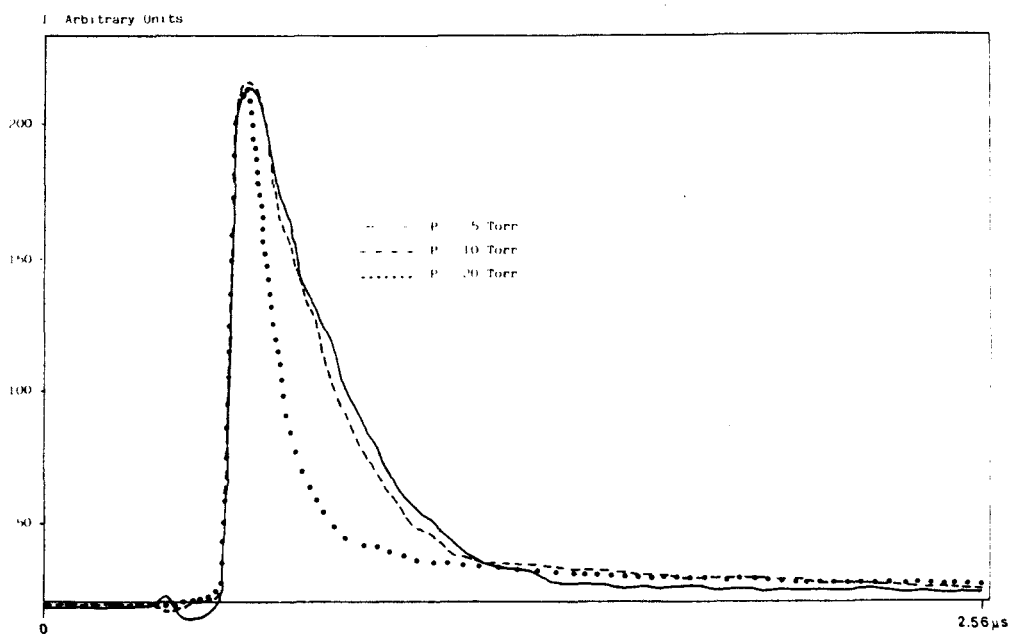


FIG. 5. Fluorescence signals from the $A^2\Sigma^-$ state of CuO illustrating the effect of a quenching gas (argon) on the shape of the fluorescence decay curve.

that Structures III and IV differ from the two low-lying states $X^2\Pi$ and $Y^2\Sigma^+$ by at least a $3d$–$4s$ replacement. This is a forbidden electronic transition in the atomic limit and for that matter, the corresponding $(3d^9\ 4s)^2D$–$(3d^{10})^2S$ transition lines in

TABLE II

Electronic States and Corresponding Spin–Orbit Components for the Two Cu^+ $(3d^9)$ Low-lying Structures of CuO

Structure	3d-hole	Electronic states	Spin-orbit components (*)
III : $3d^9_{Cu^+}\ 4s^2\ 2p^4_{O^-}$	$3d^+$	$^2\Pi$	3/2, 3/2
	$3d^-$	$^2\Pi$	1/2, 3/2
	$3d^0$	$^2\Pi^+$	1/2
IV : $3d^9_{Cu^+}\ 4s_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}$ ($^{2\ 3}$)	$3d^+$	$^4\Sigma$, $^2\Sigma(2)$, $^4\Pi$, $^2\Pi(2)$	9/2, 7/2(3), 5/2(4), 3/2(4), 1/2(3), -1/2
	$3d^-$	$^4\Pi$, $^2\Pi(2)$, $^4\Pi^+$, $^2\Pi^+(2)$, $^4\Pi^-$, $^2\Pi^-(2)$	7/2, 5/2(3), 3/2(3), 1/2(7)
	$3d^0$	$^4\Pi$, $^2\Pi(2)$	5/2, 3/2(3), 1/2(3), -1/2

* Numbers in parentheses give the number of components corresponding to the Ω value they follow.

Cu^+, although they connect the two lowest-lying states of the ion, are not included in standard wavelength tables as complete as MIT's (*15*). That $3d$–$4s$ transitions appear in the CuO molecule can be explained by s and p polarization of the $3d\sigma$ and $3d\pi$ orbitals. However, in no way can one expect from them transition probabilities as large as for fully electronically allowed transitions.

Let us now try to identify more precisely the nature of each of the four states considered in these experiments. As stated above, the A state is the excited state that yields the most intense transition into $X^2\Pi$ in the CuO spectrum. It is also the one that has the shortest lifetime (τ = 0.65 μsec) of all the states of CuO for which this property is known. From this we conclude that the A–X transition must be a spin-allowed transition so that the A state is a doublet state. Previous rotational analysis (*2*) has proved that the electronic parity of the A state is opposite to that of the Y state which has been established to be a $^2\Sigma^+$ state (*7*). Therefore, the A state must be a $^2\Sigma^-$ state. There are only two $^2\Sigma^-$ states in the energy level diagram. They both belong to the same configuration, namely,

$$3d^9_{Cu^+}\,(\sigma^2\,\pi^3\,\delta^4)\,4s_{Cu^+}\,2p^5_{O^-}\,(\sigma^2\,\pi^3).$$

It is most likely that the $A^2\Sigma^-$ state is one of these two states. We notice that its experimental term value (T_e = 16 809 cm^{-1}) coincides fairly well with the calculated term value of the lowest of these two states (T_e = 16 000 cm^{-1}). But the accuracy of the energy level diagram is not sufficient to use this argument as a proof that the $A^2\Sigma^-$ state is undoubtedly the lowest $^2\Sigma^-$ state of CuO.

The lifetimes of the C and D states are, respectively, twice and three times that of the $A^2\Sigma^-$ state. This same order of magnitude leads us to think that they belong to the same structure as the A state (Structure IV) and that they are also predominantly doublet states. Therefore, we suggest for them the following configurations:

$$3d^9_{Cu^+}\,(\sigma\,\pi^4\,\delta^4)\,4s_{Cu^+}\,2p^5_{O^-}\,(\sigma^2\,\pi^3) \quad \text{for} \quad C^2\Pi$$

$$3d^9_{Cu^+}\,(\sigma^2\,\pi^3\,\delta^4)\,4s_{Cu^+}\,2p^5_{O^-}\,(\sigma^2\,\pi^3) \quad \text{for} \quad D^2\Delta$$

(the latter configuration is the same as that of the $A^2\Sigma^-$ state). Given that the first of these configurations lies, on the average, lower than the second one, it is likely that the $D^2\Delta$ state is the lowest of the two $^2\Delta$ states of its configuration whereas the $C^2\Pi$ state is the highest of the two $^2\Pi$ states of its configuration. In this model, the strong coupling between the $C^2\Pi$ and $D^2\Delta$ states, experimentally revealed by the occurrence of intercombination bands (5), is a consequence of the pure precession spin–orbit interaction between the $3d\sigma$ and $3d\pi$ orbitals by which the two configurations differ.

The last state, A', has a markedly longer lifetime than the three others. There are several possibilities for its configuration. First, it could belong to the same structure as the A, C, and D states. It would then be either a long-lived $^2\Sigma^+$ state or, more likely, one of the quartet states of Structure IV that some spin–orbit interaction with a close-lying doublet state of the same structure would make it capable of radiating to the ground state. Such a case of contamination leading to a lifetime of similar magnitude (7 μsec) has been found (*15*) for a comparable ($3d^9\,4s$) state ($a^3\Pi$) of another copper compound, CuF (*16*). Another hypothesis would be to assign the A' state to Structure III. In this case, its $3d^9_{Cu^+}\,(4s_{Cu^+} + 2p\sigma_{O^-})^2\,2p\pi^4_{O^-}$ structure would

differ from the $3d^{10}_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}\ (\sigma^2\ \pi^3)$ configuration of the $X^2\Pi$ state by a double electronic excitation and from that of the $3d^{10}_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}\ (\sigma\ \pi^4)$ configuration of the $Y^2\Sigma^+$ state by a single electronic excitation. But these excitations would have to be accompanied by a rearrangement of the bonding σ^* orbital into a nonbonding orbital and this would be the reason for the anomalously long lifetime of the A' state.

RECEIVED: April 12, 1983

REFERENCES

1. A. LANGERQVIST AND U. UHLER, *Z. Naturforsch.* **226**, 551 (1967).
2. O. APPELBLAD AND A. LAGERQVIST, *Phys. Scr.* **10**, 307–324 (1973).
3. Y. LEFEBVRE, B. PINCHEMEL, AND J. SCHAMPS, *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 81–88 (1977).
4. O. APPELBLAD, A. LAGERQVIST, AND M. LYYRA, *Phys. Scr.* **18**, 137–140 (1978).
5. O. APPELBLAD, A. LAGERQVIST, Y. LEFEBVRE, B. PINCHEMEL, AND J. SCHAMPS, *Phys. Scr.* **18**, 125–136 (1978).
6. O. APPELBLAD, A. LAGERQVIST, J. RENHORN, AND R. W. FIELD, *Phys. Scr.* **22**, 603–608 (1981).
7. Y. LEFEBVRE, B. PINCHEMEL, J. M. DELAVAL, AND J. SCHAMPS, *Phys. Scr.* **25**, 329–332 (1982).
8. J. B. WEST, R. S. BRADFORD, JR., J. D. EVERSOLE, AND C. R. JONES, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 164–168 (1975).
9. S. W. PROVENCHER, *J. Chem. Phys.* **64**(7), 2772–2777 (1976).
10. O. STERN AND M. VOLMER, *Z. Phys.* **20**, 183–194 (1910).
11. T. HOLSTEIN, *Phys. Rev.* **72**, 1212–1226 (1947).
12. H. K. HOLT, *Phys. Rev. A* **13**(4), 1442–1447 (1976).
13. F. SMYTH AND S. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* **43**, 1061–1067 (1928).
14. C. R. QUICQ, JR., AND R. E. WESTON, *J. Chem. Phys.* **74**, 4951–4959 (1974).
15. R. E. STEELE AND H. P. BROIDA, *J. Chem. Phys.* **69**, 2300–2305 (1978).
16. C. DUFOUR, J. SCHAMPS, AND R. F. BARROW, *J. Phys. B* **15**, 3819–3828 (1982).

ARTICLE 6

Chemical Physics 111 (1987) 129–136
North-Holland, Amsterdam

RADIATIVE LIFETIMES OF THE LOW-LYING ELECTRONIC STATES OF CuF AND CuCl: IDENTIFICATION OF THE EXCITED STATES OF CuCl

J.M. DELAVAL, Y. LEFEBVRE, H. BOCQUET, P. BERNAGE and P. NIAY

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Unité Associée au CNRS No. 779, Université de Lille – Flandres-Artois, UFR de Physique Fondamentale, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 21 July 1986

Radiative decay of the fluorescence excited by a pulsed laser has been used to measure the radiative lifetimes of excited electronic states of the isovalent CuF and CuCl diatomic molecules. Comparison of the lifetimes in CuCl with those in the better known CuF molecule leads to assign the following symmetries to the excited states of CuCl: $A^3\Pi_2$ ($\tau = 60$ μs), $B^3\Pi_1$ ($\tau = 3.3$ μs), $C^3\Pi_0$ ($\tau = 3.2$ μs), $D^1\Pi$ ($\tau = 0.45$ μs), $E^1\Sigma^+$ ($\tau = 0.43$ μs), $F^3\Delta_1$ ($\tau = 6.3$ μs).

1. Introduction

The nature of the excited electronic states of the gaseous diatomic molecules including a transition element atom is still far from being clearly understood. Among the most well-documented compounds of this kind, copper-containing molecules have been extensively studied, especially monoxide [1,2] and monohalide ones.

Copper halides exhibit fairly confused optical spectra and the more heavy the halide is the more fragmentary and complicated the spectra become. Only for the lightest halide, copper monofluoride, has the nature of the low-lying electronic states been quite well characterized owing to both experimental [3–5] and associated theoretical [6] works.

For the next halide, copper-monochloride, the situation is much less clear. The visible spectrum of CuCl was first reported by Ritschl [7] and Bloomenthal [8] who classified the observed bands into five systems all of them having a common lower state. More recently new bands in the A (5150–5500 Å), B (4620–5110 Å), C (4660–5170 Å), D (4140–4530 Å) and E (3990–4580 Å) systems of CuCl were reported by Rao et al. [9–12].

From spectra of single isotopic species obtained under high resolution, it was possible to investigate the fine structure features. Moreover a new system (3790–4180 Å) called the F system was observed [10]. Rotational analyses of the B–X and the C–X systems were carried out by Lagerqvist and Lazarova-Girsamof [13]. The B–X system exhibits a rotational structure typical of a $^1\Pi$–$^1\Sigma$ transition and the C–X system that of a $^1\Sigma$–$^1\Sigma$ transition.

Attempts for rotational analyses of the E and D systems have been performed by Terrien [14]. The bands are very close to each other because of the smallness of the difference between the vibrational and rotational constants of the upper and lower states. As a result, no complete nor convincing rotational analysis has hitherto been published. For example, in the D–X system analysis the proposed model does not account for several anomalies such as the large Λ-doubling effect and its unusual dependence on the rotational quantum number J.

In 1975 Ahmed and Barrow [15] reported a new analysis of this system. Their $\Delta_2F''(J)$ second differences agree well with the very accurate constants reported by Manson et al. [16] from a detailed study of the ground state by microwave and submillimeter spectroscopy. The new value of the Λ-doubling constant is in agreement with the hypothesis of pure procession between the $D(^1\Pi)$ and $E(^1\Sigma^+)$ states. More recently new bands of another system in the red region were reported

0301-0104/87/$03.50 © Elsevier Science Publishers B.V.
(North-Holland Physics Publishing Division)

[17–20] but until then, no convincing analyses were given. Most of these bands are red-degraded and remain unclassified.

The situation in CuCl could be expected to be clarified by means of a comparison with the CuF molecule where consistent assignments could be obtained from the experimental observations supported by ab initio calculations [5]. In this spirit Balfour and Ram [20] reassigned the CuCl blue-degraded bands reported by Rao and Rao [18] in the 6900–7450 Å region as being the analogue of the $a\,^3\Sigma^- - X\,^1\Sigma^-$ transition of CuF [4]. In copper compounds it is known [5] that large spin–orbit effects allow otherwise forbidden triplet–singlet transitions to occur and to be observed although with smaller intensities than allowed singlet–singlet transitions. Thus, determination of the radiative lifetimes of the excited states of CuCl should make it possible, in principle, to separate the triplet and singlet groups of excited states, the triplet states being indeed expected to exhibit much longer lifetimes than the singlet ones. Therefore, to argue from analogy between CuF and CuCl, determination of radiative lifetimes of the excited states of both molecules has been carried out (except for the long-lived $^3\Sigma^-$ states that give rise to too weak fluorescence intensities). Prior to the present study, lifetimes of several states of CuF were measured by Steele and Broida [3] but in CuCl virtually nothing was known about the radiative lifetimes and kinetics.

2. Experimental

The apparatus was similar to the one previously described in our study of radiative lifetimes of the CuO excited electronic states [21]. The CuCl radiative lifetime experiments require a substantially lower pressure than in CuF and CuO because collisional rates appear to be appreciably larger. For these experiments ground-state gas-phase CuX (X = F, Cl) molecules were generated in a modified Broida-type oven. A slow flow of the SF_6/Ar or CH_3Cl/Ar oxidant was directed near the surface of the molten metal to produce the CuF or CuCl species. With this modification a satisfactory signal-to-noise ratio was still obtained at pressures as low as 30 mTorr. During the experiments the pressure in the pumped chamber was fixed in the range 0.03–2 Torr measured with a capacitor-type pressure transducer. It was found that monomeric cuprous chloride can be generated in the vapour state as an intermediate reaction product of copper and chlorine in the 1000–1100 K range [22]. The condensation on the cell walls after a typical run indicated the conversion of copper and chlorine gas to a mixture of various compounds containing copper and chlorine. The low pressures in our experiment should result in a significantly higher proportion of monomers.

A tunable pulsed dye laser (Hänsch design grating tuned) pumped by a Jobin–Yvon LA 04S nitrogen laser (20 Hz repetition rate; 7 ns pulse duration; 4 mJ/pulse energy) was used to excite molecules from the $X\,^1\Sigma^+(v, J)$ ground state into single preselected rovibronic levels of an excited state. Excitation of a single rotational line was not always possible because of the bandwidth of the laser. However the bandwidth was sufficient to limit excitation to lines of a single branch. Several dyes were used according to the spectral range of the pumped transitions. Typical characteristics for the dye laser pulse were 6 ns duration, 0.4 cm^{-1} fwhm linewidth and 200 μJ energy. The experimental procedure for the lifetime measurements was the same as in our previous study on CuO except that the data accumulated on a 256 channel transient numerical averager (ATNE) were transferred to a microcomputer in order to speed up the analysis.

3. Results

3.1. Data treatment

The time dependence of the fluorescence light intensity following resonant excitation by a pulsed dye laser was observed. Multi-exponential decays frequently appear due to collision processes. However, at pressures under 0.1 Torr transfer rates are very weak and single exponential decays are practically observed in this case (fig. 1). In CuCl the most collisionally coupled states are the $B(\Omega = 1)$ state and the $C(\Omega = 0)$ state. They exhibit large

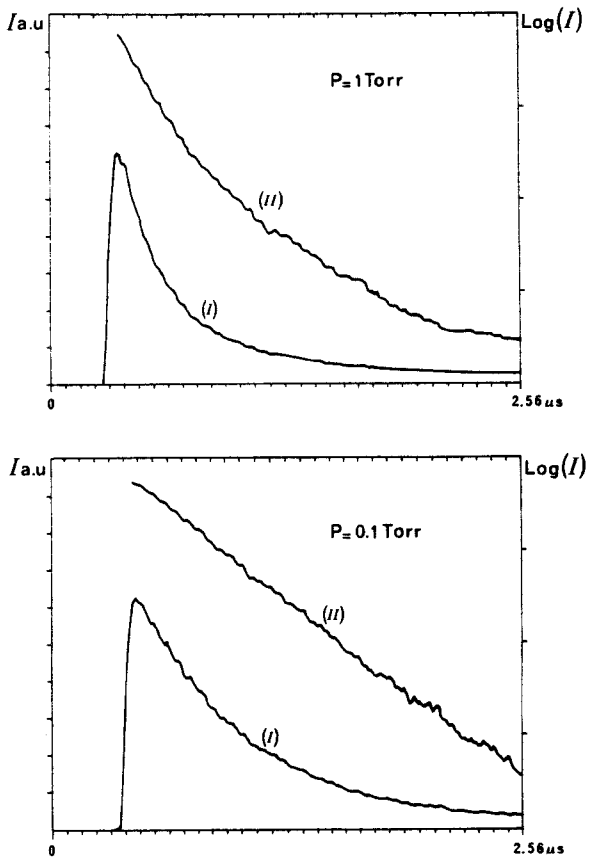


Fig. 1. Typical fluorescence decay curve (I) and log plot of the same decay curve (II) for CuF($C^1\Pi$-$X^1\Sigma^+$ transition). $\lambda_{laser} = \lambda_{observed} = 4932$ Å (Q-head). The log plot shows a double exponential decay at 1 Torr buffer gas pressure. At 0.1 Torr buffer gas pressure, the log plot indicates an approximately single exponential decay.

population transfer as illustrated on fig. 2. The population transferred to the other states is very weak so that a three-level model with two excited collisionally coupled states (B and C) able to radiate towards a low-lying state ($X^1\Sigma^+$) represents a good approximation. As expected the ratio of the satellite and initial level populations decreases along with buffer gas pressure.

If the excited molecular state $|m\rangle$ is populated from other states $|k\rangle$ via a quenching process rather than by absorption of a laser pulse the kinetic equations take the form:

$$dN_m/dt = -k_m N_m + \sum_k W_{km} N_k,$$

where N_m and N_k are the population of $|m\rangle$ and $|k\rangle$ levels. The parameter $k_m = 1/\tau_m + Q_m$ depends on the radiative lifetime τ_m and on other quenching processes represented by a Q_m decay rate constant. The W_{km} parameters are the rate coefficients of the excitation transfer processes.

The coupled-level problem involving the excited B and C states is described by the rate equations:

$$dN_B/dt = -k_B N_B + W_{CB} N_C,$$

$$dN_C/dt = -k_C N_C + W_{BC} N_B.$$

For example, the $|B\rangle$ state can be considered as being initially empty ($N_B^0 = 0$) when the $|C\rangle$ state has been rapidly populated by the resonant laser pulse to the density of population N_C^0. Solving for $N_B(t)$ and $N_C(t)$ yields:

$$N_B = C_B[\exp(-\gamma_1 t) - \exp(-\gamma_2 t)],$$

$$N_C = C_C^1 \exp(-\gamma_1 t) + C_C^2 \exp(-\gamma_2 t),$$

with $\gamma_\epsilon = \frac{1}{2}[(k_B + k_C) + (-1)^\epsilon \sqrt{\Delta}]$ where $\epsilon = 1$ or 2 and $\Delta = (k_B - k_C)^2 + 4W_{CB}W_{BC}$,

$$C_B = (W_{CB}/\sqrt{\Delta}) N_C^0,$$

$$C_C^\epsilon = \tfrac{1}{2} N_C^0 [1 + (-1)^\epsilon (k_C - k_B)/\sqrt{\Delta}].$$

The solutions are double exponential decay functions. γ_ϵ and C_C^ϵ can be calculated from a non-linear least-squares fitting procedure applied to the data.

Then, one can derive k_C using the formula:

$$k_C = (C_C^1 \gamma_1 + C_C^2 \gamma_2)/(C_C^1 + C_C^2),$$

which is just the negative of the slope at the origin of the logarithmic curve giving log N_C as a function of time,

$$k_C = -[d \log N_C/dt]_{t=0}.$$

Then a Stern–Volmer diagram leads to the radiative lifetime τ_C.

3.2. Lifetime experiments

In copper monohalides the symmetry of rotational levels of the ground state ($X^1\Sigma^+$) is only e-type. Thus the laser can directly populate several closed rotational levels of a given (e *or* f) symme-

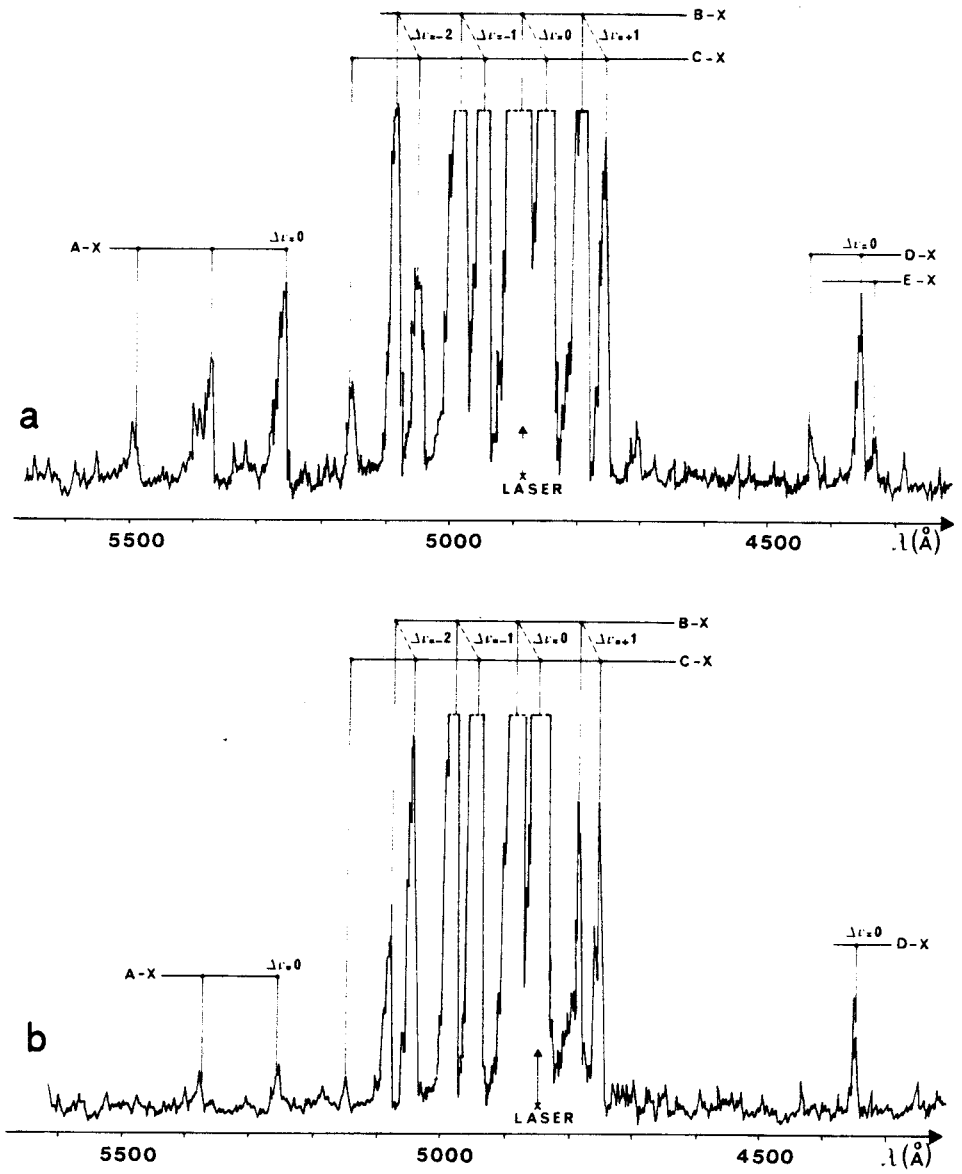


Fig. 2. A part of the spectrum of CuCl where population transfer can be observed. (a) The B state is populated by the laser (buffer gas pressure 1 Torr). Other transitions appear outside resonance fluorescence (particularly the C–X transition). (b) The C state is populated by the laser at a lower buffer gas pressure (0.33 Torr). Transfers between the C and B state are as strong as in (a) but transfers to other states are much weaker (see the A–X transition intensity).

try. When a particular Λ doublet (spectroscopic e/f label) was excited we could observe the resonance fluorescence and also the relaxed emission on the other Λ-doublet level. This is observed in fig. 3: the laser pumps a given P_{ee} line ($v' = 0 \rightarrow v'' = 0$) and thus populates an e level. The R_{ee} line coming from this e level decays without delay (fig. 3a) while the Q_{fe} line which comes from the other Λ-doublet component presents a time evolution with a maximum typical of a delay corresponding

to the e → f transfer (fig. 3b). We have not studied further these e–f transfers since we were primarily interested in direct spontaneous emission to derive purely radiative lifetimes. Therefore we have studied resonance fluorescence by pumping the strong Q or R band heads and the detection wavelength had to be carefully chosen in order to select the fluorescence of the particular (e or f) level under study.

3.2.1. CuF molecule

Radiative lifetimes were measured for the A, B, C and D states.

For the $A^3\Pi_1$ state the laser was tuned at

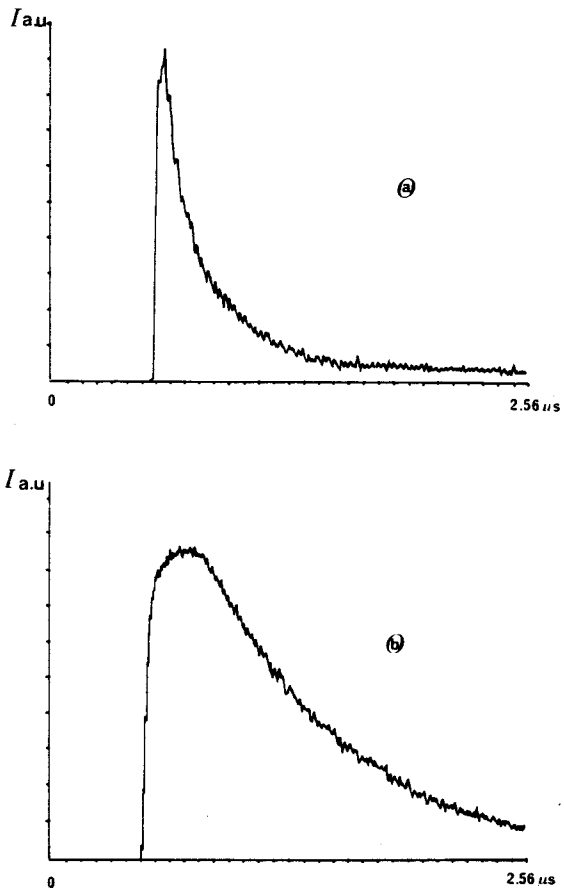


Fig. 3. Time evolution profiles of CuF fluorescence decays following initial excitation of the $C^1\Pi$ state ($v' = 0$, $J = 49$). $\lambda_{laser} = 4943$ Å corresponds to the P_{ee} (50) line. (a) $\lambda_{observed} = 4925$ Å corresponds to the R_{ee} (48) line: resonance fluorescence appears without delay. (b) $\lambda_{observed} = 4934$ Å corresponds to the Q_{fe} (49) line: fluorescence appears with a delay corresponding to the e ↔ f transfer.

wavelength 5692 Å where a piled-up Q branch appears for the $A^3\Pi_1$–$X^1\Sigma^-$, $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ transition. Observation was done at the same wavelength (a process of difference between signal with and without oxidizer was used as in ref. [21]). Under these conditions, in which only Q lines were involved, and at low pressures, a single exponential decay curve yielded a good fit to the data. The $A^3\Pi_0$–$X^1\Sigma^-$, $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ transition was observed at about 5676 Å. No significant difference was found in the lifetime measurements for this $\Omega = 0$ component compared with the $\Omega = 1$ component. This is not so surprising since the closely lying $^3\Pi_1$ and $^3\Pi_{0e}$ electronic components that already are expected to have very similar lifetimes on the basis of calculations of ref. [23], are moreover mixed by spin-uncoupling as soon as rotation is taken into account. Measurements in the $\Omega = 2$ component from the $A^3\Pi_2$–$X^1\Sigma^-$ sub-band around 5845 Å were carried out with poor accuracy: the signal-to-noise ratio was too weak for such a forbidden $\Delta\Omega = 2$ transition.

The B–X system was studied by pumping at 5062 Å (R head) and observing at 5074 Å (P lines). Under these conditions a single exponential curve was recorded for decreasing fluorescence signal.

On the C–X system where Q lines are strong, observation of the fluorescence was done at the same wavelength as that of the laser (4932 Å). Some difficulties were met in this experiment: both on the B–X system and on the C–X system, the rotational structure is predominantly red-degraded while the vibrational structure is degraded in the opposite sense. So, when the laser wavelength was tuned on the R(0–0) lines, P lines of the (1–1), (2–2),... bands were pumped together and their fluorescence decays could spoil the measurements. These problems were eliminated out by carefully choosing the detection wavelength.

The intensity of the D–X system of CuF is reasonably strong. Fluorescence decays were observed on Q lines of the 0–0 band (4384 Å). In some experiments observation was made on the (0–1) band at 4505 Å. From single exponential decay curves a long radiative lifetime could be deduced in agreement with the triplet character of the $D^3\Delta_1$ state [6].

For the red $a^3\Sigma^+$–$X^1\Sigma^+$ system a very long lifetime of the $a^3\Sigma^+$ state was measured (> 100 μs) but this value is not very meaningful because there was evidence that some molecules diffused away from the zone of detection before they radiated.

Measured radiative lifetimes of the A, B, C and D states are given in table 1 and compared with previous experimental [3] and theoretical [23] determinations. In agreement with the spin-allowed character of the $B^1\Sigma^+$–$X^1\Sigma^+$ and $C^1\Pi$–$X^1\Sigma^+$ transitions the radiative lifetimes of these two excited states are found to be much shorter than those of the A and D triplet states.

3.2.2. CuCl molecule

The CuCl molecule radiative lifetime experiments generally required lower pressures to reach situations in which single-exponential decays could be obtained.

The A–X transition fluorescence was observed on a single line at 5271 Å by pumping at the same wavelength (there is well-defined rotational structure in the region between the R head and the Q head). The exponential decay of the fluorescence light could be fitted to a single exponential at pressures below 1 Torr. The radiative lifetime was determined to be fairly long: about 60 μs; this result will be discussed later on.

For the B and C states single-exponential decays could not be reached even at low pressure (0.2 Torr). A double-exponential analysis had to be carried out for these two states. Results are reported in table 2. Lifetimes of the order of 3 μs were measured for both these B and C states of CuCl that are likely to have a mixed $\Omega = 0$–$\Omega = 1$ character by means of spin-uncoupling as briefly discussed above for CuF.

The D–X and E–X transitions were observed at 4354 and 4333 Å respectively. Double-exponential curves fitted the decays of the fluorescence lights. Short lifetimes of the order of 0.5 μs were measured for these states.

The F–X system was observed by pumping the (0–1) band at 4022 Å and observing the (0–0) band at 3956 Å, the dye being more efficient at longer wavelength. A moderately long lifetime was measured (6.3 μs).

Lastly, no experiment on the infrared system around 7400 Å could be successful because of the weak intensity of these bands compared with the bands of other systems.

3.3. Cascading processes

The dynamical behavior of the different excited states under collisional conditions has been qualitatively investigated. After laser excitation of a given state both resonance fluorescence as well as collision-induced fluorescence appear. Fig. 2 shows typical experiment recordings of the relaxation of the A, B, D state populations in CuCl following pulsed laser excitation of the C state. An analysis of the fluorescence spectrum under collisional conditions should greatly improve our understanding of the collisional processes and give new information about the nature of the electronic states involved. However all the experiments reported here were clearly conducted in the multiple-collision conditions. Schwenz and Parson [24] studied

Table 1
Measured radiative lifetimes of CuF states

Electronic state	Excitation wavelength (Å)	Laser dye	Observation wavelength (Å)	Lifetime (μs)		
				this work [a]	ref. [3] exp.	ref. [23] theor.
$D^3\Delta_1$ ($v = 0$)	4384	coumarin 440	4505	6.5	–	9.2
$C^1\Pi$ ($v = 0$)	4916	coumarin 500	4916	0.6	0.6	0.4
$B^1\Sigma^+$ ($v = 0$)	5062	coumarin 500	5074	1.5	1.2	1.2
$A^3\Pi_{0e}$ ($v = 0$)	5676	rhodamine 590	5676	7.1 }	7.3	6.5
$A^3\Pi_1$ ($v = 0$)	5692	rhodamine 590	5692	7.1 }		8.9

[a] Relative error can be valuated to ± 10%.

Table 2
Measured radiative lifetimes of CuCl states

Electronic state	Excitation wavelength (Å)	Laser dye	Observation wavelength (Å)	Lifetime [a] (μs)
$F\,^3\Delta_1$ ($v=0$)	4022	DPS	3956	6.3
$E\,^1\Sigma$ ($v=0$)	4333	coumarin 440	4333	0.43
$D\,^1\Pi$ ($v=0$)	4354	coumarin 440	4354	0.45
$C\,^3\Pi_0$ ($v=0$)	4847	coumarin 500	4847	3.2
$B\,^3\Pi_1$ ($v=0$)	4881	coumarin 500	4881	3.3
$A\,^3\Pi_2$ ($v=0$)	5271	coumarin 500	5271	60

[a] Relative error can be evaluated to ±10%.

the $Cu + F_2$ chemiluminescent reactions and deduced the relative formation rates of products in the excited states ($B\,^1\Sigma^+$ to $C\,^1\Pi$ and $A\,^3\Pi$ to $C\,^1\Pi$). Their results suggest possible relaxation of rotational and vibrational energy from the longer-lived $A\,^3\Pi$ state which undergoes about fifty collisions with argon during its mean radiative lifetime. Longer-lived electronic states are branching with other shorter-lived electronic states behaving as reservoirs for population of these shorter-lived states and this explains the multi-exponential decay curves which were observed.

For CuCl, energy transfer plays an important role in the decay of the fluorescence at pressures of 1 Torr or higher. Such collision-induced intersystem crossings have been reported for perturbed levels in the diatomic CS and CO molecules [25] for example. The complex fluorescence decay behavior of the D state observed at 2 Torr implies that the coupling of the D and E states also has a collisional contribution and that furthermore at least other long-lived states (B, C) might be involved in these collisions.

4. Conclusion

The initial aim of this work was to determine the lifetimes of CuCl excited states in order to clarify the nature of the electronic states. It was expected that comparison with CuF lifetimes where this problem seems solved could be the key of the interpretation of the observed states. Results concerning measured radiative lifetimes for the $A\,^3\Pi_1$, $A\,^3\Pi_{0e}$, $B\,^1\Sigma^+$, $C\,^1\Pi$ and $D\,^3\Delta_1$ states of CuF are summarized in table 1.

The magnitude of the radiative lifetimes confirms that the $A\,^3\Pi$–$X\,^1\Sigma^+$ and $D\,^3\Delta$–$X\,^1\Sigma^+$ systems of CuF are spin-forbidden ones. The lifetimes of these triplet states are at least one order of magnitude longer than the lifetimes of the singlet states. Delaval and Schamps have calculated radiative lifetimes of all the electronic states of CuF belonging to the $Cu^+(3d^94s)F^-(2p^6)$ structure. The high reliability of the wavefunctions determined in ref. [23] explains the good agreement between calculated and measured lifetimes.

In CuCl the situation seems quite similar to that in CuF. All the observed excited states of CuCl can therefore be assigned to a Cu^+ $(3d^94s)$ $Cl^-(3p^6)$ structure. From comparison of the lifetimes in the two molecules, the B and C states should be assigned as the $\Omega = 1$ and $\Omega = 0$ components of a triplet Π state: the A state of CuCl should be the $\Omega = 2$ component of this $^3\Pi$ state. This last component does not contain contribution from $^1\Sigma$ or $^1\Pi$ zero-order states so that its lifetime is longer than for the two other. The D and E states of CuCl correspond to the $C\,^1\Pi$ and the $B\,^1\Sigma$ states of CuF respectively. They are dipole-allowed within the Born–Oppenheimer approximation. Indeed they correspond to the shortest lifetimes experimentally measured in this molecule. The F state of CuCl with its lifetime an order of magnitude longer than the D and E lifetimes is in all likelihood the $\Omega = 1$ component of the singlet-contaminated triplet state ($^3\Delta_1$). These spin–orbit components of the triplet states are able to radiate towards the $X\,^1\Sigma^+$ ground state owing to mixing with $^1\Sigma^+$ and $^1\Pi$ states. Higher-resolution rotational analysis of the A, B and C systems of CuCl is in course in our laboratory.

The line structure of the bands is very dense and sub-Doppler experiments are expected to be of great help in the detection of hyperfine splittings so as to confirm the present reassignment of the excited electronic states on the basis of lifetime measurements. Hyperfine effects are indeed an even more specific probe of the electronic distribution within the open shell orbitals.

Acknowledgement

We are grateful to Professor J. Schamps for helpful discussions and for valuable comments on the manuscript.

References

[1] O. Appelblad and A. Lagerqvist, Physica Scripta 10 (1974) 307.
[2] J. Schamps, B. Pinchemel, Y. Lefebvre and G. Raseev, J. Mol. Spectry. 101 (1983) 344.
[3] R.E. Steele and H.P. Broida, J. Chem. Phys. 69 (1978) 2300.
[4] F. Ahmed, R.F. Barrow, A.H. Chojnicki, C. Dufour and J. Schamps, J. Phys. B 15 (1982) 3801.
[5] C. Dufour, J. Schamps and R.F. Barrow, J. Phys. B 15 (1982) 3819.
[6] C.R. Brazier, J.M. Brown and T.C. Steimle, J. Mol. Spectry. 97 (1983) 449.
[7] R. Ritschl, Z. Physik 42 (1927) 172.
[8] S. Bloomenthal, Phys. Rev. 54 (1938) 497.
[9] P.R. Rao and J.K. Brody, J. Chem. Phys. 35 (1961) 776.
[10] P.R. Rao, R.K. Assundi and J.K. Brody, Can. J. Phys. 40 (1962) 412.
[11] P.R. Rao and J.K.Brody, Can. J. Phys. 40 (1962) 423.
[12] P.R. Rao, J.K. Brody and R.K. Asundi, Can. J. Phys. 40 (1962) 1443.
[13] A. Lagerqvist and V. Lazarova-Girsamof, Arkiv. Fysik 20 (39) (1961) 543.
[14] J. Terrien, Ann. Phys. 9 (1938) 477.
[15] F. Ahmed and R.F. Barrow, J. Phys. B 8 (1975) L362.
[16] E.L. Manson, F.C. De Lucia and W. Gordy, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1040.
[17] P.R. Rao, Indian J. Pure Appl. Phys. 18 (1979) 200.
[18] P.R. Rao and P.R. Rao, Spectry. Letters 7 (1974) 463.
[19] W.J. Balfour and R.S. Ram, J. Phys. B 16 (1983) L163.
[20] W.J. Balfour and R.S. Ram, J. Phys. B 17 (1984) L19.
[21] J.M. Delaval, F. David, Y. Lefebvre, P. Bernage, P. Niay and J. Schamps, J. Mol. Spectry. 101 (1983) 358.
[22] L. Brewer and N.L. Lofgren, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 3038.
[23] J.M. Delaval and J. Schamps, Chem. Phys. 100 (1985) 21.
[24] R.W. Schwenz and J.M. Parson, J. Chem. Phys. 73 (1979) 259.
[25] R. Lavollee and A. Tramer, Chem. Phys. Letters 47 (1977) 523.

ARTICLE 7

Volume 139, number 2 CHEMICAL PHYSICS LETTERS 21 August 1987

LIFETIME MEASUREMENTS OF CuBr AND CuI EXCITED STATES: IDENTIFICATION OF THE ELECTRONIC STATES

Y. LEFEBVRE, J.M. DELAVAL, P. BERNAGE and P. NIAY

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, UA CNRS No. 779, UFR de Physique, Bâtiment P5, Université de Lille - Flandres-Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 2 April 1987; in final form 5 June 1987

Radiative decay of the fluorescence following resonant excitation by a pulsed dye laser has been used to measure the radiative lifetimes of excited electronic states of molecular CuBr and CuI. Comparisons are made with radiative lifetimes for CuF and CuCl, and symmetries for the ($3d^94s$) Cu^+ excited states assigned for the heavier CuBr and CuI copper halides.

Copper halides exhibit fairly muddled optical spectra. Only copper monofluoride has well characterized low-lying electronic states owing to both experimental and associated theoretical work [1]. In copper compounds it is known that large spin–orbit effects allow otherwise forbidden triplet–singlet transitions to occur and to be observable. The triplet states exhibit much longer radiative lifetimes than the singlet states. A recent determination of the radiative lifetimes of the excited states of CuCl enabled us to assign symmetries to these states [2]. We have extended these studies to the more fragmentary and complicated spectra of heavier copper halides.

Since 1927 three band systems belonging to the CuBr molecule have been investigated in absorption by Ritschl [3]: the A system (505–461 nm), the B system (455–419 nm) and the C system (458–393 nm). Excitation via microwave oscillations in an electrode-free discharge tube gave rise to a very intense emission with a new band system labelled D, in the 400–370 nm region [4]. These four systems involve the $X\,^1\Sigma^+$ ground state of the molecule. The presence of four isotopic species with an approximate abundance ratio 7:7:3:3 and the consequent complexity in the rotational structure has hindered a rotational analysis of the A and B systems [5]. Their double-headed bands imply $\Omega=1\rightarrow X\,^1\Sigma^+$ transitions. Rotational analysis of the C–X system [6] showed that the C state was a $\Omega=0$ electronic state and the D–X system corresponded to a symmetry $\Omega=0$ for the excited D state [7]. This assignment is examined here by means of lifetime measurements. The lower state constants can be given with confidence after microwave spectroscopy studies [8].

The spectrum of CuI in the visible region was first investigated by Mulliken [9] in emission by excitation with active nitrogen and by Ritschl [3] in absorption. From the vibrational analysis of the four observed systems one can assign a common lower state: the ground state of the molecule. The first rotational analysis was performed by Nair and Upadhya [10] on the C (431–482 nm) and E (376–464 nm) systems. It was found that these systems involve $^1\Sigma$–$^1\Sigma$-like transitions. The rotational constants given in ref. [11] correct the erroneous values given by Rao and Rao [12]. A study of the molecule by means of high resolution millimeter and submillimeter microwave absorption techniques [13] have fixed the ground state constants with a high precision. Other rotational studies were reported on the A and D systems [14]. Although the rotational structures of numerous bands are rather simple at a first glance, the correct J-numbering assignment is difficult due to the small combination differences. Several resonance fluorescence studies using excitation by single-mode lasers have led various authors to different conclusions regarding the constants and the nature of the excited states [15–17]. To argue by analogy as to the nature of the excited states in the copper

0 009-2614/87/$ 03.50 © Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland Physics Publishing Division)

halides, the radiative lifetimes of the CuBr and CuI excited states have been determined.

The experimental apparatus is similar to that previously described [18]. Ground state gas-phase CuBr or CuI molecules were generated in a modified Broida-type oven using a slow flow of CH_3Br/Ar or CH_3I/Ar oxidant. A tunable pulsed dye laser pumped by a 5 mW per pulse nitrogen laser was used to excite molecules from the $X\,^1\Sigma^+(v, J)$ ground state into single preselected rovibronic levels of an excited state. The time dependence of the fluorescence light intensity observed after resonant excitation was recorded with 10 ns time resolution using a digital waveform recorder. Due to collision processes, multi-exponential decays were observed mainly from the highly collisionally coupled B and C states of CuBr, and in the D and E states of CuI. A double exponential analysis had to be carried out for these states as explained in ref. [2]. Short lifetimes were measured for CuBr: $\tau_B = 0.45$ μs, $\tau_C = 0.23$ μs and for CuI: $\tau_D = 0.5$ μs, $\tau_E = 0.16$ μs. For the A and D states of CuBr and the A and C states of CuI, transfer rates are very weak at pressures under 0.1 Torr and single exponential decays are observed. Lifetimes of the order of 3.5 and 6 μs were measured for the A and D states of CuBr. For CuI the measured lifetimes are 1.9 μs for the A state and 1.0 μs for the C state. All these results are gathered in table 1 together with excitation and observation wavelengths which had to be carefully choosen in order to select the fluorescence from the particular (e or f) level under study (see ref. [2], section 3.2).

From their lifetimes the nature of the excited electronic states seems to be clarified. The situation appears quite similar to that in CuF and CuCl where all known electronic states involve $Cu^+(3d^94s)$. The B and C states of CuBr and the D and E states of CuI have the shortest lifetimes. They correspond to the $C\,^1\Pi$ and $B\,^1\Sigma$ states of CuF which are dipole-allowed within the Born–Oppenheimer approximation. In contrast, the magnitude of the radiative lifetimes of the A and D states of CuBr and the A and C states of CuI indicates that their transitions to the $X\,^1\Sigma^+$ ground state are spin-forbidden. In CuBr the A state should be $\Omega = 1$ of a triplet Π state. It is not implausible that bands involving the $\Omega = 0$ and $\Omega = 2$ components of this $^3\Pi$ state could be the ones found around 500 nm: Tripathi et al. indicate a large number of unclassified bands in this region [19]. In view of this, collision-induced fluorescence experiments were performed: excitation of the A state was carried out with an Ar^+ cw laser ($\lambda_{pump} = 496.5$, 488.0, 476.5 nm). Typical resonance fluorescence occurred at high pressure (> 2 Torr); rotational and vibrational energy transfers were evident but not electronic transfer. In CuF and CuCl the $\Omega = 0$ and $\Omega = 1$ components of the $^3\Pi$ state are the most collisionally coupled states and when one component is pumped the other is observed. On the contrary in CuBr, population transfer between the $\Omega = 1$ (A state) and the $\Omega = 0$ component did not occur and this last component

Table 1
Measured radiative lifetimes of CuBr and CuI states

Electronic state		Excitation wavelength (Å) [a]	Laser dye	Observation wavelength	Vibrational band	Lifetime [b] (μs)
CuBr	D(Ω=1) (v=0)	3965	DPS	4015	(0–2)	6.0
	C($^1\Sigma$) (v=0)	4321	coumarin 440	4321	(0–1)	0.23
	B($^1\Pi$) (v=0)	4341	coumarin 440	4341	(0–0)	0.45
	A(Ω=1) (v=0)	4879	coumarin 500	4956	(0–1)	3.5
CuI	E($^1\Sigma$)	4261	coumarin 440	4214	(0–1)	0.16
	D($^1\Pi$)	4360	coumarin 440	4410	(0–1)	0.5
	C(Ω=0)	4575	coumarin 440	4631	(0–1)	1.0
	A(Ω=1) (v=0)	5072	coumarin 500	5141	(0–1)	1.9

[a] The excitation wavelength corresponds to a transition from the $X\,^1\Sigma^+(v''=0)$ level to the $v'=0$ level of the excited electronic state of column 1 except for the $E\,^1\Sigma$ state of CuI ($v''=2 \rightarrow v'=0$) chosen for excitation because of the efficiency of the dye in the blue region.
[b] Relative accuracy can be evaluated to ±10%.

remains unobserved. The D state with its large lifetime could be the $\Omega=1$ component of the singlet contaminated $^3\Delta_1$ state. Although no Q branch was reported for this D–X system [7], complexity in the rotational structure does not allow us to rule out the presence of Q lines. Doppler-free techniques are probably required to achieve the necessary resolution. In the CuI molecule this long-lived component is not observed. However we have found a very weak system in the violet region around 345 nm obtained via collisional transfer when the D state was populated by the laser (436 nm, D–X transition). In this experiment the E–X transition was also observed due to the coupling of the D and E states. The weak transition quoted above could come from the $\Omega=1$ ($^3\Delta_1$) component as in the other Cu–X molecules. Higher-resolution rotational analysis should be the next step to confirm the hypotheses made in this paper on the basis of lifetime measurements.

We are grateful to Professor J. Schamps for helpful discussions and for valuable comments on the manuscript.

References

[1] C. Dufour, J. Schamps and R.F. Barrow, J. Phys. B15 (1982) 3819.
[2] J.M. Delaval, Y. Lefebvre, H. Bocquet, P. Bernage and P. Niay, Chem. Phys. 111 (1987) 129.
[3] R. Ritschl, Z. Physik 42 (1927) 172.
[4] P.R. Rao and K.V.S.R. Apparao, Proc. Indian Acad. Sci. A60 (1964) 57.
[5] G.P. Mishra, R. Tripathi, S.B. Rai, K.N. Upadhya and D.K. Rai, J. Mol. Spectry. 85 (1981) 245.
[6] P.R. Rao and K.V.S.R. Apparao, Can. J. Phys. 45 (1967) 2805.
[7] K. Perumalsamy, S.B. Rai and K.N. Upadhya, Current Sci. 50 (1981) 79.
[8] E.L. Manson, F.C. de Lucia and W. Gordy, J. Chem. Phys. 63 (1975) 2724.
[9] R.S. Mulliken, Phys. Rev. 26 (1925) 1.
[10] K.P.R. Nair and K.N. Upadhya, Can. J. Phys. 44 (1966) 1267.
[11] K.P.R. Nair, Chem. Phys. Letters 92 (1982) 271.
[12] P.R. Rao and K.V.S.R. Rao, Can. J. Phys. 44 (1966) 2241.
[13] E.L. Manson, F.C. de Lucia and W. Gordy, J. Chem. Phys. 62 (1975) 4796.
[14] R.K. Pandey, K.N. Upadhya and B.S. Mohanty, Indian J. Phys. 42 (1968) 154.
[15] C.Y.R. Wu and D.A. Dows, J. Mol. Spectry. 58 (1975) 384.
[16] G.P. Mishra, S.B. Rai and K.N. Upadhya, Can. J. Phys. 57 (1978) 824.
[17] S.B. Rai and D.K. Rai, Chem. Phys. Letters 80 (1981) 606.
[18] J.M. Delaval, F. David, Y. Lefebvre, P. Bernage, P. Niay and J. Schamps, J. Mol. Spectry. 101 (1983) 358.
[19] R. Tripathi, S.B. Rai and K.N. Upadhya, J. Phys. B14 (1981) L575.

ANNEXE

Tableau récapitulatif des valeurs mesurées des durées de vie (τ) de composés du cuivre

	Etat	τ(µs)	λ_{laser}(Å)	$\lambda_{obs.}$(Å)
CuF	$D^3\Delta_1$	6.5	4384	4505
	$C^1\Pi$	0.6	4916	4916
	$B^1\Sigma^+$	1.5	5062	5074
	$A^3\Pi_0$	7.1	5676	5676
	$A^3\Pi_1$	7.1	5692	5692
CuCl	$F^3\Delta_1$	6.3	4022	3956
	$E^1\Sigma$	0.43	4333	4333
	$D^1\Pi$	0.45	4354	4354
	$C^3\Pi_0$	3.2	4847	4847
	$B^3\Pi_1$	3.3	4881	4881
	$A^3\Pi_2$	60	5271	5271
CuBr	$D(\Omega = 1)$	6.0	3965	4015
	$C^1\Sigma$	0.23	4360	4321
	$B^1\Pi$	0.45	4575	4341
	$A(\Omega = 1)$	3.5	5072	4956
CuI	$E(^1\Sigma)$	0.16	4261	4214
	$D(^1\Pi)$	0.5	4360	4410
	$C(\Omega = 0)$	1.0	4575	4631
	$A(\Omega = 1)$	1.9	5072	5141
CuO	$D^2\Delta$	1.80	5412	5240
	$C^2\Pi$	1.30	5312	5392
	$A^2\Sigma^-$	0.65	6059	6160
	$A^2\Sigma^+$	> 5	6550	6430
CuS	$G^2\Pi_{3/2}$	0.12	4000	4066
	$F(\Omega = 1/2)$	0.22	4120	4190

3 è m e T H E M E

CALCUL AB-INITIO DES MOMENTS DE TRANSITIONS DIPOLAIRES DE CuF

ARTICLE 8

Volume 115, number 4, 5 CHEMICAL PHYSICS LETTERS 12 April 1985

ORBITAL REARRANGEMENT IN THE C $^1\Pi$–X $^1\Sigma^+$ ELECTRONIC TRANSITION OF CuF

J.M. DELAVAL, J. SCHAMPS and Y. LEFEBVRE

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire (UA CNRS No. 779), Université des Sciences et Techniques de Lille. UER de Physique Fondamentale, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 28 January 1985

The weak C $^1\Pi$–X $^1\Sigma^+$ transition moment of CuF is satisfactorily calculated from ab initio wavefunctions at the SCF level. Its value is shown to be due mainly to the non-bonding → bonding rearrangement of the 3π and 4π orbitals during the $10\sigma \rightarrow 4\pi$ electron jump.

In the most simple picture [1], transitions are interpreted as due to an electron jump between two orbitals the shape of which is not modified by the transition process. Generally this crude model of frozen orbitals is correct enough to apply qualitatively to transitions with high dipole moments. But we will show that it may fail and even lead to completely erroneous interpretations in case of weakly allowed transitions.

As an example of this, we have chosen to study the C $^1\Pi$–X $^1\Sigma^+$ transition which is the least-weakly allowed transition of CuF [2,3]. The program used in the ab initio calculations was written by Bagus, Liu, McLean and Yoshimine [4]. Each state was described with its own SCF orbitals.

Previous ab initio calculations of the electronic structure of CuF [5] have indicated that in a very rough approximation the X $^1\Sigma^+$ ground state can be regarded as the single state of the $Cu^+(3d^{10})F^-(2p^6)$ structure whereas the C $^1\Pi$ state is one of the components of the $Cu^+(3d^94s)F^-(2p^6)$ structure. In this crude model, the C $^1\Pi$–X $^1\Sigma^+$ transition appears to be due to a simple 4s → 3d electron jump ($10\sigma \rightarrow 4\pi$ in molecular orbital notation). This atomically forbidden electron jump becomes possible in the molecule owing to polarization of the copper orbitals by fluorine: for example the 10σ orbital of CuF which is essentially the 4s orbital of Cu^+ contains 20% of 4p character. But this interpretation is simplistic in the sense that it neglects an important phenomenon, namely the rearrangement of the 4π orbital which passes from a non-bonding character in C $^1\Pi$ where it is almost purely $Cu^+(3d\pi)$ to an antibonding one in X $^1\Sigma^+$ where it shares $Cu^+(3d\pi)$ and $F^-(2p\pi)$ character in a ratio of about three to one. Correspondingly the 3π orbital that remains closed-shell during the C–X transition passes from a non-bonding $F^-(2p\pi)$ character in C $^1\Pi$ to a bonding character in X $^1\Sigma^+$.

This rearrangement of the 3π and 4π orbitals makes it necessary to distinguish them by an index X or C according as they are taken in the X $^1\Sigma^+$ state or in the C $^1\Pi$ one. It is a significant rearrangement since from the ab initio calculations, the numerical relationships between these orbitals are:

$$|3\pi_x\rangle = 0.77\,|3\pi_c\rangle - 0.64\,|4\pi_c\rangle\,, \quad |4\pi_x\rangle = 0.64\,|3\pi_c\rangle + 0.77\,|4\pi_c\rangle\,. \tag{1}$$

The 3π and 4π orbitals will be called "complementary orbitals" in the sense that they form a pair of bonding–antibonding orbitals. In terms of Slater determinants reduced to relevant valence orbitals the electronic wavefunctions of these states are:

$$|X\,^1\Sigma^+\rangle = ||3\pi_x^4 4\pi_x^4|\rangle\,,$$

$$|C\,^1\Pi\rangle = 2^{-1/2}(|3\pi_c^4(4\pi_c^+)^2 4\pi_c^- \overline{10\sigma_c}|\rangle - |3\pi_c^4(4\pi_c^+)^2 \overline{4\pi_c^-}\,10\sigma_c|\rangle) \tag{2}$$

0 009-2614/85/$ 03.30 © Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland Physics Publishing Division)

(we use a bar above the spin-orbital to denote β spin ($m_s = -1/2$); no bar means α spin ($m_s = +1/2$)).

The transition dipole moment of the perpendicular transition ($\Delta\Lambda = \pm 1$) is equal to

$$\langle C\,^1\Pi|2^{-1/2}(\mu_x + i\mu_y)|X\,^1\Sigma^+\rangle = \langle|3\pi_c^4(4\pi_c^+)^2 4\pi_c^- \overline{10\sigma_c}||(\mu_x + i\mu_y)||3\pi_x^4(4\pi_x^+)^2 4\pi_x^- \overline{4\pi_x^-}|\rangle$$

$$= \langle 3\pi_c|3\pi_x\rangle\langle\overline{10\sigma_c}|(\mu_x + i\mu_y)|\overline{4\pi_x^-}\rangle - \langle 3\pi_c|4\pi_x\rangle\langle\overline{10\sigma_c^-}|(\mu_x + i\mu_y)|\overline{3\pi_x^-}\rangle . \quad (3)$$

Numerically,

$$\langle C\,^1\Pi|2^{-1/2}(\mu_x + i\mu_y)|X\,^1\Sigma^+\rangle = 0.77\langle\overline{10\sigma_c}|(\mu_x + i\mu_y)|\overline{4\pi_x^-}\rangle - 0.64\langle\overline{10\sigma_c}|(\mu_x + i\mu_y)|\overline{3\pi_x^-}\rangle . \quad (4)$$

Thus, due to the orbital rearrangement during the transition, both the $10\sigma_c \to 4\pi_x^-$ and $10\sigma_c \to 3\pi_x^-$ transition moments appear in the expression of the $C\,^1\Pi$–$X\,^1\Sigma^+$ transition moment. Ab initio calculations yield:

$$\langle\overline{10\sigma_c}|(\mu_x + i\mu_y)|\overline{4\pi_x^-}\rangle = +0.113 \text{ au}, \quad \langle\overline{10\sigma_c}|(\mu_x + i\mu_y)|\overline{3\pi_x^-}\rangle = -0.429 \text{ au}. \quad (5)$$

Introducing these values in eq. (4), one sees that the final value of the C–X transition moment is mainly due to the contribution of the $10\sigma_c \to 3\pi_x$ matrix elements of $\boldsymbol{\mu}$. This effect is entirely due to the rearrangement of the 3π and 4π orbitals during the transition.

The calculated value of the $C\,^1\Pi$–$X\,^1\Sigma^+$ transition moment, using eqs. (4) and (5) is:

$$\langle C\,^1\Pi|2^{-1/2}(\mu_x + i\mu_y)|X\,^1\Sigma^+\rangle = 0.36 \text{ au}. \quad (6)$$

This compares well with the experimental value deduced from lifetime experiments [2,3], i.e. 0.32 au. Configuration interaction would probably improve the agreement still further but, as it stands, we can consider that the interpretation given above at the Hartree–Fock level represents a simple but quite realistic view of the $C\,^1\Pi$–$X\,^1\Sigma^+$ transition process.

To increase our understanding of this process, it is instructive to look for the origin of the matrix elements of eqs. (5) in terms of atomic transition moments. In table 1 are detailed the main contributions of atomic transition matrix elements to the value of the molecular transition matrix elements of eqs. (5). In practice two distinct effects are found to contribute. The first effect is the 4p polarization of the 3d and 4s copper atomic orbitals by the negative fluorine centre. The polarization effect produces the transition probabilities of the first two lines of table 1. The second effect is the intervention of fluorine atomic orbitals themselves in the problem which thus loses its atomic-copper-centered nature. This effect is a consequence of the orbital rearrangement that gives a bonding–antibonding character of the $3\pi_x$ and $4\pi_x$ orbitals in which $F^-(2p\pi)$ and – polarized – $Cu^+(3d\pi)$ characters are mixed. This bonding effect induces the transition probabilities of the third and fourth lines in table 1. Although it is conceptually an important effect, in CuF it makes a smaller contribution to the transition

Table 1
Atomic analysis of the calculated contributions (au) to the $C\,^1\Pi$–$X\,^1\Sigma^+$ transition moment of the CuF molecule

	Atomic matrix element	Contribution to $\langle 10\sigma_c\|\mu_+\|3\pi_x\rangle$ (rearrangement)	Contribution to $\langle 10\sigma_c\|\mu_+\|4\pi_x\rangle$ (direct)	Contribution to $\langle C\,^1\Pi\|\mu_+\|X\,^1\Sigma^+\rangle$
polarization	$\langle 4s_{Cu}\sigma_c\|\mu_+\|4p_{Cu}\pi_x^-\rangle = 2.60$	−0.30	−0.03	0.17
effect on copper	$\langle 4p_{Cu}\sigma_c\|\mu_+\|3d_{Cu}\pi_x^-\rangle = 0.50$	−0.09	0.16	0.18
bonding effect	$\langle 4s_{Cu}\sigma_c\|\mu_+\|2p_F\pi_x^-\rangle = 0.43$	−0.33	−0.20	0.06
	$\langle 4p_{Cu}\sigma_c\|\mu_+\|2p_F\pi_x^-\rangle = 0.59$	0.22	0.13	−0.04
	$\langle 2s_F\sigma_c\|\mu_+\|2p_F\pi_x^-\rangle = 0.70$	0.06	0.03	−0.02
total of main contributions		−0.44	0.05	0.35
total of all contributions		−0.43	0.11	0.36

moment than the polarization contribution of the copper orbitals because there is accidentally a partial compensation due mainly to a polarization of 4pπ character in the $10\sigma_c$ orbital.

The polarization contribution (lines 1 and 2 in table 1) and the bonding contribution (lines 3 and 4 in table 1) are of opposite signs in the matrix element of $\boldsymbol{\mu}$ between the $10\sigma_c$ orbital and the $4\pi_x$ antibonding orbital whereas they have the same signs in the element between the $10\sigma_c$ orbital and the $3\pi_x$ bonding orbital. Moreover in this last element, the polarization contribution is much larger. This makes the $\langle 10\sigma_c|\mu_+|3\pi_x\rangle$ matrix element about three times larger than the $\langle 10\sigma_c|\mu_+|4\pi_x\rangle$ one. It is to be noticed that the large value (−0.30 au) of the polarization contribution in $\langle 10\sigma_c|\mu_+|3\pi_x\rangle$ does not come from a particularly strong 4p polarization of the 3dπ orbital (in fact the 4p participation is only 3% in population analysis of the $3\pi_x$ orbital) but rather from the very large value of the 4p–4s transition probability (2.60 au). On the contrary, the polarization contributions of the second line of table 1 do come from a strong 4p polarization of the 4sσ orbital (about 20%) and not from the 3d–4p transition moment that is rather small (0.50 au).

Some general conclusions can be drawn from this case study of CuF relating to the origin of transition moments of a class of weakly allowed molecular transitions that correspond in the atomic limit to electronically forbidden transitions (i.e. $\Delta l \neq 1$). We have verified that the presence of the ligand atom induces a non-zero transition moment both via a direct effect, its participation in the orbitals involved (bonding effect), and via an indirect effect, the polarization it produces in the orbitals centered on the main atom. Which of these two effects is predominant depends on the particular molecular transition considered.

But perhaps the most interesting possibility is the rearrangement of occupied complementary orbitals (as 3π and 4π in CuF). A rearrangement, defined as a change in the degree of bonding, causes non-orthogonality between the orbitals in the two states involved in the transition. In this way the complementary orbital (3π in CuF) of the orbital effectively excited in the transition (4π in CuF) enters into the value of the transition moment. We have seen how important its effect can be since in the case of CuF the rearrangement contribution is almost four times larger than the direct contribution.

References

[1] G. Herzberg, Spectra of diatomic molecules (Van Nostrand, Princeton, 1950).
[2] R.E. Steele, Thesis, Santa Barbara (1977).
[3] R.E. Steele and H.P. Broida, J. Chem. Phys. 69 (1978) 2300.
[4] P.S. Bagus, B. Liu, A.D. McLean and M. Yoshimine, Alchemy, IBM Research Laboratories, San Jose, CA 95114 (1972).
[5] C. Dufour, J. Schamps and R.F. Barrow, J. Phys. B15 (1982) 3815.

Chemical Physics 100 (1985) 21-32
North-Holland, Amsterdam

AB INITIO COMPUTATION OF RADIATIVE LIFETIMES OF THE VALENCE ELECTRONIC STATES OF CuF

J.M. DELAVAL and J. SCHAMPS

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire (Unité Associée au CNRS No. 779), UER de Physique Fondamentale, Université des Sciences et Techniques de Lille I, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 28 May 1985

Radiative lifetimes of all the electronic states of CuF belonging to the $Cu^+(3d^94s)F^-(2p^6)$ structure have been calculated using spin-orbit-perturbed ab initio SCF CI wavefunctions. Calculated energies, in very good agreement with experiment, and dipole moments for the ground and excited states are given. Although configuration interaction is only significant in the X and $B^1\Sigma^+$ states, it is shown to play the essential part in the calculated lifetime values. Thus the simple model in which the observed transitions of CuF are thought of as being atomically forbidden 3d-4s transitions made allowed by molecular polarization of the orbitals completely fails. In spite of the subtlety of the processes involved good agreement is obtained for the three states for which experimental data are available ($B^1\Sigma^+$, $C^1\Pi$, $A^3\Pi_{0_e,1}$). Lifetime values are predicted for the other states, especially for the observed ones: $\tau(D^3\Delta_1) = 9$ μs, $\tau(a^3\Sigma^+) = 54$ μs. Absorption oscillator strengths are given for all the transitions starting from the $X^1\Sigma^+$ ground state.

1. Introduction

CuF is one of the transition element compounds about which experimental information is the most complete. As most copper compounds, it exhibits interesting effects due to large spin-orbit interactions in the 3d shell. Thus spin-forbidden transitions are fairly easily observed in addition to spin-allowed ones. All the electronic states that are susceptible of spectroscopic observation have indeed been observed and their structure analyzed in full detail both experimentally [1-3] and theoretically [4]. For three of them namely, $B^1\Sigma^+$, $C^1\Pi$, and the mixed $\Omega = 0_e$, 1_e and 1_f components of $A^3\Pi$, reasonably accurate values of the lifetimes have been measured from fluorescence decay experiments [5]. These lifetimes are long, of the order of one to several microseconds, whereas usually lifetimes of allowed electronic transitions in diatomic molecules are typically much less than 0.1 μs. This could seem to be understood, at least qualitatively, looking at the nature of the orbitals involved in the transitions of CuF. From an elementary molecular-orbital picture in which transitions are considered as simple electron jumps between frozen orbitals, all the observed electronic states have the $Cu^+(3d^94s)F^-(2p^6)$ open-shell structure [4] and radiate towards the $X^1\Sigma^+$ ground state of closed-shell structure $Cu^+(3d^{10})F^-(2p^6)$. Such a 4s → 3d jump is forbidden in atoms. The purpose of our study was to determine the nature and the relative parts of the various mechanisms that make such atomically forbidden transitions possible in the molecule.

In section 2, we collect some theoretical prerequisites and we show that molecular polarization of copper orbitals cannot correctly account for the relative values of the observed lifetimes. Then to go beyond this approximation we calculate ab initio electronic wavefunctions in section 3 from which we deduce electronic state energies and dipole moments. In section 4 we use these electronic wavefunctions to calculate transition moments between the valence states, and we deduce from these moments oscillator strengths of the transitions to the $X^1\Sigma^+$ ground state and radiative lifetimes of the excited states.

0301-0104/85/$03.30 © Elsevier Science Publishers B.V.
(North-Holland Physics Publishing Division)

2. Theoretical background

In the rest of this paper, we will be concerned with oscillator strengths and electronic state lifetimes. We will restrict ourselves to electric-dipole radiation, neglecting electric-quadrupole and magnetic-dipole contributions which are not at all likely to play any part here since they are usually considered as being weaker than electric-dipole moments by a factor of 10^{-7} to 10^{-8} [6].

Among all the observed transitions of CuF, only two, $B^1\Sigma^+$–$X^1\Sigma^+$ and $C^1\Pi$–$X^1\Sigma^+$, are dipole-allowed within the Born–Oppenheimer approximation. Indeed they correspond to the shortest lifetimes experimentally measured in CuF [5]: 1.2 μs for the $B^1\Sigma^+$ state, 0.6 μs for the $C^1\Pi$ state. All the other observed transitions are spin-forbidden and appear owing to some singlet ($^1\Pi$ or $^1\Sigma$) contamination of the triplet upper states. The lifetimes of these triplet states are at least one order of magnitude longer than the lifetimes of the singlet states; thus the measured lifetimes of the perturbed components $\Omega = 0_e$, 1_e and 1_f of the $A^3\Pi$ state have been found to be equal to about 7 μs [5], that of $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta_1$ and $A\,0_f$ being probably still longer.

Therefore all the observed intensities in the CuF spectra are chiefly controlled by the magnitude of two electronic transition dipole moments:

$$R_e[(B)-(X)] = \langle (B)\,^1\Sigma^+ | \mu_z | (X)\,^1\Sigma^+ \rangle, \tag{1a}$$

$$R_e[(C)-(X)] = \langle (C)\,^1\Pi | 2^{-1/2}(\mu_x + i\mu_y) | (X)\,^1\Sigma^+ \rangle. \tag{1b}$$

Here, the parentheses (B), (C), (X), indicate that we consider "unperturbed" Born–Oppenheimer basis states with exactly good Λ, S, Σ quantum numbers while no parentheses indicate that we consider "actual" triplet-contaminated singlet states. A similar convention will be used to distinguish between unperturbed and perturbed triplet states. We will thus focus on the calculation and interpretation of these two moments. But to be complete and to test the possibility of cascades between the excited states, we will also have to calculate the transition moments between all the excited states.

Once the values of transition moments have been calculated, it will be easy to deduce the Einstein A-coefficients of rovibronic transitions between two levels (Ω', v', J', ϵ') and (Ω'', v'', J'', ϵ'') belonging to different electronic states Ω' and Ω'' (spin–orbit components). Here ϵ is an index specifying the e or f symmetry of the levels [7,8]. Following Whiting and Nicholls [9], and assuming isotropic excitation and unpolarized radiation:

$$A_{\Omega'v'J'\epsilon',\Omega''v''J''\epsilon''} = (16\pi^3/3h\epsilon_0c^3)\,\nu^3_{\Omega'v'J'\epsilon',\Omega''v''J''\epsilon''}(2J'+1)^{-1} \times q_{v'v''}\,|R_e(\Omega'-\Omega'')|^2 S_{\Omega'J'\epsilon',\Omega''J''\epsilon''}. \tag{2}$$

where $q_{v'v''}$ is a vibrational Franck–Condon factor and $S_{\Omega'J'\epsilon',\Omega''J''\epsilon''}$ is a rotational-line intensity Hönl–London factor [10].

The lifetime of a given (Ω', v', J', ϵ') rovibronic level is equal to

$$\tau_{\Omega'v'J'\epsilon'} = \left(\sum_{\Omega''v''J''\epsilon''} A_{\Omega'v'J'\epsilon',\Omega''v''J''\epsilon''} \right)^{-1}. \tag{3}$$

To simplify this summation, we split up the $\nu_{\Omega'v'J'\epsilon',\Omega''v''J''\epsilon''}$ frequency occurring in the A-coefficients into electronic, vibrational and rotational parts. One thus gets, using conventional notation [11],

$$\nu_{\Omega'v'J'\epsilon',\Omega''v''J''\epsilon''} = (T_e' - T_e'') + [G'(v') - G''(v'')] + [F'(J',\epsilon') - F''(J'',\epsilon'')]. \tag{4}$$

Usually, for every allowed transition from the upper level J' to lower levels J'' ($J' - J'' = 0, \pm 1$), the rotational energy difference is quite negligible compared to the other terms so that in each vibronic (Ω', v'–Ω'', v'') transition we can factorize ν. Cautiously using the summation rule for Hönl–London factors [9], eq. (3) becomes

$$\tau^{-1}_{\Omega'v'J'\epsilon'} = \frac{16\pi^3}{3h\epsilon_0c^3} \sum_{\Omega''v''} \nu^3_{\Omega'v',\Omega''v''} g_e \times q_{v'v''}\,|R_e(\Omega'-\Omega'')|^2, \tag{5}$$

where the g_e are statistical weight factors equal to

unity except for $\Sigma \rightarrow \Pi$ emission in which case $g_e = 2$ [12]. Moreover in molecules as CuF, in which upper and lower state potential curves are very nearly parallel to each other (same r_e, same ω_e), the vibrational intensity is confined within the principal sequence ($v' = v''$) so that practically $q_{v'v''} = \delta_{v'v''}$. Then:

$$\tau^{-1}_{\Omega' v' J' \epsilon'} = \frac{16\pi^3}{3h\epsilon_0 c^3} \sum_{\Omega''} (T'_e - T''_e)^3 g_e \times |R_e(\Omega' - \Omega'')|^2. \quad (6)$$

The experimental situation is clear in CuF: the transition probabilities between excited states are likely to be exceedingly small because not only they correspond to $\Delta l = 0$ (3d–3d) transitions forbidden in the atomic limit but moreover they are so close-lying that the ν^3 factor is about three orders of magnitude smaller than the same factor for transitions towards the $X^1\Sigma^+$ ground state (this claim will be quantitatively checked in section 4). Therefore, the lifetimes of the $B^1\Sigma^+$ and $C^1\Pi$ states are exclusively governed by the $B^1\Sigma^+$–$X^1\Sigma^+$ and $C^1\Pi$–$X^1\Sigma^+$ transition moments respectively. According to earlier calculations [4], we can say that, within the SCF approximation,

$$R_e[(B)-(X)]_{SCF} = \langle 9\sigma | \mu_z | 10\sigma \rangle, \quad (7a)$$

$$R_e[(C)-(X)]_{SCF} = \langle 4\pi | 2^{-1/2}(\mu_x + i\mu_y) | 10\sigma \rangle. \quad (7b)$$

In these calculations, it was found that the 9σ and 4π orbitals are 3d-like orbitals with practically no 4p polarization. On the contrary the 10σ orbital which is mainly a 4s-like orbital, is rather strongly 4p-polarized (up to 20% in terms of atomic population analysis). Let us then assume that the transition moments (7a) and (7b) are solely due to this $4p\sigma$-polarization of the 10σ orbital. In this hypothesis, the ratio of the lifetimes of the B and C states would be equal to

$$\tau(B^1\Sigma^+)/\tau(C^1\Pi) = [\nu(B-X)/\nu(C-X)]^3 \times \left(\frac{\langle 4\pi | 2^{-1/2}(\mu_x + i\mu_y) | 10\sigma \rangle}{\langle 9\sigma | \mu_z | 10\sigma \rangle} \right)^2$$

$$= [\nu(B-X)/\nu(C-X)]^3 \times \left\{ \left[\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \langle 3d \| \mu \| 4p \rangle \right] \times \left[\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle 3d \| \mu \| 4p \rangle \right]^{-1} \right\}^2$$

$$= 0.66. \quad (8a)$$

Experimentally,

$$\tau(B^1\Sigma^+)/\tau(C^1\Pi) = 1.2\ \mu s / 0.6\ \mu s = 2. \quad (8b)$$

This clearly shows the inadequacy of the simple model of transition moments solely induced by a 4p–4s hybridization of the 10σ molecular orbital whatever the degree of this hybridization. It is therefore necessary to look for another explanation. To this aim, we have carried out ab initio calculations of all the electronic transition dipole moments between the valence states of CuF.

3. Electronic wavefunctions, energies and dipole moments

3.1. Electronic wavefunctions

Determination of accurate wavefunctions (better than SCF ones) is known to be a prerequisite for the calculation of electronic properties, especially transition moments. Sophisticated ab initio techniques have been developed to obtain analytic forms as close as possible to the exact molecular electronic wavefunctions. In particular, configuration interaction (CI) is most often essential to obtain reliable values of electronic properties, even sometimes at a qualitative level [13]. Also, special care is recommended to determine the molecular orbitals (MOs) upon which the basis of configuration state functions (CSFs) necessary for the CI process will be constructed. In view of this, multiconfiguration techniques have been extensively developed and these are very useful to deal with cases in which several configurations participate appreciably in the final wavefunction [14]. On the basis of previous calculations on the electronic states of FeF, another transition-element fluoride, for which it was found that the CI expansions of

the electronic wavefunctions were 99% dominated by a single configuration [15], we deemed it sufficient to determine molecular orbitals of CuF from single-configuration self-consistent-field calculations adapting the configuration to the particular state calculated.

These molecular orbitals of CuF were then used in CI calculations and it was indeed found that single configuration descriptions were the general rule for all electronic symmetries except for the $^1\Sigma^+$ states. Even so, in these $^1\Sigma^+$ states, the CI coefficients of the predominant configurations were never smaller than 0.90.

The ALCHEMY program package written by Bagus et al. [16] was used to perform all the ab initio calculations presented in this paper. For the sake of economy, the geometry of the molecule was fixed at the internuclear separation of the $X^1\Sigma^+$ ground state ($r_e = 1.7450$ Å). This value of r_e is also very close to that of the excited states (1.7638 Å for $B^1\Sigma^+$, 1.7539 Å for $C^1\Pi$). The STO atomic basis set which had proved satisfactory in the case of previous purely SCF calculations on CuF [4] was again used here with some polarization functions in addition taken from McLean and Yoshimine for fluorine [17] and from an estimate by Bauschlicher, Walch and Siegbahn for copper 4f [18]. The complete basis set included 19 σ-type 11 π-type, and 4 δ-type STO basis functions which are listed in table 1.

Table 1
STO basis functions for CuF calculations

Atomic center	*nl*	Exponents (zeta) [a]
Cu	1s	28.3386
	2s	10.5099
	3s	5.1981
	4s	1.1475, 2.1250
	2p	12.5485
	3p	4.9102
	4p	0.9000, 1.7000
	3d	2.1439, 4.9383, 9.6656
	4f	5.0000
F	1s	8.6501
	2s	1.9333, 3.1202
	2p	1.8470, 4.1746
	3d(σ/π)	1.3569/0.81332

[a] Apart from 3d orbitals, identical exponents are used for the different λ-projections (σ, π, δ) of the STO orbitals.

In a first step, independent SCF calculations were performed for the lowest states of $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Delta$ and $^3\Delta$ electronic symmetry, i.e.

$^1\Sigma^+$ [core]$8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 4\pi^4 1\delta^4$,

$^3\Sigma^+$ [core]$8\sigma^2 9\sigma 3\pi^4 4\pi^4 1\delta^4 10\sigma$,

$^1\Pi, ^3\Pi$ [core]$8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 4\pi^3 1\delta^4 10\sigma$,

$^1\Delta, ^3\Delta$ [core]$8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 4\pi^4 1\delta^3 10\sigma$.

This covers all the states of spectroscopic interest in CuF except for the $B^1\Sigma^+$ state. This state is the second state in its symmetry and an orthogonality constraint should be added to determine its energy using the variational principle. At the SCF level, the $B^1\Sigma^+$ state is presumed to be the iso-configurational singlet counterpart of the $^3\Sigma^+$ state. Its accurate wavefunction will be defined only later after configuration interaction calculations have been done.

As said above the SCF molecular orbitals (SCF MOs) of the excited states of CuF were found to be localized (i.e. non-bonding) orbitals: 8σ, 3π on fluorine 2p; 9σ, 4π, 1δ on copper 3d; and 10σ on copper 4s with a large (20%) 4p polarization. Only in the $X^1\Sigma^+$ ground state was 2p(F)–3d(Cu) bonding character appearing in the 8σ (55% 2p; 45% 3d) and 9σ (45% 2p; 55% 3d) orbitals on one hand and in the 3π (70% 2p; 30% 3d) and 4π (30% 2p; 70% 3d) orbitals on the other. As a rule, one can say that SCF MO sets of all the excited states are very similar and that they appreciably differ from the SCF MO set of the $X^1\Sigma^+$ ground state.

In a second step, configuration-interaction calculations (CI) were carried out. For the sake of economy these calculations were done in two steps for each symmetry. First all configuration state functions (CSFs) corresponding to single and double excitations out of the lower state were included to build the CI space, leading to dimensions of the order of 1000 for the CI matrices. Raseev's "nearly empty CI matrix" method [19] in which the CI matrix is filled only on its diagonal and on a number of lines and columns equal to the number of reference determinants (two for $^1\Sigma^+$ symmetry,

one for other ones) was used to set up approximate CI matrices that can be fastly diagonalized. Then all CSFs with resulting coefficients larger than a certain threshold (0.01 in practice) were kept to build final matrices of dimensions of the order of 100 that were completely filled and diagonalized to yield the desired wavefunctions. For each of the above symmetries (except $^1\Sigma^+$) the basis of molecular orbitals used for CI was the one determined for the lowest state of this symmetry in the SCF calculations. Owing to this choice, the CI expansions were strongly dominated by a single configuration (coefficients $\geqslant 0.99$), the $Cu^+(3d^94s)F^-(2p^6)$ one. For $^1\Sigma^+$ symmetry, the MOs determined from SCF calculations of the closed-shell $X^1\Sigma^+$ state may be thought to constitute the logical MO basis set for the CI calculations of this state but certainly not for the $B^1\Sigma^+$ state. For CI calculations of the $B^1\Sigma^+$ state, the MOs used were those provided by the SCF calculations of the isoconfigurational $^3\Sigma^+$ state. However, for both $^1\Sigma^+$ states the single-configuration approximation does not hold as well as it does for the other states. Main CI coefficients and energies for $^1\Sigma^+$ states are given in table 2. In fact, natural-orbital analysis indicates that the net effect of CI in the $X^1\Sigma^+$ SCF MO basis is to transform the initially bonding 8σ, 9σ, 3π and 4π orbitals into orbitals localized on the atoms like in the excited states. Thus, eventually, the natural orbitals in all states of CuF are practically non-bonding orbitals, even in $X^1\Sigma^+$. In view of this, the SCF MOs of the $^3\Sigma^+$ state, which are logically used for the CI description of $B^1\Sigma^+$, are expected to be suitable for the CI description of $X^1\Sigma^+$ as well. The reverse is not true: the SCF MOs of the $X^1\Sigma^+$ state are not a good starting point to properly describe the CI wavefunction of $B^1\Sigma^+$. A reason for this is likely that the 10σ orbital which is involved in the main configuration of $B^1\Sigma^+$ is a virtual orbital in the SCF calculation of $X^1\Sigma^+$ and is therefore much more diffuse than when it is occupied.

3.2. Electronic energies

Energy results strongly support the preceding remark. At the SCF level, the $X^1\Sigma^+$ state is found to lie much too high, at the same energy and even a little higher than the lowest of the excited states, the $^3\Sigma^+$ one, whereas experimentally it lies 15000 cm^{-1} lower. Gratifyingly, configuration interaction restores the energy pattern towards the experimental situation owing to a significant lowering of the $X^1\Sigma^+$ state with respect to the other states. But in spite of this, table 2 shows that the calculated CI energy of the $X^1\Sigma^+$ state is markedly lower (0.04 au) when CI is carried out in the SCF MOs of $^3\Sigma^+$ than when it is carried out in those of $X^1\Sigma^+$. In other words, at least for absolute energies, the $X^1\Sigma^+$ wavefunction is better described in the $^3\Sigma^+$ SCF orbitals than in its own SCF orbitals. Moreover the $B^1\Sigma^+$–$X^1\Sigma^+$ energy difference (ΔE) is much closer to the experimental deperturbed value ($\Delta E = 19300$ cm^{-1}) [4] when one uses SCF orbitals of the $^3\Sigma^+$ state (or any other excited state) as MO basis for both $^1\Sigma^+$ CI

Table 2
Main CI coefficients and energies (in au) for $^1\Sigma^+$ states of CuF

Configuration	$X^1\Sigma^+$ SCF MOs		$^3\Sigma^+$ SCF MOs	
	$X^1\Sigma^+$	$B^1\Sigma^+$	$X^1\Sigma^+$	$B^1\Sigma^+$
$[core]8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 4\pi^4 1\delta^4$	0.876	−0.469	0.899	−0.298
$[core]8\sigma^2 9\sigma 10\sigma 3\pi^4 4\pi^4 1\delta^4$	0.411	0.738	0.314	0.934
$[core]8\sigma 9\sigma^2 10\sigma 3\pi^4 4\pi^4 1\delta^4$	0.169	0.400	0.057	0.089
energy before CI	−1736.2879	−1736.0931	−1736.1358	−1736.2704
energy after CI	−1736.3168	−1736.2574	−1736.3574	−1736.2795
$E(B^1\Sigma^+) - E(X^1\Sigma^+)$ [a]	0.0594		0.0779	

[a] Experimental value is 0.0879 au.

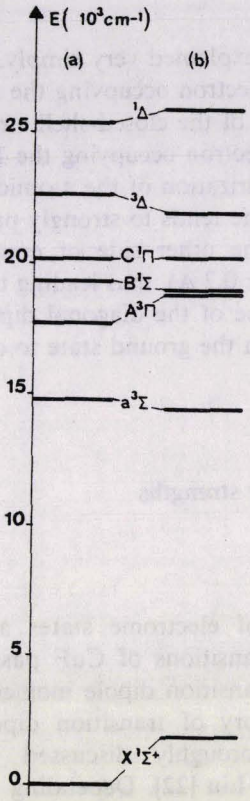


Fig. 1. Comparison of experimental and ab initio purely electronic energies of the states of CuF. (a) "Experimental" purely electronic term values resulting from a spin–orbit deperturbation of spectroscopic data [4]. (b) Ab initio SCF CI purely electronic term values.

states ($\Delta E = 17100$ cm^{-1}) than when one uses their own SCF orbitals for $X^1\Sigma^+$ and $B^1\Sigma^+$ ($\Delta E = 8200$ cm^{-1}) or when one uses the $X^1\Sigma^+$ SCF orbitals for both $^1\Sigma^+$ states ($\Delta E = 13000$ cm^{-1}). In view of these energy agreements it is even likely that the "$^3\Sigma^+$ description" of $X^1\Sigma^+$ is quite a reliable CI wavefunction, as good as the "$^3\Sigma^+$ description" of $B^1\Sigma^+$.

Table 3
Calculated SCF and CI energies (in au) of states of CuF ($r_e = 1.745$ Å)

State	SCF	CI
$X^1\Sigma^+$	−1736.2879	−1736.3574 [a]
$B^1\Sigma^+$	−1736.2704 [a]	−1736.2795 [a]
$C^1\Pi$	−1736.2569	−1736.2740
$^1\Delta$	−1736.2449	−1736.2481
$^3\Sigma^+$	−1736.2881	−1736.3002
$^3\Pi$	−1736.2712	−1736.2804
$^3\Delta$	−1736.2560	−1736.2662

[a] In $^3\Sigma^+$ SCF MOs.

Calculated SCF and CI energies are given in table 3 for the seven states of CuF using their own SCF orbitals (those of $^3\Sigma^+$ for $B^1\Sigma^+$). In fig. 1 the calculated and experimental relative locations of the states are compared. For the $X^1\Sigma^+$ and $B^1\Sigma^+$ locations, we have used in fig. 1 the CI energies calculated in the $^3\Sigma^+$ SCF MO basis. The energy origin for the experimental levels has been choosen so as to put into coincidence the average of the CI energies of the excited states on one hand and the average of their experimental deperturbed electronic term values on the other. The agreement between CI and experimental relative locations is quite good. Not only is the order of the states correct but also the energy differences between them are within 1000 cm^{-1} for the excited states and just a little more for ground-state–excited-states energy separations. This gives confidence in the calculated wavefunctions for carrying out dipole moment and transition moment calculations.

3.3. Dipole moments

The dipole moment operator $\boldsymbol{\mu}$ of a neutral diatomic molecule with nuclear charges Z_A and Z_B is composed of two parts, the nuclear dipole moment, $\boldsymbol{\mu}_n$, and the electronic dipole moment, $\boldsymbol{\mu}_e$. Both parts depend on the origin of the coordinate system but their sum does not since the total charge of the molecule is zero:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_n + \boldsymbol{\mu}_e, \tag{9}$$

with

$$\boldsymbol{\mu}_n = e(Z_A \boldsymbol{r}_A + Z_B \boldsymbol{r}_B)$$

and

$$\boldsymbol{\mu}_e = -e \sum_{i=1}^{N=Z_A+Z_B} \boldsymbol{r}_i .$$

The dipole moment of an electronic state is the diagonal matrix element of μ_z, the component of $\boldsymbol{\mu}$ along the internuclear axis [20].

BU LILLE

The electronic wavefunctions determined above for the CuF states have been used to calculate their dipole moments. The results are given in table 4. These values correspond equally well either to unperturbed states or to perturbed ones because taking into account spin–orbit mixing does not change significantly the diagonal dipole moment values.

For the $X^1\Sigma^+$ and $B^1\Sigma^+$ states, we give two values of the calculated diagonal dipole moments, using the CI wavefunction determined either in the SCF MO basis of the closed-shell $^1\Sigma^+$ state or in the SCF MO basis of the excited $^3\Sigma^+$ state. The results can be compared to the experimental value of $\mu(X^1\Sigma^+) = 5.77$ D deduced from microwave intensities [21]. Again, as for the energies, we find that for dipole moment calculation the $X^1\Sigma^+$ CI wavefunction obtained with the SCF MOs of the $^3\Sigma^+$ state (or another excited state) leads to a better value of $\mu(X^1\Sigma^+)$ than the CI wavefunction obtained with the SCF MOs of $X^1\Sigma^+$ (5.74 D instead of 4.55 D).

For the other states, no experimental value is known. The very good agreement between experiment and theory found for $\mu(X^1\Sigma^+)$ using a wavefunction written in the MO basis of excited states leads us to believe that the dipole moments calculated for these excited states with a basis of excited-state orbitals are quite reliable, all the more since these orbitals are the own SCF orbitals for these states. The dipole moments of the excited states of CuF are nearly equal (between 2.3 and 2.9 D). This is less than half the dipole moment of the $X^1\Sigma^+$ ground state. This much smaller value in excited states can be explained very simply. In these excited states, an electron occupying the not very polarized 3d orbital of the closed-shell structure is replaced by an electron occupying the 10σ orbital where the 4p polarization of the atomic 4s orbital induced by fluorine tends to strongly push away the electron on the other side of copper (calculated averaged shift: 0.7 Å), thus leading to a decrease in the total value of the diagonal dipole moment when going from the ground state to one of the excited states.

Table 4
Dipole moments of electronic states of CuF

State	μ(D)	
$X^1\Sigma$	4.55	($^1\Sigma^+$ SCF MOs)
	5.74	($^3\Sigma^+$ SCF MOs)
$B^1\Sigma^+$	2.70	($^1\Sigma^+$ SCF MOs)
	2.17	($^3\Sigma^+$ SCF MOs)
$C^1\Pi$	2.31	
$^1\Delta$	2.66	
$^3\Sigma^+$	2.83	
$^3\Pi$	2.80	
$^3\Delta$	2.90	

4. Lifetimes and oscillator strengths

4.1. Method of calculation

Evaluating lifetimes of electronic states and oscillator strengths of transitions of CuF passes through calculation of transition dipole moments (eq. (6)). The basic theory of transition dipole moments has been thoroughly discussed by Yoshimine, McLean and Liu [22]. Depending on whether the upper and lower electronic states of the spin-allowed transition have the same electronic symmetry ($\Delta\Lambda = 0$, so that $\Delta\Omega = 0$ in case (a)) or different electronic symmetries ($\Delta\Lambda = \pm 1$, so that $\Delta\Omega = \pm 1$ in case (b)), the electronic transition dipole moment is defined by

$$\Delta\Lambda = 0: \quad R_e(\Omega' - \Omega'') = \langle \Psi' | \mu_z | \Psi'' \rangle, \tag{10a}$$

$$\Delta\Lambda = \pm 1: \quad R_e(\Omega' - \Omega'') = 2^{-1/2} \langle \Psi' | (\mu_x + i\mu_y) | \Psi'' \rangle. \tag{10b}$$

In our case Ψ' and Ψ'' are the electronic SCF CI wavefunctions calculated in section 3 and expanded in a series of Slater determinants Ψ'_K and Ψ''_L respectively:

$$\Psi' = \sum_K c'_K \psi'_K, \quad \Psi'' = \sum_L c''_L \psi''_L. \tag{11}$$

For $\Delta\Lambda = \pm 1$ transitions, these wavefunctions are automatically orthogonal by symmetry. For $\Delta\Lambda = 0$ transitions, Ψ' and Ψ'' are mutually orthogonal if they result from a single configuration-interac-

tion process but not if they are taken from two different configuration-interaction processes. Thus, the $\Psi'[(B)^1\Sigma^+]$ and $\Psi''[(X)^1\Sigma^+]$ wavefunctions are mutually orthogonal if their wavefunctions are both derived from the CI performed with the SCF MOs of the $^3\Sigma^+$ state or if they are both derived from the CI performed with the SCF MOs of the closed-shell $^1\Sigma^+$ ground state but they are not orthogonal if $\Psi'[(B)^1\Sigma^+]$ is derived from a CI in the $^3\Sigma^+$ SCF orbital basis set and $\Psi''[(X)^1\Sigma^+]$ is derived from a CI in its own SCF orbitals.

Let us substitute formulae (11) in (10a) and (10b). This yields

$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$:

$$R_e(\Omega' - \Omega'') = \sum_{K,L} c'_K c''_L \langle \psi'_K | \mu^{0,\pm 1} | \psi''_L \rangle \quad (12)$$

$$= \mu_n \sum_{K,L} c'_K c''_L \langle \psi'_K | \psi''_L \rangle + \sum_{K,L} c'_K c''_L \langle \psi'_K | \mu_e^{0,\pm 1} | \psi''_L \rangle . \quad (13)$$

The first summation is always equal to zero in the case when $\Delta\Lambda = \pm 1$ (because $\langle \psi'_K | \psi''_L \rangle = 0$). When $\Delta\Lambda = 0$, it is also equal to zero if the upper and lower states are orthogonal, i.e. if they are taken from the same CI calculation (because then $\Sigma_{K,L} c'_K c''_L \delta_{KL} = 0$); else, for non-orthogonal states of same Λ, one must in general keep the first summation in the calculation except if the origin of the coordinate system is taken at the center of nuclear charge since then $\mu_n = 0$. Most generally, using Löwdin's conventional notation [23] in which k and l designate spin-orbitals occupied in determinants ψ'_K and ψ'_L respectively:

$$\langle \psi'_K | \mu^{0,\pm 1} | \psi''_L \rangle = \mu_n D_{KL} + \sum_k^K \sum_l^L \langle k | \mu_e^{0,\pm 1} | l \rangle D_{KL}(k|l) = \sum_{kl} \left[(\mu_n/N) \langle k | l \rangle + \langle k | \mu_e^{0,\pm 1} | l \rangle \right] D_{KL}(k|l), \quad (14)$$

where we have made use of eq. (53) of ref. [23].

Inserting (14) into (12) leads to

$$R_e(\Omega' - \Omega'') = \sum_{k,l} \left[(\mu_n/N) \langle k | l \rangle + \langle k | \mu_e^{0,\pm 1} | l \rangle \right] \gamma(l|k), \quad (15)$$

where the $\gamma(l|k)$ coefficients are first-order density matrix elements in spin-orbital space [23]

$$\gamma(l|k) = \sum_{K,L} c'_K c''_L D_{KL}(k|l). \quad (16)$$

As stated above, in the case of orthogonal orbitals, eq. (15) reduces to

$$R_e(\Omega' - \Omega'') = \sum_{k,l} \langle k | \mu_e^{0,\pm 1} | l \rangle \gamma(l|k). \quad (17)$$

4.2. Transition moments between unperturbed electronic states

Using formula (17), or formula (15) in the case of non-orthogonal states, we have calculated electronic transition moments between unperturbed electronic states. The values are reported in table 5. For each of the $(B)^1\Sigma^+$–$(X)^1\Sigma^+$ and $(C)^1\Pi$–$X^1\Sigma^+$ transition moments, several values are given depending on the wavefunctions used for describing the states (see footnotes to table 5).

Table 5
Dipole-allowed electronic transition moments (in au) [a] between unperturbed states of CuF

	SCF [b]	CI(e, e) [c]	CI(g, g) [c]	CI(e, g) [c]
$R_e[(B)^1\Sigma^+-(X)^1\Sigma^+]$	0.394	0.260	0.783	0.100
$R_e[(C)^1\Pi-(X)^1\Sigma^+]$	0.348	0.404	–	0.308
$R_e[(C)^1\Pi-(B)^1\Sigma^+]$	−0.018	0.171		
$R_e[^1\Delta-(C)^1\Pi]$	0.015	0.030		
$R_e[(D)^3\Delta-(A)^3\Pi]$	0.016	−0.025		
$R_e[(A)^3\Pi-(a)^3\Sigma^+]$	−0.009	0.000_2	–	

[a] 1 au = 2.54158 D.
[b] Transition moment calculated between the SCF wavefunctions of the two states of the transition (SCF orbitals of $^3\Sigma^+$ for $B^1\Sigma^+$).
[c] The first index in the parentheses (e or g) pertains to the excited state of the transition, the second one to the lower state. Index e means that the SCF orbitals chosen as MO basis set for the CI wavefunction are those of the open-shell excited state ($^3\Sigma^+$ for $B^1\Sigma^+$, $^1\Pi$ for $C^1\Pi$, etc.), index g that they are those of the closed-shell ground state $X^1\Sigma^+$.

The $R_e[(B)^1\Sigma^+-(X)^1\Sigma^+]$ values exhibit considerable scattering. On account of the previous discussion about energies on one hand (section 3.2) and about diagonal dipole moments on the other (section 3.3), the best wavefunctions for $B^1\Sigma^+$ and $X^1\Sigma^+$ are those resulting from the CI calculation in the $^3\Sigma^+$ SCF MO basis, i.e. the CI(e, e) calculation. Therefore we retain the CI(e, e) value of the transition moment as the most reliable one in table 5:

$$R_e\left[(B)^1\Sigma^+-(X)^1\Sigma^+\right] = 0.26 \text{ au}.$$

This value can be almost entirely assigned to the contribution (0.41 au) $\langle 10\sigma|\tilde{\mu}|10\sigma\rangle$ diagonal element arising from the self-interaction of the open-shell [(core) $8\sigma^2\ 9\sigma\ 10\sigma\ 3\pi^4\ 4\pi^4\ 1\delta^4$] configuration that appears as main CSF in $B^1\Sigma^+$ and as next-but-main CSF in $X^1\Sigma^+$. This predominant CI contribution of 0.41 au is much larger than (and opposite to) the Hartree–Fock contribution corresponding to the very small (0.08 au) $\langle 10\sigma|\tilde{\mu}|9\sigma\rangle$ element.

The values for $R_e[(C)^1\Pi-(X)^1\Sigma^+]$ given in table 5 are much less scattered than those of $R_e[(B)^1\Sigma^+-(X)^1\Sigma^+]$: CI does not seem to change very much the value found in the single-configuration approximation. The origin of the $(C)^1\Pi-(X)^1\Sigma^+$ transition moment at the SCF level has been discussed in a separate paper [24]. Its magnitude comes from 4p-polarization effects in the Hartree–Fock valence orbitals and it should be chiefly ascribed to the $\langle 10\sigma(C)|\tilde{\mu}|3\pi(X)\rangle$ element rather than to the expected $\langle 10\sigma(C)|\tilde{\mu}|4\pi(X)\rangle$ one because of a non-bonding–slightly-bonding rearrangement of the 3π and 4π orbitals during the $C \rightarrow X$ transition. At the CI level, the role of the $\langle 10\sigma(C)|\tilde{\mu}|3\pi(X)\rangle$ element compared to that of the $\langle 10\sigma(C)|\tilde{\mu}|4\pi(X)\rangle$ element becomes less important than at the SCF level; the resulting decrease in $R_e(C-X)$ (0.08 au) is amply compensated for by the CI contribution (0.13 au in the CI(e, e) calculation) of the $\langle 10\sigma(C)|\tilde{\mu}|5\pi(X)\rangle$ element which atomically corresponds to a large (1.67 au) transition moment of type 4s–4p. As for the B–X transition we retain for the C–X one the CI(e, e) value:

$$R_e\left[(C)^1\Pi-(X)^1\Sigma^+\right] = 0.404 \text{ au}.$$

Dipole-allowed transition moments between the six excited states belonging to the $Cu^+(3d^94s)F^-(2p^6)$ structure also given in table 5. The values are very small both at the SCF and CI levels. This is normal since they correspond to transitions that would be forbidden in the atomic limit because they would occur between (degenerate) states of a single configuration. The only non-negligible transition moment is the $C^1\Pi-X^1\Sigma^+$ one, found equal to 0.17 au (0.43 D); this value, larger than for the other transitions, essentially comes from the specific contribution of the closed-shell $Cu^+(3d^{10})F^-(2p^6)$ structure in the $B^1\Sigma^+$ wavefunction (see table 2).

4.3. Lifetimes of perturbed spin–orbit components

So far we have considered transition moments between unperturbed electronic states. In fact, spin–orbit interaction is very important in the open-shell excited states of CuF and it strongly mixes the pure electronic components of same value of Ω to generate the actual states of the molecule. Using perturbed wavefunctions deduced earlier by one of us and others on the basis of spectroscopic data [4], it is possible to calculate transition moments between perturbed states as well as electronic absorption oscillator-strengths defined by [25]

$$f_{\Omega'\Omega''} = (2m/3\hbar^2e^2)(T_e' - T_e'')g_a|R_e(\Omega' - \Omega'')|^2. \tag{18}$$

(g_a is a statistical weight factor equal to unity except for $\Sigma \rightarrow \Pi$ absorption in which case $g_a = 2$.)

The values of these transition moments between spin–orbit electronic components are given in table 6. In the last column of this table we also give absorption oscillator strengths from the $X^1\Sigma^+$ ground state towards each of the excited states in the non-rotating molecule approximation.

Using the values of transition moments given in tables 4 and 6, it is now easy to calculate the lifetimes of each spin–orbit component of the excited states of CuF owing to eq. (6). The results are in table 7. For those spin–orbit components which are able to radiate towards the $X^1\Sigma^+$ ground state through a dipole-allowed transition because

Table 6
Calculated diagonal dipole moments and transition moments (in au) between spin–orbit components of CuF. Absorption electronic oscillator strengths ($f_{X^1\Sigma^+}$) from the $X^1\Sigma^+$ ground state are reported in the last column [a)]

	$^1\Delta_2$	$^3\Delta_1$	$^3\Delta_2$	$^3\Delta_3$	$^1\Pi_1$	$B^1\Sigma^+$	$^3\Pi_{0_f}$	$^3\Pi_{0_e}$	$^3\Pi_1$	$^3\Pi_2$	$^3\Sigma_1^+$	$^3\Sigma_0^+$	$X^1\Sigma^+$	$f_{X^1\Sigma^+}$ ($\times 10^3$)
$^1\Delta_2$	1.05	ϵ	−0.02	ϵ	0.03				ϵ	ϵ	ϵ			
$^3\Delta_1$		1.13	ϵ		0.04	−0.04	−0.02	−0.01	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	0.07	0.31
$^3\Delta_2$			1.13	ϵ					−0.02	ϵ	ϵ			
$^3\Delta_3$				1.14						−0.02				
$^1\Pi_1$					0.93	0.14	ϵ	−0.08	0.05	ϵ	0.02	ϵ	0.38	17.94
$B^1\Sigma^+$						0.90		0.10	−0.04		−0.02		0.23	3.22
$^3\Pi_{0_f}$							1.10		ϵ		ϵ	ϵ		
$^3\Pi_{0_e}$								1.05	0.02		0.01		0.12	0.74
$^3\Pi_1$									1.09	ϵ	−0.01	ϵ	0.10	0.55
$^3\Pi_2$										1.10	ϵ			
$^3\Sigma_1^+$											1.11		0.05	0.12
$^3\Sigma_0^+$												1.11		
$X^1\Sigma^+$													2.26	

[a)] ϵ means absolute value of moment is lower than 10^{-2}.

their wavefunctions contain at least a small $^1\Sigma^+$ or $^1\Pi$ contribution, the summation on Ω'' in eq. (6) practically reduces to a single term corresponding to emission towards $X^1\Sigma^+$; in these cases, cascade effects towards a lower-lying excited state bring a completely negligible contribution to the lifetime (less than 1% as can be deduced from eq. (6) and table 6). For the other spin–orbit components, radiative decay can take place only through transitions towards another excited state but not towards the ground state. In this case the smallness of the energy gaps combined with that of the transition moments leads to very long radiative lifetimes in our non-rotating molecule approximation. For so weakly allowed transitions, rotational heterogeneous perturbations are likely to lead to a significant decrease of the lifetimes at sufficiently fast rotation. Therefore the lifetime values given in table 7 for these spin–orbit components only concern their very first low-J values.

Table 7
Lifetimes (in μs) of the excited electronic states of CuF

State	Calculated	Experimental (ref. [5])
$^1\Delta_2$	3500	
$^3\Delta_1$	9.25	
$^3\Delta_2$	9000	
$^3\Delta_3$	15000	
$^1\Pi_1$	0.41	0.6 ± 0.4
$B^1\Sigma^+$	1.19	1.2 ± 0.1
$^3\Pi_{0_f}$	1.22×10^6	
$^3\Pi_{0_e}$	6.54 }	7.3 ± 0.1
$^3\Pi_1$	8.91 }	
$^3\Pi_2$	1.76×10^8	
$^3\Sigma_1^+$	56.2	
$^3\Sigma_0^+$	–	

Our theoretical results can be compared with Steele and Broida's experimental measurements [5]. This is done in table 7 in the few cases where such data are available, i.e. for $\tau(B^1\Sigma^+)$, $\tau(C^1\Pi)$ and some "mean" value of $\tau(A^3\Pi_1)$ and $\tau(A^3\Pi_{0_e})$. The agreement is quite good and this gives confidence in the lifetime values calculated for the $a^3\Sigma^+$ and $D^3\Delta_1$ states for which the spontaneous emission mechanism is also due to spin–orbit perturbations with singlet states as for the $A^3\Pi$ components ($\Omega = 0_e$ and $\Omega = 1$). However, for the other spin–orbit components, the very long calculated lifetimes are less reliable, not so much because of the method of calculation of the transition moments involved, but more fundamentally because of approximations that may no longer apply in these cases, especially neglect of rotational mixings between the states and possibly neglect of magnetic-dipole and electric-quadrupole contributions.

5. Conclusion

As mentioned in section 2 (eqs. (8a) and (8b)) a crude model, in which the observed $B^1\Sigma^+$–$X^1\Sigma^+$ and $C^1\Pi$–$X^1\Sigma^+$ transitions of CuF would be considered as being due to a simple electronic jump between 4s-like and 3d-like copper-centered atomic orbitals owing to some 4p-polarization of these orbitals, leads to the prediction of a longer lifetime for $C^1\Pi$ than for $B^1\Sigma^+$, in contrast with experiment. This discrepancy is now understood; it comes from the complete inadequacy of this simple model: neither the ($B^1\Sigma^+$–$X^1\Sigma^+$) nor the ($C^1\Pi$–$X^1\Sigma^+$) transition moments can be explained as only due to the $\langle 10\sigma|\tilde{\mu}|9\sigma\rangle$ and $\langle 10\sigma|\tilde{\mu}|4\pi\rangle$ matrix elements. Actually most of the ($B^1\Sigma^+$–$X^1\Sigma^+$) transition moment should be ascribed to a configuration-interaction contribution giving the dominant part to the diagonal $\langle 10\sigma|\tilde{\mu}|10\sigma\rangle$ element while the value of the ($C^1\Pi$–$X^1\Sigma^+$) transition moment comes less from the $\langle 10\sigma|\tilde{\mu}|4\pi\rangle$ element than from $\langle 10\sigma|\tilde{\mu}|3\pi\rangle$ and $\langle 10\sigma|\tilde{\mu}|5\pi\rangle$ contributions due to orbital rearrangements and configuration interaction.

In view of the subtlety of the processes that make the weak CuF transitions allowed, the good agreement between calculated and measured lifetimes of the $B^1\Sigma^+$, $C^1\Pi$ and $A^3\Pi$ (0_e, 1) states should be considered as proof of the high reliability of the wavefunctions determined here. To ascertain this opinion we plan to carry out complementary experiments to determine experimental values of the lifetimes of the other observed states, especially $a^3\Sigma^+$ and $D\,^3\Delta_1$. If such experiments do confirm their reliability, our wavefunctions could be used for other purposes, for example hyperfine-structure calculations.

In conclusion, it should be stressed again that the observed transitions of CuF are forbidden in the atomic limit since they would correspond to $\Delta l = 2$ electron jumps. In fact, no atomically allowed transitions have been discovered in this molecule until now. Since the $X^1\Sigma^+$ ground-state wavefunction is dominated by a $Cu^+(3d^{10})$ configuration with an important $Cu^+(3d^94s)$ secondary contribution, one should expect transitions towards the manifold of states of the $3d^94p$ configuration to be at least one order of magnitude more intense than the experimentally known transitions. By comparison with the position of the ($3d^94p$) configuration in Cu(30 000 cm^{-1} above the ground state) and Cu^+ (70 000 cm^{-1} above the ground state), the corresponding molecular states should be fairly high-lying and the transitions they are involved in could therefore lie in the far ultraviolet, a region that may have been left unexplored up to now for CuF. Even more probably, the molecular $Cu^+(3d^94p)$ states of CuF could be completely predissociated since they are likely to lie above the first dissociation limit (estimated to be about 27 500 cm^{-1} on the basis of the well-known $D_e = \omega_e^2/4\omega_e x_e$ formula [11]). Though it exclusively corresponds to transitions of the copper atom, the whole observed (and, perhaps, observable) electronic spectrum of the CuF molecule is thus fundamentally different, both as for its spectral region (visible instead of ultraviolet) and as for its orbital origin (3d–4s transitions instead of 4p–4s ones) from the CuI and CuII atomic spectra.

References

[1] L.H. Woods, Phys. Rev. 64 (1943) 259.
[2] C.R. Brazier, J.M. Brown and M.R. Purnell, J. Mol. Spectry. 99 (1983) 279.
[3] F. Ahmed, R.F. Barrow, A.H. Chojnicki, C. Dufour and J. Schamps, J. Phys. B15 (1982) 3801.
[4] C. Dufour, J. Schamps and R.F. Barrow, J. Phys. B15 (1982) 3819.
[5] R.E. Steele and H.P. Broida, J. Chem. Phys. 69 (1978) 2300.
[6] R. Klotz, Ch.M. Marian, S.D. Peyerimhoff, B.A. Hess and R.J. Buenker, Chem. Phys. 89 (1984) 223.
[7] J.M. Brown, J.T. Hougen, K.P. Huber, J.W.C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas and R.N. Zare, J. Mol. Spectry. 55 (1975) 500.
[8] M.H. Alexander, J. Chem. Phys. 76 (1982) 5974.
[9] E.E. Whiting and R.W. Nicholls, Astrophys. J. Suppl. 27 (1974) 1.
[10] L.T. Earls, Phys. Rev. 48 (1935) 423.
[11] G. Herzberg, Spectra of diatomic molecules (Van Nostrand, Princeton, 1950).
[12] M. Glass-Maujean, P. Quadrelli and K. Dressler, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4355.
[13] H.J. Werner, J. Chem. Phys. 80 (1984) 5080.
[14] C.W. Bauschlicher Jr., B.H. Lengsfield, D.M. Silver and D.R. Yarkony, J. Chem. Phys. 74 (1981) 2379.

[15] B. Pouilly, J. Schamps, D.J.W. Lumley and R.F. Barrow, J. Phys. B11 (1978) 2289.
[16] P.S. Bagus, B. Liu, A.D. McLean and M. Yoshimine, ALCHEMY, IBM Research Laboratories, San Jose, California 95114 (1972).
[17] A.D. McLean and M. Yoshimine, Tables of Linear Molecule Wavefunctions, IBM Research Laboratories, San Jose, California 95114 (1967).
[18] C.W. Bauschlicher Jr., S.P. Walch and P.E.M. Siegbahn, J. Chem. Phys. 76 (1982) 6015.
[19] G. Raseev, Chem. Phys. Letters 47 (1977) 36.
[20] S. Green, J. Chem. Phys. 54 (1971) 827, 3051; 56 (1972) 739; 57 (1972) 2830, 4694.
[21] J. Hoeft, F.J. Lovas, E. Tiemann and T. Torring, J. Naturforsch. 25a (1970) 25.
[22] M. Yoshimine, A.D. McLean and B. Liu, J. Chem. Phys. 58 (1973) 4412.
[23] P.-O. Löwdin, Phys. Rev. 97 (1955) 1474.
[24] J.M. Delaval, J. Schamps and Y. Lefebvre, Chem. Phys. Letters 115 (1985) 378.
[25] G.K. Woodgate, Elementary atomic structure (Clarendon Press, Oxford, 1983).

CHAPITRE I

DUREES DE VIE RADIATIVE DES ETATS DE VALENCE DE CuF INDUITES PAR INTERACTIONS ROTATIONNELLES

Dans l'article qui précède [1] ont été calculés les moments de transition électroniques couplant les composantes spin-orbite des états de valence de CuF de structure $Cu^+(3d^9 4s)F^-$ et l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ ainsi que les moments de transition électroniques (généralement un ordre de grandeur plus faible) entre les composantes excitées (Table 6 de l'article). De ces moments de transition ont été déduites les durées de vie radiatives des composantes excitées, leur relaxation intervenant soit, pour toutes les composantes Ω = 0e et Ω = 1, par désexcitation radiative quasi-exclusive vers l'état fondamental, soit, pour les autres composantes (Ω = 0f, 2 et 3), par désexcitation radiative -très lente- vers les premiers états excités (Table 6 de l'article). Conformément à ce qui avait été suggéré à la fin de cet article, nous avons depuis effectué le calcul des durées de vie en tenant compte des interactions de découplage du spin et du moment orbital par la rotation (interactions de Coriolis) qui mélangent les composantes de valeurs différentes de Σ et Λ et permettent ainsi aux composantes Ω = 0f, 2 et 3 de se désexciter également vers l'état fondamental de la molécule. Ce sont ces résultats que nous présentons ci-dessous.

Les données essentielles pour calculer les durées de vie (ainsi que d'ailleurs, au chapitre suivant, les dédoublements e/f), sont les fonctions d'ondes des états électroniques perturbés au premier ordre par interaction spin-orbite, au second ordre par les interactions de découplage du hamiltonien de rotation ; elles ont été obtenues en deux étapes.

La première étape a été effectuée antérieurement par DUFOUR et coll. [2,3] qui ont déperturbé le spectre électronique-spin-orbite (hors-rotation) en introduisant comme paramètres ajustables les énergies purement électroniques T_e, un paramètre spin-orbite diagonal $\xi(3d)$ commun à tous les états électroniques et les paramètres α, β, γ et δ permettant d'exprimer les neuf éléments matriciels d'interaction spin-orbite hors diagonaux distincts en fonction de $\xi(3d)$ moyennant quelques contraintes inévitables vu l'insuffisance des données. Les paramètres ajustés sont donnés dans la Table 1.1. On notera en particulier que les valeurs des paramètres α, β, γ sont relativement proches de l'unité, valeur attendue dans le modèle de pure précession tandis que la valeur un peu plus basse trouvée pour δ, paramètre relatif à l'interaction $B^1\Sigma^+ - {}^3\Pi_{0e}$, peut s'expliquer par le fait que la fonction d'onde de l'état $B^1\Sigma^+$ n'est pas aussi purement de type $Cu^+(3d^9 4s)$ que celle des autres états de valence par suite d'une interaction de configuration forte avec l'état $X^1\Sigma^+$ [1].

Dans la seconde étape, nous avons écrit la matrice du hamiltonien total dans la base rovibronique à l'approximation Born-Oppenheimer, produit des vecteurs d'état de la matrice électronique spin-orbite de la première étape par les vecteurs propres de rotation $|\Omega,J,M>$. Les fonctions de cette base symétrisée de KRONIG, c'est-à-dire fonctions propres de l'opérateur σ_v [4,5,6], sont données dans la Table 1.2. Puisque les orbitales moléculaires 9σ, 4π et 1δ de CuF sont très localisées sur des orbitales de caractère atomique 3d [1] et que les courbes de potentiel des états de valence de CuF sont quasi parallèles (à peu près même r_e, même ω_e) entre elles, on pourrait en première approximation calculer les éléments matriciels de l'opérateur $B\ell^+$ dans une hypothèse de pure précession [7] dans laquelle :

$$< \ell\lambda | \ell^+ | \ell,\lambda-1 > = \sqrt{\ell(\ell+1)-\lambda(\lambda-1)}$$

avec, ici, $\ell = 2$.

Mais, nous avons vu, en ajustant sur l'expérience les valeurs des paramètres spin-orbite hors diagonaux, que celles-ci

étaient un peu plus petites que la valeur limite de pure précession. Deux raisons à cela : les orbitales moléculaires, bien que fortement localisées, ne sont pas exactement semblables aux orbitales atomiques ; de plus l'interaction de configuration électronique, en particulier pour l'état $B^1\Sigma^+$, diminue le caractère $3d^9 4s$ responsable des interactions spin-orbite. Comme nous l'avons vu, ces effets ont été pris en compte semi-empiriquement en introduisant dans les éléments de couplage spin-orbite des coefficients multiplicatifs α, β, γ et δ (Table 1.1) caractéristiques des symétries Λ en interaction. Nous avons multiplié par ces mêmes coefficients les éléments d'interaction de Coriolis calculés dans l'hypothèse de pure précession. Bien que les éléments matriciels des opérateurs $a\ell^+$ (spin-orbite) et ℓ^+ (Coriolis) ne soient pas rigoureusement proportionnels, cette correction est certainement plus réaliste que d'utiliser les valeurs limites de pure précession. Ces termes apparaissent explicitement dans la matrice de la Table 1.3.

Les fonctions d'onde résultantes (symétrisées) sont données dans la Table 1.4 pour J = 50. Elle se développent dans la base des fonctions électronique-spin-orbite

$$|\underset{\sim}{n}\ (\underset{\sim}{S}\ \underset{\sim}{\Lambda}\ \underset{\sim}{\Omega});v;\underset{\sim}{\Omega}\ J\ M\ \epsilon> = \sum_n c_{\underset{\sim}{n}n}\ |n(S\ \Lambda\ \Omega);v;\Omega\ J\ M\ \epsilon>$$

où le signe ~ sous les symboles $S\ \Lambda\ \Omega$ exprime le fait que ceux-ci, après diagonalisation, ne sont plus rigoureusement de bons nombres quantiques ; n (et $\underset{\sim}{n}$) désigne sous forme condensée l'ensemble des nombres quantiques $S\ \Lambda\ \Omega$; ϵ désigne la composante d'un doublet Λ ($\epsilon = +1$ pour e, $\epsilon = -1$ pour f).

Par rapport au cas traité dans l'article [1] où n'intervenait qu'un moment de transition par état, les fonctions d'onde rovibroniques contiennent un mélange de plusieurs états de base correspondant à des valeurs de Ω différentes. Il faut donc modifier en conséquence la formule (2) de l'article 9.

La probabilité de transition $A(s^{-1})$ pour une transition radiative spontanée d'un état excité ($\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}'v'J'\epsilon'$) d'énergie E' vers un état ($\underset{\sim}{n}''\underset{\sim}{\Omega}''v''J''\epsilon''$) d'énergie E" s'écrit [8-10] :

$$A_{\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}'v'J'\epsilon',\underset{\sim}{n}''\underset{\sim}{\Omega}''v''J''\epsilon''} =$$

$$\frac{64\pi^4 e^2 a_o^2}{3h} \cdot \nu^3_{\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}'v'J'\epsilon',\underset{\sim}{n}''\underset{\sim}{\Omega}''v''J''\epsilon''} \cdot \frac{S_{\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}'v'J'\epsilon',\underset{\sim}{n}''\underset{\sim}{\Omega}''v''J''\epsilon''}}{(2J'+1)}$$

où ν est la différence d'énergie E'-E" et où la force de raie S est définie par la somme d'éléments de matrice de l'opérateur de transition $\vec{\mu}$ entre sous états magnétiques (M',M") des composantes ϵ' et ϵ'' des raies rotationnelles J' et J" :

$$S_{\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}'v'J'\epsilon',\underset{\sim}{n}''\underset{\sim}{\Omega}''v''J''\epsilon''} =$$

$$3 \sum_{M'M''} \left| < \underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}'v'J'M'\epsilon' | \mu_z | \underset{\sim}{n}''\underset{\sim}{\Omega}''v''J''M''\epsilon'' > \right|^2$$

Si la différence d'énergie est exprimée en cm^{-1} et si les éléments de matrice du moment dipolaire sont exprimés en unités atomiques, le coefficient $64\pi^4 e^2 a_o^2/3h$ vaut 2.06×10^{-6}.
Les éléments matriciels de μ_z sont calculés dans la base symétrisée de la Table 1.2. La force de raie S est ici exprimée en fonction de la seule composante μ_z du moment dipolaire dans le repère du laboratoire puisque nous considérons une lumière non polarisée et qu'ainsi les trois composantes sont équivalentes. Développant μ_z en fonction des composantes μ^q, c'est-à-dire μ_z (q=0), μ_+ (q=1) et μ_- (q=-1), dans le repère lié à la molécule, on obtient :

$$S_{\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}'v'J'\epsilon',\underset{\sim}{n}''\underset{\sim}{\Omega}''v''J''\epsilon''} =$$

$$(2J''+1)(2J'+1) \cdot 3 \sum_{M'M''} \left| \sum_{n'\Omega',n''\Omega''} \sum_q C_{\underset{\sim}{n}'n} C_{\underset{\sim}{n}''n''} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ \Omega' & -q & -\Omega'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ M' & 0 & -M'' \end{pmatrix} < n'\Omega'v' | \mu^q | n''\Omega''v'' > \right|^2$$

Les éléments de μ^q sont ici exprimés dans la base vibronique symétrisée de la Table 2 (donc sans la partie rotationnelle). Ils sont

égaux aux éléments de μ^q exprimés dans la base non symétrisée, sauf dans le cas où un des états de la transition (et un seul) est de symétrie Σ_o ; dans ce cas l'élément dans la base symétrisée vaut $\sqrt{2}$ fois l'élément dans la base non symétrisée [5].

Effectuant explicitement la sommation sur M' et M", il vient :

$$S_{\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}'v'J'\epsilon';\underset{\sim}{n}''\underset{\sim}{\Omega}''v''J''\epsilon''} =$$

$$(2J''+1) \left| \sum_{n'\Omega',n''\Omega''} \sum_{q} C_{\underset{\sim}{n}'n'} \, C_{\underset{\sim}{n}''n''} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ \Omega' & -q & -\Omega'' \end{pmatrix} \langle n'\Omega'v'|\mu^q|n''\Omega''v''\rangle \right|^2$$

La durée de vie de l'état rovibronique $(\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}',v'J'\epsilon')$ est :

$$\tau_{\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}''v'J'\epsilon'} = \left(\sum_{\underset{\sim}{n}''\underset{\sim}{\Omega}''v''J''\epsilon''} A_{\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}'v'J'\epsilon';\underset{\sim}{n}''\underset{\sim}{\Omega}''v''J''\epsilon''} \right)^{-1}$$

Pour effectuer les calculs, nous négligeons l'éventuelle dépendance en R des composantes μ^q et nous supposerons que les facteurs de Franck Condon $q_{v'v''}$ valent $\delta_{v'v''}$ dans la mesure où les courbes de potentiel de CuF sont suffisamment "parallèles" entre elles ; pour une composante $\underset{\sim}{n}'\underset{\sim}{\Omega}'$ donnée, la durée de vie est alors indépendante de v'. Pour les éléments matriciels de μ^q, nous avons adopté les valeurs ab-initio des Tables 4 et 5 de l'article [1]. Les durées de vie ab-initio ainsi obtenues sont données dans la Table 1.5 pour plusieurs valeurs du nombre quantique de rotation J (J = 5, 25 et 50). On notera que les valeurs théoriques des durées de vie données ici pour J = 5 diffèrent, parfois notablement des valeurs hors-rotation calculées dans l'article [1]. Ceci provient du fait que depuis la publication de cet article, les fonctions d'onde déperturbées ont été affinées [3] grâce à la découverte de la composante $A^3\Pi_2$ [11].

La comparaison avec les valeurs expérimentales est possible pour quatre états, à savoir le complexe $A^3\Pi$, l'état $B^1\Sigma^+$, l'état $C^1\Pi$ et l'état $D^3\Delta_1$. L'accord est dans l'ensemble satisfaisant sauf peut être pour l'état $C^1\Pi$ où les valeurs expérimentale et théorique sont respectivement de 0,6 ± 0,1 μs et 0,4 μs). Sachant que la durée de vie de l'état $C^1\Pi$ provient exclusivement du moment de transition vers l'état fondamental, nous avons déterminé la valeur "expérimentale" de ce moment et l'avons injectée dans le calcul des durées de vie à la place de la valeur ab-initio. Les résultats pour J = 50 sont donnés dans la dernière colonne de la Table 1.4. Leur comparaison avec les valeurs ab-initio donne une indication sur la façon dont sont affectées les durées de vie des états métastables lorsqu'on change l'un des paramètres de départ (par "métastables", nous désignons les états dont le moment de transition avec l'état fondamental est nul en l'absence de découplage par rotation, c'est-à-dire les composantes Ω = 2 et 3 plus les états $^3\Pi_{0f}$ et $^3\Sigma_0^+$). Pour permettre une analyse plus fine nous donnons dans la Table 1.6 les valeurs des coefficients d'Einstein A pour toutes les transitions rovibroniques à partir des états supérieurs e et f de J = 50.

L'étude des résultats des Tables 1.5 et 1.6 permet de faire les remarques suivantes :

- Ces durées de vie des niveaux rovibroniques des états $B^1\Sigma^+$, $C^1\Pi$ et $D^3\Delta_1$ ne dépendent que très faiblement de J : leurs moments de transition vers l'état fondamental sont de nature électronique, voire électronique-spin-orbite pour le triplet, et ont une valeur nettement supérieure à celle des moments induits par découplage rotationnel.

- Les états $A^3\Pi_{0e}$ et $A^3\Pi_{1e}$ ont eux aussi un moment de transition vers l'état fondamental de nature électronique spin-orbite. Notons que l'état $A^3\Pi_{0e}$ est le seul état de valence dont la durée de vie est affectée de façon appréciable (diminution de l'ordre de 20 %) par le faible caractère $^3\Pi$ de l'état fondamental. Ceci est dû au fait qu'intervient dans ce cas au premier ordre un élément de matrice de transition diagonal $< {}^3\Pi_0 | \mu | {}^3\Pi_0 >$. La différence avec

le groupe d'états précédant vient de ce que les états $A^3\Pi_{0e}$ et $A^3\Pi_{1e}$ sont proches en énergie et le couplage par rotation produit une évolution en J de leurs durées de vie, sensiblement différentes à bas J où ils sont découplés pour tendre à haut J vers une valeur commune de l'ordre de 8 µs. Il serait intéressant d'effectuer des mesures de durées de vie résolues en énergie de rotation afin de mettre cet effet en évidence. Par contre la composante $^3\Pi_{1f}$, qui se mélange très peu avec l'état $^3\Pi_{0f}$ beaucoup plus éloigné conserve une durée de vie indépendante de J. Des constatations semblables peuvent être faites au sujet de l'état $^3\Sigma^+$ dont les composantes $^3\Sigma^+_0$ et $^3\Sigma^+_{1f}$ se mélangent tandis que la composante $^3\Sigma^+_{1e}$, non affectée, a une durée de vie indépendante de J. Notons que nos calculs reproduisent bien les "anomalies" d'intensités relatives observées pour les branches de la transition A-X [12]. En particulier, on retrouve bien que la branche R est plus intense que la branche P (rapport 2 à J = 35) dans la sous-bande $A^3\Pi_{0e}-X^1\Sigma^+$, que la branche R est, par contre, nettement moins intense que les branches P et Q (rapport 5 à J = 20) dans la sous-bande $A^3\Pi_1-X^1\Sigma^+$ et que son maximum d'intensité se produit à une valeur de J nettement plus faible (de l'ordre de 10 unités) que celui des branches P et Q.

- Sauf l'état $a^3\Sigma^+_0$ qui, par découplage rotationnel, emprunte à l'état $^3\Sigma^+_1$ proche une probabilité de transition appréciable vers l'état fondamental, les états métastables (définis plus haut) ont des durées de vie calculées nettement plus longues que les états précédents. Ces états se désexcitent radiativement par deux mécanismes simultanés. L'un, déjà pris en compte à l'étape électronique-spin-orbite [1], consiste en une relaxation vers des états électroniques d'énergie inférieure appartenant à la même structure ($3d^9 4s$) ; cet effet est indépendant de J et fournirait, s'il était seul, les valeurs de durées de vie radiative déjà données dans la Table 7 de la référence [1].Le deuxième mécanisme provient du faible caractère $^1\Pi$ (le caractère $^1\Sigma^+$ est négligeable) induit dans leurs fonctions d'onde par le découplage du spin ou du moment orbital par la rotation ; cet effet induit des transitions de ces états vers l'état fondamental et amène une rapide décroissance de leur durée de vie lorsque le nombre quantique J augmente.

L'importance relative de ces deux mécanismes dépend donc de J mais aussi des états considérés. Ainsi, même à une valeur de J assez élevée (J = 50), la durée de vie radiative des états $^3\Pi_{0f}$ et $^3\Delta_3$ reste entièrement due au premier mécanisme (indépendemment de J), la désexcitation vers des états de valence proches (respectivement vers l'état $a^3\Sigma_1^+$ -branches R et P seulement*- pour la désexcitation de l'état $^3\Pi_{0f}$ et vers l'état $^3\Pi_2$** pour la désexcitation de l'état $^3\Delta_3$). Il en résulte qu'il est inutile de chercher à observer par des moyens classiques le spectre de la transition entre l'état $^3\Pi_{0f}$ et l'état fondamental ou le spectre de la transition entre l'état $^3\Delta_3$ et l'état fondamental. Par contre, la désexcitation radiative des trois états $\Omega = 2$ se fait par ces deux mécanismes explicités ci-dessus. Non seulement ils se désexcitent vers les états excités inférieurs de même structure ($^1\Delta_2$ vers $^3\Delta_2$ et $^1\Pi_1$; $^3\Delta_2$ vers $^3\Pi_1$; $^3\Pi_2$ vers $^3\Sigma_1^+$) mais dès que J atteint une valeur suffisante, ces trois états $\Omega = 2$, grâce à leur faible caractère $^1\Pi_1$ induit par découplage rotationnel, peuvent eux aussi transiter radiativement vers l'état fondamental (à J = 50, ce phénomène participe pour 40 % à la durée de vie de l'état $^1\Delta_2$, pour 50 % à celle de l'état $^3\Delta_2$ et pour 75 % à celle de l'état $^3\Pi_2$) . Ce dernier état, $^3\Pi_2$, a effectivement été observé en spectroscopie d'excitation laser, une méthode expérimentale où l'absorption $X^1\Sigma^+ \rightarrow {}^3\Pi_2$ est détectée par la lumière globale réémise à l'issue de processus radiatifs et collisionnels complexes. D'après nos calculs, les transitions $X^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Delta_2$ et $X^1\Sigma^+ \rightarrow {}^3\Delta_2$ ont des moments de transition faibles mais du même ordre de grandeur (valeurs calculées à J = 50 : $\mu(X^1\Sigma^+ - {}^1\Delta_2) = 0.002$ u.a. et $\mu(X^1\Sigma^+ - {}^3\Delta_2) = -0.003$ u.a.) que celui de la transition $X^1\Sigma^+ - {}^3\Pi_2$ ($\mu(X^1\Sigma^+ - {}^3\Pi_2) = -0.004$ u.a.). Ils devraient par conséquent être observables par la même technique expérimentale.

---

* - L'absence de branche Q est due au fait que le moment de transition correspondant est essentiellement du à la contamination $^3\Pi_0$ dans l'état $a^3\Sigma_1^+$ ainsi qu'à la contamination $^3\Sigma_0^+$ dans les deux états, de sorte que la transition a l'allure classique d'une transition $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$.

** - Le calcul donne une répartition d'intensité P, Q, R à peu près "normale" ($I(P) = I(R) = \frac{1}{2} I(Q)$) alors qu'expérimentalement la branche P est nettement moins intense que les deux autres.

Table 1.1 - Valeur des paramètres déperturbés de la molécule CuF (d'après [3]).

$T_e(^3\Delta)$	= 22 628,37 cm^{-1}	A_{3d}	= 820,22 cm^{-1}
$T_e(^1\Pi)$	= 20 216,37 cm^{-1}	α	= 0,909
$T_e(^1\Sigma)$	= 19 351,42 cm^{-1}	β	= 0,945
$T_e(^3\Pi)$	= 17 584,35 cm^{-1}	γ	= 0,844
$T_e(^3\Sigma)$	= 14 805,40 cm^{-1}	δ	= 0,813

Table 1.2 - Fonctions d'onde électronique-spin orbite symétrisées $|n(S\Lambda\Omega);v;\Omega JM;{}^{e}_{f}>$ des états rovibroniques de CuF ($|\ldots|$ désigne un déterminant de Slater).

$$|{}^1\Delta_2>_{e,f} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\frac{1}{\sqrt{2}}[|\delta^+\overline{\delta^+}\delta^-\overline{\sigma'}|+|\delta^+\overline{\delta^+}\overline{\delta^-}\sigma'|];v;2JM> \pm |\frac{1}{\sqrt{2}}[|\overline{\delta^-}\delta^-\overline{\delta^+}\sigma'|+|\overline{\delta^-}\delta^-\delta^+\overline{\sigma'}|];v;-2JM>\}$$

$$|{}^3\Delta_1>_{e,f} = \frac{1}{\sqrt{2}}[||\delta^+\overline{\delta^+}\delta^-\overline{\sigma'}|;v;1JM> \mp ||\delta^-\overline{\delta^-}\delta^+\sigma'|;v;-1JM>]$$

$$|{}^3\Delta_2>_{e,f} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\frac{1}{\sqrt{2}}[|\delta^+\overline{\delta^+}\delta^-\overline{\sigma'}|+|\delta^+\overline{\delta^+}\overline{\delta^-}\sigma'|;v;2JM> \mp |\frac{1}{\sqrt{2}}[|\overline{\delta^-}\delta^-\overline{\delta^+}\sigma'|+|\overline{\delta^-}\delta^-\delta^+\overline{\sigma'}|];v;-2JM>\}$$

$$|{}^3\Delta_3>_{e,f} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{||\delta^+\overline{\delta^+}\delta^-\sigma'|;v;3JM> \mp ||\overline{\delta^-}\delta^-\overline{\delta^+}\sigma'|;v;-3JM>\}$$

$$|{}^1\Pi_1>_{e,f} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\frac{1}{\sqrt{2}}[|\pi^+\overline{\pi^+}\pi^-\overline{\sigma'}|\ |\pi^+\overline{\pi^+}\overline{\pi^-}\sigma'|];v;1JM> \pm |\frac{1}{\sqrt{2}}[|\overline{\pi^-}\pi^-\overline{\pi^+}\sigma'|+|\overline{\pi^-}\pi^-\pi^+\overline{\sigma'}|];v;-1JM>\}$$

$$|{}^3\Pi_0>_{e,f} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\pi^+\overline{\pi^+}\pi^-\overline{\sigma'}|;v;0JM> \mp |\overline{\pi^-}\pi^-\pi^+\sigma'|;v;0JM>\}$$

$$|{}^3\Pi_1>_{e,f} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\frac{1}{\sqrt{2}}[|\pi^+\overline{\pi^+}\pi^-\overline{\sigma'}|+|\pi^+\overline{\pi^+}\overline{\pi^-}\sigma'|];v;1JM> \mp |\frac{1}{\sqrt{2}}[|\overline{\pi^-}\pi^-\overline{\pi^+}\sigma'|+|\overline{\pi^-}\pi^-\pi^+\overline{\sigma'}|];v;-1JM>\}$$

$$|{}^3\Pi_2>_{e,f} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\pi^+\overline{\pi^+}\pi^-\sigma'|;v;2JM> \mp |\overline{\pi^-}\pi^-\overline{\pi^+}\overline{\sigma'}|;v;-2JM>\}$$

$$|B^1\Sigma_0^+>_e = |\frac{1}{\sqrt{2}}[|\sigma\overline{\sigma'}|-|\overline{\sigma}\sigma'|];v;0JM>$$

$$|{}^3\Sigma_0>_f = |\frac{1}{\sqrt{2}}[|\sigma\overline{\sigma'}|+|\overline{\sigma}\sigma'|];v;0JM>$$

$$|{}^3\Sigma_1>_{e,f} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{||\sigma\sigma'|v;1JM> \mp ||\overline{\sigma\sigma'}|;v;-1JM>$$

$$|X^1\Sigma_0^+>_e = ||\sigma^2\pi^4\delta^4|;v;0JM>$$

Table 1.3 - Matrice de hamiltonien $H_{ev}+H_{SO}+H_{rot}$ dans la base symétrisée de Born-Oppenheimer (Table 1)

Remarques :
- $x = J(J+1)$
- Les éléments sont e-e ou f-f
- On a négligé les faibles corrections de distorsion centrifuge, d'interaction spin-rotation, d'interaction spin-spin ainsi que la partie $B(L^+S^-+L^-S^+)$, faible par rapport à l'interaction spin-orbite
- L'élément $< {}^3\Pi_{0e}|H_{SO}|X^1\Sigma^+_e >$ a été introduit pour tenir compte du léger (coefficient 0,3) caractère $3d^94s$ du $X^1\Sigma^+$ résultant de l'interaction de configurations.

$^1\Delta_2$ e/f	$Te(^1\Delta)$ $+B(^1\Delta).(x-4)$											
$^3\Delta_1$ e/f		$Te(^3\Delta)+\zeta(3d)$ $+B(^3\Delta).x$										
$^3\Delta_2$ e/f	$\zeta(3d)$	$-B(2x-4)^{1/2}$	$Te(^3\Delta)$ $+B(^3\Delta).(x-2)$									
$^3\Delta_3$ e/f			$-B(2x-12)^{1/2}$	$Te(^3\Delta)-\zeta(3d)$ $+B(^3\Delta).(x-8)$								
$^1\Pi_1$ e/f	$-2B(x-2)^{1/2}.\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta(3d).\beta$			$Te(^1\Pi)$ $+B(^1\Pi).(x-1)$							
$B^1\Sigma^+_0$ e					$-2\sqrt{3}\ B.x^{1/2}.\delta$	$Te(^1\Sigma)$ $+B(^1\Sigma).x$						
$^3\Pi_0$ e/f		$2B.x^{1/2}.\beta$				$-\frac{\sqrt{6}}{2}\zeta(3d).\delta$	$Te(^3\Pi)+\frac{1}{2}\zeta(3d)$ $+B(^3\Pi).(x+1)$					
$^3\Pi_1$ e/f		$\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta(3d).\beta$	$2B(x-2)^{1/2}.\beta$		$-\frac{1}{2}\zeta(3d).\gamma$		$-B(2x)^{1/2}$	$Te(^3\Pi)$ $+B(^3\Pi).(x+1)$				
$^3\Pi_2$ e/f	$\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta(3d)$		$\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta(3d).\beta$	$2B(x-6)^{1/2}.\beta$				$-B(2x-4)^{1/2}$	$Te(^3\Pi)-\frac{1}{2}\zeta(3d)$ $+B(^3\Pi).(x-3)$			
$^3\Sigma^+_0$ f							$\frac{\sqrt{6}}{2}\zeta(3d).\alpha$	$\sqrt{6}\ B(2x)^{1/2}.\alpha$		$Te(^3\Sigma)$ $+B(^3\Sigma).(x+2)$		
$^3\Sigma^+_1$ e/f					$-\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta(3d).\alpha$		$\mp\sqrt{6}\ B.x^{1/2}.\alpha$	$\frac{\sqrt{6}}{2}\zeta(3d).\alpha$	$\sqrt{6}\ B(x-2)^{1/2}.\alpha$	$-2B.x^{1/2}$	$Te(^3\Sigma)$ $+B(^3\Sigma).x$	
$X^1\Sigma^+_e$							$0.3\ .\ \frac{\sqrt{6}}{2}\zeta(3d)$					$B(X^1\Sigma^+).x$
	$^1\Delta_2$ e/f	$^3\Delta_1$ e/f	$^3\Delta_2$ e/f	$^3\Delta_3$ e/f	$^1\Pi_1$ e/f	$B^1\Sigma^+_0$ e	$^3\Pi_0$ e/f	$^3\Pi_1$ e/f	$^3\Pi_2$ e/f	$^3\Sigma^+_0$ f	$^3\Sigma^+_1$ e/f	$X^1\Sigma^+_e$

Table 1.4 - Fonctions d'onde perturbées des états de valence de CuF en termes des fonctions de base symétrisées de la Table 1.2

1. Parité e

		$^1\Delta$ $\sim^2$	$^3\Delta$ $\sim^1$	$^3\Delta$ $\sim^2$	$^3\Delta$ $\sim^3$	$^1\Pi$ $\sim^1$	$^1\Sigma^+$ $\sim^0$	$^3\Pi$ $\sim^0$	$^3\Pi$ $\sim^1$	$^3\Pi$ $\sim^2$	$^3\Sigma^+$ $\sim^1$
$^1\Delta_2$		0.97119	0.00630	-0.23059	-0.00724	0.00707	0.00056	-0.00198	0.00426	-0.05873	0.00119
$^3\Delta$	1	-0.00256	0.97358	0.00881	0.00014	-0.18658	-0.00882	0.05597	-0.11815	-0.00548	0.00734
	2	0.22343	-0.00963	0.96791	0.02934	-0.00170	-0.00009	0.00217	-0.00296	-0.11071	0.00245
	3	-0.00059	0.00012	-0.03131	0.99946	-0.00011	0.00000	-0.00018	0.00043	-0.01007	0.00012
$^1\Pi$		-0.00710	0.20818	0.00701	0.00030	0.94928	0.08498	-0.08827	0.17456	0.01016	0.09920
$^1\Sigma_0^+$		0.00006	-0.00510	-0.00018	-0.00001	-0.08113	0.90073	0.37796	0.19803	0.00172	0.00307
$^3\Pi$	0	-0.00003	0.00788	0.00005	0.00000	0.03093	-0.42553	0.79744	0.42611	0.00411	0.01133
	1	0.00094	0.09219	0.00890	0.00023	-0.19497	-0.01361	-0.44818	0.84260	0.03894	-0.20216
	2	0.08252	-0.00084	0.09377	0.01299	0.00083	0.00010	0.01756	-0.04186	0.99086	-0.01920
$^3\Sigma_1$		0.00081	-0.00948	0.00076	0.00008	-0.13583	-0.00930	-0.09458	0.15159	0.02692	0.97402
$x\,^1\Sigma_0^+$		0.00000	0.00010	0.00000	0.00000	0.00046	-0.00648	0.01358	0.00729	0.00007	0.00023

2. Parité f

		$^1\Delta$ $\sim^2$	$^3\Delta$ $\sim^1$	$^3\Delta$ $\sim^2$	$^3\Delta$ $\sim^3$	$^1\Pi$ $\sim^1$	$^3\Pi$ $\sim^0$	$^3\Pi$ $\sim^1$	$^3\Pi$ $\sim^2$	$^3\Sigma$ $\sim^0$	$^3\Sigma$ $\sim^1$
$^1\Delta_2$		0.97119	0.00629	-0.23059	-0.00724	0.00709	-0.00005	0.00467	-0.05873	0.00065	0.00100
$^3\Delta$	1	-0.00256	0.97362	0.00882	0.00014	-0.18649	-0.00613	-0.13069	-0.00540	0.00636	0.00457
	2	0.22343	-0.00963	0.96791	0.02934	-0.00169	0.00004	-0.00368	-0.11071	0.00145	0.00198
	3	-0.00059	0.00012	-0.03131	0.99946	-0.00011	-0.00001	0.00045	-0.01007	0.00007	0.00010
$^1\Pi$		-0.00710	0.20806	0.00701	0.00029	0.95308	0.00094	0.19571	0.01007	0.05466	0.08285
$^3\Pi$	0	-0.00001	0.00713	0.00005	0.00000	-0.00398	0.96591	0.00791	-0.00034	-0.21666	0.14123
	1	0.00094	0.09224	0.00890	0.00023	-0.19553	-0.01584	0.95412	0.03854	-0.13041	-0.15523
	2	0.08252	-0.00084	0.09377	0.01299	0.00083	0.00063	-0.04478	0.99088	-0.01077	-0.01591
$^3\Sigma$	0	0.00000	0.00157	0.00008	0.00000	-0.00187	0.25825	0.02115	0.00043	0.78954	-0.55631
	1	0.00081	-0.00939	0.00077	0.00008	-0.13623	0.00594	0.17812	0.02690	0.55635	0.79959

Table 1.5 - Durées de vie radiatives calculées (μs) des états de valence de CuF

		J = 5	J = 25	J = 50	J = 50 (μ_{C-X} = 0,333 ua)★
$^1\Delta_2$	e	2792	2991	1472	1694
	f	"	"	"	"
$^3\Delta_1$	e	6,010	5,976	5,874	8,626
	f	6,006	5,975	5,879	8,633
$^3\Delta_2$	e	9862	6496	3133	3753
	f	"	"	3136	3756
$^3\Delta_3$	e	14403	12150	7996	8001
	f	"	"	"	"
$C^1\Pi$	e	0,400	0,401	0,403	0,593
	f	0,399	0,400	0,401	0,590
$B^1\Sigma^+$	e	1,227	1,224	1,216	1,226
$A^3\Pi_0$	e	5,561	5,851	6,390	6,566
	f	733.10^3	$90,8.10^3$	$24,7.10^3$	$25,0.10^3$
$A^3\Pi_1$	e	13,93	12,38	10,48	12,87
	f	14,62	14,62	14,60	21,49
$A^3\Pi_2$	e	417.10^3	$17,5.10^3$	$4,39.10^3$	$5,78.10^3$
	f	418.10^3	$17,7.10^3$	$4,53.10^3$	$5,97.10^3$
$a^3\Sigma_0^+$	f	4893	505	330	487
$a^3\Sigma_1^+$	e	98,8	98,7	98,3	144
	f	101,0	122,8	140,0	206

★ Les valeurs de cette dernière colonne ont été obtenues pour μ_{C-X} = 0,333 ua, valeur déduite de la durée de vie expérimentale, alors que pour les autres colonnes μ_{C-X} = 0,404 ua (valeur ab-initio).

Table 1.6 - Coefficients d'Einstein (en s^{-1}) pour toutes les transitions rovibroniques de CuF à partir d'états supérieurs e/f, à J = 50 ; durée de vie des états excités à J = 50.

$\|^3\Delta_1>$	$\|^3\Delta_2>$	$\|^3\Delta_3>$	$\|^1\Pi_1>$	$\|B^1\Sigma^+_{0,e}>$	$\|^3\Pi_0>$	$\|^3\Pi_1>$	$\|^3\Pi_2>$	$\|^3\Sigma_{0,f}>$	$\|^3\Sigma_1>$	$\|X^1\Sigma^+_e>$			τ^{-1} (s^{-1})
	27 27 -		154 10 126						11 11 14	136 141	$<{}^1\Delta_2\|$	e	679
	27 27 -		156 10 123						7 7 22	277		f	679
			38 31 -	74 21	- - 51	41 45 -		16	8 9 6	84963 84932	$<{}^3\Delta_1\|$	e	170242
			32 33 -	86	100 - -	27 25 -		- 51	19 - -	169761		f	170103
					18 - -	70 - 42	- - -		- - -	83 82	$<{}^3\Delta_2\|$	e	319
					- - 8	87 - 34	6 - -		- - 6	164		f	319
							88 - 35				$<{}^3\Delta_3\|$	e	125
							88 - 35					f	125
				15 -	147 41 -	- 96 -		-	59 90 -	1335929 1143552	$<C^1\Pi_1\|$	e	2479933
				7	- - 177	25 25 56		20 15	52 59 -	2495921		f	2496360
					92 36	6 51 17		19	17 47 41	285906 536101	$<B^1\Sigma^+_0\|$	e	822334
								-	21 5 -	122362 34103	$<{}^3\Pi_0\|$	e	156497
								5 5	14 15 -	-		f	40
								-	- 9 -	511 94862	$<{}^3\Pi_1\|$	e	95387
								34 34	11 10 -	68377		f	68470
								-	27 27 -	62 111	$<{}^3\Pi_2\|$	e	228
								9 9	19 18 -	166		f	221
										3029	$<{}^3\Sigma^+_0\|$	f	3024
										4642 5531	$<{}^3\Sigma_1\|$	e	10173
										7144		f	7144

Note

- Pour les transitions entre états non-Σ, les 6 coefficients d'Einstein ont été disposés sur deux lignes comme suit :

  $A_{J+1,e;Je}(R_{ee})$; $A_{J-1,e;Je}(P_{ee})$; $A_{J,e;Jf}(Q_{ef})$

  $A_{J+1,f;Jf}(R_{ff})$; $A_{J-1,f;Jf}(P_{ff})$; $A_{J,f;Je}(Q_{fe})$

- Pour les transitions entre un état non Σ et un état $^1\Sigma^+_e$, les 3 coefficients d'Einstein sont disposés selon :

  $A_{J+1,e;Je}$; $A_{J-1,e;Je}$

  $A_{Jf;Je}$

- Pour les transitions entre un état non Σ et le $^3\Sigma^+_{0f}$, on a :

  $A_{Je;Jf}$

  $A_{J+1,e;Jf}$; $A_{J-1,e;Jf}$

(Les valeurs inférieures à 5 s^{-1} n'ont pas été reportées ou sont remplacées par un -)

CHAPITRE II

CALCUL DES DEDOUBLEMENTS e-f DANS LES ETATS ELECTRONIQUES DE VALENCE DE CuF

A l'approximation de BORN-OPPENHEIMER (non relativiste) les états rovibroniques de symétrie e et f correspondant à une même valeur de J dans une composante Ω sont dégénérés. En l'absence de couplage, la situation est alors décrite par le modèle du cas (a) de Hund. L'introduction de l'interaction spinorbite et/ou des termes de découplage par la rotation dans le hamiltonien produit une levée de la dégénérescence. Dans certains cas, cette levée de dégénérescence peut avoir des effets spectaculaires et bouleverser complètement la structure, nécessitant une description dans un cas de Hund autre que le cas (a). L'exemple le plus connu est sans doute celui du cas (b) dans lequel des niveaux de même symétrie e(ou f) de J différents se regroupent. Un autre exemple est fourni par les composantes $\Omega = 0$ des états $^3\Pi$, où l'interaction spin-orbite affecte dissymétriquement et sépare les composantes e et f : cet effet, on l'a vu, est très important dans l'état $A^3\Pi_0$ de CuF où après interaction les composantes e et f se trouvent séparées par environ 670 cm^{-1}.

Mais dans d'autres cas, la levée de dégénérescence est suffisamment faible pour que la structure du cas (a) soit bien préservée et on parle (sauf pour $\Lambda = 0$) de dédoublement Λ pour désigner cet effet qui sépare les composantes rovibroniques e et f. Un test de fiabilité des fonctions d'onde rovibroniques calculées au chapitre (I) consiste à comparer les dédoublements e-f déterminés au moyen de ces fonctions d'onde avec les dédoublements observés en spectroscopie. Dans CuF, cette comparaison est réalisable pour quatre états : $C^1\Pi_1$, $A^3\Pi_1$, $a^3\Sigma_1^+$ et $D^3\Delta_1$.

Nous considérerons successivement les dédoublements dans chacun de ces états, d'une part en présentant les diagrammes $\Delta\nu_{ef} = \nu_e - \nu_f$ en fonction de J, et d'autre part en calculant explicitement les paramètres effectifs introduits par les expérimentateurs pour rendre compte de ces effets. Ceci nous permettra d'interpréter théoriquement les valeurs apparemment insolites de ces paramètres effectifs.

I - DEDOUBLEMENT Λ DE L'ETAT $C^1\Pi$

D'après la figure 2.1, l'écart $\Delta\nu_{ef} = \nu_e - \nu_f$ dans l'état $C^1\Pi$ évolue linéairement en fonction de J(J+1). Cette évolution est typique d'un dédoublement Λ correspondant à une composante $\Omega = 1$:

$$\Delta\nu_{ef}(^1\Pi_1) = q\ J(J+1)$$

L'accord entre les valeurs théorique et expérimentale de la constante q du dédoublement Λ de l'état $C^1\Pi$ est excellent. Cependant AHMED et al. [12] ont fait remarquer que la valeur de cette constante q ne pouvait pas s'interpréter dans un modèle de pure précession. En effet, dans un tel modèle, l'élément de matrice de l'interaction qui produit le dédoublement, c'est-à-dire la répulsion entre les niveaux rovibroniques e de l'état $C^1\Pi$ et les niveaux e de l'état $B^1\Sigma^+$, et qui s'écrit $B\sqrt{2} < {}^1\Pi | L^+ | {}^1\Sigma^+ >$ vaut, en pure précession avec des électrons de moment angulaire ℓ : $H(^1\Pi_e, {}^1\Sigma^+_e) = -B\sqrt{2}\sqrt{\ell(\ell+1)}\ .\ \sqrt{J(J+1)}$. Par application de la théorie des perturbations du second ordre, on en déduit que le paramètre q de dédoublement Λ vaut :

$$q_\Pi = 2\ \frac{B^2\ \ell(\ell+1)}{T_e(^1\Sigma^+) - T_e(^1\Pi)}$$

En pure précession sur la couche 3d, donc avec $\ell = 2$, on obtiendrait $q = 3.1 \times 10^{-3}\,cm^{-1}$. La valeur expérimentale est $q_{exp} = 1.4 \times 10^{-3}\,cm^{-1}$ (correspondant à une valeur "effective" de ℓ non entière égale à $\ell_{exp} = 1.2$). Notre étude théorique permet de

comprendre quantitativement l'origine de cette différence. L'analyse des orbitales [1] et des fonctions d'onde calculées ici (Table 1.4 pour J = 50) montre qu'elle provient de trois causes majeures : (i) les orbitales moléculaires dénommées "$3d_{cu}$" contiennent un peu de caractère 2p du fluor et les éléments d'interaction de Coriolis sont en conséquence inférieurs à leur valeur limite de pure précession ; (ii) par suite de l'interaction de configuration avec la structure ($3d^{10}$) de l'état fondamental, la configuration de l'état excité $B^1\Sigma^+$ n'est pas aussi purement ($3d^9 4s$) que celle de l'état $^1\Pi$; (iii) par suite de l'interaction spin-orbite, les fonctions d'onde des états dénommés $B^1\Sigma^+$ et $C^1\Pi$ sont fortement contaminées par les autres composantes de la structure ($3d^9 4s$). Avec les fonctions d'onde obtenues par diagonalisation de la matrice de la Table 1.3, nous obtenons pour le paramètre q la valeur :

$$q_{th} = 1.6 \times 10^{-3} cm^{-1}$$

à comparer à la valeur expérimentale :

$$q_{exp} = 1.4 \times 10^{-3} cm^{-1}.$$

II - DEDOUBLEMENT Λ DE L'ETAT $D^3\Delta_1$

Le dédoublement (e-f) dans l'état $D^3\Delta_1$ est proportionnel à J(J+1) (Figure 2.1).

$$\Delta\nu_{ef}(D^3\Delta_1) = q_\Delta\ J(J+1)$$

Dans notre modèle, nous obtenons pour ce paramètre une valeur $q_\Delta(th) = 3 \times 10^{-5} cm^{-1}$ égale à la valeur expérimentale [12]. Ce dédoublement, faible, résulte d'une compensation des effets antagonistes dûs au caractère $^1\Pi_1$ d'une part et au caractère $^3\Pi_1$ d'autre part de la fonction d'onde de l'état $^3\Delta_1$, par suite d'interactions spin-orbite fortes avec ces états.

III - DEDOUBLEMENT Λ DE L'ETAT $A^3\Pi_1$

L'état $A^3\Pi_1$ de CuF présente un dédoublement e-f important et non proportionnel à J(J+1) [12]. Ce résultat est bien reproduit par nos calculs ainsi qu'en témoigne la figure 2.1. L'analyse de nos résultats montre que cet effet provient de l'interaction de Coriolis $^3\Pi_1 - ^3\Pi_0$ fortement dissymétrique selon qu'il s'agit des niveaux e ou des niveaux f. Pour bien comprendre ce phénomène, nous réécrivons la matrice du hamiltonien total dans la base des états propres du hamiltonien électronique-spin-orbite que nous noterons $'^{2S+1}\Lambda_\Omega'$ pour les différencier des états de base électroniques purs $^{2S+1}\Lambda_\Omega$ spécifiques du cas (a). Dans cette base électronique spin-orbite, les seuls éléments non-diagonaux sont les éléments du hamiltonien de rotation, c'est-à-dire des termes petits devant les différences d'énergie diagonales sauf dans le cas des interactions $'^3\Pi_{1e}' - '^3\Pi_{0e}'$ (quasi-dégénérescence accidentelle des niveaux e qui n'existe pas pour les niveaux f) et $'^3\Sigma^+_{1f}' - '^3\Sigma^+_{0f}'$ (quasi-dégénérescence typique du cas (b)). Nous nous occuperons de cette dernière interaction dans le paragraphe IV qui suit. Ici nous ne sommes concernés que par l'interaction $'^3\Pi_{1e}' - '^3\Pi_{0e}'$ dont la matrice du hamiltonien forme un bloc 2x2 bien déconnecté des autres états que l'on peut donc ignorer en première approximation. Ce bloc matriciel e s'écrit :

	$\lvert '^3\Pi_{0e}' \rangle$	$\lvert '^3\Pi_{1e}' \rangle$
$\lvert '^3\Pi_{0e}' \rangle$	$T_{ev}('^3\Pi_{0e}')+B(^3\Pi_{0e})[J(J+1)+1]$	$-\beta^e_{10}\sqrt{2J(J+1)}$
$\lvert '^3\Pi_{1e}' \rangle$		$T_{ev}('^3\Pi_{1e}')+B(^3\Pi_{1e})[J(J+1)+1]$

où nous avons négligé les effets secondaires tels que la distorsion centrifuge.

Il s'agit donc d'interpréter la valeur expérimentale du paramètre effectif β^e_{10} apparaissant dans le terme de découplage rotationnel de cette matrice et défini par la relation :

$$\langle '^3\Pi_{0e}' | H_R | '^3\Pi_{1e}' \rangle = -\beta^e_{10}\sqrt{2J(J+1)}$$

Dans un cas (a) pur, seul le terme $-B(S^+J^- + S^-J^+)$ de H_R couplerait les deux composantes $^3\Pi$ et β^+_{10} vaudrait B, c'est-à-dire 0,37 cm^{-1}. Par contre, dans CuF, la tendance vers le couplage de type intermédiaire cas (a) - cas (c) nécessite en plus la prise en compte du terme $-B(L^+J^- + L^-J^+)$. Sur la base des fonctions d'onde du hamiltonien spin-orbite, le détail des contributions au terme d'interaction est donné par :

$$\begin{aligned} \langle {}'^3\Pi_{0e}{}' | H_R | {}'^3\Pi_{1e}{}' \rangle = &+ 0.845 \langle {}^3\Pi_1 | -B(S^+J^- + S^-J^+) | {}^3\Pi_0 \rangle \\ &- 0.116 \langle {}^3\Delta_1 | -B(L^+J^- + L^-J^+) | {}^3\Pi_0 \rangle \\ &+ 0.151 \langle {}^3\Sigma_1 | -B(L^+J^- + L^-J^+) | {}^3\Pi_0 \rangle \\ &+ 0.090 \langle {}^1\Pi_1 | -B(L^+J^- + L^-J^+) | {}^1\Sigma_0 \rangle \\ = &- 2.010\ B \sqrt{J(J+1)} \end{aligned}$$

d'où on tire :

$$\beta^e_{10}(\mathrm{th}) = -0.533\ cm^{-1}$$

en excellent accord avec les deux valeurs expérimentales du coefficient de $-\sqrt{2J(J+1)}$ trouvées d'une part, sous la notation $\sqrt{2}(B-1/2\gamma)$, par AHMED et al. [12]

$$|\beta^e_{10}(\mathrm{exp})| = 0.4921\ cm^{-1}$$

et d'autre part, sous la notation $B^* - \frac{1}{2}(p+2q) - \frac{1}{2}A_D$, par STEIMLE et al. [13]

$$|\beta^e_{10}(\mathrm{exp})| = 0.5141\ cm^{-1}$$

Fort de cet excellent accord, nous avons procédé au calcul théorique du paramètre β^f_{10} qui apparaîtrait dans l'élément matriciel non diagonal couplant les états $'^3\Pi_{1f}{}'$ et $'^3\Pi_{0f}{}'$ et nous avons trouvé :

$$\beta^f_{10} = -0.100\ cm^{-1}$$

Non seulement la valeur absolue de β^f_{10} est nettement plus faible que celle de β^e_{10} mais de plus les états en interaction $'^3\Pi_{1f}'$ et $'^3\Pi_{0f}'$ sont si éloignés (environ 600 cm^{-1} à J = 50) que l'interaction aura ici un effet négligeable (une simple modification $\Delta B = \frac{|\beta^f_{10}|^2}{\Delta E} = 6.10^{-4}$ cm^{-1} de la constante de rotation), sans commune mesure avec l'effet correspondant dans le bloc e.

IV - DEDOUBLEMENT e-f DANS L'ETAT $a^3\Sigma^+_1$

Le problème du dédoublement e-f dans l'état $a^3\Sigma^+_1$ est semblable à celui qui vient d'être évoqué pour le dédoublement Λ de l'état $A^3\Pi_1$. Dans la base des états propres du hamiltonien électronique-spin-orbite $'^3\Sigma^+_{1f}'$ et $'^3\Sigma^+_{0f}'$, la matrice du hamiltonien total (électronique-spin-orbite-rotation) prend la forme :

	$\|'^3\Sigma^+_{0f}'>$	$\|'^3\Sigma^+_{1f}'>$
$\|'^3\Sigma^+_{0f}'>$	$T_{ev}('^3\Sigma_{0f}')+B(^3\Sigma_{0f})\ [J(J+1)+2]$	$-P\sqrt{2J(J+1)}$
$\|'^3\Sigma^+_{1f}'>$		$T_{ev}('^3\Sigma_{1f}')+B(^3\Sigma_{1f})[J(J+1)]$

en utilisant pour le terme d'interaction la notation de VESETH [14]. Notons que dans le cas d'un état $^3\Sigma$ isolé, on trouverait pour P la valeur $B\sqrt{2}$, c'est-à-dire 0,541 cm^{-1}. On sait que cela n'est pas le cas dans CuF et compte-tenu des fonctions d'onde des états $'^3\Sigma_{0f}'$ et $'^3\Sigma_{1f}'$, le terme d'interaction s'écrit :

$$
\begin{aligned}
< '^3\Sigma^+_{0f}'|H_R|'^3\Sigma^+_{1f}' > = \ & 0.942 < {}^3\Sigma^+_0|-B(S^+J^- + S^-J^+)|{}^3\Sigma^+_1 > \\
& - 0.251 < {}^3\Pi_0|-B(L^+J- + L^-J^+)|{}^3\Sigma^+_1 > \\
& - 0.194 < {}^3\Sigma^+_0|-B(L^+J^- + L^-J^+)|{}^3\Pi_1 > \\
& + 0.052 < {}^3\Pi_0|-B(S^+J^- + S^-J^+)|{}^3\Pi_1 > \\
& + 0.002 < {}^3\Pi_0|-B(L^+J^- + L^-J^+)|{}^3\Delta_1 > \\
= \ & -3.131\ B\sqrt{J(J+1)}
\end{aligned}
$$

d'où on tire :

$$P(th) = 0.830\ cm^{-1}$$

en excellent accord avec la valeur expérimentale déterminée par AHMED et al. [12] :

$$P(exp) = 0.80089\ cm^{-1}$$

V - CALCUL DES DEDOUBLEMENTS Λ DANS LES AUTRES ETATS DE VALENCE DE CuF

Etant donné le bon accord obtenu entre valeur calculée et valeur théorique des dédoublements e-f des états de valence de CuF où celui-ci a été observé, nous avons estimé utile de déterminer la valeur théorique des dédoublements Λ très faibles que l'on peut s'attendre à trouver dans l'état $^3\Pi_2$ et dans les composantes de valence qui n'ont pas encore été observées. Nous obtenons :

$\Delta\nu_{ef}(^3\Delta_3) < 1 \times 10^{-17}\ [J(J+1)]^3$ $(\Delta\nu_{ef} = 1.3\times10^{-7}\ cm^{-1}$ à $J=50)$

$\Delta\nu_{ef}(^3\Delta_2) = +3.5 \times 10^{-12}\ [J(J+1)]^2$ $(\Delta\nu_{ef} = 2.3\times10^{-5}\ cm^{-1}$ à $J=50)$

$\Delta\nu_{ef}(^1\Delta_2) = 4.1 \times 10^{-12}\ [J(J+1)]^2$ $(\Delta\nu_{ef} = 2.7\times10^{-5}\ cm^{-1}$ à $J=50)$

$\Delta\nu_{ef}(^3\Pi_2) = -1.7 \times 10^{-9}\ [J(J+1)]^2$ $(\Delta\nu_{ef} = -0.011\ cm^{-1}$ à $J = 50)$

Compte-tenu de la résolution courante en spectroscopie électronique sous-Doppler (~ 10^7), le dédoublement Λ de l'état $^3\Pi_2$ est largement assez grand pour être mis en évidence. Par contre, celui des trois autres états est beaucoup trop faible pour être observable par une telle méthode, à supposer que des raies provenant de ces états soient un jour enregistrées.

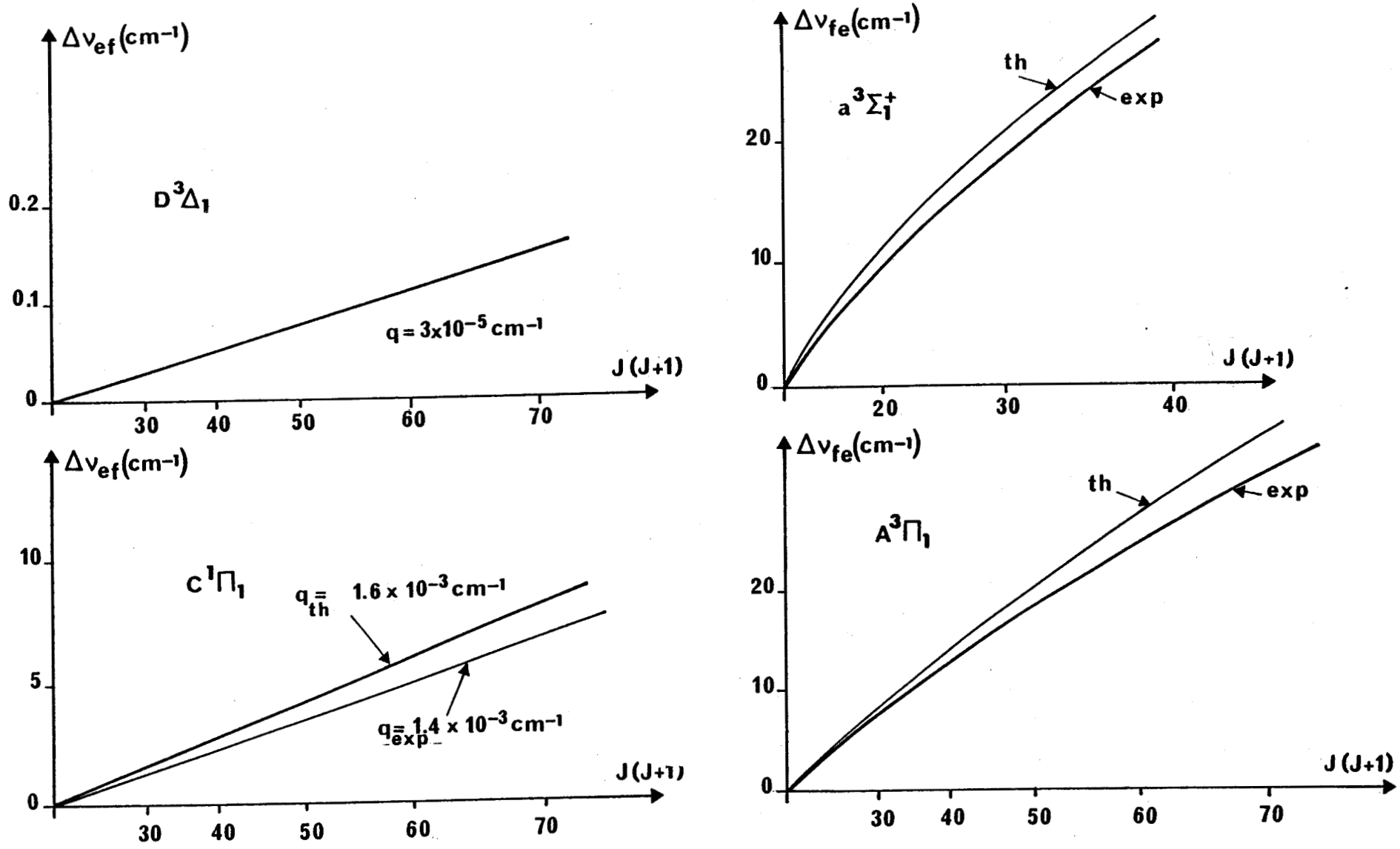


Figure 2.1 - Dédoublements e/f (théoriques et expérimentaux) des états de Valence de CuF.

REFERENCES CHAPITRES I et II

(1) **J.M. DELAVAL and J. SCHAMPS**
Chem. Phys. 100, 21 (1985).

(2) **C. DUFOUR, J. SCHAMPS and R.F. BARROW**
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 15, 3819-3828 (1982).

(3) **C. DUFOUR,** Thèse - Lille 1987.

(4) **J.T. HOUGEN,** Monogr. 115, Nat. Bur. Stand (U.S.)
Washington D.C. (1970).

(5) **H. LEFEBVRE-BRION et R.W. FIELD,** "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules", Academic Press, Inc. (1986).

(6) **M. LARSSON**
Phys. Scripta 23, 835 (1981).

(7) **J.H. VAN VLEK**
Phys. Rev. 33, 467 (1929).

(8) **E.E. WHITING, R.W. NICHOLLS**
Astrophys. J. Suppl. 27, 1 (1974).

(9) **E.E. WHITING, A. SCHADEE, J.B. TATUM, J.T. HOUGEN, R.W. NICHOLLS**
J. Mol. Spectrosc. 80, 249 (1980).

(10) **M. LARSSON**
Astron. Astrophys. 128, 291-298 (1983).

(11) **C. BRAZIER, J.M. BROWN, J. STEIMLE**
J. Mol. Spectrosc. 97, 449 (1983).

(12) **F. AHMED, R.F. BARROW, A.W. CHOJNICKI, C. DUFOUR and J. SCHAMPS**
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 15, 3801-3818 (1982)

(13) **J.C. STEIMLE, C.R. BRAZIER and J.M. BROWN**
J. Mol. Spectrosc. 110, 39-52 (1985).

(14) **L. VESETH**
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 6, 1473 (1973).

CHAPITRE III

INTERPRETATION DU SPECTRE DE CuO A PARTIR DE CuF

I - INTRODUCTION

La nature des états électroniques observés dans la molécule CuF est maintenant bien élucidée. Le calcul ab-initio a joué un rôle déterminant en permettant de situer la position en énergie des niveaux et surtout de préciser quelles étaient les symétries électroniques et les multiplicités de tous les états pouvant se trouver dans la zone d'énergie couverte par les expériences de spectroscopie. Ces états étaient en nombre suffisamment restreint (onze composantes spin-orbite) pour que les identifications entre états électroniques observés et calculés se fassent sans ambiguité.

Le cas de CuO est plus complexe. Des calculs ab-initio antérieurs réalisés au laboratoire [1] ainsi que par MADHAVAN [2] ont montré que le nombre de composantes spin-orbite pouvant se trouver dans la zone d'énergie 13000-25000 cm^{-1} (correspondant à des transitions éventuelles vers l'état $X^2\Pi$ observables dans le visible) est égal à 60. Le nombre des composantes observées dans CuO est plus grand en termes absolus que dans CuF (24 au lieu de 8) mais non en pourcentage par rapport au nombre d'états observables. La corrélation entre états observés et états calculés est donc beaucoup plus difficile à établir. La tentative de MADHAVAN [2] dans ce domaine, uniquement fondée sur des considérations d'énergie, n'est guère convaincante dans la mesure où les calculs d'énergie ab-initio sur ces molécules lourdes ne peuvent guère actuellement prétendre rendre avec une absolue certitude la position relative en énergie des états à mieux que deux à trois mille cm^{-1} près, en particulier pour des

états appartenant à des configurations différentes. Cependant maintenant que le spectre de CuF est bien interprété, nous avons tenté de reprendre l'interprétation du spectre de CuO, en essayant de transposer au cas de CuO les connaissances acquises sur la molécule CuF.

II - CORRESPONDANCE ENTRE LES STRUCTURES ELECTRONIQUES DE CuF et CuO

Les calculs ab-initio de SCHAMPS et coll [1] ont clairement montré que l'ionicité dans le composé CuO était du type Cu^+O^- tout comme celle de CuF était Cu^+F^- [3,4,5]. Par conséquent, on peut considérer que le passage d'une molécule à l'autre (CuF → CuO) se fait formellement par perte d'un électron sur le ligand sans appréciablement affecter les orbitales de l'ion Cu^+. Rappelons que, dans CuF, celles-ci donnaient à elles seules toute la structure observée. Ce point de vue est conforté par la comparaison des analyses de populations des orbitales centrées sur le cuivre dans les états excités de chacune des deux molécules

Dans CuO comme dans CuF, la configuration fournissant l'état fondamental est une configuration à couches complètes sur le cuivre ionisé $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$. Dans CuF où le ligand F^- est lui aussi à couches complètes, la configuration fondamentale ne donne naissance qu'à un seul état, l'état fondamental $X^1\Sigma^+$. Dans CuO, le ligand O^- possède la configuration atomique $1s^2 2s^2 2p^5$. La couche ouverte correspond à deux configurations moléculaires, la plus basse, $(\sigma^2\pi^3)$, donnant naissance à l'état $X^2\Pi$, l'autre, $(\sigma\pi^4)$, produisant le premier état excité, $Y^2\Sigma^+$ que nous avons observé à T_e = 7800 cm^{-1} [6].

La première configuration excitée de Cu^+ est la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s$, par la suite dénommée $3d^9 4s$. C'est elle qui produit tous les états excités actuellement observés de la molécule CuF. Dans CuO, cette configuration ($3d^9 4s$) de Cu^+ va produire un grand nombre d'états qu'on peut répartir en deux groupes ; l'un, le plus bas, comprend les états des trois configurations moléculaires correspondant à la structure $Cu^+(3d^9 4s)O^-(\sigma^2\pi^3)$; l'autre les états des trois configurations

moléculaires correspondant à la structure $Cu^+(3d^9 4s)O^-(\sigma\pi^4)$. Ces deux groupes peuvent éventuellement se chevaucher partiellement puisque la largeur en énergie de chacun d'eux devrait être du même ordre de grandeur que dans CuF, c'est-à-dire environ 12000 cm^{-1}, ce qui est justement la valeur de la distance entre leurs énergies moyennes calculées par BAGUS et coll [7]. Remarquons que cette dernière valeur qui correspond à l'excitation $\sigma \rightarrow \pi$ sur l'oxygène dans la structure excitée $Cu^+(3d^9 4s)$ de CuO est un peu supérieure à l'énergie d'excitation similaire dans la structure fondamentale $Cu^+(3d^{10})$ de CuO entre les états X et Y, c'est-à-dire environ 8000 cm^{-1}.

Les états résultant de ces configurations sont les suivants :

Configuration I.1 :
[coeur] $3d^9_{Cu^+}(\sigma\pi^4\delta^4)4s\sigma_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}(\sigma^2\pi^3)$: états $^4\Pi$, $^2\Pi$ (2)

Configuration I.2 :
[coeur] $3d^9_{Cu^+}(\sigma^2\pi^3\delta^4)4s\sigma_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}(\sigma^2\pi^3)$: états $^4\Delta$, $^2\Delta$ (2)
$^4\Sigma^+$, $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$ (2), $^2\Sigma^-$ (2)

Configuration I.3 :
[coeur] $3d^9_{Cu^+}(\sigma^2\pi^4\delta^3)4s\sigma_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}(\sigma^2\pi^3)$: états $^4\Phi$, $^2\Phi$(2)
$^4\Pi$, $^2\Pi$(2)

Configuration II.1 :
[coeur] $3d^9_{Cu^+}(\sigma\pi^4\delta^4)4s\sigma_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}(\sigma\pi^4)$: états $^4\Sigma^+$, $^2\Sigma^+$ (2)

Configuration II.2 :
[coeur] $3d^9_{Cu^+}(\sigma^2\pi^3\delta^4)4s\sigma_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}(\sigma\pi^4)$: états $^4\Pi$, $^2\Pi$(2)

Configuration II.3 :
[coeur] $3d^9_{Cu^+}(\sigma^2\pi^4\delta^3)4s\sigma_{Cu^+}\ 2p^5_{O^-}(\sigma\pi^4)$: états $^4\Delta$, $^2\Delta$(2)

En plus de ces groupes d'états "ioniques" à orbitales localisées, non liantes, les calculs ab-initio de SCHAMPS et coll [1],

confirmés indépendamment par ceux de BAGUS et coll [7], prédisent dans la même zone d'énergie l'existence d'un troisième groupe d'états de CuO dont la structure globale électronique est encore ionique mais où apparait une orbitale σ liante doublement occupée formée des orbitales $2p\sigma$ de l'oxygène et 4s du cuivre. Ce groupe d'états correspond à la structure :

Configuration III :

[coeur] $3d^9_{Cu^+}(4s\sigma_{Cu^+}+2p\sigma_{O^-})^2\ 2p\pi^4$: états $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$

et fournit trois états $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$ selon la nature σ, π, ou δ du trou électronique dans la couche 3d. Ce troisième groupe ne peut avoir d'analogue dans CuF car le fluor ionisé est déjà à couches complètes dans cette molécule.

III - APPROXIMATION A UNE SEULE CONFIGURATION

III.1 - Hypothèse du champ de ligand sans échange

Dans l'esprit de la théorie du champ de ligand, le ligand O^- ou F^- est assimilé à une simple charge ponctuelle créant un champ électrique qui provoque la décomposition des états atomiques $(3d^9 4s)$ ^3D et ^1D de l'ion Cu^+ en états moléculaires. Dans CuF, cette décomposition est simple puisque le ligand F^- qui est à couches complètes n'a d'influence ni sur la symétrie électronique ni sur le spin des états de Cu^+. Ainsi l'état ^3D de Cu^+ produit les états triplets $^3\Sigma^+$, $^3\Pi$ et $^3\Delta$ de CuF, tandis que l'état ^1D de Cu^+ produit les singulets correspondants $^1\Sigma^+$, $^1\Pi$ et $^1\Delta$. Dans CuO, le ligand O^- ayant une couche externe ouverte $2p^5$, les règles de couplage vectoriel montrent que l'état ^3D de Cu^+ produit trois états quadruplets et trois états doublets (à parent atomique triplet) tandis que l'état ^1D de Cu^+ produit trois autres états doublets (à parent atomique singulet). En d'autres termes, en ce qui concerne les configurations de structure $Cu^+(3d^9 4s)$, on passe des états de CuF aux états de CuO en transformant d'une part les trois états triplets de fluorure en six états quadruplets plus six états doublets (à parents triplets) et d'autre part les trois

états singulets du fluorure en six états doublets (à parents singulets) de l'oxyde selon le schéma suivant :

$CuF(^3\Sigma^+) \rightarrow CuO(^4\Pi, {}^2\Pi_t)$

$CuF(^1\Sigma^+) \rightarrow CuO(^2\Pi_s)$

$CuF(^3\Pi) \rightarrow CuO(^4\Delta, {}^4\Sigma^+, {}^4\Sigma^-, {}^2\Delta_t, {}^2\Sigma_t^+, {}^2\Sigma_t^-)$

$CuF(^1\Pi) \rightarrow CuO(^2\Delta_s, {}^2\Sigma_s^+, {}^2\Sigma_s^-)$

$CuF(^3\Delta) \rightarrow CuO(^4\Phi, {}^4\Pi, {}^2\Phi_t, {}^2\Pi_t)$

$CuF(^1\Delta) \rightarrow CuO(^2\Phi_s, {}^2\Pi_s)$

(où l'indice t indique un parent triplet et s un parent singulet).

Le point de vue du champ de ligand consiste à coupler d'abord les orbitales sur le cuivre, la fonction résultante étant ensuite couplée à l'orbitale $2p\pi$ de l'oxygène pour CuO.

A ce stade d'approximation très grossière, les états quadruplets et doublets de CuO de même parent triplet de CuF sont dégénérés. De plus, l'état fondamental de CuO étant à parent singulet, ces états à parent triplet ont un moment de transition nul avec cet état fondamental. Seuls les états à parent singulet $^1\Sigma^+$ et $^1\Pi$ (et non $^1\Delta$) peuvent transiter avec l'état fondamental $X^2\Pi$ de CuO à parent CuF ($X^1\Sigma^+$).

Si l'on considère -hypothèse purement qualitative [5]- que, dans CuO comme dans CuF, le moment de transition entre un état excité et l'état fondamental résulte d'une simple excitation d'un électron d'une orbitale de l'état fondamental vers une orbitale de l'état excité, on peut exprimer ces moments en fonction des moments de transitions monoélectroniques entre orbitales moléculaires :

$$\left\langle {}^2\Pi_s \,|\mu_z|\, X^2\Pi \right\rangle_{CuO} = \left\langle {}^1\Sigma^+ \,|\mu_z|\, X^1\Sigma^+ \right\rangle_{CuF} = -\sqrt{2}\,\langle\, '4s'\sigma|\mu_z|\,'3d'\sigma\rangle = 0.260 \text{ u.a}$$

$$\left\langle {}^2\Delta_s \,|\mu^+|\, X^2\Pi \right\rangle_{CuO} = \langle\, {}^1\Pi|\mu^+|\, X^1\Sigma^+\,\rangle_{CuF} = -\sqrt{2}\,\langle\, '4s'\sigma|\mu^-|\,'3d'\Pi\rangle = 0.404 \text{ u.a}$$

$$\left\langle {}^2\Sigma_s^+ \,|\mu^+|\, X^2\Pi \right\rangle_{CuO} = \langle\, {}^1\Pi|\mu^+|\, X^1\Sigma\,\rangle_{CuF} = -\sqrt{2}\,\langle\, '4s'\sigma|\mu^-|\,'3d'\Pi\rangle = 0.404 \text{ u.a}$$

$$\left\langle {}^2\Sigma_s^- \,|\mu^+|\, X^2\Pi \right\rangle_{CuO} = \langle\, {}^1\Pi|\mu^+|\, X^1\Sigma\,\rangle_{CuF} = \sqrt{2}\,\langle\, '4s'\sigma|\mu^-|\,'3d'\Pi\rangle = 0.404 \text{ u.a}$$

Dans ces expressions, $\mu^{\pm} = \mu_x \pm i\mu_y$ et la notation ' ' réfère aux caractères atomiques dominants des orbitales moléculaires ; les valeurs numériques données sont celles des moments de transition calculés dans CuF [5]).

Notons que les moments de transition correspondants dans CuO et dans CuF étant du même ordre de grandeur, les durées de vie le seront également, ce qui est bien en accord avec les résultats expérimentaux [22]. En conclusion, dans l'hypothèse d'un couplage pur sur le modèle du champ de ligand, le nombre d'états excités observables de CuO serait de quatre, représentant au total seulement six sur les soixante-cinq composantes Ω, alors que les observations spectroscopiques ont permis d'en dénombrer 24.

III.2 - Effets d'échange Intra-Configuration

Le degré d'approximation suivant consiste à prendre en considération les interactions biélectroniques. Celles-ci se traduisent par des intégrales d'échange qui interviennent dans le calcul de l'énergie des états et assurent par exemple la séparation triplet-singulet dans chaque configuration de CuF.

Dans CuO, par suite de l'ouverture de la couche 2p sur le ligand, les interactions biélectroniques produisent deux effets supplémentaires par rapport à CuF : elles lèvent les dégénérescences entre états quadruplets et doublets à parent commun triplet

et elles mélangent les états doublets de même symétrie $^2\Lambda_s$ et $^2\Lambda_t$. A l'aide des intégrales d'échange déterminées lors du calcul ab initio déjà cité [1], on obtient d'une part les énergies reportées dans la troisième colonne de la figure (3.1) et d'autre part les fonctions d'onde des états doublets de CuO dans l'approximation à une seule configuration. Par suite de ces mélanges, les fonctions des états doublets de CuO perdent leur parenti originelle singulet ou triplet et peuvent par conséquent transiter avec l'état fondamental.

Ainsi en incluant les effets d'échange intra-configuration on aboutit à huit états susceptibles de transiter vers le fondamental, soit douze composantes Ω (six pour $\Omega = 1/2$, quatre pour $\Omega = 3/2$ et deux pour $\Omega = 5/2$). Les moments de transition correspondants, évalués à l'aide des données du paragraphe III.1, sont les suivants :

$$< 1^2\Pi|\mu|X^2\Pi > = -\ 0.225 \text{ u.a.}$$
$$< 2^2\Pi|\mu|X^2\Pi > = \ \ 0.130 \text{ u.a.}$$
$$< 1^2\Sigma^{\pm}|\mu|X^2\Pi > = -\ 0.350 \text{ u.a.}$$
$$< 2^2\Sigma^{\pm}|\mu|X^2\Pi > = \mp\ 0.202 \text{ u.a.}$$
$$< 1^2\Delta|\mu|X^2\Pi > = \ \ 0.350 \text{ u.a.}$$
$$< 2^2\Delta|\mu|X^2\Pi > = -\ 0.202 \text{ u.a.}$$

IV - INTERACTION DE CONFIGURATIONS

Prenons maintenant en compte l'interaction de configurations. Dans CuF, nous avons vu [4] que l'approximation à une seule configuration était très satisfaisante pour représenter cinq des six états de structure $3d^9 4s$. L'interaction de configurations est en effet négligeable pour les états $^3\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Pi$, $^3\Delta$ et $^1\Delta$. La seule exception concerne l'état $^1\Sigma^+$ excité qui est le seul à avoir la même symétrie que l'état fondamental à couches complètes et se mélange donc fortement avec celui-ci par interaction électronique.

Dans CuO, on peut s'attendre à une situation analogue. Effectivement les états excités de même symétrie que l'état fondamental, c'est à-dire les états $^2\Pi$, interagissent avec celui-ci. BAGUS, NELIN et BAUSCHLICHER [6] ont d'ailleurs consacré une

longue discussion à ce problème et ils concluent à l'extrême lenteur de la convergence de l'interaction de configurations des états $^2\Pi$ dans une base d'orbitales moléculaires autre que celle de leurs orbitales SCF propres. Les états excités des autres symétries sont bien représentés par une configuration unique sauf cependant quatre d'entre eux qui tous, appartiennent à la configuration 'trou $3d\pi$' (configuration I.2) et qui subissent un fort abaissement d'énergie par interaction de configurations. On note cependant que, comparativement, les cinq autres états de cette configuration I.2 (ainsi que tous ceux des configurations I.1 et I.3) ne subissent pratiquement pas l'effet de l'interaction de configurations.

Une analyse fine des résultats ab initio [1] indique que l'effet d'abaissement d'énergie des autres états précités est à peu prés entièrement dû à une seule configuration, que nous appellerons :

Configuration IV :

[coeur] $3d^{10}_{Cu^+} 4s\sigma_{Cu^+} 2p^4_{O^-} (\sigma^2\pi^2)$: états $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$, $^2\Delta$

La sélectivité de cet effet peut s'interpréter plus aisément en considérant les spins des parents dans le couplage $(3d_{Cu^+} \otimes 2p_{O^-}) \otimes 4s_{Cu^+}$ plutôt que dans le couplage $(3d_{Cu^+} \otimes 4s_{Cu^+}) \otimes 2p_{O^-}$ utilisé jusqu'ici. En effet les états $^4\Sigma^-$ et $^2\Sigma^-$ à parent triplet (π^2 $^3\Sigma^-$) de la configuration IV, interagissent avec les états $^4\Sigma^-$ et $1^2\Sigma^-$ à parent triplet (dans ce nouveau couplage) de la configuration I.2 mais pas avec l'autre état $^2\Sigma^-$ qui est à parent singulet. De même, les deux autres états de la configuration IV, les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Delta$, qui, eux, sont à parents singulets interagissent avec les états à parents singulets, $1^2\Sigma^+$ et $1^2\Delta$ de la configuration I.2 mais pas avec les états $2^2\Sigma^+$ et $2^2\Delta$ qui sont à parents triplets. Enfin, de par leur symétrie électronique, les deux quadruplets restants de la configuration I.2, $^4\Sigma^+$ et $^4\Delta$, ne sont pas concernés par l'interaction avec la configuration IV. Notons que l'effet analogue dans CuF, qui devrait concerner les états $^3\Pi$ et $^1\Pi$, s'avère être beaucoup moins important, l'état perturbateur étant ici plus éloigné en énergie que dans CuO.

V - INTERACTION SPIN-ORBITE

Les effets spin-orbite dans la couche 3d du cuivre sont importants. Le paramètre spin-orbite ξ_{3d} est en effet de l'ordre de 810 cm^{-1} (8). L'interaction spin-orbite produit à la fois des termes diagonaux et non-diagonaux dans la matrice du hamiltonien. La règle de sélection $\Delta\Omega = 0$ valable pour cette interaction permet de factoriser la matrice en blocs disjoints de valeur de Ω donnée (Tables 3.2 données en annexe). La diagonalisation de ces blocs fournit les énergies finales théoriques (5ème colonne de la figure 3.1) des états excités de CuO et les fonctions d'onde qui leur sont associées. Utilisant ces fonctions d'onde, nous avons évalué d'abord les forces de raies entre les diverses composantes Ω' des états excités et les composantes $\Omega'' = 1/2$ et $\Omega'' = 3/2$ de l'état fondamental, puis nous en avons déduit la durée de vie de chaque composante spin-orbite excitée. Ces valeurs sont données dans la table 3.1. Il faut toutefois insister sur le fait que les éléments diagonaux de ces matrices spin-orbite sont déterminés avec une précision certainement inférieure à 1000 cm^{-1} (qui résulte de l'imprécision sur les énergies obtenues avec CI) et qu'il faut rester prudent quant à la signification des fonctions d'onde théoriques et, par suite, des durées de vie données dans la table 3.1. Cette dernière étape de calcul n'a de valeur qu'en tant que modèle et en particulier toute dégénérescence accidentelle entre deux éléments diagonaux de la matrice doit être regardée avec circonspection (voir par exemple l'interaction accidentellement forte entre les états $^4\Pi$ et $^2\Pi$ de la configuration I.1). Inversement, d'éventuelles dégénérescences accidentelles réellement existantes peuvent ne pas apparaître ou du moins être moins nettes dans notre calcul ab-initio que dans la réalité.

Mis à part les réserves formulées ci-dessus, on peut a priori classer les transitions électroniques de CuO en trois catégories en fonction de l'ordre de grandeur prévisible de leur moment de transition avec l'état fondamental, et par conséquent de l'intensité de la transition électronique associée ainsi que de la durée de vie de l'état supérieur puisque celui-ci se désexcite presque exclusivement vers cet état fondamental.

Cependant, il ne faut pas oublier que les transitions moléculaires observées dans CuO correspondent à des transitions du type 3d-4s électroniquement interdites à la limite atomique. Toute contamination par interaction de configurations qui introduirait ne fût-ce que dix pour cent de caractère électroniquement permis accroîtrait considérablement la valeur du moment de transition. En particulier, l'interaction de configurations entre états $^2\Pi$ apporte une contribution $Cu^+(3d^9 4s)$ significative à l'état fondamental $X^2\Pi$ (9) et inversement une contribution $Cu^+(3d^{10})$ aux états $^2\Pi$ excités. Le modèle adopté ici ne peut prendre en compte de tels phénomènes qui pourraient éventuellement renforcer les transitions du groupe II de la table 3.1 et corrélativement diminuer la durée de vie des états $^2\Pi$ de ce groupe.

Enfin n'oublions pas l'existence des trois états du groupe III, $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ apparemment diexcités par rapport au fondamental (donc non susceptibles de transiter) mais dont les orbitales sont si différentes de celles du fondamental que leur non-orthogonalité peut rendre non nul le moment de transition.

VI - IDENTIFICATION DES ETATS DE CuO

La dernière étape de notre travail consiste à tenter d'identifier la nature (configuration, spin et Λ prédominants) des états observés.

Puisque l'état fondamental est un état doublet, les transitions les plus intenses du spectre [10-21] c'est-à-dire $A(^2\Sigma)$-X, $E(^2\Delta)$-X et $\Gamma(^2\Pi)$-X doivent nécessairement provenir d'états supérieurs à prédominance doublet. Il doit en être de même pour les états $C(^2\Pi)$ et $D(^2\Delta)$ dont les durées de vie mesurées [22] sont inférieures à 2 µs. Ajoutons à ce groupe des états doublets, les états $G(^2\Sigma^+)$, $I(^2\Pi)$ et $M(^2\Pi)$ qui donnent eux aussi des transitions relativement intenses avec l'état fondamental $X^2\Pi$. Nous retrouvons ainsi la plupart des états doublets des groupes 1 et 2 de la table 3.1 excepté deux états : un état $^2\Sigma^+$ et un état $^2\Sigma^-$. Ceux-ci peuvent correspondre aux bandes non encore analysées autour de 18 000 cm^{-1}. Il peut aussi s'agir des états A' et δ auxquels les expérimentateurs ont attribué la multiplicité

doublet. La faiblesse des intensités des transitions associées serait alors due à des effets d'interférences destructives. Ceci pourrait paraitre d'autant plus vraisemblable que des effets opposés d'interférences constructives expliqueraient alors l'intensité élevée des transitions $G^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ et $A^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$. Dans ce cas, le fort dédoublement γ de l'état A' s'expliquerait par la proximité de l'état $\gamma^2\Pi$ de même structure ouverte sur la couche 3d. Par contre, sauf compensations trés accidentelles, la faible valeur observée pour le paramètre $A_\perp$ [21] ne s'accorde pas avec cette l'hypothèse.

Nous pensons plutôt que la plupart des états excités impliqués dans la zone 15000 - 16000 cm^{-1} (peut être tous) ne seraient pas des états doublets mais qu'il s'agirait de composantes d'états quadruplets, dont l'état $^4\Pi$ de la configuration I.1. Jusqu'à ce jour, mis à part l'état $k^4\Sigma$, tous les états électroniques de CuO ont été analysés spectroscopiquement comme des doublets, ceci pour respecter la règle de sélection du cas (a) de Hund $\Delta S = 0$. Or, dans CuO comme dans CuF les interactions spin-orbites sont si importantes que certaines transitions d'intensité modérée doivent dans CuO provenir d'états quadruplets de même qu'ont été observées, dans CuF, celles qui provenaient d'états triplets. Dans les transitions "interdites", alors que la structure d'énergie rovibronique n'est que légèrement modifiée par les interactions (spin-orbites ou autres) avec d'autres états, ce sont ces interactions et elles seules qui donnent la totalité de l'intensité globale, composantes par composantes ; selon leur degré de contamination et la nature de celle-ci, les intensités de transition des sous-systèmes spin-orbite peuvent être d'ordres de grandeur totalement différents (toutes faibles cependant), certaines étant observables, d'autres non. Ainsi, les quatre composantes de spin de l'état $^4\Pi$ sont susceptibles de transiter vers le fondamental grâce à une contamination doublet : la composante $^4\Pi_{-1/2}$ par mélange avec une composante $^2\Sigma_{1/2}$, la composante $^4\Pi_{1/2}$ par mélange avec $^2\Sigma_{1/2}$ et $^2\Pi_{1/2}$, la composante $^4\Pi_{3/2}$ par mélange avec $^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Delta_{3/2}$ et la composante $^4\Pi_{5/2}$ par mélange avec $^2\Delta_{5/2}$. Par

conséquent, au vu des calculs ab-initio et des intensités, nous suggérons de considérer que les quatre composantes de l'état $^4\Pi$ de la configuration I.1 font partie du groupe des six composantes observées, avec de faibles intensités, dans la région 15000 - 16000 cm^{-1}.Dans notre hypothèse, l'état δ à 13000 cm^{-1} est alors l'état $^4\Sigma^-$ de la configuration I.2, état qui, on l'a vu, est fortement abaissé par interaction de configuration sélective. L'état $k^4\Sigma$ est l'état $^4\Sigma^+$ de la configuration I.2. Les deux derniers quadruplets, $^4\Pi$ et $^4\Phi$ de la configuration I.3 doivent se situer parmi les nombreux états au-dessus de 20000 cm^{-1}. Ainsi l'état H pour lequel seule la composante 3/2 a été identifiée peut ne pas être un état $^2\Pi$ mais la composante $^4\Phi_{3/2}$ ou la composante $^4\Pi_{3/2}$ de la configuration I.3. En conclusion, l'attribution actuelle des systèmes faiblement intenses de CuO peut être remise en question et certaines analyses spectroscopiques devraient être reprises en tenant compte de la possibilité d'états supérieurs quadruplets.

CONCLUSION

Par rapport aux tentatives antérieures d'attribution des états électroniques de CuO, nous avons voulu faire plus que mettre en regard des énergies calculées et des énergies observées. Notre modèle présente deux caractéristiques supplémentaires : d'une part, une prise en compte des intensités de transition, d'autre part une transposition au cas de CuO des données théoriques maintenant assez complètes que nous avons rassemblées sur la molécule voisine CuF. Cependant, sur ce dernier point, nous avons mis en évidence des différences fondamentales telles que cette interaction de configurations sélective qui abaisse notablement l'énergie de quatre états de la configuration $(3d^9_{Cu^+}(\sigma^2\pi^3\delta^4)4s\sigma_{Cu^+}\ {}^2p^5_{O^-}(\sigma\pi^4))$ de CuO, et qui amène l'état $^4\Sigma^-$ (équivalent du $^3\Pi$ de CuF) en-dessous de l'état $^4\Pi$ (équivalent du $^3\Sigma^+$ de CuF). Cet exemple montre la difficulté qu'il y a de vouloir passer naïvement par une théorie du type champ de ligand élémentaire, du spectre de CuF à celui de CuO.

Figure 3.1 - Diagramme comparatif des niveaux d'énergie de CuO et CuF.

1ère colonne : Energies déperturbées de CuF (ref. 3 du chapitre I)
2ème colonne : Energies de CuO déduites de CuF par la théorie simplifiée du champ ligand
3ème colonne : Energies ab-initio (ref. 1) avant interaction de configurations
4ème colonne : Energies ab-initio (ref. 1) après CI
5ème colonne : Energies ab-initio après interaction spin-orbite
6ème colonne : Energies expérimentales

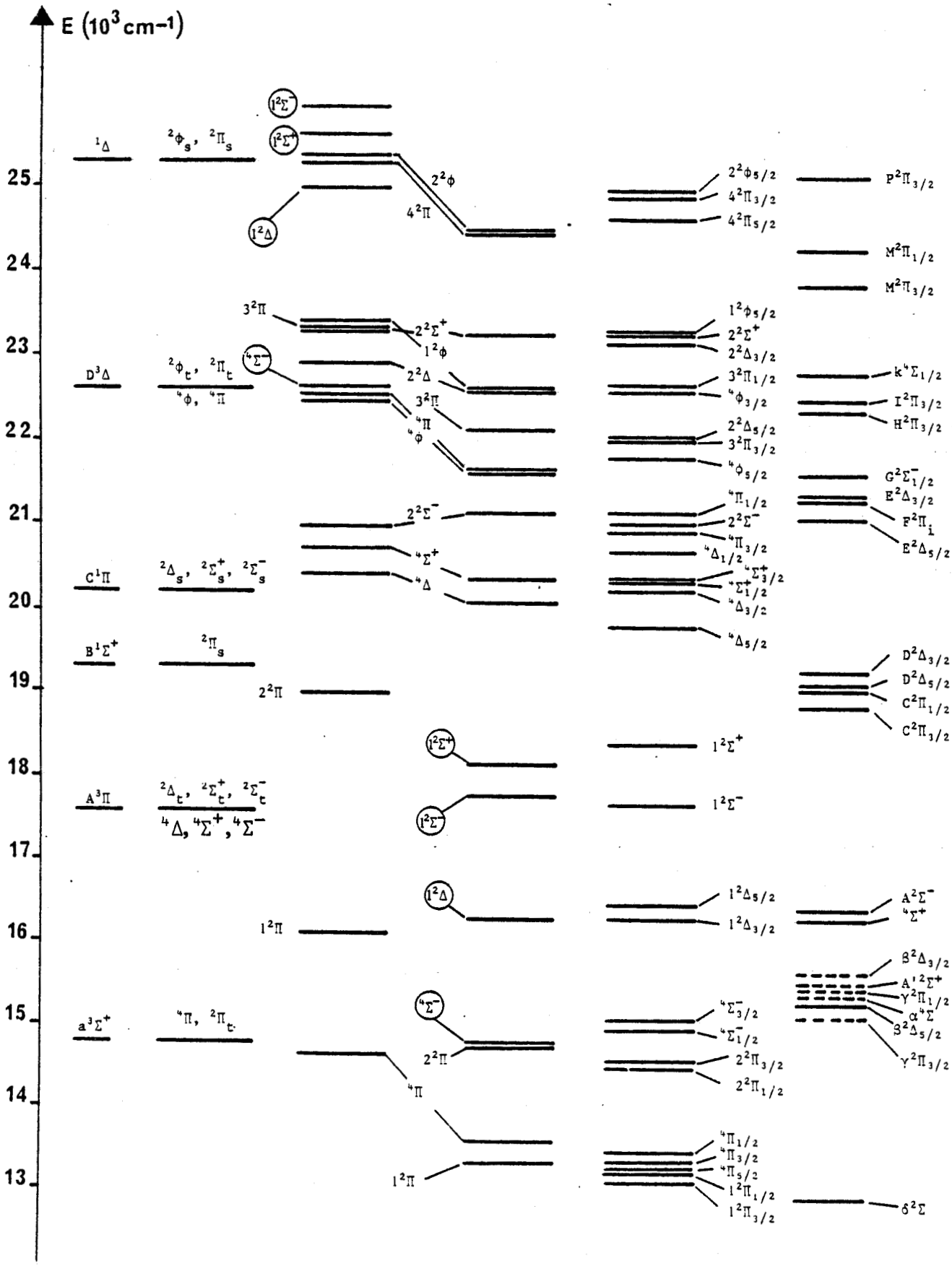


Table 3.1 - Coefficients d'Einstein (μs^{-1}) et durée de vie $\tau(\mu s)$ des états excités de CuO.

Composante* $^{2S+1}\Lambda_\Omega$	Transition $^{2S+1}\Lambda_\Omega \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ $A(R_{ee})$ $A(P_{ff})$	$A(P_{ee})$ $A(R_{ff})$	$A(Q_{ef})$ $A(Q_{ef})$	Transition $^{2S+1}\Lambda_\Omega \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$ $A(R_{ee})$ $A(P_{ff})$	$A(P_{ee})$ $A(R_{ff})$	$A(Q_{ef})$ $A(Q_{ef})$	$\tau(\mu s)$	Classement**
$1^4\Pi_{1/2}$	0.016	0.017		0.001	0.001	0.002	27	II
$1^2\Pi_{1/2}$	0.011	0.021	0.001				31	II
$2^2\Pi_{1/2}$	0.053	0.214	0.027				3.4	I
$^4\Delta_{1/2}$	0.005	0.001	0.005	0.004	0.004	0.008	37	II
$^4\Sigma^+_{1/2}$				0.001	0.001	0.002	250	II
$^4\Sigma^-_{1/2}$	0.016	0.022		0.001	0.001	0.002	24	II
$1^2\Sigma^+_{1/2}$	0.577	0.264	0.811	0.068	0.068	0.137	0.52	I
$2^2\Sigma^+_{1/2}$	0.372	0.298	0.668	0.307	0.307	0.615	0.39	I
$1^2\Sigma^-_{1/2}$	0.024	0.008	0.030	0.376	0.376	0.752	0.64	I
$2^2\Sigma^-_{1/2}$	0.377	0.382	0.759	0.207	0.207	0.414	0.43	I
$2^4\Pi_{1/2}$	0.096	0.061	0.155	0.190	0.190	0.381	0.93	I
$3^2\Pi_{1/2}$	0.107		0.053	0.050	0.050	0.101	2.8	I
$4^2\Pi_{1/2}$	0.017	0.207	0.053	0.027	0.027	0.055	2.6	I
$1^4\Pi_{3/2}$	0.002	0.002	0.005	0.012	0.012		43	II
$1^2\Pi_{3/2}$				0.016	0.016		31	II
$2^2\Pi_{3/2}$	0.001	0.001	0.001	0.120	0.120		4.1	I
$^4\Delta_{3/2}$								III
$^4\Sigma^+_{3/2}$								III
$^4\Sigma^-_{3/2}$				0.030	0.030		16	II
$1^2\Delta_{3/2}$	0.124	0.124	0.248	0.004	0.004		1.95	I
$2^2\Delta_{3/2}$	0.557	0.557	1.113	0.007	0.007		0.45	I
$^4\Phi_{3/2}$	0.065	0.065	0.129	0.002	0.002		3.8	I
$^4\Pi_{3/2}$				0.004	0.004		125	II
$3^2\Pi_{3/2}$				0.047	0.047		11	II
$4^2\Pi_{3/2}$				0.045	0.045		11	II
$1^4\Pi_{5/2}$				0.005	0.005	0.010	48	II
$^4\Delta_{5/2}$								III
$1^2\Delta_{5/2}$				0.104	0.104	0.208	2.4	I
$2^2\Delta_{5/2}$				0.473	0.473	0.946	0.53	I
$^4\Phi_{5/2}$				0.016	0.016	0.032	16	II
$2^4\Pi_{5/2}$								III
$1^2\Phi_{5/2}$				0.116	0.116	0.231	2.2	I
$2^2\Phi_{5/2}$				0.002	0.002	0.004	125	II

rem * La numérotation des états est celle de la 5° colonne de la figure 4.1.
Les valeurs de A inférieures à 0.001 μs^{-1} n'ont pas été reportées.

** Nous avons, dans la dernière colonne, classé les états en fonction de leur durée de vie.

I : états dont la durée de vie est inférieure à 5 µs ;
II : états dont la durée de vie est comprise entre 5 et 500 µs ;
III : états de durée de vie supérieure à 500 µs.

Tables 3.2 - Matrices spin-orbite de CuO

	$1^4\Pi$	$1^2\Pi$	$2^2\Pi$	$^4\Delta$	$^4\Sigma^+$	$^4\Sigma^-$	$1^2\Sigma^+$	$2^2\Sigma^+$	$1^2\Sigma^-$	$2^2\Sigma^-$	$2^4\Pi$	$3^2\Pi$	$4^2\Pi$
	13636.0												
	-2.1	13422.8											
	-69.6	-1.9	14748.8										
	574.2	-561.4	413.3	20554.0									
	-351.6	229.2	-168.7	0.0	20358.0								
	351.6	-229.2	168.7	0.0	-110.3	14806.0							
$\Omega = 0.5$	257.6	-124.0	-513.5	0.0	0.0	298.0	18126.0						
	-532.1	-311.4	-273.0	0.0	0.0	46.8	0.0	23163.0					
	-31.1	-253.8	-569.6	0.0	-277.7	0.0	187.6	29.5	17762.0				
	586.6	218.8	8.5	0.0	-93.6	0.0	63.2	9.9	0.0	21133.0			
	0.0	0.0	0.0	0.0	287.1	287.1	169.8	-207.1	-47.5	-259.8	21912.7		
	0.0	0.0	0.0	0.0	-144.8	-144.8	328.6	141.2	-348.6	-24.1	-466.4	22399.9	
	0.0	0.0	0.0	0.0	-202.7	-202.7	-188.7	-341.0	323.3	-215.7	-559.8	-454.3	24580.3

	$1^4\Pi$	$1^2\Pi$	$2^2\Pi$	$^4\Delta$	$^4\Sigma^+$	$^4\Sigma^-$	$1^2\Delta$	$2^2\Delta$	$1^4\phi$	$2^4\Pi$	$3^2\Pi$	$4^2\Pi$
	13586.0											
	-2.1	13323.2										
	-69.6	1.9	14797.2									
	497.2	-324.1	238.6	20233.3								
	-406.0	396.9	-292.3	0.0	20358.0							
	406.0	-396.9	292.3	0.0	-331.0	14806.0						
$\Omega = 1.5$	-409.8	-354.6	-152.4	281.8	0.0	0.0	16237.7					
	-186.0	300.1	826.9	193.4	0.0	0.0	-133.3	22937.9				
	0.0	0.0	0.0	-468.8	0.0	0.0	579.5	263.0	22521.0			
	0.0	0.0	0.0	0.0	331.5	331.5	0.0	0.0	0.0	21421.3		
	0.0	0.0	0.0	0.0	-250.7	-250.7	0.0	0.0	0.0	-466.4	21898.1	
	0.0	0.0	0.0	0.0	-351.1	-351.1	0.0	0.0	0.0	-559.8	454.3	24327.7

	$1^4\Pi$	$^4\Delta$	$1^2\Delta$	$2^2\Delta$	$^4\phi$	$2^4\Pi$	$1^2\phi$	$2^2\phi$
	13536.0							
	574.2	19912.7						
	-709.8	281.8	16318.3					
$\Omega = 2.5$	-322.2	193.4	133.3	22234.1				
	0.0	-406.0	334.6	151.9	21929.7			
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20930.0		
	0.0	-357.7	108.4	-401.7	-407.0	0.0	22961.2	
	0.0	445.0	421.1	62.8	603.5	0.0	507.8	24689.4

REFERENCES DU CHAPITRE III

(1) **J. SCHAMPS, B. PINCHEMEL, Y. LEFEBVRE and G. RASEEV**
J. Mol. Spectrosc. 121, 344-357 (1983).

(2) **P.V. MADHAVAN and M.D. NEWTON**
J. Chem. Phys. 83, 2337 (1985).

(3) **C. DUFOUR, J. SCHAMPS and R.F. BARROW**
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 15, 3819-3828 (1982).

(4) **J.M. DELAVAL, J. SCHAMPS and Y. LEFEBVRE**
Chem. Phys. Lett. 115, 378 (1985).

(5) **J.M. DELAVAL and J. SCHAMPS**
Chem. Phys. 100, 21 (1985).

(6) **Y. LEFEBVRE, B. PINCHEMEL, J.M. DELAVAL and J. SCHAMPS**
Physica Scripta 25, 329-332 (1982).

(7) **P.S. BAGUS, C.J. NELIN and C.W. BAUSCHLICHER Jr.**
J. Chem. Phys. 79, 2975 (1983).

(8) **C.E. MOORE**, "Atomic Energy Levels", Nat. Bur. Stand. (U.S.A.) 417 (1949).

(9) **S.R. LANGHOFF and C.W. BAUSCHLICHER Jr.**
Chem. Phys. Lett. 124, 241 (1986).

(10) **O. APPELBLAD and A. LAGERQVIST**
J. Mol. Spectrosc. 48, 607 (1973).

(11) **O. APPELBLAD and A. LAGERQVIST**
Physica Scripta 10, 307 (1974).

(12) **O. APPELBLAD and A. LAGERQVIST**
Can. J. Phys. 53, 2221 (1975).

(13) **O. APPELBLAD and A. LAGERQVIST**
Physica Scripta 13, 275 (1976).

(14) **O. APPELBLAD, A. LAGERQVIST, Y. LEFEBVRE, B. PINCHEMEL and J. SCHAMPS**
Physica Scripta 18, 125 (1978).

(15) **O. APPELBLAD, A. LAGERQVIST and M. LYYRA**
Physica Scripta 18, 137 (1978).

(16) **O. APPELBLAD, A. LAGERQVIST and M. LYYRA**
Physica Scripta 20, 93 (1979).

(17) **O. APPELBLAD, A. LAGERQVIST, I. RENHORN and R.W. FIELD**
Physica Scripta 22, 603 (1980).

(18) **O. APPELBLAD and L. KLYNNING**
University of Stockholm Institut of Physics
Report 81-02 (1981).

(19) **O. APPELBLAD**
University of Stockholm Institut of Physics
Report 81-03 (1981).

(20) **B. PINCHEMEL, Y. LEFEBVRE and J. SCHAMPS**
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 16, 3215-3217 (1977).

(21) **O. APPELBLAD, I. RENHORN, M. DULICK, M.R. PURNELL and J.M. BROWN**
Physica Scripta 28, 539-550 (1983).

(22) **J.M. DELAVAL, F. DAVID, Y. LEFEBVRE, P. BERNAGE, P. NIAY and J. SCHAMPS**
J. Mol. Spectrosc. 101, 358 (1983).

C H A P I T R E I V

ANALYSE PROSPECTIVE DES TRANSFERTS ENERGETIQUES DANS LES HALOGENURES DE CUIVRE ET TRANSITIONS NOUVELLES DANS CuF

Lors des différentes études expérimentales réalisées sur les halogénures de cuivre, nous avons pu mettre en évidence des phénomènes de transferts énergétiques (électroniques, vibrationnels et rotationnels). Avec l'étude des durées de vie radiatives, nous enregistrions la décroissance temporelle du signal de fluorescence à la fréquence même du laser si le signal laser ne venait pas trop masquer le signal ou à une fréquence correspondant à une résonance dans le spectre. Ici, nous nous sommes intéressés à toutes les retombées de fluorescence qui suivent l'excitation énergétique du signal laser. La fréquence du laser étant fixée, on enregistre donc tout le spectre visible à l'aide d'un monochromateur (type Jobin-Yvon HRS 80). Les conditions de pression varient d'un composé à l'autre. Elles se situent dans nos expériences autour de la valeur de 1 torr.

I - TRANSFERTS ROTATIONNELS

Quand on peuple un niveau rotationnel de parité e de l'état $C^1\Pi$ de CuF en pompant sur une raie P_{ee} de la transition $C^1\Pi(v = 0)-X^1\Sigma^+$, on obtient le spectre de fluorescence donné figure 4.1. On observe des portions de branches P_{ee} et R_{ee} autour de la raie de pompage témoignant de transferts rotationnels purs (élastiques en parité e).

On note de plus l'apparition de la branche Q_{fe}. Ceci ne peut s'expliquer que par des transferts élastiques à la fois en

rotation et en parité e → f. Cette hypothèse est corroborée par l'enregistrement temporel de la fluorescence. Le signal temporel enregistré à la longueur d'onde R(O-O) J = 48 apparait sans retard par rapport au signal laser centré sur la longueur d'onde P(O-O) J = 50. Par contre le signal enregistré à la longueur d'onde Q_{f-e}(O-O) J = 49 apparait avec un retard pouvant atteindre plusieurs dixièmes de µs.

D'autres types de transferts purement rotationnels (e → f) ont été observés dans le système $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ (figure 4.2a). Pour une raie de pompage centrée sur la tête R de la bande O-O (λ_{laser} = 506 nm soit R(J ~ 30)), on observe la branche P(J = 20,50) largement développée par transferts rotationnels.

II - TRANSFERTS ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELS

A priori, on peut observer des transferts d'état électronique à état électronique si la distance en énergie entre ces états reste de l'ordre de kT (~ 200 cm^{-1}).

Ainsi quand on excite la transition C-X ($\lambda_{las.}$ = 493,4 nm, v" = 0 → v' = 0) on observe, en plus des résonances C-X et avec une intensité importante, les transitions correspondant à l'état B peuplé collisionnellement (fig. 4.3) (on sait que la probabilité de transition radiative B → C est minuscule (article 9)).

On observe également la transition A-X avec toutefois une intensité nettement moindre. L'étalement spectral du système semble typique d'un processus de peuplement collisionnel en dépit de la distance en énergie A-C de l'ordre de 3000 cm^{-1}. Le transfert radiatif direct est d'ailleurs trés improbable compte-tenu de nos calculs du chapitre 1. On observe également deux transitions jusqu'ici non répertoriées dans le spectre de CuF à 394 nm et 385 nm. Nous y reviendrons ci-après.

Notons encore que le même genre d'expériences réalisées sur la transition $A^3\Pi_1$(O-O) (λ_{laser} = 569,1 nm) conduit au même type de transfert vers les états $B^1\Sigma^+$ et $C^1\Pi$ avec toutefois mise en évidence d'un système à 443 nm décalé de 5 nm par rapport à la position du système $D^3\Delta_1-X^1\Sigma^+$. Corrélativement l'excitation laser

de cette transition à 443 nm conduit à l'observation des systèmes B-X et C-X mais aussi du système A-X.

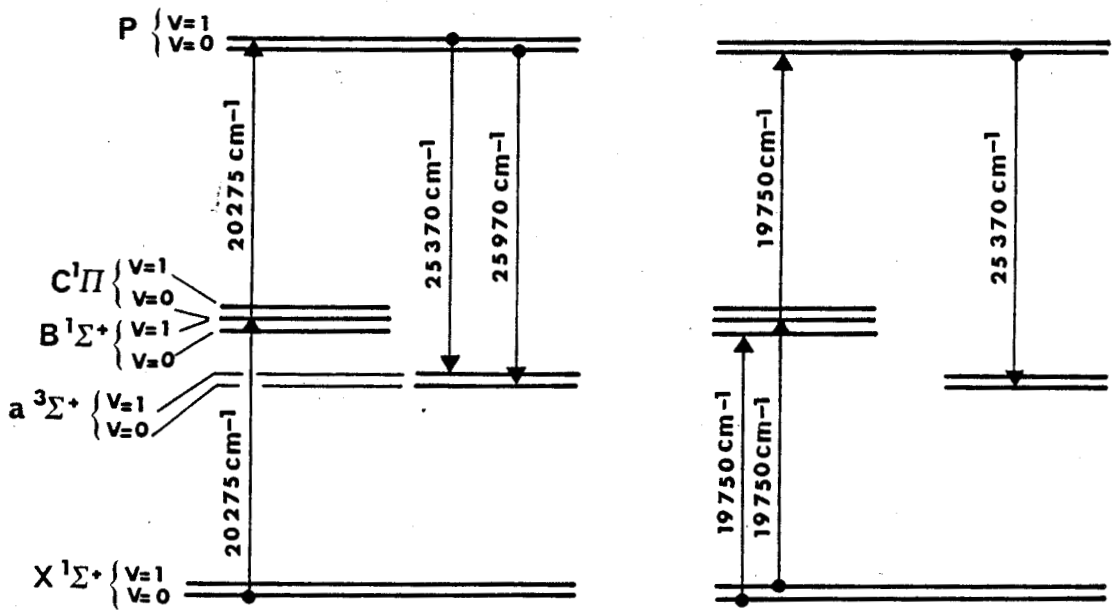
Des expériences semblables à celles-ci ont été réalisées sur les autres halogénures de cuivre. La figure (2) de l'article publié sur les durées de vie de CuF et CuCl (article 6) constitue un bon exemple de transferts collisionnels où est mis en évidence le rôle de la pression.

III - MISE EN EVIDENCE DE TRANSITIONS NOUVELLES DANS CUF

On vient de noter l'existence de deux transitions nouvelles dans le spectre de CuF à 394 nm et 385 nm. La valeur de la distance en énergie de ces deux systèmes (600 cm^{-1}) est de l'ordre de grandeur de l'énergie séparant deux niveaux vibroniques.

Remarquons que la même expérience réalisée à partir non plus de la transition C-X mais de la transition B-X conduit à l'observation d'une seule transition à 394 nm.

On peut essayer d'interpréter ces expériences en envisageant un processus de peuplement à deux étapes vers un état final, un nouvel état vers 40 000 cm^{-1}. Le schéma proposé est le suivant :



• Première expérience (fig. 4.3). On excite la transition $X^1\Sigma^+(v'' = 0) \rightarrow C^1\Pi(v' = 0)$. Si on admet qu'un second photon de même énergie peuple le niveau $P_1(v' = 1)$ d'un nouvel état P (à priori ce pourrait être le niveau $P_0(v' = 0)$ mais ceci ne corroborerait pas l'interprétation de la seconde expérience), on aboutit à l'interprétation suivante des bandes à 393 nm (25 370 cm^{-1}) et 385 nm (25 970 cm^{-1}). Elles proviennent de la désexcitation du niveau P_1 vers les niveaux v = 1 et v = 0 de l'état $a^3\Sigma^+$.

En effet, à la précision de nos enregistrements (guère mieux que 50 cm^{-1}), on a bien alors :

$$2x\nu_{X_0-C_0}(2x20275cm^{-1})-\nu_{P_1-a_0}(25970cm^{-1}) = 14580cm^{-1} \in \text{bande a-X(0-0)}$$
$$2x\nu_{X_0-C_0}(2x20275cm^{-1})-\nu_{P_1-a_1}(25370cm^{-1}) = 15180cm^{-1} \in \text{bande a-X(1-0)}$$

• Seconde expérience (fig. 4.4). On excite la transition $X(v'' = 0) \rightarrow B(v' = 0)$ mais simultanément, à la même longueur d'onde, la transition $X(v'' = 1) \rightarrow B(v' = 1)$. Par un processus à deux étapes on peuple le niveau $P_0(v' = 0)$ en supposant la constante de vibration ω_e du même ordre de grandeur. La desexcitation se fait du niveau v = 0 de l'état P vers le niveau v = 0 de l'état $a^3\Sigma^+$ c'est-à-dire à une énergie proche d'une des deux transitions de la première expérience, la transition $P(v = 1) \rightarrow a^3\Sigma^+(v = 1)$. Dans cette situation on n'observe donc effectivement qu'une seule transition à 394 nm.

Ces nouveaux états P de CuF mis en évidence par pompage biphonique se situent aux alentours de T_e = 40 000 cm^{-1}. Cette énergie semble un peu basse pour qu'il puisse s'agir d'états de la structure ionique $Cu^+(3d^9 4p)F^-(2p^6)$, première structure de Rydberg attendue au dessus des états de valence étudiés jusqu'ici. Par analogie avec des calculs ab-initio effectués dans CuH (M. HLIWA, J.C. BARTHELAT, M. PELISSIER et F. SPIEGELMAN, Chem. Phys. Letters 132, 205 (1986)), nous pensons plutôt qu'il s'agit d'états sans analogues atomiques, dont la stabilité provient de la création d'un puits de potentiel par croisement évité entre les courbes de potentiel diabatiques fortement répulsives des états covalents $Cu(3d^{10}4s$ ou $3d^9 4s^2)F(2p^5)$ et des portions élevées des courbes de potentiel diabatiques fortement attractives des états ioniques $Cu^+(3d^{10}$ ou $3d^9 4s)F^-(2p^6)$.

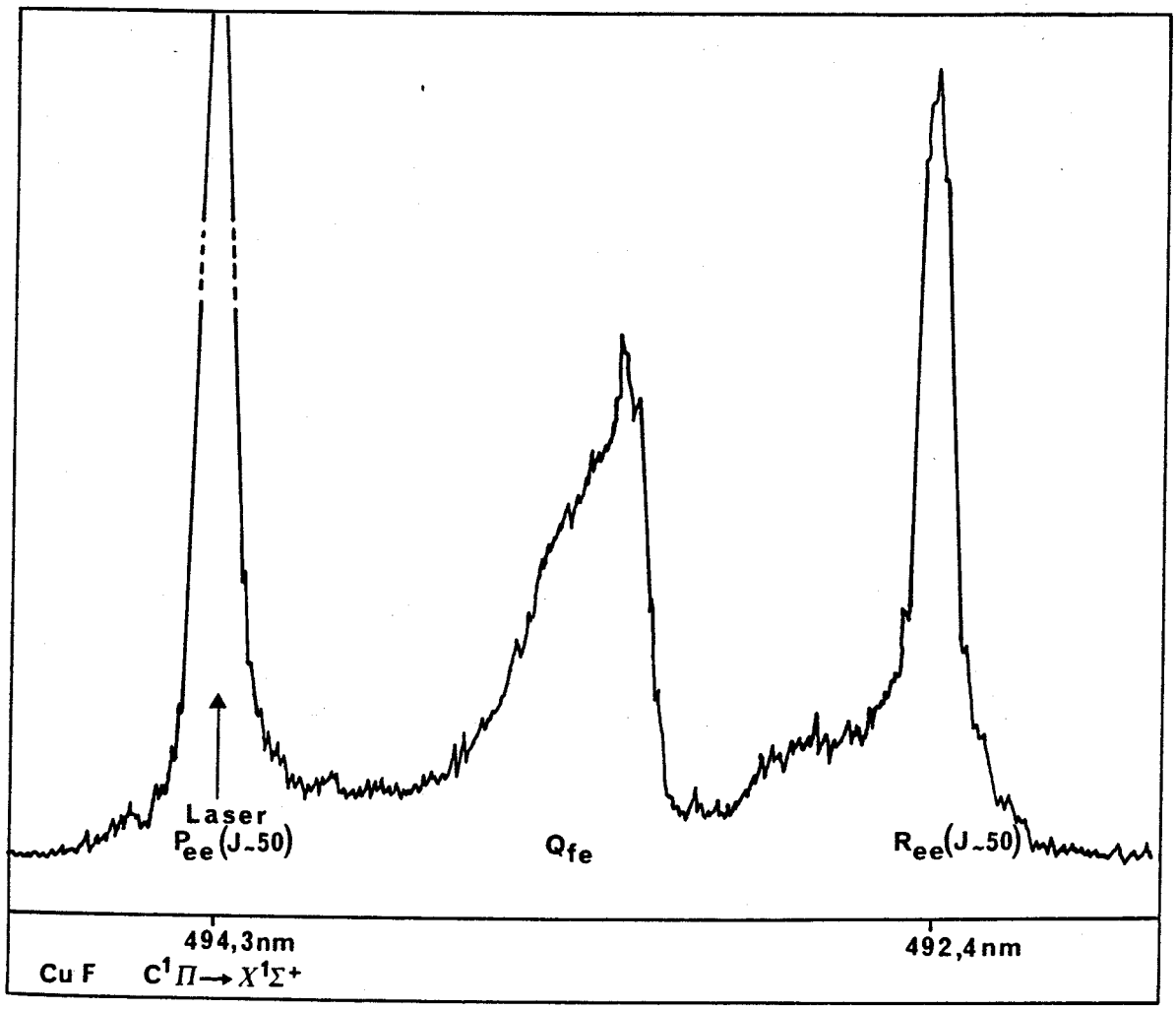
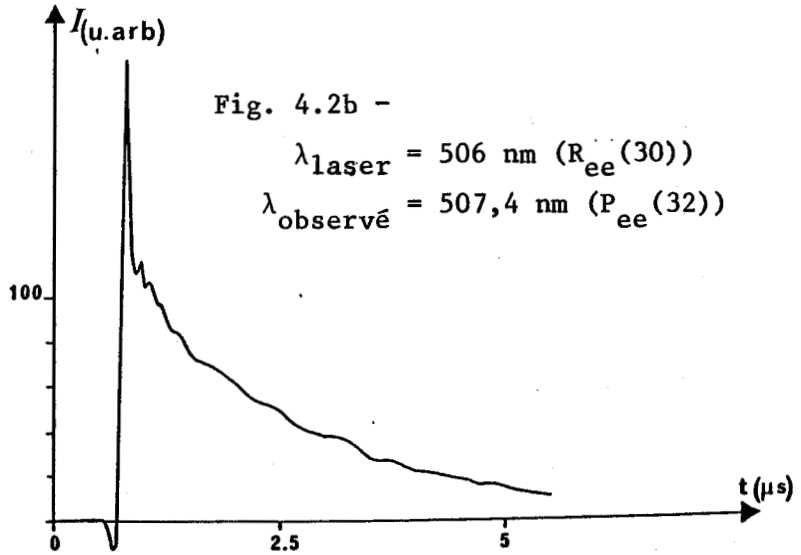
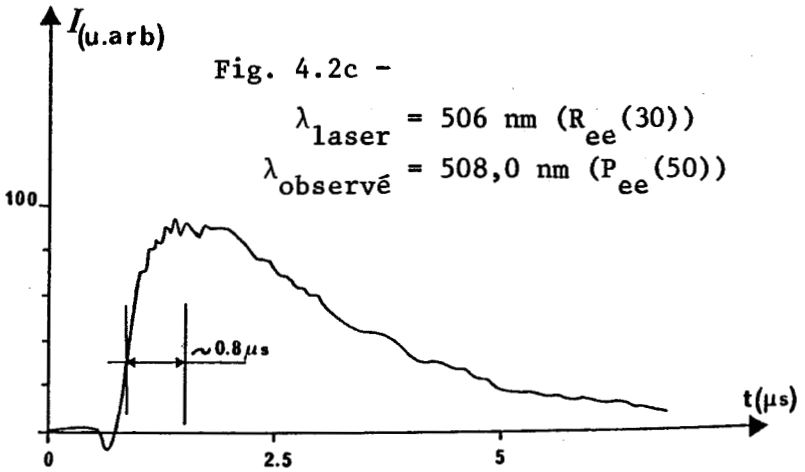


Figure 4.1 - Spectre de fluorescence de la bande $C^1\Pi$-$X^1\Sigma^+$(0-0) (λ_{laser}=494,3 nm)





Courbes de décroissance temporelle de la fluorescence de la bande $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+(0-0)$

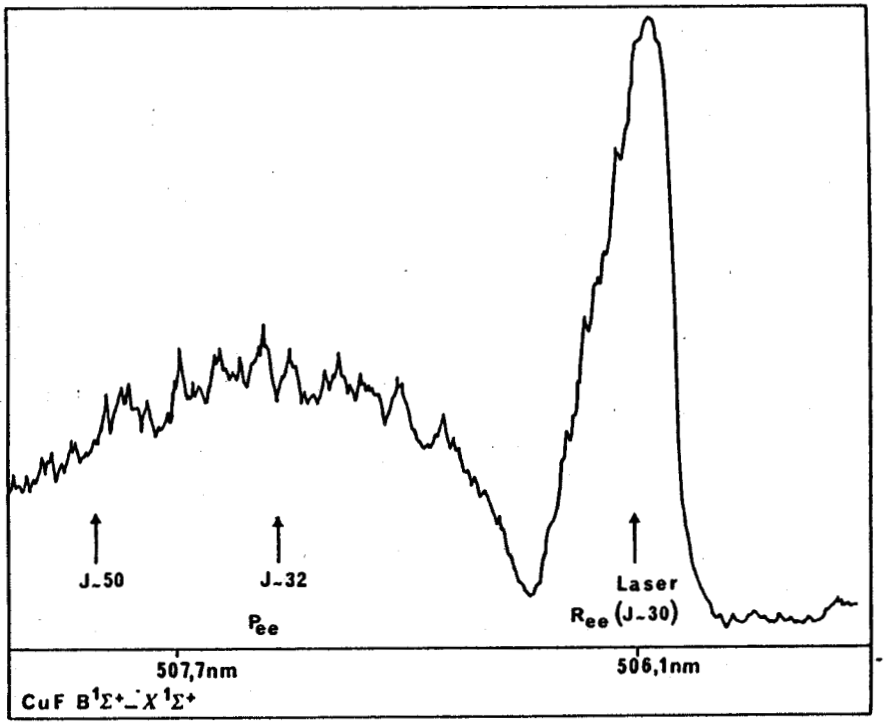


Figure 4.2a - Spectre de fluorescence de la bande $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+(0-0)$ (λ_{laser} = 506,1 nm).

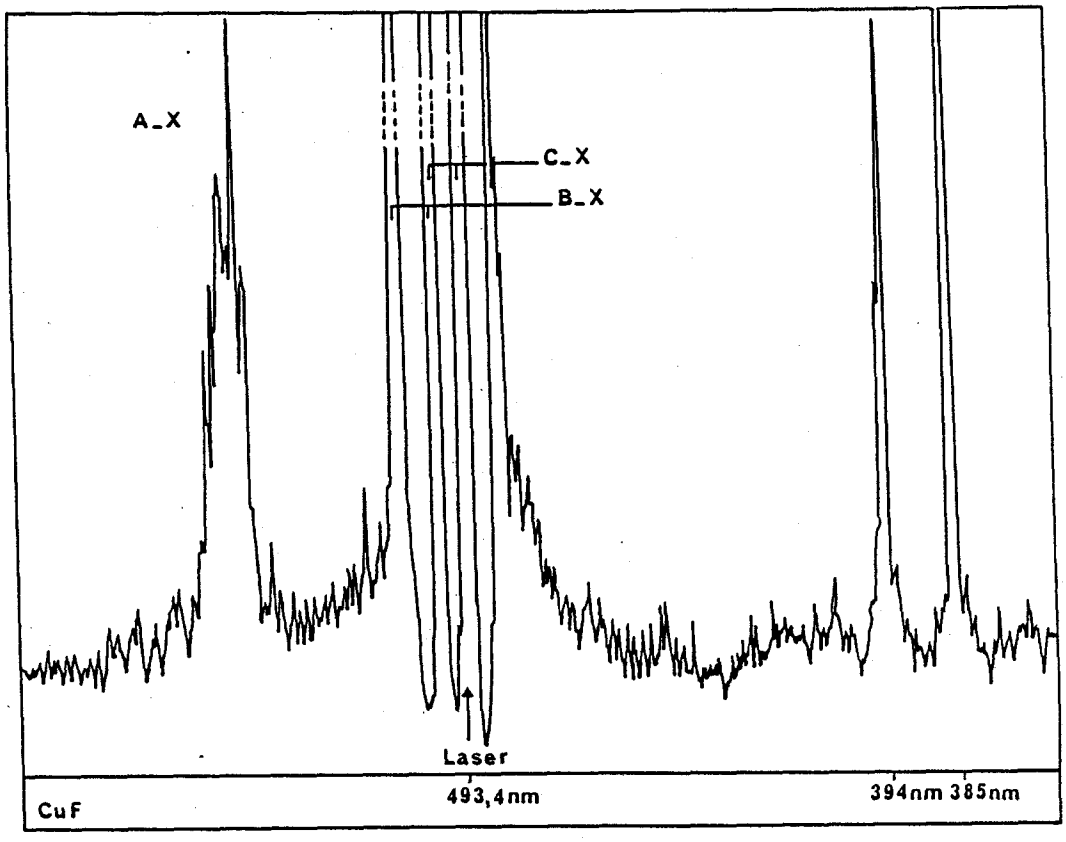


Figure 4.3 - Spectre de fluorescence de CuF, obtenu par pompage de la transition $X^1\Sigma^+ \rightarrow C^1\Pi$ (0-0).

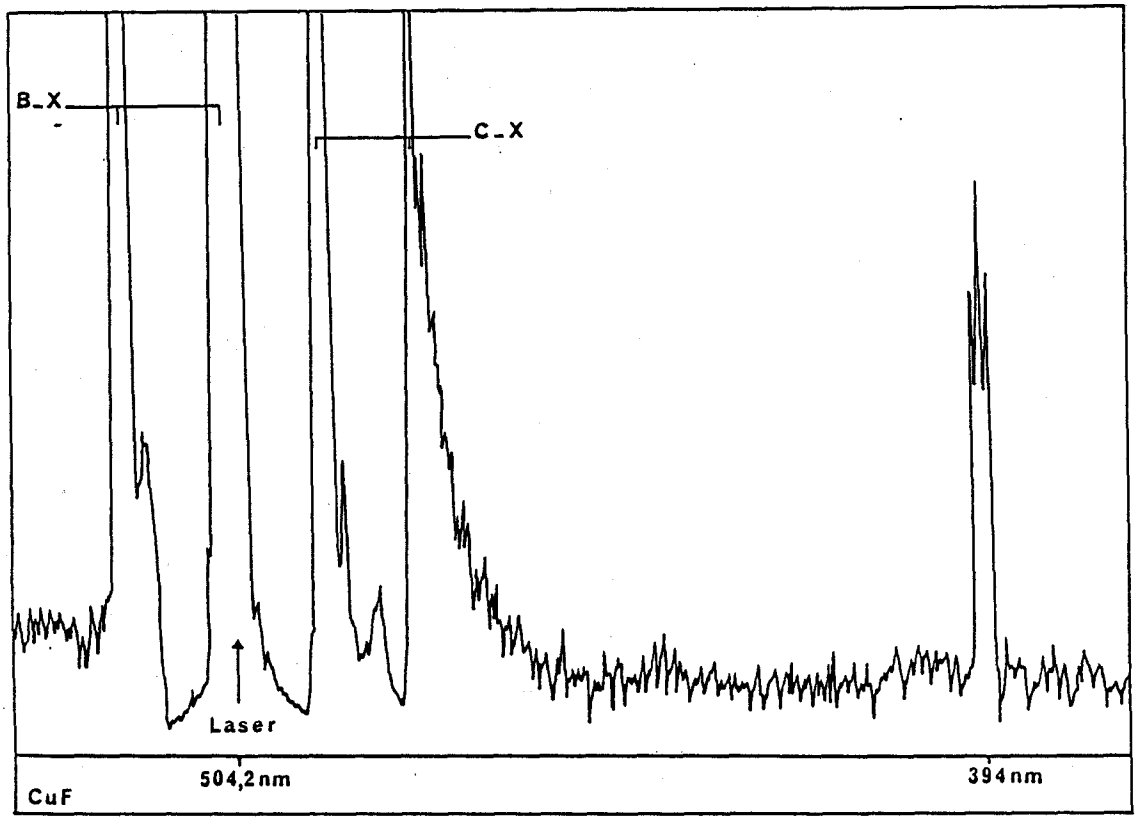


Figure 4.4 - Spectre de fluorescence de CuF, obtenu par pompage de la transition $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+$ (0-0).

CONCLUSION DE LA 1ère PARTIE

L'excellent accord entre les moments de transitions calculés et les durées de vie mesurées de la molécule CuF nous incite à effectuer le calcul ab-initio des énergies et moments de transition des autres halogénures de cuivre. De tels calculs permettraient sans doute d'interpréter l'évolution régulière de CuF à CuI des durées de vie et de réexaminer l'attribution actuelle des états électroniques. Etant donné les difficultés rencontrées pour calculer avec précision les moments de transition de cuF, il serait souhaitable d'utiliser des programmes plus élaborés, type MCSCF pour tenir compte de l'interaction entre les états $^1\Sigma^+$ des configurations X et B $3d^{10}$ et $3d^9 4s$ sur le cuivre. Ces calculs pourraient également positionner les états ioniques de structure $3d^9 4p$ ainsi que les états stabilisés par croisement évité de structures covalentes et ioniques suggérés pour interpréter les états P évoqués à la fin du chapitre IV.

Sur le plan expérimental, il reste beaucoup d'études à effectuer. Ainsi plusieurs états observés dans CuF ne l'ont pas encore été dans les autres halogénures. D'autre part les structures hyperfines n'ont guère été étudiées ailleurs que dans CuF et CuO (celle de CuS est actuellement étudiée par Steimle). Enfin les états très excités (désignés par P dans CuF) pourraient être recherchés puis étudiés de façon systématique et plus fine par des techniques laser de double résonance visible-visible couplées à des mesures de durées de vie.

On voit donc que la spectroscopie des halogénures de cuivre, et, dans le même esprit, celle de CuO et CuS, reste un domaine largement ouvert, tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. L'amélioration constante des techniques de calcul et des moyens laser devrait permettre à moyen terme de relever le défi que constituent pour les théoriciens et les spectroscopistes ces molécules et dans un ordre d'idée plus général les autres molécules à couche 3d ouverte.

PARTIE II

ETUDE THEORIQUE DE L'AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE DANS CO

INTRODUCTION

Alors que dans les mesures de durée de vie présentées dans la première partie de ce mémoire, l'interaction rayonnement-matière donnait seulement des phénomènes de relaxation radiatifs, perturbés par des phénomènes de relaxation collisionnels, cette seconde partie concerne l'excitation d'un état moléculaire AB^{**} situé au-dessus du premier seuil d'ionisation de la molécule. Cette excitation est suivie non seulement d'une désexcitation radiative ($AB^{**} \rightarrow AB + h\nu$) (de durée supérieure à 10^{-8}s pour les états excités de la plupart des molécules diatomiques) mais aussi et surtout d'une désexcitation non radiative, généralement plus rapide que la précédente, qui peut s'effectuer soit par dissociation ($AB^{**} \rightarrow A + B^{*}$) soit par autoionisation ($AB^{**} \rightarrow AB^{+} + e$). La dissociation résulte de l'interaction de l'état discret avec le continuum vibrationnel tandis que dans l'autoionisation l'interaction s'effectue avec le continuum électronique. Cette autoionisation produit dans les spectres d'absorption ou de photoélectrons des pics dont la position, l'intensité et la forme dépendent des interactions subies par l'électron lors de son éjection de la molécule.

Ce mémoire fait suite aux travaux de B. LEYH et G. RASEEV, auxquels nous ferons souvent référence et que nous désignerons par LR1 [1] ou LR2 [2], sur l'interprétation du spectre photoélectronique de CO. Il a pour objet de tester l'importance que peut revêtir dans cette molécule l'autoionisation vibrationnelle due à la variation en R, distance internucléaire, des paramètres électroniques.

Nous effectuons dans le premier chapitre un récapitulatif des résultats expérimentaux et théoriques du spectre de photoionisation de CO. Dans le deuxième chapitre, nous situons le phénomène de l'autoionisation dans le cadre plus général de la photoionisation et montrons que la détermination des observables par le

formalisme de la théorie des collisions nécessite le calcul de l'amplitude de transition entre la fonction d'onde de l'état initial de la molécule et l'état final du système ion+électron. L'une des méthodes pour effectuer ce calcul est la MQDT (Multichannel Quantum Defect Theory), dont nous présentons dans le troisième chapitre la version élaborée par B. LEYH et G. RASEEV. Nous exposons dans le quatrième chapitre comment nous avons modifié cette version pour y introduire l'autoionisation vibrationnelle à l'aide d'un nombre restreint de paramètres. Après avoir présenté dans le cinquième chapitre la méthode d'interaction de configurations de FANO, nous analysons dans le sixième chapitre les spectres théoriques de photoionisation de CO obtenus à l'aide de notre modèle pour une région comprise entre 17.05 et 17.22 eV.

CHAPITRE I

LE SPECTRE DE PHOTOIONISATION DE CO. POSITION DU PROBLEME

Pour une énergie photonique comprise entre le premier seuil d'ionisation du monoxyde de carbone (14.01 eV)) et environ 20 eV, les spectres d'absorption et de photoionisation présentent une structure riche et intense. Les bandes d'absorption ont été enregistrées d'abord par HENNING en 1932 [3] puis par TANAKA en 1942 [4], HUFFMANN et coll. en 1964 [5] et OGAWA et OGAWA en 1973 [6]. Ces derniers auteurs classent les bandes observées en cinq séries de Rydberg convergeant vers l'état de l'ion $A^2\Pi$ (seuil 16.53 eV) et en quatre séries convergeant vers l'état de l'ion $B^2\Sigma^+$ (seuil 19.68 eV). Depuis l'étude de OGAWA et OGAWA ces dernières séries sont appelées "sharp", "diffuse", III et IV.

Les années soixante-dix ont vu plusieurs développements expérimentaux qui ont permis une étude plus fine de la photoionisation. D'abord la mise au point d'analyseurs en énergie cinétique et en angle d'éjection de l'électron de plus haute résolution moyenne. Ensuite l'utilisation du rayonnement synchrotron qui a apporté une source de lumière de longueur d'onde variable, à comparer aux lampes de longueurs d'onde fixes utilisées jusqu'alors. Ces deux développements expérimentaux ont permis l'obtention des spectres de photoélectrons et de photoionisation mesurant respectivement, à longueur d'onde fixe autre que celle des lampes, la distribution en énergie cinétique des électrons et à longueur d'onde variable la section efficace de photoionisation pour un état particulier de l'ion.

Ces développements ont été utilisés dans l'étude de la photoionisation des molécules diatomiques et en particulier de CO. PLUMMER et coll. [7] ont mesuré les sections efficaces partielles liées aux états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ de l'ion, EDERER et coll. [8] ont mesuré les sections efficaces différentielles autour d'une résonance étroite $3p\pi$ de l'état $X^2\Sigma^+$ de l'ion. ITO et coll. [9] ont mesuré le spectre total de photoionisation et fourni les mesures des sections efficaces de fluorescence des états A-X et B-X.

Très récemment LEYH et coll. [10] et HARDIS et coll. [11] ont obtenu des spectres de photoionisation pour chaque niveau vibrationnel d'un état électronique donné de l'ion. LEYH et coll. ont obtenu des sections efficaces pour les états $X^2\Sigma^+$ v = 0-3 et $A^2\Pi$ v = 0,1 de l'ion tandis que HARDIS et coll. ont obtenu des rapports de branchement ainsi que les paramètres d'asymétrie correspondants (liés à la section efficace différentielle) uniquement pour les niveaux vibrationnels v = 0-3 de l'état X de l'ion. Des exemples de ces spectres sont donnés figures 1, 2 et 3.

Parallèlement à ces études expérimentales ont été réalisées plusieurs tentatives d'attribution des séries de résonances basées sur l'analyse de spectres expérimentaux ou sur des calculs théoriques. Les diverses attributions des séries sharp, diffuse, III et IV sont données dans la Table 1. Les changements survenus dans les attributions au fil des années témoignent des difficultés de l'analyse dues à deux causes : d'abord la faible différence entre les défauts quantiques $p\sigma$ et $p\pi$ et le mélange important entre les ondes partielles dû au champ moléculaire ; ensuite la présence des séries de Rydberg convergeant vers le coeur ionique $A^2\Pi$ v = 3,4,5 et qui se superposent aux états convergeant vers $B^2\Sigma^+$.

L'obtention par LEYH et RASEEV (LR1 et 2) de spectres de photoionisation théoriques résolus vibrationnellement a permis une comparaison plus directe avec l'expérience pour les états ioniques X (v = 0-3) et A (v = 0-6). Ces auteurs confirment l'attribution qui a été faite dans le Table 1 et mettent en lumière le fait que les différentes résonances ne sont pas attribuables à un seul état de Rydberg. En fait ces résonances sont soit des résonances complexes faisant intervenir deux états électroniques (A et B dans

ce cas) soit des résonances composites faisant intervenir un ensemble très grand d'états de Rydberg de n très élevé proches en énergie et qui sont vus expérimentalement comme une seule structure.

Mais il subsiste encore des différences entre le spectre expérimental et le spectre théorique. Ainsi, en ce qui concerne la section efficace totale intégrée angulairement mais non résolue vibrationnellement, la ligne de base pour l'état $X^2\Sigma^+$ de l'ion est calculée trop bas (5 Mb au lieu de 10 Mb expérimentalement) tandis que pour $A^2\Pi$ elle est calculée trop haut par rapport à l'expérience (voir figures 1 et 2 de LR1). Par ailleurs, la forme des résonances dans la section efficace différentielle et dans le paramètre d'asymétrie β est très différente dans la théorie et dans l'expérience (fig. 3) : pour plusieurs résonances on observe expérimentalement un maximum tandis que la théorie prédit un minimum. Puisque les résultats expérimentaux sont très récents et obtenus avec une très bonne résolution (0.017 eV), il doit donc subsister un problème au niveau du modèle théorique.

Le modèle théorique de LR2 est très élaboré au niveau du calcul collisionnel mais moins élaboré au niveau du calcul des quantités électroniques. Il introduit l'interaction entre trois états électroniques ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$) de l'ion chacun respectivement avec 4, 7 et 2 niveaux de vibration. La fonction d'onde de l'électron du continuum associée à ces états est calculée dans le champ moléculaire par propagation de l'équation de Schrödinger [12]. La vibration est introduite dans le cadre Born-Oppenheimer utilisant l'approximation de Condon. Le nombre total de voies prises en considération est de 164.

Analysons les différentes approximations qui ont été utilisées dans le modèle de LR1 et LR2. D'abord en ce qui concerne le calcul électronique : la fonction d'onde du continuum a été calculée dans une approximation à une seule configuration. Les interactions entre les différents états électroniques ont été obtenues numériquement mais toujours dans l'approximation à une seule configuration. Au niveau du calcul vibrationnel LEYH et RASEEV ont utilisé l'approximation de Condon. Or cette approximation ne prend pas en considération l'interaction entre divers niveaux vibrationnels d'un même état électronique, c'est à dire qu'elle néglige l'autoionisation vibrationnelle pure. Du point de

vue collisionnel la première approximation se traduit éventuellement par un calcul imprécis de certaines interactions électroniques et la deuxième approximation annule la valeur des éléments d'interaction vibrationnels purs apparaissant dans les matrices de la théorie des collisions. Les considérations suivantes nous incitent à lever d'abord l'approximation de Condon, ce qui permettra une redistribution plus aisée de l'intensité entre les différentes voies et notamment entre les états X et A de l'ion : la courbe d'énergie potentielle de l'état ionique $A^2\Pi$ est décalée par rapport aux états X et B de l'ion et X de la molécule neutre (l'état $A^2\Pi$ est donc très sensible aux approximations vibrationnelles) et nous avons trois séries de Rydberg de l'état A (R_A) présentes dans la zone en énergie étudiée.

Ce travail concerne donc l'élaboration d'un modèle théorique dépassant l'approximation de Condon tout en restant au niveau du modèle à une seule configuration.Pour ce faire nous avons introduit une variation empirique des quantités électroniques avec R comme il sera expliqué dans la suite de ce travail. Toutefois avant de présenter notre modèle, nous le replaçons dans le cadre général de la photoionisation.

CHAPITRE II

NOTIONS PRELIMINAIRES

I - LES PHENOMENES DE PHOTOIONISATION ET D'AUTOIONISATION

La photoionisation est un phénomène caractéristique de la spectroscopie ultraviolette photoélectronique. Elle consiste en l'éjection d'un électron, appelé photoélectron, d'un état de valence d'énergie E_0 d'une molécule AB (en général en phase gazeuse, dans l'état fondamental), par suite du bombardement de cette molécule par un rayonnement ultraviolet d'énergie $h\nu$, supérieure au seuil d'ionisation de la molécule. Après l'interaction, le système est constitué d'un ion dans un état stationnaire rovibronique d'énergie $E_{i\,v^+}$ et d'un électron d'énergie cinétique $\epsilon \equiv k^2/2m$. i désigne l'ensemble de nombres quantiques de l'ion excepté le nombre quantique de vibration v^+. Notons que la rotation, non résolue actuellement dans le spectre de photoionisation de CO sera négligée dans notre étude.
On peut écrire la loi de conservation de l'énergie :

$$h\nu = \epsilon + \left(E_{i\,v^+} - E_0\right) \qquad (1)$$

Loin du coeur de l'ion, l'électron est caractérisé par son moment cinétique (ℓ) et sa projection (λ) sur l'axe internucléaire. Les états du système (ion + électron) sont définis par $iv\ell\lambda$. Ces nombres caractérisent asymptotiquement une voie de photoionisation. Si suivant (1) l'énergie ($h\nu$) du photon permet d'obtenir au moins deux voies de photoionisation, l'électron peut quitter la molécule en empruntant une de ces voies. L'influence des autres voies se manifeste par l'intermédiaire des phénomènes d'interférences dans le continuum.

Dans une expérience de photoionisation, le spectromètre fournit un signal proportionnel au nombre de photoélectrons éjectés. S'ils sont détectés, dans le repère du laboratoire, à l'intérieur d'un angle solide $d\Omega$, centré autour d'une direction (θ,φ) (repérée par rapport à la direction de propagation (OZ) et à celle (OX) de la composante prédominante (E) du rayonnement incident), le signal est proportionnel à la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. Dans la "méthode triplement différentielle" [13], la mesure est effectuée en fonction de 3 variables : la longueur d'onde de la lumière incidente, l'énergie cinétique du photoélectron (pour sélectionner une voie d'ionisation) et l'angle d'éjection (on obtient ainsi la section efficace différentielle ou la distribution angulaire des électrons éjectés).

Habituellement on n'utilise pas, pour l'analyse des spectres, la section efficace différentielle, mais le paramètre d'asymétrie β parce que la section efficace différentielle est une fonction connue (proportionnelle au $\cos^2\theta$) de l'angle d'éjection θ (on peut éliminer φ à cause de la symétrie cylindrique du problème) de l'électron.On déduit β de la mesure de la section efficace différentielle à deux ou plusieurs angles θ.

La section efficace totale est définie comme :

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}\, d\Omega \qquad (2)$$

Elle peut donc être obtenue à partir de mesures de la section efficace différentielle à plusieurs angles et intégration, ou à partir d'une seule mesure effectuée à l'angle magique (pour lequel $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma$). On peut augmenter l'efficacité de la détection de la section efficace totale en focalisant dans un champ magnétique les électrons éjectés à divers angles.

Si la résolution en énergie de l'analyseur d'électrons permet la séparation et la sélection des voies d'ionisation liées à divers niveaux électroniques ou vibroniques de l'ion, on obtient un ensemble d'observables $\frac{d\sigma_i}{d\Omega}$ ou β_i, et σ_i. On peut imaginer la même chose pour la rotation mais, à part H_2 et les hydrures telles HCl, HBr, HI etc ..., les niveaux de rotation sont trop rapprochés pour la résolution expérimentale actuelle. Au lieu de fournir la

valeur absolue des sections efficaces, on utilise parfois les rapports de branchements (Br), obtenus suivant la formule :

$$(3) \qquad Br_i = \frac{\sigma_i}{\sum_i \sigma_i}$$

Observée sur plusieurs dizaines d'eV au-delà du seuil d'ionisation, la section efficace totale de photoionisation en fonction de l'énergie photonique croît d'abord rapidement, passe par un maximum puis décroît lentement (cf. fig. 1b). Si cette section efficace totale est obtenue à une résolution suffisante, la croissance s'effectue par paliers, lesquels correspondent au franchissement des divers seuils vibroniques. La décroissance peut s'expliquer de la manière suivante : la section efficace est proportionnelle au carré du recouvrement entre la fonction d'onde de l'état initial et celle de l'état final. Cette dernière fonction est représentée en première approximation par une sinusoïde dont la période diminue avec l'augmentation de l'énergie. Avec cette augmentation le recouvrement entre les fonctions d'onde de ces états diminue à cause des contributions positives et négatives de plus en plus nombreuses et qui se compensent mutuellement.

Au spectre de photoionisation décrit plus haut se superposent des variations brusques de section efficace apparaissant à des énergies photoniques particulières. Ces phénomènes sont connus sous le nom de résonances. Dans la photoionisation, il en existe essentiellement deux types : les résonances de forme et les résonances d'autoionisation. La résonance de forme est une structure qui peut s'étendre sur plusieurs eV et qui est due à une forme particulière du potentiel d'interaction électron-ion. Elle ne résulte pas de la présence d'un état super-excité dans le continuum. On trouve de telles résonances par exemple pour des électrons interagissant avec les états ioniques $X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+$ de CO^+ pour une énergie cinétique du photoélectron de l'ordre de 10 à 15 eV (cf. fig. 1b). D'après F. KELLER et coll. [14] ce type de résonance peut être caractérisé par plusieurs critères, dont l'apparition d'un maximum dans la section efficace totale de photoionisation, l'augmentation brusque de π de la phase propre de la fonction d'onde résonnante quand on traverse l'énergie de résonance, la prédominance au sein de la fonction d'onde résonnante

d'ondes de ℓ élevé, indiquant la présence d'une barrière centrifuge. On observe de plus dans les molécules une variation importante de la position et de la largeur des résonances de forme avec la distance internucléaire. La caractérisation d'une résonance comme résonance de forme n'est donc pas évidente au seul vu des courbes de section efficace expérimentales ; elle nécessite une confirmation par une étude théorique.

Des résonances beaucoup plus étroites (typiquement de l'ordre de 0.1 à 0.01 eV) peuvent ainsi apparaître dans le spectre de photoionisation. Elles résultent de l'autoionisation (ou préionisation) des séries de Rydberg convergeant vers les divers seuils d'ionisation de la molécule. On peut considérer que ce processus indirect de photoionisation s'effectue par l'intermédiaire de l'état de Rydberg, état superexcité AB^{**} de la molécule neutre, pour lequel il y a absorption résonnante de l'énergie photonique. La molécule quitte ensuite cet état superexcité de longue durée de vie en éjectant un électron dans le continuum et en laissant l'ion dans un état vibronique d'énergie plus faible. Ce processus, représenté schématiquement sur la figure 4a, peut s'écrire :

$$\text{(4)} \qquad AB + h\nu \rightarrow AB^{**} \rightarrow AB^{+} + e^{-}(k,\ell\lambda)$$

Du point de vue théorique, l'autoionisation résulte d'interactions entre états diabatiques, qui sont des solutions approchées du hamiltonien. Selon la nature de l'interaction introduite, on obtient divers types d'autoionisation [15] : électronique, rotationnelle, spin-orbite ou vibrationnelle.

La théorie d'interaction des configurations développée par FANO et présentée au chapitre V permet de traiter l'interaction d'un état résonnant discret Φ_r avec un continuum de fonction Φ_E et d'interpréter le profil des résonances autoionisantes. Mais pour traiter de façon simultanée et en tenant compte de toutes les interactions les nombreuses résonances et continua qui apparaissent dans les spectres moléculaires, la MQDT (Multichannel Quantum Defect Theory) s'avère être une théorie plus adaptée. Avant de résumer cette théorie dans le chapitre III, nous discutons les diverses observables liées à la photoionisation qu'on peut obtenir expérimentalement et qu'on devra par la suite calculer théoriquement.

II - EXPRESSIONS THEORIQUES DE LA SECTION EFFICACE (σ) ET DU PARAMETRE D'ASYMETRIE (β)

II.1 - La section efficace différentielle ($d\sigma/d\Omega$)

La section efficace différentielle de photoionisation ($d\sigma/d\Omega$) découle du taux de transition [16,17], lequel peut se déduire par une procédure standard de perturbation du 1er ordre, du hamiltonien d'interaction entre le rayonnement et la molécule. Dans le cas de l'approximation dipolaire électrique, on a [18,19] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}'}} = 4\pi^2 \alpha \, \hbar\omega \int \widehat{dR} \, |\langle \psi^{(-)} | z' | \psi_0 \rangle|^2 \qquad (5)$$

où $d\Omega_{\vec{k}'}$ est l'angle solide d'éjection de l'électron dans la direction $\vec{k}'$ (par rapport au repère du laboratoire) ;
α est la constante de structure fine ($\alpha = e^2/\hbar c$)
$\hbar\omega$ est l'énergie de la radiation ionisante ;
z' est l'axe de polarisation de la radiation ;
l'intégrale $\int \widehat{dR}$ signifie que l'on tient compte de l'orientation aléatoire des molécules en phase gaseuse ;
$\langle \psi^{(-)} | z' | \psi_0 \rangle$ est la probabilité de transition entre l'état fondamental représenté par la fonction d'onde ψ_0 et l'état final représenté par la fonction $\psi^{(-)}$ dans le repère du laboratoire.

II.2 - La fonction d'onde de l'état final. Transformation amplitude de collision-matrice de diffusion et repère laboratoire-repère moléculaire.

A grande distance de l'ion, l'électron se déplace dans un champ coulombien. Quand la distance électron-ion diminue une interaction à courte portée (qui décroit plus vite que 1/r) se superpose à ce champ coulombien.

Dans le repère du laboratoire, les produits de la collision sont constitués de l'ion dans l'état vibronique (iv) et de l'électron ayant le vecteur d'onde $\vec{k}$ et l'énergie $\epsilon = \frac{k^2}{2m}$. La fonction d'onde de l'électron a la forme asymptotique d'une fonction de Coulomb normalisée en onde sortante, à laquelle il faut ajouter des ondes sphériques de Coulomb entrantes pour tenir compte de la diffusion due à la partie non coulombienne du potentiel [17,19]. Ce type de normalisation s'appelle, suivant BREIT et BETHE [20], "ingoing normalisation" et correspond au problème de demi-collision en général ou photoionisation en particulier. Elle s'écrit dans le cas où il y a une seule voie d'ionisation [MESSIAH XI, Eq. 53 à 55] :

$$(6) \qquad \psi^{(-)} \underset{r \to \infty}{\sim} \psi^{C} + f'(\vec{k}) \cdot \frac{1}{r} \exp\left[-i\left(kr - \frac{Z}{k} \ln 2kr\right)\right]$$

où Z est la charge de l'ion,

ψ^{C} est l'onde de Coulomb,

$f'(\vec{k})$ est l'amplitude de diffusion due au potentiel à courte portée ; elle mesure l'importance des phénomènes de collision dus à ce potentiel. Dans le cas multivoies, la fonction d'onde du système ion+électron, exprimée dans le repère du laboratoire et normalisée comme une onde sortante, est appelée "fonction de moment" par STARACE [21] :

$$(7) \qquad \psi^{(-)}_{iv,\vec{k}_{iv}} \sim \Phi_{iv}\, \psi^{C}_{\vec{k}_{iv}} + \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{(i'v')} \Phi_{i'v'}$$

$$\cdot\ f(\vec{k}_{i'v'},\vec{k}_{iv})\ \frac{1}{r_N} \cdot \exp\left(-i\left(k_{i'v'}\ r_N + \frac{Z}{k_{i'v'}}\ \ell n\ 2k_{i'v'}\, r_N\right)\right)$$

où $\psi^{C}_{\vec{k}_{iv}}$ est comme dans (6) la fonction d'onde de Coulomb du photoélectron d'énergie k_{iv}

$f(\vec{k}_{i'v'},\vec{k}_{iv})$ est la généralisation au cas multivoies de l'amplitude de diffusion

Φ_{iv} est la fonction d'onde de l'ion.

Dans le repère moléculaire, il y a un sous-ensemble d'états finaux énergétiquement dégénérés du système ion-électron, d'énergie totale E, qui sont décrits par les nombres quantiques (iv) du coeur ionique et (λ) du photoélectron. L'ensemble des nombres quantiques auquel on adjoint ℓ pour distinguer ces différents états, est décrit par la fonction d'onde "de voie" [21] $\psi^{(-)}_{iv\ell\lambda}(E)$. Cette fonction, normalisée pour la photoionisation a pour forme asymptotique :

(8)

$$^{s}\psi^{(-)}_{iv\ell\lambda}(E) \xrightarrow[r_N \to \infty]{} \frac{1}{(2\pi k)^{1/2}\ i\ r_N} \cdot \Big(\Phi_{iv}\ Y_{\ell\lambda}(\widehat{r_N})\ e^{i\theta_\ell}$$

$$- \sum_{\substack{i'v' \\ \ell'\lambda'}} \Phi_{i'v'}\ Y_{\ell'\lambda'}(\widehat{r_N})\ e^{-i\theta_{\ell'}} \cdot S^{*}_{iv\ell\lambda,\, i'v'\ell'\lambda'} \Big)$$

où $\theta_\ell = k_{iv} r - Z/k\ \ell n\ 2k_{iv} r - \frac{1}{2}\ \ell\pi + \sigma_\ell$

(σ_ℓ est le déphasage coulombien) et où les éléments $S^{*}_{iv\ell\lambda,\, i'v'\ell'\lambda'}$ sont ceux de la matrice de diffusion $\underline{S}$, introduite en théorie des collisions.

Le lien entre la fonction d'onde "de moment" et la fonction d'onde "de voie" s'obtient en développant la fonction "de moment" dans la base des fonctions "de voie" :

$$(9) \qquad \psi^{(-)}_{iv,\vec{k}_{iv}} = \sum_{iv\ell\lambda} a_{\ell\lambda} \; {}^{s}\psi^{(-)}_{iv\ell\lambda}$$

Les coefficients $a_{\ell\lambda}$ de ce développement sont obtenus en introduisant dans (9) les expressions asymptotiques (7) et (8). Selon DILL et DEHMER [19], ces coefficients sont donnés par :

$$(10) \qquad a_{\ell\lambda} = i^{\ell} \, e^{-i\sigma_{\ell}} \sum_{m} \mathfrak{D}^{\ell *}_{m\lambda}(\hat{R}) \; Y^{*}_{\ell m}(\hat{k})$$

où le coefficient $i^{\ell} e^{-i\sigma_{\ell}}$ correspond au passage de la forme réelle à la forme complexe

m désigne la projection de ℓ dans le repère du laboratoire

λ désigne la projection de ℓ dans le repère moléculaire

$\mathfrak{D}^{\ell *}_{m\lambda}(\hat{R})$ est la fonction de rotation qui traduit le passage du repère du laboratoire au repère moléculaire.

II.3 - Elements pour le calcul de la section efficace différentielle et totale

La probabilité de transition apparaissant dans l'expression (5) contient ψ_o qui est définie dans le repère moléculaire alors que z' et $\psi^{(-)}$ sont définis dans le repère du laboratoire. Suivant les expressions (9-10), nous pouvons transformer $\psi^{(-)}$ dans le repère moléculaire. Le résultat de l'integration sur $\hat{R}$ se présente sous la forme d'un coefficient, appellé coefficient géométrique, qui multiplie le carré de la probabilité de transition $D^{(-)}_{iv\ell\lambda}$ dans le repère moléculaire [19]. On obtient ainsi une expression calculable de la section efficace différentielle. La section efficace totale ne dépend pas du repère dans lequel on la calcule, autrement dit l'intégration sur les angles d'éjection de l'électron réduit le facteur géométrique à 1. Dans le processus de collision, il y a transfert de moment angulaire entre celui (Λ'') de l'état fondamental de la molécule neutre et celui (Λ) de l'ensemble ion+électron. Dans le repère moléculaire les règles de sélection sont les mêmes qu'entre états liés :

(10') $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$

La section efficace totale σ est la somme des sections efficaces partielles σ_{iv} dont l'expression est donnée par :

$$(11) \qquad \sigma_{iv} = C_E \cdot \sum_{\Delta\Lambda, \ell\lambda} |D^{(-)}_{iv\ell\lambda}|^2$$

où $C_E = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c}\right) \Delta E = 2.6891\ \Delta E$ (avec ΔE en u.a. et σ en Mbarns)

et où les diverses formes du moment de transition $D^{(-)}_{iv\ell\lambda}$ seront détaillées dans le cadre de la MQDT (chapitre III).

Dans le cas d'une polarisation linéaire du rayonnement l'expression de $d\sigma/d\Omega$, déduite de l'expression générale (5), après intégration sur $d\hat{R}$ s'écrit :

$$(12) \qquad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta\ P_2(\cos\theta))$$

$P_2(\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre d'ordre 2 : $\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ et β est le coefficient d'asymétrie.

Comme nous l'avons déjà mentionné la section efficace différentielle est, au vu de l'équation (12) une fonction connue de l'angle d'éjection θ. Il s'ensuit que le paramètre β condense en un seul nombre toute l'information géométrique et dynamique de la section efficace différentielle. Il contient plus d'information dynamique que la section efficace totale parce que ce facteur contient, en plus de termes au carré de la probabilité de transition des termes croisés qui sont des termes d'interférence.

Il ressort des équations (5) (11) (12) que la dynamique de la photoionisation est entièrement contenue dans l'amplitude de transition. Pour la calculer, il faut maintenant déterminer les fonctions d'onde du continuum ${}^s\psi^{(-)}_{iv\ell\lambda}$ et discrète ψ_o dans le repère moléculaire puis l'intégrale de l'amplitude de transition.
Ce travail s'effectue par une combinaison des calculs ab-initio pour obtenir les quantités électroniques et une méthode collisionnelle : la MQDT. C'est cette méthode que nous présentons dans le paragraphe suivant.

C H A P I T R E I I I

PRESENTATION DE LA MQDT

La MQDT ("Multichannel Quantum Defect Theory") a été élaborée initialement par SEATON [22] pour les atomes puis étendue aux molécules par FANO [23]. LA MQDT en 2 étapes a été mise au point par A. GIUSTI-SUZOR et H. LEFEBVRE-BRION [24]. Elle a été développée par A. GIUSTI-SUZOR et C. JUNGEN [25] puis M. RAOULT et coll [26]. Nous présentons dans ce chapitre la version adaptée par B. LEYH et G. RASEEV (LR1) au cas d'un nombre important de voies pour la molécule CO. Ces derniers auteurs ont aussi reformulé la partie ab-initio de la méthode comportant le calcul des quantités électroniques.

Comme la plupart des méthodes collisionnelles, la méthode MQDT définit deux régions : interne (autour de l'ion) et externe (de r_0 à l'infini). En plus des voies asymptotiques, elle définit aussi des voies dans une zone intermédiaire entre les zones interne et externe. Certaines de ces voies, fermées asymptotiquement, peuvent être traitées comme des voies ouvertes dans la zone intermédiaire ; on les appellera voies quasi-ouvertes ; tel est le cas des termes, en nombre infini, des séries de Rydberg dont l'interaction avec les continuums adjacents est régulière. Pour retrouver la situation expérimentale on utilise ensuite une procédure de fermeture des voies "quasi ouvertes", et l'on voit alors apparaitre des structures résonnantes.

Dans cette présentation, le mouvement vibrationnel est introduit dans l'approximation de Condon mais pour la simplicité de l'exposé, on n'introduira la vibration qu'au paragraphe II.5.

I - PARTAGE DU HAMILTONIEN

Le hamiltonien total H est partagé en deux termes : $H^{(o)}$ et H'. Le hamiltonien $H^{(o)}$ défini dans les deux zones est l'unique hamiltonien subsistant dans la zone externe : il contient le Hamiltonien du coeur ionique, l'opérateur d'énergie cinétique de l'électron externe et le terme d'interaction de Coulomb entre cet électron et le coeur ionique. Les fonctions propres de $H^{(o)}$ sont caractérisées par les nombres quantiques (iv) de coeur ionique et ($\ell\lambda$) de l'électron ; l'ensemble (iv$\ell\lambda$) caractérise une voie de la zone externe. La partie H' ne contient que les termes d'interaction à courte portée. Dans la MQDT en deux étapes, H' est partagé en deux termes, $H^{(1)}$ et $H^{(2)}$, de sorte que $H^{(2)}$, plus petit que $H^{(1)}$, puisse être traité par perturbation. $H^{(1)}$ contient toutes les interactions à courte portée correspondant au continuum de chaque coeur ionique. Il est défini de telle sorte que l'interaction entre les continuums de coeurs ioniques différents ne soit pas prise en compte. A chaque coeur ionique on associe un sous-espace P_i des fonctions d'onde et des voies asymptotiques. $H^{(2)}$ introduit l'interaction entre les continuums des coeurs ioniques et donc entre les voies et il est supposé correspondre à une interaction plus faible que $H^{(1)}$. C'est par l'intermédiaire de $H^{(2)}$ qu'on introduit les phénomènes résonnants comme l'autoionisation.

II - PREMIERE ETAPE DE LA MQDT : TRAITEMENT DES INTERACTIONS ENTRE COEURS VIBRONIQUES APPARTENANT AU MEME ETAT ELECTRONIQUE DE L'ION

Dans cette première étape de la MQDT nous discutons d'abord des fonctions d'onde asymptotiques correspondant au hamiltonien $H^{(o)}$ puis de l'effet de l'interaction à courte portée $H^{(1)}$ sur les fonctions d'onde.

II.1 - Zone externe correspondant à $H^{(o)}$

Lorsque $r \to \infty$, le Hamiltonien se réduit à $H^{(o)}$: la seule interaction e-ion qui subsiste est l'interaction Coulombienne (en 1/r). Les fonctions propres $\varphi_{i\,\ell\lambda}$, du Hamiltonien $H^{(o)}$ peuvent s'écrire comme le produit de la fonction d'onde, Φ_i, de l'ion par celle, $F_{\ell\lambda}(k_i, \overrightarrow{r_N})$, du photoélectron, d'énergie $\varepsilon_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$. (La fonction de spin du photoélectron est incluse dans la fonction Φ_i). La fonction d'onde du coeur ionique joue ici un rôle passif dans la détermination de l'énergie cinétique de l'électron. Elle est négligée dans le reste de ce paragraphe. La fonction d'onde de l'électron dépend du coeur ionique par l'intermédiaire du nombre d'onde k_i. Elle est solution de l'équation de SCHRODINGER en interaction Coulombienne. Puisqu'on ajoutera ensuite des potentiels à courte portée développés en harmoniques sphériques, il est commode de résoudre cette équation en effectuant une séparation des variables angulaires et radiale :

$$\textbf{(13)} \qquad F_{\ell\lambda}(k_i, \vec{r}) = \frac{1}{r} f_\ell(k_i, r)\, Y_{\ell\lambda}(\hat{r}) \qquad \text{où } \hat{r} = (\theta, \varphi)$$

La fonction radiale $f_\ell(k_i, r)$ est solution de l'équation radiale :

$$\textbf{(14)} \qquad f''_\ell(k_i, r) + \left(k_i^2 - \frac{2Z}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right) f_\ell(k_i, r) = 0$$

Le terme en $\ell(\ell+1)/r^2$ représente la barrière centrifuge, laquelle est nulle pour l'onde partielle $s(\ell=0)$ et devient de plus en plus élevée quand ℓ augmente.

Il existe plusieurs ensembles de couples de solutions linéairement indépendantes de cette équation. L'un d'eux est constitué des fonctions Coulombiennes sphériques régulière ($f_\ell^{(o)}$) et irrégulière ($g_\ell^{(o)}$) qui ont pour forme asymptotique (MESSIAH, B35-36) :

$$\textbf{(15a)} \qquad f_\ell^{(0)}(k,r) \underset{r\to\infty}{\sim} \sin\theta_\ell \qquad \text{et} \qquad g_\ell^{(0)}(k,r) \underset{r\to\infty}{\sim} -\cos\theta_\ell$$

où θ_ℓ a été définie par (8).

Un autre couple de solutions est constitué des ondes sphériques Coulombiennes entrante et sortante $u_\ell^\pm$ de forme asymptotique (MESSIAH, B37-38).

(15b) $$u_\ell^\pm \underset{r\to\infty}{\sim} \exp[\pm\, i(\theta_\ell - \sigma_\ell)]$$

où θ_ℓ et σ_ℓ ont été définis dans (8).

L'intérêt de l'introduction de ces deux ensembles de solutions vient de ce que les fonctions Coulombiennes sphériques sont appropriées pour les calculs car elles sont réelles, tandis que les fonctions entrantes et sortantes permettent de définir le nombre de particules qui quittent le système dans le cas de la photoionisation ou le nombre de particules qui entrent en collision avec le système dans le cas des collisions.

II.2 - Zone interne correspondant à $H^{(1)}$.

Considérons d'abord le cas où le hamiltonien $H^{(1)}$ correspond à un seul coeur ionique et est représenté par un potentiel $V(r)$ à symétrie sphérique (i.e. cas atomiques). Ce cas très simple par rapport à notre cas réel nous permettra de voir de quelle façon l'interaction à courte portée modifie la fonction asymptotique. De plus nous verrons qu'on peut traiter les différentes interactions successivement. Partageons $V(r)$ en deux termes $V^{(1a)}(r)$ et $V^{(2a)}(r)$. Introduisons d'abord $V^{(1a)}$ dans les calculs. La fonction d'onde du photoélectron est dans le cas d'une symétrie sphérique écrite sous la forme (13). Si $V^{(1a)}(r)$ décroit asymptotiquement plus vite que $1/r$, le comportement asymptotique de cette fonction est donné par la superposition des solutions asymptotiques de $H^{(o)}$. En particulier, la solution régulière, notée $f_\ell^{(1a)}(k,r)$ revêt l'une des formes équivalentes suivantes :

(16a) $$^K f_\ell^{(1a)}(k,r) \underset{r\to\infty}{\longrightarrow} A_\ell(k)\left[f_\ell^{(o)}(k,r) - \tan(\pi\mu^{(1a)})\, g_\ell^{(o)}(k,r)\right]$$

(16b) $$^S f_\ell^{(1a)}(k,r) \underset{r\to\infty}{\longrightarrow} \tilde{A}_\ell(k)\left[e^{i\theta_\ell} - e^{-2i\pi\mu^{(1a)}} \cdot e^{-i\theta_\ell}\right]$$

(16c) $^{\mu}f_{\ell}^{(1a)}(k,r) \xrightarrow[r\to\infty]{} A_{\ell}^{(1)}(k)\ \sin(\theta_{\ell}+\pi\mu^{(1a)})$

où les indices K, S et μ préfigurent leur appellation dans le cas multivoies considéré ci-dessous.
De même, l'une des solutions irrégulières, $g_{\ell}^{(1a)}(k,r)$, a par exemple pour forme asymptotique :

(16d) $^{\mu}g_{\ell}^{(1a)}(k,r) \xrightarrow[r\to\infty]{} -A_{\ell}^{(1)}(k)\ \cos(\theta_{\ell}+\pi\mu^{(1a)})$

L'influence du potentiel à courte portée se traduit simplement dans (16c) ou (16d) par l'adjonction d'un déphasage supplémentaire $\pi\mu^{(1a)}$. Le défaut quantique, $\mu^{(1a)}$, obtenu dans le continuum a la propriété intéressante de se raccorder continûment au défaut quantique des séries de Rydberg, lors du franchissement du seuil d'ionisation et les formes (16c) ou (16d) sont celles de la représentation dite en voies propres.

Si l'on ajoute maintenant au hamiltonien précédent un nouveau terme $V^{(1b)}(r)$, les nouvelles solutions asymptotiques régulière, $^{\mu}f_{\ell}^{(1b)}(k,r)$ et irrégulière $^{\mu}g_{\ell}^{(1b)}(k,r)$, sont obtenues par une combinaison des précédentes. Ainsi :

(16e) $f_{\ell}^{(1b)}(k,r) \to A_{\ell}^{(2)}(k)\ \sin(\theta_{\ell}+\pi\mu^{(1a)}+\pi\mu^{(1b)})$

où le défaut quantique $\mu^{(1b)}$ représentant asymptotiquement le potentiel $V^{(1b)}(r)$ s'ajoute aux défauts quantiques précédents.

La QDT permet donc, et c'est là un de ses avantages, d'introduire les diverses interactions en étapes successives. A chacune d'elles s'introduit un défaut quantique supplémentaire et les solutions asymptotiques de chaque étape se déduisent aisément des solutions de l'étape précédente.

Revenons au cas moléculaire et au traitement de chaque coeur ionique avec un hamiltonien $H^{(1)}$ correspondant. Près de l'ion moléculaire, le potentiel à courte portée n'est pas à symétrie sphérique. Pour déterminer les fonctions d'onde du hamiltonien $H^{(o)}+H^{(1)}$, on recherche d'abord un ensemble de solutions notées :

$$(17) \qquad \psi_{i\,\ell\lambda}(k_i,\vec{r}) \equiv \mathcal{A}|\Phi_i \;.\; F_{\ell\lambda}(k_i,\vec{r}_N)|$$

$\mathcal{A}$ désigne l'opérateur d'antisymétrie. Asymptotiquement (17) se réduit comme dans II.1 à un simple produit de fonctions Φ_i et $F_{\ell\lambda}$. Aussi décompose-t-on la fonction d'onde de l'électron en ondes partielles :

$$(18) \qquad F_{\ell,\lambda}(k_i,\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{\ell \geqslant |\lambda|}^{\infty} f^{(1)}_{\ell\ell}(k_i,r)\; Y_{\ell\lambda}(\hat{r})$$

Dans la zone externe ($r > r_0$), la généralisation au cas multivoies des fonctions (16a et b) donne l'une des formes asymptotiques suivantes de la fonction d'onde du photoélectron :

(19a) forme en termes de la matrice K :

$$^{K}F_{\ell,\lambda}(k_i,\vec{r}) \xrightarrow[r\to\infty]{} \frac{1}{r}\sqrt{\frac{2}{k\pi}} \sum_{\ell \geqslant |\lambda|}^{\infty} \Big[f^{(0)}_{\ell}(k_i,r)\delta_{\ell\ell'} - K^{(1)}_{i\,\ell\lambda,\,i\,\ell',\lambda}\, g^{(0)}_{\ell}(k_i,r)\Big]\; Y_{\ell\lambda}(\hat{r})$$

(19b) forme en termes de la matrice S :

$$^{S}F_{\ell,\lambda}(k_i,r) \xrightarrow[r\to\infty]{} \frac{1}{ir\sqrt{2k\pi}} \sum_{\ell \geqslant |\lambda|}^{\infty} \Big[e^{i\theta_\ell}\,\delta_{\ell\ell'} - S^{*}_{i\,\ell\lambda,\,i\,\ell',\lambda}\; e^{-i\theta_\ell}\Big]\; Y_{\ell\lambda}(\hat{r})$$

où les matrices K et S sont respectivement les matrices de réaction et de collision et sont reliées par la relation :
$S = (1 + iK)(1 - iK)^{-1}$.

Pour déterminer les éléments de la matrice K, on résoud l'équation de SCHRODINGER (analogue à 14) pour la région interne ($r < r_0$). Pour ce faire, on utilise les expressions (17) et (18). Les fonctions radiales $f^{(1)}_{\ell\ell}$ sont alors les solutions d'un système d'équations intégrodifférentielles couplées, limitées à la zone interne :

(20)

$$\sum_{\ell'} \left[\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + k^2 \right) \delta_{\ell\ell'} - 2V^{ST}_{\ell',\ell}(r) + 2V^{ECH}_{\ell',\ell}(r) \right] f^{(1)}_{\ell\ell'}(k,r) = 0$$

où $V^{ST}_{\ell',\ell}$ et $V^{ECH}_{\ell',\ell}$ sont les termes du développement multipolaire du potentiel statique et de l'interaction non locale d'échange [12]. En r_0, on connait les fonctions et dérivées des fonctions internes $f_{\ell,\ell}$ et externe $f^{(0)}_{\ell}$ et $g^{(0)}_{\ell}$. Un simple système d'équations de continuité permet d'obtenir le facteur de normalisation des fonctions pour la zone interne et la matrice $K^{(1)}$ correspondante de l'expression (19a). La distance r_0 est choisie de façon à ce qu'il y ait stabilisation de la matrice $K^{(1)}$ lorsqu'on effectue une détermination de cette matrice pour des valeurs de r supérieures à r_0 et elle correspond à l'annulation de l'interaction à courte portée.

II.3 - La représentation voies propres iβ

Dans le paragraphe II-2 nous avons donné les différentes formes des fonctions asymptotiques (16) dans le cas simple d'une seule voie. La forme en termes de voies propres se singularise par la particularité d'être continue à travers les seuils. Cette propriété est conservée dans le cas multivoies qui s'obtient d'abord en diagonalisant la matrice K apparaissant dans l'expression (19a). Les valeurs propres ($tg\pi\mu_{i\beta}$) et les vecteurs propres (avec les éléments $< i\ell\lambda | i\beta >$) de cette matrice permettent de transformer (19a) pour obtenir une représentation voies propres (nous ajoutons ici un index i à $F_{\ell\lambda}$ ou F_β pour distinguer les fonctions d'onde associées à des continua différents). En effectuant la combinaison :

(21) $$F_{i\beta}(k_i, \vec{r}) = \sum_{\ell} F_{i\ell\lambda}(k_i, \vec{r}) < i\ell\lambda | i\beta > \cos\pi\mu_{i\beta}$$

on obtient une fonction $F_{i\beta}$ dont le comportement asymptotique est proche de la représentation à une seule voie (16) :

$$(22) \qquad F_{i\beta}(k_i, \vec{r}) \sim \frac{1}{r}\sqrt{\frac{2}{k\pi}} \sum_{\ell} < i\ell\lambda | i\beta > \sin(\theta_\ell + \pi\mu_{i\beta})\ Y_{\ell\lambda}(\hat{r})$$

Il existe une raison supplémentaire pour choisir la représentation en voies propres. Pour tenir compte des discontinuités nucléaires de deux atomes dans la zone interne le nombre d'ondes partielles prises en considération dans les développements en principe infinis des équations (19-22) peut atteindre, pour qu'il y ait convergence, la valeur 10. Or, dans la zone externe, toutes ces ondes partielles, ne "transportent" pas du défaut quantique à courte portée. La représentation en voies propres permet de classer les solutions en fonction du défaut quantique décroissant. Les solutions ayant un défaut quantique inférieur à un certain seuil, à définir, sont éliminées du calcul MQDT. Ceci correspond explicitement à poser que le défaut quantique correspondant est nul. La totalité des ondes partielles sera réintroduite dans les calculs pour obtenir la section efficace différentielle ou le paramètre d'asymétrie β (cf. paragraphe IV).

II.4 - Moment de transition dipolaire

Nous avons vu au chapitre II l'importance, pour la photoionisation, du moment de transition dipolaire. Il peut être exprimé par rapport à n'importe laquelle des expressions (19) de la fonction d'onde de l'état final. Deux formes sont particulièrement importantes : celle en termes d'ondes entrantes et sortantes à laquelle nous aboutirons finalement et celle en termes de voies propres qui est employée dans les calculs. Utilisant cette dernière forme, l'amplitude du moment de transition dipolaire entre l'état initial de fonction d'onde $\psi^{\wedge''}$ et l'état final de fonction d'onde $\psi_{i\beta} = \mathscr{A}|\Phi_i\ F_{i\beta}|$ s'écrit pour chaque voie ($i\nu\beta$) :

$$(23) \qquad D_{i\beta}^{\Lambda\leftarrow\Lambda''} = \langle \psi_{i\beta} | \sum_{j=1}^{N} e\,\vec{r}_j \,| \psi_{\Lambda''} \rangle$$

Dans l'approximation où les états initial et final sont décrits par une seule configuration et construits sur le même ensemble d'orbitales liées du coeur, le moment de transition se réduit à la simple intégrale :

$$(24) \qquad D_{i\beta}^{\Lambda\leftarrow\Lambda''} = \langle F_{i\beta} | e\,\vec{r} | \phi^{in} \rangle$$

où ϕ^{in} est l'orbitale initiale d'où est éjecté l'électron et $F_{i\beta}$ la fonction d'onde de l'état final définie en (21).

II.5 - Introduction de la vibration

Jusqu'ici le mouvement vibrationnel a été occulté. Si on l'introduit, il faut remplacer la fonction d'onde (17) de chaque état électronique, par la fonction d'onde $\psi_{i\,v\,\ell\lambda}$ associée à un état vibronique (iv) donné. Chaque état électronique (i) est remplacé par n_v états vibroniques (iv). Dans l'approximation de Born-Oppenheimer la fonction d'onde totale s'écrit pour l'état final comme un simple produit des fonctions d'onde électronique et vibrationnelle :

$$(25) \qquad \psi_{i\,v\,\ell\lambda}(k_i, \vec{r}, R) = \psi_{i\,\ell\lambda}(k_i, \vec{r}) \cdot \chi_v(R)$$

Une expression semblable peut être définie pour l'état initial. A la place des sous-matrices $K_i^{(1)}$ composées d'éléments $K_{i\,\ell\lambda,\,i\,\ell',\lambda}^{(1)}$ nous définissons des sous-matrices $K_{i\,v}^{(1)}$ composées d'éléments $K_{i\,v\,\ell\lambda,\,i\,v',\ell',\lambda}^{(1)}$ suivants :

$$(26) \qquad K_{i\,v\,\ell\lambda,\,i\,v',\ell',\lambda}^{(1)} \equiv \langle \chi_{i\,v}(R) | K_{i\,\ell\lambda,\,i\,\ell',\lambda}^{(1)}(R) | \chi_{i\,v'}(R) \rangle$$

Dans l'approximation de Condon, on a la simplification supplémentaire :

$$(27) \qquad K^{(1)}_{i v \ell \lambda, i v \ell' \lambda} = K^{(1)}_{i \ell \lambda, i \ell' \lambda} \cdot < \chi_{i v} | \chi_{i v'} > = K^{(1)}_{i \ell \lambda, i \ell' \lambda} \cdot \delta_{v v'}$$

Dans ce cas la matrice $K^{(1)}_{i v}$ n'introduit donc pas de couplage entre voies vibrationnelles (du même coeur ionique). De plus, ses éléments seront indépendants de la vibration ainsi qu'évidemment ses valeurs propres ($\tan \pi \mu_{i \beta}$) et les éléments $< i \ell \lambda | i \beta >$ des vecteurs propres, pour lesquels on peut omettre l'indice v. Mais les fonctions d'onde asymptotiques $F_{i v \ell \lambda}$ et fonctions propres $F_{i v \beta}$ dépendent, elles, de la vibration puisqu'elles sont fonctions du nombre d'onde $k_{i v}$.

Le moment de transition en termes de voies propres dans l'approximation de Condon devient :

$$(28) \qquad D^{\Lambda \leftarrow \Lambda''}_{i v \beta} = < F_{i \beta} | e \vec{r} | \phi^{in} > < \chi_{i v} | \chi_{v_o} >$$

où χ_{v_o} est la fonction d'onde de vibration de l'état initial correspondant au niveau v_o et $F_{i \beta}$ est la fonction d'onde électronique en termes de voies propres (voir équations (21) et (22).

III - DEUXIEME ETAPE DE LA MQDT : TRAITEMENT DES INTERACTIONS ENTRE VOIES ASSOCIEES A DES COEURS VIBRONIQUES APPARTENANT A DES ETATS ELECTRONIQUES DIFFERENTS DE L'ION

III.1 - La fonction d'onde du hamiltonien total

Jusqu'ici nous avons traité chaque coeur ionique séparément. Pour obtenir les effets d'autoionisation, il est indispensable de coupler les différents coeurs ioniques. Ce couplage se fait par l'intermédiaire de l'opérateur répulsion électronique $H^{(2)} = e^2/r_{12}$. En réalité la matrice $K^{(2)}$ qui tient compte asymptotiquement de cette interaction peut s'écrire comme un développement perturbationnel en termes de $H^{(2)}$. Nous nous limitons ici au premier terme de ce développement. Si l'on tient compte de la vibration, on obtient la forme suivante pour $K^{(2)}$:

(29) $K^{(2)}_{iv\beta,i'v'\beta'} \# < iv| < i\beta|H^{(2)}|i'\beta' > |i'v' >$

qui prend la forme dans le cas de l'approximation de Condon :

(30) $K^{(2)}_{iv\beta,i'v'\beta'} \# < iv|i'v' > < i\beta|H^{(2)}|i'\beta' >$

La matrice $K^{(2)}$ a une structure particulière : du fait du partage du hamiltonien en 2 termes $H^{(1)}$ et $H^{(2)}$, où $H^{(2)}$ couple des voies appartenant à des coeurs ioniques i différents, les éléments diagonaux de cette matrice sont nuls. Nous présentons dans la Table 2a la structure de cette matrice. Bien qu'il n'y ait pas, dans l'approximation de Condon, d'interaction directe entre voies issues de niveaux vibrationnels différents d'un même coeur électronique de l'ion, il est à noter qu'il existe cependant une interaction indirecte entre ces voies par couplage avec des voies associées à un autre coeur électronique de l'ion.

La fonction d'onde ψ_α du hamiltonien total est obtenue par perturbation, en utilisant le formalisme des collisions à deux potentiels (RODBERG et THALER [27]) :

(31)

$$\hat{\psi}_{\alpha E} \xrightarrow[r>r_o]{} \sum_{|iv\beta>} \sum_{\substack{|i'v'\beta'> \\ (i'v' \neq iv)}} \Big(|iv\beta > \delta_{iv\beta,i'v'\beta'} - W^{-1} |\overline{iv\beta} > . < iv\beta|\overline{K}^{(2)}|i'v'\beta' > \Big) < i'v'\beta'|\alpha > \cos\pi\mu_\alpha$$

où $|\overline{iv\beta} >$ désigne la fonction irrégulière associée à la fonction régulière $|iv\beta >$;

W est le Wronskien de ces fonctions ;

l'opérateur $\overline{K}^{(2)}$ est une expression condensée du développement en termes de $H^{(2)}$ évoqué ci-dessus.

Si l'on écrit
$< i\nu\beta | \bar{K}^{(2)} | i'\nu'\beta' > = < i\nu\beta | \alpha > \tan(\pi\mu_\alpha) < \alpha | i'\nu'\beta' >$ on obtient facilement la forme suivante :

(32)

$$\psi^{\wedge}_{\alpha E} \xrightarrow[r>r_o]{} \sum_{|i\nu\beta>\in P_i} \phi_i \; \chi_{i\nu} \left[f^{\lambda(o)}_{\beta}(\nu_{i\nu},\vec{r}) \; \mathscr{C}^{\wedge}_{i\nu\beta,\alpha} - g^{\lambda(o)}_{\beta}(\nu_{i\nu},\vec{r}) \; \mathscr{S}^{\wedge}_{i\nu\beta,\alpha} \right]$$

où entre (31) et (32) nous avons utilisé les expressions $|i\nu\beta > = \phi_i \chi_{i\nu} f^{\lambda(o)}_{\beta}$ et $|\overline{i\nu\beta} > = \phi_i \chi_{i\nu} g^{\lambda(o)}_{\beta}$ et où $f^{\lambda(o)}_{\beta}$ et $g^{\lambda(o)}_{\beta}$ sont les fonctions régulière et irrégulière de l'électron excité :

(33a) $$f^{\lambda(o)}_{\beta}(\nu_{i\nu},\vec{r}) = \sum_{\ell} Y_{\ell\lambda}(\hat{r}) \; f^{(o)}_{\ell\lambda}(\nu_{i\nu},r) < i\ell\lambda | i\beta >$$

(33b) $$g^{\lambda(o)}_{\beta}(\nu_{i\nu},\vec{r}) = \sum_{\ell} Y_{\ell\lambda}(\hat{r}) \; g^{(o)}_{\ell\lambda}(\nu_{i\nu},r) < i\ell\lambda | i\beta >$$

et où les coefficients du mélange s'écrivent :

(34a) $$\mathscr{C}^{\wedge}_{i\nu\beta,\alpha} = < i\nu\beta | \alpha > \cos[\pi(\mu_{i\beta} + \mu_\alpha)]$$

(34b) $$\mathscr{S}^{\wedge}_{i\nu\beta,\alpha} = < i\nu\beta | \alpha > \sin[\pi(\mu_{i\beta} + \mu_\alpha)]$$

III.2 - Le moment de transition $D^{\wedge' \leftarrow \wedge''}_{\alpha}$

Les éléments de la matrice $K^{(2)}$ ont été considérés comme indépendants de l'énergie. Il en résulte que la contribution des intégrales qui correspondent au 2ème terme de l'expression (31) de ψ_α est nulle et que le moment de transition $D^{\wedge' \leftarrow \wedge''}_{\alpha}$ entre l'état initial (de fonction d'onde $\psi^{\wedge''}$) et l'état final (de fonction d'onde ψ_α) n'est déterminé que de façon approchée. Pour préserver la normalisation, on impose $\cos\pi\mu_\alpha = 1$. Ces approximations sont justifiées si l'interaction $H^{(2)}$ est faible. On obtient alors :

$$(35) \qquad D_{\alpha}^{\Lambda \leftarrow \Lambda''} = < \psi_{\alpha}^{\Lambda}(E) | \vec{\mu} | \psi^{\Lambda''} > = \sum_{|iv\beta>} < iv\beta | \alpha > D_{iv\beta}^{\Lambda \leftarrow \Lambda''}$$

Bien que l'on ait négligé le 2ème terme dans l'expression de ψ_{α}, il y a quand même introduction de l'autoionisation à travers les coefficients de mélange $< iv\beta | \alpha >$

IV - SOLUTION DU SYSTEME D'EQUATIONS DE LA MQDT ET OBTENTION DES MOMENTS DE TRANSITION POUR LES VOIES OUVERTES UNIQUEMENT

Jusqu'ici nous avons traité sans les distinguer toutes les voies collisionnelles que nous avons prises en considération. Dans l'introduction à ce chapitre, nous avons mentionné que physiquement il y a des voies qui sont ouvertes tandis que d'autres sont fermées (ou quasi fermées) ; les voies ouvertes (sous espace P) ont asymptotiquement une amplitude non nulle tandis que les voies fermées (sous espace Q) s'annulent. Du point de vue de l'observation et de la mesure de la section efficace nous ne voyons que les voies ouvertes et il est nécessaire de mettre au point une procédure permettant d'inclure les voies fermées et leurs interactions dans les voies ouvertes. C'est ce qu'on fait précisément en résolvant le système d'équations MQDT. Nous commençons par définir une combinaison linéaire des fonctions ψ_{α} (32) :

$$(36) \qquad \psi_{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{N} A_{\alpha\rho} \; \psi_{\alpha}$$

$\alpha \in P+Q$ l'ensemble des voies ouvertes et fermées tandis que $\rho \in P$ ensemble des voies ouvertes. La fonction ψ_{ρ} doit avoir l'expression asymptotique habituelle en termes des voies propres :

$$(37) \qquad \psi_{\rho} = \sum_{i} |iv> \sum_{\beta} \Big[f_{\beta}^{\lambda(o)} (\nu_{iv}, \vec{r}) < iv\beta | \rho > \cos\pi\tau_{\rho}$$

$$- g_{\beta}^{\lambda(o)} (\nu_{iv}, \vec{r}) < iv\beta | \rho > \sin\pi\tau_{\rho} \Big]$$

Introduisant (32) dans (36) et identifiant les coefficients de fonctions régulières $f_\beta^{\lambda(o)}$ et $g_\beta^{\lambda(o)}$ nous obtenons le système d'équations :

$$\textbf{(38a)} \quad \sum_\alpha [C_{i\nu\beta,\alpha} \sin\pi\tau_\rho - \mathcal{S}_{i\nu\beta,\alpha} \cos\pi\tau_\rho] A_{\alpha\rho} = 0, \quad \forall\ i\nu\beta \in P$$

$$\textbf{(38b)} \quad \sum_\alpha [C_{i\nu\beta,\alpha} \cos\pi\tau_\rho + \mathcal{S}_{i\nu\beta,\alpha} \sin\pi\tau_\rho] A_{\alpha\rho} = \langle i\nu\beta | \rho \rangle, \ \forall\ i\nu\beta \in P$$

Pour les voies fermées, il faut annuler le coefficient de l'exponentielle croissante, c'est-à-dire annuler asymptotiquement l'amplitude de la fonction d'onde dans la représentation de ψ_ρ et ψ_α en ondes sortantes et entrantes (du type 15.b). On obtient :

$$\textbf{(38c)} \quad \sum_\alpha [\sin\pi\nu_{i\nu}\ C_{i\nu\beta,\alpha} + \cos\pi\nu_{i\nu}\ \mathcal{S}_{i\nu\beta,\alpha}] A_{\alpha\rho} = 0, \ \forall\ i\nu\beta \in Q$$

où $\nu_{i\nu} = \sqrt{-\dfrac{1}{2\,\epsilon_{i\nu}}}$

Les équations (38a) et (38c) forment le système MQDT et peuvent se mettre sous la forme d'un système aux valeurs propres généralisées

$$\textbf{(39)} \quad \Delta A = \theta\ A\ b$$

où $\Delta_{i\nu\beta,\alpha} = C_{i\nu\beta,\alpha}$ et $\theta_{i\nu\beta,\alpha} = \mathcal{S}_{i\nu\beta,\alpha}$ pour les voies $i\nu\beta \in \mathbb{P}$

$\Delta_{i\nu\beta,\alpha} = \sin(\pi\nu_{i\nu})\ C_{i\nu\beta,\alpha} + \cos(\pi\nu_{i\nu})\ \mathcal{S}_{i\nu\beta,\alpha}$ et $\theta_{i\nu\beta,\alpha} = 0$ pour les voies $i\nu\beta \in \mathbb{Q}$

$b_{\rho\rho'} = \delta_{\rho\rho'}\ \cot(\pi\tau_\rho)$.

Cette équation nous permet donc d'obtenir les défauts quantiques τ_ρ et les coefficients $A_{\alpha\rho}$ incluant les phénomènes résonnants. Pour obtenir les vecteurs propres $|\rho\rangle$ qui diagonalisent la matrice de collision des voies ouvertes, il suffit de calculer leurs composantes $\langle i\nu\beta|\rho\rangle$ dans la base $|i\nu\beta\rangle$, en

utilisant (38b) où l'on injecte les coefficients $A_{\alpha\rho}$. Pour obtenir les composants $< i\nu\ell\lambda|\rho >$ dans la base $|i\nu\ell\lambda >$ on utilise une forme légèrement différente :

(40)

$$< i\nu\ell\lambda|\rho > = \sum_{i\nu\beta\in P} < i\ell\lambda|i\beta > \sum_{\alpha\in P\otimes Q} A_{\alpha\rho}[C_{i\nu\beta,\alpha}\cos\pi\tau_\rho + \mathcal{S}_{i\nu\beta,\alpha}\sin\pi\tau_\rho]$$

Le système MQDT nous a permis d'obtenir les défauts quantiques et les coefficients de transformation. Nous pouvons les utiliser dans n'importe quelle forme asymptotique définie au paragraphe II-2. Du point de vue de la photoionisation, il y a une forme qui correspond au départ d'un électron et un seul après photoionisation. C'est la forme en termes d'ondes entrantes et sortantes avec une normalisation "ingoing". Elle a été discutée dans le chapitre II et dans le paragraphe II de ce chapitre ; nous ne reviendrons plus ici sur sa signification physique. On peut à partir des formes (16b) ou (19b) trouver la transformation entre les voies propres ρ et la forme en termes d'ondes entrantes et sortantes :

(41) $$\psi^{(-)}_{i\nu\ell\lambda} = \sum_\rho < i\nu\ell\lambda|\rho > e^{i\pi\tau_\rho}\ \psi_\rho$$

Les moments de transition correspondants à la normalisation "ingoing" peuvent aussi être obtenus facilement :

(42) $$D^{(-)}_{i\nu\ell\lambda} = \sum_\rho < i\nu\ell\lambda|\rho > e^{i\pi\tau_\rho} \sum_\alpha A_{\alpha\rho}\ D_\alpha$$

Nous pouvons utiliser (42) pour obtenir les sections efficaces différentielle et totale données au chapitre II, Eqs. (11) et (12).

V - REMARQUES

(i) L'établissement du système d'équations MQDT (38) nécessite que l'on puisse distinguer entre voies ouvertes (sous espace P) et voies fermées (sous espace Q). Le critère de sélection est le nombre d'ondes ν_{iv} en fonction duquel doivent être explicitement exprimées les fonctions ψ_α et ψ_ρ ainsi que les fonctions Coulombiennes f, g, $u_\ell^\pm$.

(ii) Les résonances du spectre de photoionisation sont dues aux fortes variations du moment de transition en fonction de l'énergie du photon. Celles-ci résultent de celles des coefficients $A_{\alpha\rho}$, et donc des éléments $< iv\beta|\rho >$ et $< iv\ell\lambda|\rho >$ tandis que les grandeurs électroniques (telles que les éléments des matrices K, les défauts quantiques, les moments de transition (D_α)) sont définies indépendamment de la fermeture des voies et ne varient donc que lentement avec l'énergie. De ce fait, si le domaine d'énergie étudié n'est pas trop étendu, ces grandeurs électroniques peuvent être calculées pour une seule valeur de l'énergie, alors que la résolution du système d'équations MQDT (39) doit être effectuée pour plusieurs valeurs de l'énergie. Celles-ci constitueront une "grille" en énergie qui sera formée de façon à reproduire au mieux les nombreuses résonances dues aux nombreux états de Rydberg qui convergent vers un seuil d'ionisation.

(iii) La méthode développée par LR1 permet de réduire le nombre de voies dans les calculs intermédiaires de diagonalisation des matrices $K^{(1)}$ et $K^{(2)}$ et dans le système MQDT (39) et donc d'alléger notablement ces calculs. Mais il faut souligner que cette méthode permet d'affecter finalement un moment de transition à toutes les voies asymptotiques sans en éliminer aucune.

CHAPITRE IV

L'AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE "PURE" ET L'AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE COUPLEE A L'AUTOIONISATION ELECTRONIQUE

I - L'ORIGINE DE L'AUTOIONISATION

Nous avons introduit au chapitre II la notion d'autoionisation, c'est-à-dire le couplage entre un état discret et un état du continuum générant une résonance. S'il s'agit de deux états vibrationnels d'un même coeur électronique, l'autoionisation est dite autoionisation vibrationnelle pure. Dans le cas de deux états de coeurs électroniques différents l'autoionisation vibrationnelle est couplée à l'autoionisation électronique.

Considérons d'abord l'autoionisation vibrationnelle "pure" dans le cas d'un seul état électronique. L'équation de SCHRODINGER est automatiquement diagonale et la seule interaction qui subsiste est l'interaction vibronique due au terme d'énergie cinétique nucléaire. Cette interaction vibronique est reliée à la variation du défaut quantique avec la distance internucléaire. C'est de cette façon que nous prenons en considération ci-dessous l'autoionisation vibrationnelle pure.

Dans le cas plus général de deux ou plusieurs états électroniques la situation est un peu plus compliquée. Pour calculer l'effet de l'autoionisation électronique et vibrationnelle, deux représentations différentes des fonctions d'onde électroniques peuvent être introduites. Dans la première, dite représentation diabatique des états électroniques, le hamiltonien cinétique nucléaire est diagonalisé, mais chaque état est une solution approchée du hamiltonien électronique ; la dépendance en R de l'interaction résiduelle couple les niveaux vibrationnels de deux états électroniques différents et donne l'autoionisation diaba-

tique vibrationnelle. Dans la seconde représentation, dite adiabatique, le hamiltonien électronique total est diagonalisé, mais il subsiste une interaction vibronique due à l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire [28].

Dans le chapitre précédent, nous avons développé la théorie du défaut quantique, vibration incluse, dans l'approximation de Condon. Ici nous allons étendre le modèle précédent pour inclure l'autoionisation vibrationnelle "pure". Pratiquement nous avons à recalculer les quantités à inclure dans la première et seconde étape de la MQDT sans toutefois changer le nombre des voies à prendre en considération et en restant dans le cadre de cette méthode. Ce qui changera c'est que certains éléments de la matrice K seront maintenant non nuls. Le calcul ne se fera pas par l'intermédiaire de l'interaction vibronique mais en tenant compte semi-empiriquement de la variation avec R des quantités électroniques, c'est-à-dire des défauts quantiques, coefficients de transformation, éléments de la matrice d'interaction et des moments de transition.

Pour introduire l'autoionisation vibrationnelle "pure" en plus de l'autoionisation électronique, nous devons repartir des équations exactes (26), (29) et (24). Nous réécrivons ces expressions pour mémoire :

(43a) $$K^{(1)}_{i v \ell \lambda, i v' \ell' \lambda} = \langle \chi_{i v} | K^{(1)}_{i \ell \lambda, i \ell' \lambda}(R) | \chi_{i v} \rangle$$

(43b) $$K^{(2)}_{i v \beta, i' v' \beta'} = \langle \chi_{i v} | K^{(2)}_{i \beta, i' \beta'} | \chi_{i' v'} \rangle$$

(43c) $$D_{i v \beta} = \langle \chi_{i v} | D_{i \beta} | \chi_{v_o} \rangle$$

Le mélange entre voies iv et iv' introduit par la matrice $K^{(1)}$ produit l'autoionisation vibrationnelle "pure". Les éléments $K^{(2)}$ couplent l'autoionisation vibrationnelle à l'autoionisation électronique. Ce deuxième couplage était déjà présent dans le modèle précédent.

II - LE DEVELOPPEMENT DE TAYLOR ET L'INTRODUCTION DE PARAMETRES EMPIRIQUES

Pour calculer les intégrales (43), il faut connaitre la façon dont chaque grandeur électronique varie avec R. Ceci pourrait être obtenu en calculant la variation de ces grandeurs en fonction de R. Mais un tel calcul s'avère trop "lourd" pour l'objectif d'exploration préliminaire que nous nous sommes fixés. Considérant qu'en l'absence de forte perturbation accidentelle on peut s'attendre à une évolution douce en R de ces grandeurs électroniques dans la région de recouvrement des fonctions d'onde de vibration, il est suffisant, pour notre propos, d'effectuer un développement de Taylor des expressions (43) autour d'une valeur particulière (R_e) de R.

Ainsi pour la matrice $K^{(1)}$, le développement au voisinage de la distance d'équilibre R_e s'écrit :

$$\textbf{(44)} \quad K^{(1)}_{i v \ell \lambda, i v' \ell' \lambda} = K^{(1)}_{i \ell \lambda, i \ell' \lambda}(R_e) < \chi_{i v} | \chi_{i v'} >$$

$$+ \left(\frac{\partial K^{(1)}_{i \ell \lambda, i \ell' \lambda}}{\partial R} \right)_{R = R_e} < \chi_{i v} | R - R_e | \chi_{i v'} >$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 K^{(1)}_{i \ell \lambda, i \ell' \lambda}}{\partial R^2} \right)_{R = R_e} < \chi_{i v} | (R - R_e)^2 | \chi_{i v'} > + \ldots$$

En supposant que l'on connaisse les dérivées du développement de Taylor, notre tâche se réduit au calcul des intégrales vibrationnelles contenant les diverses puissances de $R-R_e$.

Une forme plus intéressante que (44), pour la discussion et les calculs, s'obtient en factorisant le terme indépendant de R :

$$\textbf{(45)} \quad K^{(1)}_{i v \ell \lambda, i v' \ell' \lambda} = K^{(1)}_{i \ell \lambda, i \ell' \lambda} \left[1 + \frac{1}{K^{(1)}_{i \ell \lambda, i \ell' \lambda}} \left(\frac{\partial K^{(1)}_{i \ell \lambda, i \ell' \lambda}}{\partial R} \right)_{R = R_e} \right.$$

$$\left. . < \chi_{i v} | R - R_e | \chi_{i v'} > + \ldots \right]$$

L'avantage de cette forme apparait, dans le cas d'un traitement semi-empirique, où l'on remplace $1/K^{(1)}\ (\partial K^{(1)}/\partial R)_{R=R_e}$ par des paramètres empiriques ajustables $p^{(1)}_{i\ell\lambda,i\ell'\lambda}$. De plus comme nous le justifions ci-dessous et pour en diminuer le nombre, ces paramètres sont pris indépendants de $\ell\ell'$: $p^{(j)}_{i\ell\lambda,i\ell'\lambda} \simeq p^{(j)}_{\lambda}$.

Faisant le même raisonnement pour les équations (43b) et (43c), avec bien sûr une nouvelle définition des paramètres, nous pouvons écrire les trois équations (43) sous la forme :

(46a)

$$K^{(1)}_{iv\ell\lambda,iv'\ell'\lambda} = K^{(1)}_{i\ell\lambda,i\ell'\lambda} \Big[< \chi_{iv}|\chi_{iv'} > + p^{(1)}_{i\lambda} < \chi_{iv}|R-R_e|\chi_{iv'} > + p^{(2)}_{i\lambda} < \chi_{iv}|(R-R_e)^2|\chi_{iv'} > + \ldots \Big]$$

(46b)

$$K^{(2)}_{iv\ell\lambda,i'v'\ell'\lambda} = K^{(2)}_{i\ell\lambda,i'\ell'\lambda} \Big[< \chi_{iv}|\chi_{i'v'} > + q^{(1)}_{i\lambda,i'\lambda'} < \chi_{iv}|R-R_e|\chi_{i'v'} > + q^{(2)}_{i\lambda,i'\lambda'} < \chi_{iv}|(R-R_e)^2|\chi_{i'v'} > + \ldots \Big]$$

(46c)

$$D_{iv\ell\lambda} = D_{i\ell\lambda} \Big[< \chi_{iv}|\chi_{v_o} > + r^{(1)}_{i\lambda} < \chi_{iv}|R-R_e|\chi_{v_o} > + r^{(2)}_{i\lambda}|< \chi_{iv}(R-R_e)^2|\chi_{v_o} > + \ldots \Big]$$

où les paramètres $q^{(j)}_{i\ell\lambda,i'\ell'\lambda'}$ et $r^{(j)}_{i\ell\lambda}$ relatifs respectivement aux éléments $K^{(2)}_{iv\ell\lambda,i'v'\ell'\lambda'}$ et $D_{iv\ell\lambda}$ sont définis de façon similaire aux paramètres $p_{i\lambda}$ relatifs aux éléments $K^{(1)}_{iv\ell\lambda,iv'\ell\lambda}$. Ils ont été aussi approximés par $q^{(j)}_{i\lambda,i'\lambda'}$ et $r^{(j)}_{i\lambda}$ comme l'avait été $p^{(j)}_{i\ell\lambda,i\ell'\lambda}$ par $p^{(j)}_{i\lambda}$.

Les approximations présentées ci-dessus peuvent être justifiées ainsi :

(i) l'indépendance des paramètres de développements (46) vis à vis de ℓ et ℓ' mais pas de λ (la symétrie moléculaire) peut être reliée à la notion d'orbitale moléculaire du continuum. Ces orbitales sont semblables aux orbitales moléculaires discrètes et il y a une continuité entre ces orbitales à travers les seuils d'ionisation. Le développement multipolaire (18) des orbitales moléculaires du continuum commence à $\ell = \lambda$ (0 pour la symétrie σ, 1 pour π, etc...) Or plus ℓ est faible plus la pénétration est grande car la barrière centrifuge qui empêche cette pénétration est faible. Ce caractère différent par symétrie moléculaire justifie l'introduction d'un paramètre par symétrie moléculaire.
(ii) La factorisation (45) permet de garder une dépendance en ℓ,ℓ' pour tous les termes du développement multipolaire de la matrice K. Autrement dit, on suppose que cette dépendance est la même dans le terme indépendant de R et dans toutes les dérivées (c'est le rapport qui est indépendant de ℓ et non pas la dérivée elle même) ;
(iii) l'équation (45) se factorise, comme dans l'approximation de Condon, en deux termes : un terme électronique et un terme vibronique. De telle sorte qu'on peut directement comparer le facteur Franck-Condon au développement entre parenthèses apparaissant dans (45).

Dans les expressions (46b) et (46c) il serait possible d'éliminer le 2ème terme des développements si l'on choisit comme valeur particlière de R_e le R-centroïd $R_{vv'}$; mais la valeur de celui-ci dépend du couple (v,v') et son utilisation pour plusieurs couples de (v,v') aurait nécessité le calcul des grandeurs électroniques pour les diverses valeurs $R_{vv'}$ ce qui est aussi lourd qu'un calcul à diverses distances internucléaires suivi d'une interpolation.

III - COMMENT INTRODUIRE L'AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE DANS LA MQDT

III.1 - La matrice $K^{(1)}$

Pour introduire l'autoionisation vibrationnelle dans la MQDT en deux étapes, trois possibilités se présentent :

(i) travailler en termes des voies $iv\ell\lambda$ comme dans la version originale de la MQDT en deux étapes de GIUSTI-SUZOR et LEFEBVRE-BRION [24] ;
(ii) écrire la matrice $K^{(1)}_{iv\ell\lambda,iv'\ell'\lambda}$ de la première étape comme :

$$(47) \qquad K^{(1)}_{iv\ell\lambda,iv'\ell'\lambda} \simeq {}^{FC}K^{(1)}_{iv\ell\lambda,iv'\ell'\lambda} + {}^{P}K^{(1)}_{iv\ell\lambda,iv'\ell'\lambda}$$

en diagonalisant dans la première étape ${}^{FC}K^{(1)}$ pour obtenir des voies $iv\beta$ à utiliser comme base pour la deuxième étape. Ce sont les mêmes voies ($iv\beta$) que dans le cas de l'approximation de Condon ;
(iii) diagonaliser la matrice complète $K^{(1)}_{iv\ell\lambda,iv'\ell'\lambda}$ pour obtenir les voies $\overline{i\beta}$.
Le choix entre ces trois possibilités résulte d'une condition obligatoire que doivent vérifier les voies dans la MQDT. Avec le type de voie choisi nous devons pouvoir définir avec précision le partage de l'énergie photonique en énergie de coeur ionique et énergie cinétique de l'électron partant. Or si pour les deux premiers types de voies on peut écrire $h\nu = E_{iv} + \epsilon_{\ell\lambda}$ et $h\nu = E_{iv} + \epsilon_{\beta\lambda}$, dans le troisième type de voie le niveau vibrationnel de l'ion n'est plus défini parce que la diagonalisation mélange les divers niveaux de vibration et on ne peut par conséquent plus définir l'énergie vibrationnelle de l'ion et effectuer le partage ion-électron de l'énergie photonique. Les voies $iv\ell\lambda$ et $iv\beta$ ont cette propriété parce que l'énergie de toutes les solutions correspondant à un coeur ionique donné sont dégénérées. Le choix entre $iv\ell\lambda$ et $iv\beta$ se fait aisément sur la base des arguments développés dans le chapitre précédent sur la MQDT : le nombre de voies $iv\beta$ est inférieur au nombre des voies $iv\ell\lambda$, ce qui réduit la taille des calculs.

Nous avons donc choisi la variante (ii) que nous présentons maintenant plus en détail. Les éléments ${}^{FC}K^{(1)}_{i v \ell \lambda, i v' \ell' \lambda}$ de l'équation (47) sont ceux de l'approximation de Condon, donnés en (22). La matrice ${}^{FC}K^{(1)}$ est formée de blocs disjoints en (iv) qui sont identiques entre eux pour les différentes valeurs de v d'un même coeur ionique. De ce fait, la diagonalisation de cette matrice donnera, pour chaque bloc (v) d'un coeur ionique (i), les mêmes défauts quantiques $\mu_{i\beta}$ et les mêmes coefficients de mélange $< i\ell\lambda | i\beta >$, tous indépendants de v. Les éléments ${}^{P}K^{(1)}_{i v \ell \lambda, i v' \ell' \lambda}$ de perturbation couplent les voies $(\ell\lambda)$ des divers niveaux vibrationnels d'un même coeur ionique et donnent l'autoionisation vibrationnelle pure (figures 4a et 4b). S'ils sont faibles par rapport à ceux de la matrice ${}^{FC}K^{(1)}$, ils peuvent être traités par perturbation et inclus dans la seconde étape de la MQDT. Exprimés dans la base $| iv\beta >$ qui diagonalise la matrice ${}^{FC}K^{(1)}$, ils s'écrivent :

$$(48) \qquad {}^{P}K^{(1)}_{i v \beta, i v' \beta'} = \sum_{\ell} \sum_{\ell'} < i\beta | i\ell\lambda > {}^{P}K^{(1)}_{i v \ell \lambda, i v' \ell' \lambda} < i\ell'\lambda | i\beta' >$$

BU LILLE

L'équation (48) peut s'écrire sous la forme :

$$(49) \qquad {}^{P}K^{(1)}_{i v \beta, i' v' \beta'} = \sum_{\ell} \sum_{\ell'} < i\beta | i\ell\lambda > K^{(1)}_{i \ell \lambda, i \ell' \lambda} < i\ell'\lambda | i\beta' > \mathcal{V}^{(1)}_{i \lambda, v v'}$$

$$= \delta_{\beta\beta'} \, (\tan \pi \mu_{i\beta}) \, \mathcal{V}^{(1)}_{i \lambda, v v'}$$

où le terme vibrationnel s'écrit :

(50)

$$\mathcal{V}^{(1)}_{i \lambda, v v'} = p^{(1)}_{i \lambda} < \chi_{i v} | (R-R_e) | \chi_{i v'} > + p^{(2)}_{\lambda} < \chi_{i v} | (R-R_e)^2 | \chi_{i v'} > + \ldots$$

On constate que la matrice ${}^{P}K^{(1)}$ a la particularité d'être diagonale en β mais pas en v,v'. Nous présentons dans la Table 2b la structure de cette matrice.

III.2 - La matrice $K^{(2)}$

De même, on peut écrire les éléments de la matrice $K^{(2)}$ de l'équation (46c) dans la base (ivβ), sous la forme du produit d'un terme électronique par un terme vibrationnel :

$$(51)\quad K^{(2)}_{i\nu\beta,i'\nu'\beta'} = K^{(2)}_{i\beta,i'\beta'}\ \mathcal{V}^{(2)}_{i\lambda\nu,i'\lambda'\nu'}\ (1-\delta_{ii'})$$

où

$$(52)\quad \mathcal{V}^{(2)}_{i\lambda\nu,i'\lambda'\nu'} = \langle \chi_{i\nu}|\chi_{i'\nu'}\rangle + q^{(1)}_{i\lambda,i'\lambda'} \langle \chi_{i\nu}|(R-R_e)|\chi_{i'\nu'}\rangle + ..$$

La matrice $K^{(2)}$ a la même forme que dans l'approximation de Condon (dans cette approximation, le terme $\mathcal{V}^{(2)}$ se limite au recouvrement $\langle \chi_{i\nu}|\chi_{i'\nu'}\rangle$). Elle couple les voies issues des niveaux vibrationnels de coeurs électroniques i et i' distincts (cf. figures 4a et 4b).

III.3 - Le regroupement des matrices $K^{(1)}$ et $K^{(2)}$

Puisque la MQDT permet d'ajouter les diverses interactions en plusieurs étapes, il serait possible d'introduire successivement les interactions dues à l'autoionisation vibrationnelle pure et représentées par la matrice ${}^{P}K^{(1)}$, puis celles dues à l'autoionisation électronique couplée à l'autoionisation vibrationnelle et représentées par la matrice $K^{(2)}$. Par diagonalisation de la matrice ${}^{P}K^{(1)}$, on obtiendrait alors les défauts quantiques $\mu_{i\bar{\beta}}$, les éléments de passage $\langle i\nu\beta|i\bar{\beta}\rangle$ et les fonctions (propres) $f^{(1)}_{i\bar{\beta}}(\vec{r})$ et $g^{(1)}_{i\bar{\beta}}(\vec{r})$. Celles-ci mélangent les fonctions d'un même coeur ionique et s'écrivent d'une manière analogue aux équations 32-34. Ainsi :

$$(53a)\quad f^{(1)}_{i\bar{\beta}}(\vec{r}) = \sum_{\nu} |\nu\rangle \sum_{\beta} \Big\{ f^{(01)}_{i\beta}(\nu_{i\nu},\vec{r}) \langle i\nu\beta|i\bar{\beta}\rangle \cos\mu(\mu_{i\beta}+\mu_{i\bar{\beta}})$$

$$- g^{(01)}_{i\beta}(\nu_{i\nu},\vec{r}) \langle i\nu\beta|i\bar{\beta}\rangle \sin\pi(\mu_{i\beta}+\mu_{i\bar{\beta}}) \Big\}$$

$$\text{(53b)} \quad g^{(1)}_{i\bar{\beta}}(\vec{r}) = \sum_{v} |v> \sum_{\beta} \left\{ f^{(01)}_{i\beta}(\nu_{iv},\vec{r}) < iv\beta|i\bar{\beta} > \sin\pi(\mu_{i\beta}+\mu_{i\bar{\beta}}) \right.$$

$$\left. + g^{(01)}_{i\beta}(\nu_{iv},\vec{r}) < iv\beta|i\bar{\beta} > \cos\pi(\mu_{i\beta}+\mu_{i\bar{\beta}}) \right\}$$

Puis à condition d'exprimer la matrice $K^{(2)}$ dans la nouvelle base $(i\bar{\beta})$, il serait possible d'en déduire après diagonalisation de cette matrice les défauts quantiques $\overline{\mu_\alpha}$ et les composantes des vecteurs propres $< i\bar{\beta}|\alpha >$ dus à cette seconde interaction et enfin la fonction d'onde ψ_α de l'état final.

Mais dans notre cas, étant donné que les deux matrices ${}^{P}K^{(1)}$ et $K^{(2)}$ sont exprimées dans la même base $(iv\beta)$, il est plus commode de diagonaliser la matrice somme ${}^{P}K^{(1)} + K^{(2)}$, c'est-à--dire d'introduire dans une même étape l'autoionisation vibrationnelle pure et l'autoionisation électronique couplée à l'autoionisation vibrationnelle. Cette diagonalisation fournit les défauts quantiques μ_α et les éléments de passage $< iv\beta|\alpha >$ puis la résolution du système d'équations MQDT est alors effectuée, comme au chapitre III, en termes de voies $(iv\beta)$ dégénérées en énergie.

III.4 - Le moment de transition

Pour déterminer le moment de transition $D^{(-)}_{iv\ell\lambda}$ de l'équation (42) lequel contient toute la dynamique de la photoionisation, il reste à déterminer le moment de transition D_α. Comme il ne peut être calculé avec la fonction d'onde complète, mais seulement avec la partie régulière, on effectue ce calcul en utilisant les voies $i\bar{\beta}$ définies ci-dessus. Compte-tenu des relations entre les fonctions $f^{(1)}_{i\beta}$, $f^{(1)}_{i\bar{\beta}}$ et ψ_α et si on se limite à la partie régulière de ces fonctions, on obtient les relations suivantes entre les moments de transition :

$$\textbf{(54a)} \quad D_{i\nu\beta} \equiv \langle f^{(1)}_{i\beta} | \vec{r} | \psi_o \rangle = \sum_{\ell'\lambda'} \cos\pi\mu_{i\beta} \langle i\nu\beta | i\nu\ell'\lambda \rangle D_{i\nu\ell'\lambda}$$

$$\textbf{(54b)} \quad D_{i\bar{\beta}} \equiv \langle f^{(1)}_{i\bar{\beta}} | \vec{r} | \psi_o \rangle = \sum_{\ell'\lambda'} \cos\pi\mu_{i\bar{\beta}} \langle i\bar{\beta} | i\nu\beta \rangle D_{i\nu\beta}$$

$$\textbf{(54c)} \quad D_{\alpha} \equiv \langle \psi_\alpha | \vec{r} | \psi_o \rangle = \sum_{i\bar{\beta}} \langle \alpha | i\bar{\beta} \rangle D_{i\bar{\beta}}$$

En utilisant la relation de fermeture

$$\langle \alpha | i\nu\beta \rangle = \sum_{i\bar{\beta}} \langle \alpha | i\bar{\beta} \rangle \langle i\bar{\beta} | i\nu\beta \rangle$$

et en tenant compte des relations d'orthogonalité, on obtient la relation :

$$\langle \alpha | i\bar{\beta} \rangle = \sum_{i\nu\beta} \langle \alpha | i\nu\beta \rangle \langle i\nu\beta | i\bar{\beta} \rangle .$$

Reportée dans l'expression de D_α, elle donne :

$$\textbf{(55)} \quad D_\alpha = \sum_{i\bar{\beta}} \sum_{\nu\beta} \langle \alpha | i\nu\beta \rangle \langle i\nu\beta | i\bar{\beta} \rangle \sum_{\nu'\beta'} \cos\pi\mu_{\bar{\beta}} \langle i\bar{\beta} | i\nu'\beta' \rangle D_{i\nu'\beta'}$$

Si l'on considère que les défauts quantiques $\mu_{\bar{\beta}}$ sont faibles et que l'on peut remplacer $\cos\pi\mu_{\bar{\beta}}$ par une valeur moyenne $\langle \cos\pi\mu_{\bar{\beta}} \rangle$ indépendante de la voie $\bar{\beta}$ ou, à la limite, par l'unité, on obtient :

$$\textbf{(56)} \quad D_\alpha = \sum_{i\nu\beta} \langle \cos\pi\mu_{\bar{\beta}} \rangle \langle \alpha | i\nu\beta \rangle D_{i\nu\beta}$$

Dans le cas où $\langle \cos\pi\mu_{\bar{\beta}} \rangle = 1$, on retrouve l'expression (35) du moment de transition D_α donnée au chapitre III.

Nous avons donc réussi à insérer simplement les effets de l'autoionisation vibrationnelle "pure" dans la version LR1 de la MQDT en deux étapes, en en conservant les avantages, à savoir la diminution du nombre de voies prises en compte dans cette variante par rapport à la méthode standard en deux étapes. Nous avons montré que cette diminution n'était possible que si les conditions de fermeture s'appliquaient à des voies dégénérées en énergie. C'est pourquoi nous avons été amenés à introduire l'autoionisation vibrationnelle pure dans la 2ème étape de la MQDT.

C H A P I T R E V

LA THEORIE D'INTERACTION DES CONFIGURATIONS : LARGEUR Γ ET PARAMETRE DE PROFIL q DES RAIES

Dans ce chapitre nous présentons la méthode d'interactions qui a été initialement développée par FANO [29] et par FANO et COOPER [30] puis appliquée par MIES [31] au cas de l'interaction entre de nombreuses résonances et de nombreux continua. La méthode d'interaction de configuration de FANO dans sa forme initiale prend en considération directement l'interaction entre un état discret face à un état du continuum. C'est donc une méthode moins générale que la MQDT mais elle a l'avantage de relier directement les différentes interactions à la forme des raies obtenues. C'est dans l'interprétation des résultats expérimentaux aussi bien que théoriques (voir chapitre VI) qu'elle est utilisée dans ce travail. De plus elle permet de déterminer a priori la position, le déplacement, la largeur et la forme des raies des diverses résonances, et de définir ainsi une grille en énergie à pas variable. Des calculs trés précis avec un grand nombre des voies sont ensuite effectués par la MQDT pour chaque énergie de cette grille (voir chapitre VI).

Dans la forme que nous adoptons ici, il s'agit de l'interaction d'un état discret décrit par la fonction d'onde φ et d'énergie E^r qui est en interaction avec un état de continuum j décrit par la fonction d'onde normalisée à l'énergie ψ_{jE}. L'indice j distingue les différents états du continuum mutuellement orthogonaux et de même énergie parmi lesquels un seul est en interaction avec l'état discret. L'élément d'interaction $< \varphi | H | \psi_{jE} >$

est la cause de l'autoionisation, que, selon la règle d'or de Fermi, l'on caractérise par la largeur :

$$(57) \qquad \Gamma = \sum_j \Gamma_j = \sum_j 2\pi |< \psi_{jE} | H | \varphi >|^2$$

Il est à noter que cette largeur Γ a les dimensions d'une énergie car les fonctions ψ_{jE} sont normalisées à l'énergie et qu'il est possible de passer d'une fonction ψ_E, normalisée à l'énergie, du continuum à la fonction φ_n, normalisée à l'unité, du $n^{ième}$ niveau de Rydberg par la relation [Messiah, V 39] :

$$(58) \qquad \varphi = \sqrt{\frac{dE}{dn}}\, \psi_E$$

où $\frac{dE}{dn}$ peut être évalué par l'écart d'énergie entre deux états successifs de Rydberg :

$$(59) \qquad E_n - E_{n+1} = \frac{\mathcal{R}}{(n^*)^2} - \frac{\mathcal{R}}{(n^*+1)^2} \# \frac{2\mathcal{R}}{(n^*)^3}$$

(n^* est le nombre quantique effectif, égal à la différence entre le nombre quantique principal n et le défaut quantique μ, $\mathcal{R}$ est la constante de Rydberg).
Il est alors possible de déduire la largeur Γ_j par prolongement de l'élément matriciel entre fonctions d'état normalisées à l'unité. On obtient ainsi :

$$(60) \qquad \Gamma_j = 2\pi \left(\frac{n^{*3}}{2\mathcal{R}}\right) |< \varphi_n | H | \varphi >|^2$$

Selon la nature de l'interaction discret-continuum, l'autoionisation sera appelée électronique, rotationnelle, spin-orbite ou vibrationnelle. Dans le cas de l'autoionisation vibrationnelle elle résulte de l'interaction entre d'une part les états élevés de Rydberg de n élevé convergeant vers un niveau vibrationnel de l'ion et d'autre part les continua de niveaux vibrationnels inférieurs du même état électronique de l'ion. Ces états sont couplés par l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire. Selon BERRY

[28] l'élément de matrice prépondérant $< \varphi | H | \psi_{jE} >$ de cet opérateur s'écrit, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, comme le produit d'une intégrale électronique par l'intégrale $< \chi_f | -i\hbar(\frac{d}{dR}) | \chi_i >$ entre les fonctions vibrationnelles χ_i de l'état initial et χ_f de l'état final. Pour un oscillateur harmonique, on a la règle de sélection stricte $\Delta v = \pm 1$, mais la transition +1 est énergétiquement impossible dans le cas de l'autoionisation. En réalité, les fonctions d'onde de vibration moléculaires ne sont pas rigoureusement harmoniques si bien que peuvent exister aussi, bien que nettement moins intenses, les transitions $\Delta v = -2, -3, \ldots$ Parce qu'elle n'est pas stricte, la règle $\Delta v = -1$ est appelée non pas règle de sélection mais règle de tendance ("propensity rule") de BERRY. Cette règle a également été établie par HERZBERG et JUNGEN [32] en partant de l'énergie d'un état de Rydberg $E_i = I - \mathcal{R}/(n_i - \mu(R))^2$ et en effectuant un développement de Taylor du défaut quantique $\mu(R)$. Ils obtiennent l'expression de la largeur Γ d'autoionisation :

$$\textbf{(61)} \qquad \Gamma = 2\pi \left(\frac{2\mathcal{R}}{n^{*3}}\right) \frac{d\mu}{dR} < \chi_v | R - R_e^+ | \chi_{v'} >$$

où R_e^+ est la distance d'équilibre de l'ion. La règle de tendance de BERRY bien que déduite dans un cas très simple a une portée générale et peut être utilisée dans l'analyse qualitative des spectres.

Jusqu'ici nous avons présenté l'autoionisation par l'intermédiaire de l'interaction discret-continuum qui définit la largeur. Mais cette analyse ne permet d'obtenir ni la section efficace de photoionisation ni la forme de la raie d'autoionisation qui a été implicitement supposée jusqu'ici lorentzienne. Selon FANO et COOPER [30], nous pouvons écrire la section efficace totale en présence de l'autoionisation comme une somme de deux termes : un premier terme qui est le seul à être affecté par l'interaction entre l'état discret φ et les états ψ_{jE} du continuum ; un second terme qui correspond à la section efficace des états ψ_{jE} du continuum qui n'interagissent pas avec l'état discret :

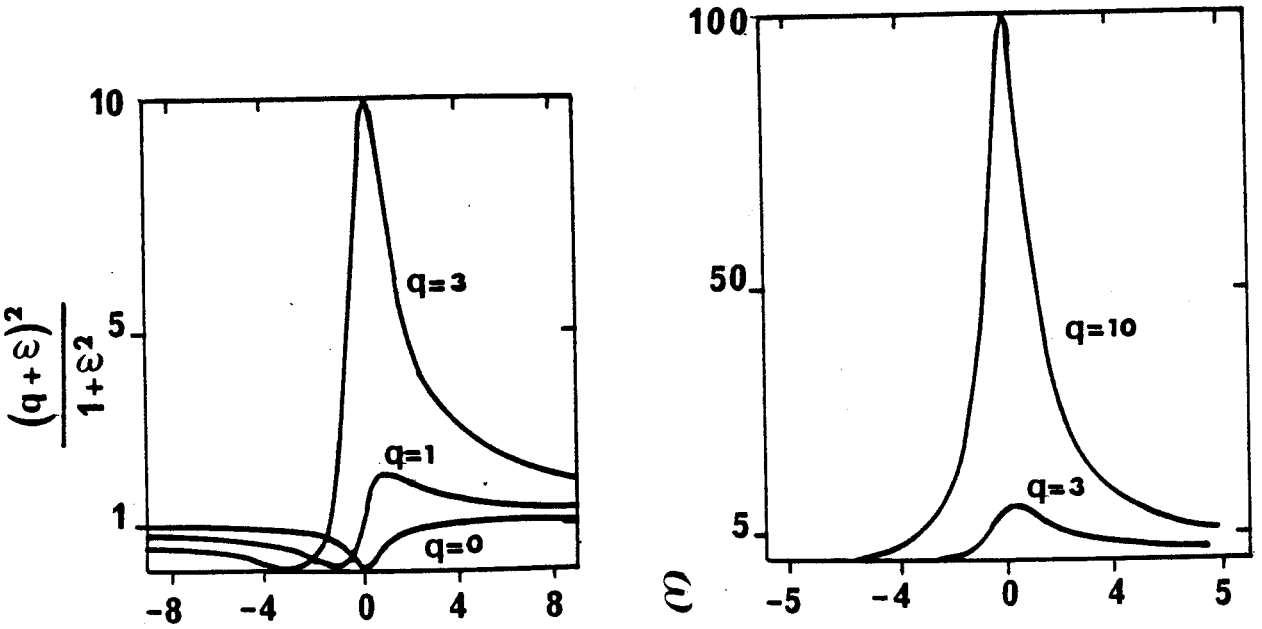
$$(62) \qquad \sigma_f = \sigma_a \cdot \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} + \sigma_b$$

Dans cette expression, ϵ est l'énergie réduite $\epsilon = (E-E^r)/(1/2\Gamma)$. q est le paramètre de profil de raie de FANO. Il est défini par :

$$(63) \qquad q = \frac{< \varphi | z | \psi_o >}{\pi \sum_j < \varphi | H | \psi_{j \cdot E} > < \psi_{j E} | z | \psi_o >}$$

où $< \varphi | z | \psi_o >$ et $< \psi_{j E} | z | \psi_o >$ sont les moments de transition entre l'état fondamental ψ_o et l'état discret φ ou l'état du continuum $\psi_{j E}$. En fait $< \varphi | z | \psi_o >$ devrait être remplacé par une expression plus compliquée incluant une partie principale mais nous n'utiliserons que cette forme simplifiée. Il est à noter que le paramètre q est sans dimension. La somme $\sigma_a + \sigma_b$ est la section efficace de photoionisation en l'absence d'autoionisation.

Les courbes représentatives de σ_f en fonction de ϵ, pour diverses valeurs du paramètre q sont appelées profils de FANO et ont schématiquement l'allure suivante :



Pour une valeur $q \neq 0$, le profil présente un minimum de valeur σ_b pour $\epsilon = -q$ et un maximum d'ordonnée $\sigma_f^{max} = \sigma_a(1+q^2)+\sigma_b$ pour $\epsilon = +1/q$ (c'est-à-dire $E = E_r + \frac{\Gamma}{2q}$). Pour les valeurs élevées de l'index q, la courbe a la forme d'une lorentzienne qui est centrée en $\epsilon = 0$, dont le maximum vaut $\sigma_a\ q^2$ et dont la largeur totale à mi-hauteur vaut $\Delta E = \Gamma$ (ou $\Delta\epsilon = 2$). Le profil particulier obtenu lorsque q est faible est appelé profil en fenêtre.

Dans les expressions ci-dessus de Γ et q, la fonction φ est normalisée à l'unité tandis que les fonctions ψ_{jE} sont normalisées à l'énergie. Utilisant la relation (59) on peut définir [30] la fonction d'onde réduite : $\bar{\varphi} = (\frac{dE}{dN})^{-1/2}.\ \varphi_n$ et en déduire la largeur réduite :

$$\textbf{(64a)} \qquad \bar{\Gamma} = 2\pi \sum_j |< \bar{\varphi}|H|\psi_{jE} >|^2$$

ainsi que le paramètre de profil de FANO réduit :

$$\textbf{(64b)} \qquad \bar{q} = \frac{< \bar{\varphi}|z|\psi_o >}{\pi \sum_j < \bar{\varphi}|H|\psi_{jE} > <\psi_{jE}|z|\psi_o >}$$

On démontre alors facilement que le paramètre de profil q_n et la largeur Γ_n de la résonance du $n^{ième}$ état de Rydberg vérifient :

$$\textbf{(65)} \qquad q_n = \bar{q} \qquad \text{et} \qquad \Gamma_n \ \# \ \frac{\bar{\Gamma}}{n^{*3}}$$

Ces relations indiquent que la largeur d'ionisation Γ_n du $n^{ième}$ état d'une série de Rydberg est proportionnelle à $(n^*)^{-3}$ tandis que son paramètre de profil q_n est indépendant de n^*. On peut donc s'attendre, lorsqu'on suit l'évolution des raies d'autoionisation d'une série de Rydberg, à une diminution rapide (en n^{*-3}) de la largeur Γ_n des raies alors que le maximum d'intensité donné par $\sigma_a(1+\bar{q}^2) + \sigma_b$ reste le même pour toute la série. Notons enfin que l'excés de section efficace dû à l'autoionisation d'un état discret dans le continuum est donné [30] par :

$$\textbf{(66a)} \quad \int dE(\sigma_f(E) - \sigma_a - \sigma_b) = \sigma_a \cdot \frac{1}{2}\pi\, \Gamma_n (q_n^2 - 1)$$

Cette surface décroît donc, comme Γ_n, en $(n^*)^{-3}$. De plus on constate que pour $q_n >> 1$, elle est approximativement égale à :

$$\textbf{(66b)} \quad \sigma_a \cdot \frac{1}{2}\pi \cdot \frac{1}{n^{*3}} \cdot \bar{\Gamma} \cdot \bar{q}^2 = \frac{\sigma_a}{n^{*3}} \cdot \frac{|< \bar{\varphi}|z|\psi_o >|^2}{|< \psi_{jE}|z|\psi_o >|^2}$$

et donc, à cette approximation, indépendante de l'élément d'interaction $< \bar{\varphi}|H|\psi_{jE} >$ entre l'état discret et le continuum.

Nous avons discuté les expressions de la section efficace, totale en termes de la théorie d'intéraction des configurations de FANO. On peut se demander si ce type d'analyse peut être étendu dans le cas de la section efficace différentielle ou du paramètre d'asymétrie β ; MIES [31] a montré que ce paramètre était le même pour toutes les résonances relatives à une série de Rydberg. KABACHNIK et SAZHINA [33] et LR2 ont montré que dans le cas d'une résonance isolée, β a une dépendence énergétique trés différente de σ alors que le produit $(\sigma\beta)$ qui apparait dans l'expression de la section efficace différentielle

$$\textbf{(67)} \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi}(1 + c\beta\, P_2(\cos\theta)) = \frac{\sigma}{4\pi} + \frac{c\sigma\beta}{4\pi} P_2(\cos\theta)$$

a un comportement trés semblable à celui de σ :

$$\textbf{(68a)} \quad \sigma = \frac{A\epsilon^2 + B\epsilon + c}{1 + \epsilon^2}$$

$$\textbf{(68b)} \quad \sigma\beta = \frac{X\epsilon^2 + Y\epsilon + Z}{1 + \epsilon^2}$$

où les A, B et C dépendent de σ_a, σ_b, q et Γ définis ci-dessus et où X, Y, Z dépendent deces mêmes quantités mais aussi des termes d'interférence entre les ondes partielles.

En réalité, lorsqu'il y a interaction entre plus de deux états (un discret et un continuum), les profils de raies peuvent être fortement perturbés. Ainsi MIES [31] a montré, à l'aide de la théorie d'interaction de configurations, que les recouvrements entre séries autoionisantes pouvaient donner soit un pic soit une fenêtre trés étroits. Le cas général de plusieurs séries de Rydberg interagissant entre-elles a été traité par la MQDT par RAOULT et JUNGEN [26] et GIUSTI-SUZOR et LEFEBVRE-BRION [24] entre autres. Ils trouvent que dans le cas de deux séries de Rydberg décalées en énergie et intéragissant avec le même continuum on obtient une résonance complexe qui comporte des termes d'interférence changeant fortement l'aspect du spectre. Les exemples concrets dans le cas de CO sont les résonances situées à 17.05 eV et 17.35 eV. Une résonance d'un type différent appelée résonance composite (LR2) apparait suite à une résolution expérimentale trop faible du spectre. Elle résulte d'une superposition accumulée non résolue des résonances des états de Rydberg de n élevé et de largeur modérée.

Les concepts développés ici serviront au chapitre suivant pour analyser les résultats obtenus par la méthode MQDT.

C H A P I T R E V I

CALCUL ET ANALYSE DES COURBES DE SECTION EFFICACE ET DU PARAMETRE D'ASYMETRIE DANS LE CAS DE CO

Dans ce chapitre nous présentons une série de calculs préliminaires qui doivent être vus comme une première étape dans l'étude que nous avons entreprise. Nous avons choisi un domaine réduit en énergie et nous avons défini chaque résonance par un nombre restreint de points (3 au lieu de 5 dans LR2). Ces choix nous interdisent d'effectuer la convolution et de comparer nos résultats à l'expérience mais nous permettent une analyse de l'influence des paramètres empiriques sur les résultats du calcul, ce qui était le but que nous poursuivions.

I - PRELIMINAIRES

I.1 - Choix de la zone en énergie

Les calculs des sections efficaces partielles σ_{iv} et des paramètres d'asymétrie β_{iv} ont été effectués dans une région située au-delà de la résonance complexe R_B 3'p'π v = 0 entre 17.06 eV et 17.14 eV. Bien que déjà relativement bien reproduite par les derniers calculs de LEYH et RASEEV (LR2), cette région a été choisie pour 3 raisons :

(i) le fonds continu théorique du continuum est trop faible et celui du A trop élevé. De plus, la résonance théorique R_B $3p\pi$ v = 0 et la résonance composite dans le continuum ont une intensité trop importante (fig. 1 et 2 de LR1) ;
(ii) il y a un désaccord profond entre le β théorique et le β expérimental. Par exemple on trouve à l'endroit de la résonance complexe $3p\pi$ v = 0 (17.05 eV), un minimum dans la courbe du β théorique de l'état ionique $X^2\Sigma^+$ alors que le β expérimental y présente un maximum (cf. fig. 3) ;
(iii) les calculs de LR2 ne reproduisent pas dans le continuum de l'état A la résonance composite observée expérimentalement (fig. 4 de LR2).

I.2 - Courbes de potentiel et calcul des fonctions d'onde et intégrales vibrationnelles

On peut conjecturer que l'autoionisation vibrationnelle due aux états de Rydberg convergeant vers l'état $A^2\Pi$ sera importante et qu'elle induira une redistribution d'intensité entre les voies A et X. Elle a été ignorée dans les calculs de LR2 et nous tentons ici de tester son importance à l'aide du modèle que nous avons présenté dans le chapitre IV.

La courbe d'énergie potentielle de l'état $A^2\Pi$ de l'ion CO^+ est nettement décalée par rapport à celles de l'état $X^1\Sigma^+$ de l'état neutre et de l'état $X^2\Sigma^+$ de l'ion CO^+ (fig. 3 de [8]). Le calcul des intégrales vibrationnelles apparaissant dans les équations (46 - 51) du chapitre IV a été effectué d'abord par le calcul numérique des fonctions d'onde de vibration χ_v par propagation de l'équation de Schrödinger dans un potentiel de MORSE avec les valeurs ω_e, $\omega_e x_e$ et R_e obtenues de l'expérience et compilées par HUBER et HERZBERG [34]. Puis on a obtenu numériquement les différentes intégrales de type $< \chi_v | (R-R_e)^n | \chi_{v'} >$. Nous avons retenu 4 niveaux vibrationnels (v^+ = 0-3) pour le coeur ionique $X^2\Sigma^+$, 7 (v^+ = 0-6) pour le coeur $A^2\Pi$ et 2 (v^+ = 0-1) pour le coeur $B^2\Sigma^+$.

I.3 - Les voies $|iv\beta>$

A chaque coeur ionique (iv) est associé un certain nombre de voies, définies au chapitre III, désignées par $|iv\ell\lambda>$ pour la région asymptotique et $|iv\beta>$ dans une zone où l'interaction à courte portée s'annule. Au-dessus d'un seuil d'ionisation ces voies sont ouvertes et en-dessous, elles sont fermées. Dans ce dernier cas, elles correspondent aux différentes séries de Rydberg données dans la Table 1 et dont le diagramme d'énergie est donné dans la figure 5. De plus, les calculs ont été effectués séparément pour chaque symétrie totale de l'état final : Σ ($\Delta\Lambda = 0$) ou Π ($\Delta\Lambda = \pm 1$). Nous avons introduit respectivement 65 et 94 voies $|iv\beta>$ pour les symétries Σ et Π. Si nous avions travaillé en termes de voies $iv\ell\lambda$ ce nombre serait respectivement de 110 et 170. En absence de la vibration ce nombre se réduit respectivement à 14 et 17 voies $i\beta$.

I.4 - Le calcul des grandeurs électroniques

Nous avons utilisé les valeurs des grandeurs électroniques (défauts quantiques, moments de transition, coefficients du mélange des voies $i\ell\lambda$, éléments $K^{(2)}_{i\beta,i',\beta'}$ de la matrice d'interaction électronique $K^{(2)}$) déterminées antérieurement et utilisées dans LR1.

I.5 - Le calcul des paramètres empiriques pour la vibration

Pour utiliser notre modèle, il nous faut fixer les valeurs des paramètres p_λ, q_λ, r_λ (eq. 46) qui représentent, comme expliqué au chapitre IV l'évolution des grandeurs électroniques avec R. Nous pourrions obtenir ces valeurs à partir de calculs explicites des grandeurs électroniques à plusieurs distances internucléaires. On peut aussi les ajuster de façon à faire correspondre le spectre théorique au spectre expérimental. Mais le spectre de photoionisation est trop peu résolu pour envisager un tel ajustement. D'autre

part la molécule n'est pas suffisamment connue du point de vue spectroscopique pour effectuer un ajustement des paramètres dans la région discrete du spectre. On peut cependant utiliser les données spectroscopiques et les résultats de calculs ab-initio relatifs à d'autres domaines spectraux pour limiter le domaine de définition de paramètres p, q et r. Ainsi sur la base de la compilation de KUZ'MENKO et al [35] concernant les états discrets, neutres et ioniques, il ressort que la borne supérieure de 1 $(u.a.)^{-1}$ peut être fixée pour les trois paramètres.

Une fois fixées les valeurs des paramètres p, q et r on calcule les éléments $\mathcal{V}$ introduits dans les expressions (50) et (52) et puis les éléments de la matrice-somme $K^{(2)} + {}^{p}K^{(1)}$. Une portion de cette matrice pour la symétrie totale Π est fournie à titre d'illustration dans la Table (3a) pour le cas de l'approximation Franck-Condon ($p_\lambda = 0$) et dans la Table (3b) pour la valeur typique $p_\lambda = 1$.

I.6 - La grille en énergie

La méthode MQDT n'injecte pas dans les calculs la forme de la résonance mais donne un résultat pour σ_{iv} et β_{iv} pour l'énergie photonique introduite en tant que donnée ; pour reproduire une résonance il faut donc la calculer point par point, c'est-à-dire pour plusieurs valeurs de l'énergie. En augmentant ce nombre de points, il est possible d'obtenir par le calcul une résolution aussi grande que possible (alors que la résolution expérimentale est limitée). Dans la région spectrale étudiée ici, nous avons un nombre considérable d'états de Rydberg R_A de n élevé ($n \geqslant 10$) et donc de largeur étroite -les largeurs diminuent comme $(n-\mu)^3$- (voir chapitre VI) et il est par conséquent trés peu efficace d'utiliser une grille en énergie à pas constant. Nous avons choisi de définir une grille à pas variable en supposant une forme lorentzienne de raies et un déplacement nul de leur position. Ces grandeurs sont calculées à partir des données électroniques ab-initio obtenues précédemment. Ce même calcul simple (qui est une sorte d'utilisation rudimentaire de la théorie d'interaction des configurations de FANO du chapitre précédent) nous permet de dégager les trois séries dominantes du spectre d'absorption et de photoionisation à savoir les séries :

$A^2\Pi$ '(n+1)s + nd' σ	(q = 139)	($\bar{\Gamma}$ = 0,19 eV)
$A^2\Pi$ n'd'δ	(q = 37)	($\bar{\Gamma}$ = 0,034 eV)
$A^2\Pi$ n'd'π	(q = 14)	($\bar{\Gamma}$ = 2,6 eV)

Notons que les valeurs élevées du paramètre de profil de FANO nous confortent dans notre hypothèse d'une forme lorentzienne de raie et nous autorisent, dans cette étude préliminaire, de décrire chaque résonance par 3 points, d'énergies respectives E_r, $E_r-\Gamma$, $E_r+\Gamma$ où E_r est l'énergie de résonance calculée par la formule de Rydberg et où la largeur Γ du nième état de Rydberg d'une série est déduit de la largeur réduite $\bar{\Gamma}$ de cette série par la formule (65).

II - ANALYSE DES SPECTRES THEORIQUES

L'analyse qui suit comporte trois volets. D'abord la présentation de deux types de résultats différents qui introduisent dans les calculs uniquement une partie des interactions. Ensuite la discussion de résultats introduisant toutes les interactions électroniques et vibrationnelles en comparant des spectres obtenus avec des paramètes empiriques différents.

Notons que dans ce chapitre l'ensemble des trois paramètres p, q, et r apparaissant dans l'équation (46) seront traités de façon identique et appelés p. Le cas p = 0 est celui de l'approximation de Franck-Condon : il y a alors autoionisation électronique sans autoionisation vibrationnelle pure.

A l'exception des premiers spectres (fig. 6), nous avons adopté pour la section efficace une échelle "mixte". Elle est composée de 3 modules dont les bornes correspondent aux puissances successives de 10. A l'intérieur de chaque module la graduation est linéaire.

II.1 - Spectres d'autoionisation électronique des séries R_A à l'approximation Condon (figure 6)

Ces spectres ont été obtenus en annulant les interactions B-X et B-A. Ils montrent qu'il existe une relation étroite entre

l'intensité et la largeur de raies et le facteur de recouvrement vibrationnel Franck-Condon. On y remarque différentes séries de résonances étroites qui convergent vers les seuils d'ionisation $A^2\Pi$ v = 3 (17.09 eV), v = 4 (17.27 eV) et v = 5 (17.45 eV). Comme prévu par la théorie de FANO-COOPER, dans une série donnée, l'intensité ne dépend pas du nombre quantique n, le rapport de l'intensité de deux séries différentes est égal au rapport du carré des profils de raies ; ainsi:

$$\frac{I(n's+d'\sigma)}{I(n'd'\delta)} \# 12 \# \left(\frac{q_{n's+d'\sigma}}{q_{n'd'\delta}}\right)^2$$

La répartition d'intensité entre les diverses séries vibroniques est conforme à l'évolution des intégrales de recouvrement des fonctions vibrationnelles χ_A (v = 3, 4, 5) et χ_X (v = 0, 1, 2, 3) données ci-dessous :

Av=	3	4	5
Xv=0	0.427	0.400	0.349
1	-0.113	0.076	0.213
2	-0.273	-0.310	-0.217
3	0.262	0.024	-0.183

On comprend ainsi que les résonances R_A v = 4 dans le continuum Xv^+ = 1 sont nettement plus faibles que dans le continuum Xv^+ = 0. Les résonances dans les continuums des voies A sont beaucoup moins intenses, puisqu'elles correspondent à une autoionisation indirecte des séries R_A v = 4 par l'intermédiaire de l'état X.

II.2 - Résultats obtenus dans le cas de l'autoionisation vibrationnelle pure (figure 7)

L'effet de l'autoionisation vibrationnelle pure a été testé en supprimant l'interaction électronique, représentée par la matrice $K^{(2)}$, entre les coeurs électroniques $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ de l'ion CO^+.

De ce fait, les spectres des voies X ne comportent pas de résonances, alors que ceux des voies A comportent des résonances intenses pour Av = 3, lesquelles diminuent d'intensité de Av = 2 à Av = 0. Ce comportement, conforme à la loi de tendance de BERRY, est caractéristique de l'autoionisation vibrationnelle pure. A titre d'illustration, nous reportons dans la table ci-dessous la valeur (en Mb) des sections efficaces partielles du continuum non résonnant, pour deux valeurs du paramètre p :

	Xv=0	Xv=1	Xv=2	Xv=3	Av=0	Av=1	Av=2	Av=3
p=0.1	4.00	0.16	0.0006	<0.0001	0.945	2.13	2.56	2.26
p=1	3.86	0.37	0.017	0.0037	0.766	1.56	1.76	1.50

Alors que pour les voies X il y a une simple redistribution d'intensité entre voies vibrationnelles, avec conservation de l'intensité totale, on note, pour p = 1, une diminution systématique des sections efficaces partielles du continuum non résonnant des voies A. Les pics de résonance des voies Av = 2 et Av = 3 ne sont pas définis avec assez de précision (grille en énergie trop peu serrée) pour qu'on puisse vérifier s'il y a conservation de l'intensité totale et redistribution de l'intensité du continuum non résonnant dans ces pics de résonance.

II.3 - Influence de la dépendance en R selon la symétrie (λ) de l'électron éjecté (figures 8.1 et 8.2)

Nous appelons p_λ le paramètre empirique (p, q ou r) relatif à la symétrie (λ) de l'électron éjecté. Nous avons effectué plusieurs séries de calculs, en imposant respectivement comme paramètres non nuls les paramètres $p_\sigma = 1$ et tous les autres nuls, ensuite $p_\pi = 1$ et tous les autres nuls et finalement en prenant tous les paramètres p égaux à l'unité. Ce choix correspond à l'introduction de la variation en R des grandeurs électroniques associées d'abord à la seule symétrie σ puis à la seule symétrie π et enfin à toutes les symétries (σ,π, δ) de l'électron éjecté.

Les figures 8.1 et 8.2 permettent de comparer les résultats obtenus dans 3 cas différents : à gauche (courbes (a)), les résultats de l'approximation de Franck-Condon (p = 0 pour tous les paramètres), au centre (courbes (b)), les résultats obtenus en imposant les seuls paramètres p_π égaux à 1 (les autres étant nuls), et à droite (courbes (c)), les résultats obtenus en fixant à 1 tous les paramètres p. Nous n'y avons pas reporté les résultats pour $p_\sigma = 1$ (les autres étant nuls) car ces paramètres ont trés peu d'influence et donnent des spectres trés voisins, à quelques résonances prés, des spectres Franck-Condon.

Le fait le plus marquant est que les résonances R_B 3'p'π v = 0 des courbes (b) et (c) sont trés semblables et sont décalées toutes deux d'environ -0.02 eV par rapport à la résonance 3'p'π des courbes (a). On pourrait penser que ce décalage provient simplement de la modification des éléments de couplage de l'état R_B 3'p'π v = 0 avec les continuums Xv = 0, 1, 2, 3. En fait, les paramètres p modifient trés peu la valeur des éléments de la matrice d'interaction $K^{(2)}$ et il n'est pas possible d'expliquer quantitativement la forte modification de la résonance R_B 3'p'π v = 0 à partir de ces éléments, en utilisant les formules de l'interaction de configurations de FANO exposées au chapitre V. Il faut donc admettre que cette modification résulte d'effets d'interactions complexes entre les diverses voies introduites par la méthode MQDT.

Etant donné la faible étendue de la région en énergie considérée, ce décalage de la résonance "complexe" 3'p'π rend difficile l'étude quantitative de l'évolution des résonances étroites correspondant à l'autoionisation des états des séries R_A. Entre les courbes (a) et (b), il n'y a modification que de quelques résonances. A l'inverse, on constate dans les courbes (c) une diminution générale de l'intensité des résonances étroites des séries R_A 's+d'σ et 'd'δ, à l'exception de l'état Av = 3, dans lequel il y a conformément à la loi de BERRY, autoionisation vibrationnelle directe des séries R_A v = 4. Ce comportement des résonances R_A est une conséquence logique de l'introduction d'éléments de couplage de la matrice $^pK^{(1)}$ entre voies vibrationnelles distinctes pour l'électron σ ou δ éjecté de l'ion $A^2\Pi$, lorsqu'on impose tous les paramètres p égaux à l'unité.

II.4 - Etude comparée des spectres théoriques de photoionisation pour une valeur commune p des paramètres vibrationnels (figures 9.1 à 9.8)

Désirant étudier l'influence de l'autoionisation vibrationnelle sur les nombreuses résonances discrètes R_A dont l'accumulation forme, par effet de convolution, la résonance composite centrée à 17.22 eV, nous avons étendu le domaine d'investigation de 17.05 à 17.22 eV.

Nous présentons dans les figures 9.1 à 9.8 les spectres qui correspondent à 3 valeurs du paramètre p : le spectre (a) sert de référence, il correspond à p = 0 c'est donc le spectre obtenu dans l'approximation de Franck-Condon. Le spectre (b) concerne la valeur typique p = 1 ; des effets bien visibles de l'autoionisation vibrationnelle y apparaissent. Le spectre (c) correspond à une valeur sans doute un peu excessive du paramètre p (p = 1,5) ; il est toutefois représenté car on y remarque une évolution importante du β.

II.4.1 - Courbes σ_{iv}

a) Les résonances R_A

On observe comme prévu les trois séries intenses et étroites de résonances rattachées au coeur ionique A et notées $R_A'(n+1)s+nd'\sigma$, $R_A'd'\delta$ et $R_A'd'\pi$. On peut faire les commentaires généraux suivants :

- le comportement de ces résonances étroites dans les spectres (a) est conforme à celui obtenu en l'absence d'interaction $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ et analysé au paragraphe II.1. Ainsi ces séries sont plus intenses dans Xv = 0 et Xv = 2 que dans Xv = 1 et Xv = 3, en relation avec les valeurs des facteurs de Franck-Condon. Elles apparaissent dans les états A par autoionisation indirecte.

- les courbes (b) et (c) montrent que la dépendance en R des paramètres électroniques entraine une diminution générale d'intensité de la série 's+d'σ, qui est lente dans Xv = 0, 2, 3, Av = 0 rapide dans Xv = 1 (où l'on a de légers pics de type fenêtre), alors que cette série augmente d'intensité dans Av = 2 et Av = 3. Pour ce dernier cas, on note également une augmentation d'intensité des pics de la série 'd'δ. Ces augmentations sont conformes à la loi de tendance de BERRY [28], et en accord avec les résonances que l'on observe dans les spectres d'autoionisation pure.

Notons aussi les détails suivants :
- pour p = 1, il y a, sauf pour Av = 3, disparition des résonances des séries 'p'σ et 'p'π qui étaient observées dans les spectres Condon.
- les résonances (n = 6, v = 5) et (n = 5, v = 6), à 17.0645 et 17.0681 ev, de la série 'n+d'σ, intenses dans le spectre Franck-Condon, s'estompent, quand p augmente, beaucoup plus rapidement que les résonances (v = 4) de cette même série.
- il y a une résonance étroite qui apparait à 17.08 eV dans Av = 0, 2, et Xv = 3, 2, 0.
- il y a un pic, large d'environ 0.02 eV, vers 17.18 eV dans Xv = 0-3 et Av = 0.

b) La résonance R_B 3'p'π v = 0

Cette résonance a été discutée dans le paragraphe II.3. Nous avons reporté dans la Table ci-après les valeurs approximatives de la position et de l'intensité du maximum de la section efficace partielle de cette large résonance, pour les diverses voies vibrationnelles ouvertes et pour les 3 valeurs retenues du paramètre p.

	Xv=0	Xv=1	Xv=2	Xv=3	Av=0	Av=1	Av=2
p=0							
position (eV)	17.09	17.09	17.09	17.09	17.10	17.10	17.10
intensité (Mb)	25-30	9	3.5	1	15	10	7
p=1							
position (eV)	17.07	17.07	17.07	17.07	17.08	17.08	17.08
intensité (Mb)	10	9	5.5	2	15	5	3
p=1.5							
position (eV)		<17.05				17.06	
intensité (Mb)					9.5	3.5	2

On y retrouve le déplacement systématique important de la position du maximum de la résonance $R_B 3'p'\pi$ (de -0.02 eV lorsque p passe d'une valeur à la suivante).

II.4.2 - Courbes β_{iv}

Comme nous l'avons déjà dit (voir par exemple l'introduction et VI.I) une des motivations de ce travail a été le désaccord théorie-expérience (LR2) pour le β ou paramètre d'asymétrie relié à la section efficace différentielle. Dans la figure 9 nous voyons, en effet, une évolution relativement importante de β avec le paramètre p. Pour p = 0,les courbes β Xv = 0 et Xv = 1 ont un maximum vers 17.12 eV, tandis que les autres spectres sont plats. Il est à noter que la valeur moyenne du β des états X se situe autour de 0.8 tandis qu'elle évolue de -0.1 à -0.4 pour les états A. Pour p= 1, on observe surtout une modification logique, comme dans les spectres de la section efficace σ, des résonances R_A étroites : augmentation de leur intensité pour les états A (principalement dans Av = 3 et Av = 2) et diminution pour les états X. L'allure du continuum hors résonance étroite est voisine de celle du cas p =0. Par contre, pour p = 1.5, on constate en plus de l'évolution attendue des résonances étroites une forte modification de la moyenne de β. On y note l'apparition d'un profond minimum, vers 17.18 eV, dans les courbes Xv = 1, 2 et 4

alors qu'à cette même énergie dans les courbes Av = 0 et 1 apparait un pic qui semble donc lié au minimum des courbes X mais dont l'attribution n'est pas évidente.

III - SYNTHESE DES MODIFICATIONS INDUITES PAR L'AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE

Lors de l'analyse descriptive des spectres théoriques qui vient d'être effectuée, nous avons montré que la dépendance en R, introduite par les paramètres p, induisait un certain nombre de modifications :

(i) le décalage général très net (d'environ 0.02 eV), ainsi qu'une modification, dans les voies Xv = 0 et Xv = 3 principalement, de l'intensité et de la largeur de la forte résonance R_B 3'p'π, v = 0.
(ii) la modification de la ligne de base hors résonance.
(iii) la diminution spectaculaire des résonances R_A d'intensité élevée dans le spectre de Condon des voies X et Av = 0, et corrélativement l'augmentation d'intensité de ces résonances dans les voies Av = 2 et surtout Av = 3.

Le comportement de la résonance R_B n'a pu être interprété de façon satisfaisante, mais celui des résonances R_A peut s'interpréter simplement. Dans l'approximation de Condon il n'y a pas d'éléments de couplage matriciels entre les voies vibrationnelles d'un même coeur électronique et donc par exemple pas de couplage direct entre états de Rydberg R_A v = 4 et le continuum v = 3 de l'état $A^2\Pi$. Les résonances étroites observées dans ce continuum résultent de l'interaction des états R_A v = 4 et de l'état Av = 3 avec l'état Xv = 0, 1, 2, 3 : il y a dans ce cas autoionisation vibrationnelle indirecte.

La dépendance en R des grandeurs électroniques modifie légèrement les éléments de couplage constitués par la matrice $K^{(2)}$, mais elle introduit surtout, par la matrice ${}^{p}K^{(1)}$, des éléments de couplage directement entre niveaux vibrationnels d'un même coeur électronique : c'est l'autoionisation vibrationnelle

directe (cf. figures 4a et 4b). Elle permet aux états R_A v = 4 de se mélanger aux états du continuumA(v^+ = 3), ce qui entraine une apparition de résonances dans le continuum Av^+ = 3. Les résonances qui apparaissent dans les continua Av^+ = 2, 1 et 0 résultent d'un équilibre subtil entre les nombreuses interactions des nombreuses voies introduites dans notre modèle et que la MQDT permet de traiter simultanément.

IV - ELEMENTS POUT LA DEFINITION D'UNE NOUVELLE GRILLE A PAS VARIABLE

La grille en énergie que nous avons utilisée est une amélioration de la grille en énergie à pas constant utilisée habituellement dans les calculs MQDT. Elle est basée (comme expliqué au chapitre VI, paragraphe I.6) sur la position obtenue par la formule de Rydberg et sur la largeur obtenue à partir de l'interaction électronique. Nous avons utilisé une grille en 3 points ($E_r-\Gamma$, E_r, $E_r+\Gamma$) alors que dans leur dernier travail (LR2), LEYH et RASEEV ont utilisé une grille en 5 points ($E_r-1.5\Gamma$, $E_r-0.7\Gamma$, $E_r+0.7\Gamma$, $E_r+1.5\Gamma$). Bien qu'elle comporte un nombre élevé de points, cette grille est insuffisante pour décrire les résonances trés étroites comme on peut le constater sur la figure 10 qui ont été obtenues en effectuant un calcul sur un petit domaine d'énergie avec une grille trés serrée.

Pour décrire correctement toutes les résonances, il est donc nécessaire de définir une nouvelle grille en ayant cependant pour souci de limiter le nombre de points pour des raisons de temps de calcul (puisque dans la MQDT un nouveau calcul est effectué à chaque énergie). D'après l'interaction de configurations (chapitre V), chaque raie de résonance du $n^{ième}$ terme d'une série de Rydberg a un profil de FANO : elle admet un maximum (d'intensité élevé si le paramètre de profil est élevé) d'énergie $E^{max}_{ivn\ell\lambda}$ et un minimum d'énergie $E^{min}_{ivn\ell\lambda}$ donnés par :

$$(69) \qquad E^{max}_{ivn\ell\lambda} = E_{iv} - \frac{1}{2(n-\mu_{iv\ell\lambda})^2} + \frac{1}{(n-\mu_{iv\ell\lambda})^3} \cdot \frac{\Gamma_r}{2q}$$

$$(70) \qquad E^{min}_{ivn\ell\lambda} = E_{iv} - \frac{1}{2(n-\mu_{iv\ell\lambda})^2} - \frac{1}{(n-\mu_{iv\ell\lambda})^3} \cdot \Gamma_r \; q$$

D'après l'expression (62), la section efficace ne tend vers la valeur hors résonance $(\sigma_a+\sigma_b)$ que lorsque $\epsilon \to \pm\infty$, et la résonance peut être caractérisée par sa largeur à mi-hauteur Γ. Pour limiter en pratique l'étendue de la grille en énergie, il est nécessaire d'utiliser un critère supplémentaire, qui caractérise la résonance non par rapport à son maximum d'intensité mais par rapport à la valeur hors résonance, tel que

$$\frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon} = r$$

où r est une valeur que l'on fixe arbitrairement et qui permet de définir des bornes empiriques ϵ_1 et ϵ_2 de la résonance, définies par :

$$\epsilon_{1,2} = \frac{q \pm \sqrt{rq^2 + r - r^2}}{r-1}$$

Ainsi dans le cas d'un paramètre de profil q positif et élevé, pour $\epsilon > 0$, au critère $r = 4$ correspondent approximativement les bornes $-q/3$ et q et pour $\epsilon < 0$, au critère $r = 0.4$ les bornes $-4q/3$ et $-2q$. On peut ensuite choisir dans chaque intervalle $[\epsilon_1, \epsilon_2]$ plusieurs points répartis par exemple selon une progression géométrique si l'évolution de la section efficace est rapide sur cet intervalle ou arithmétique si elle est lente. Il est à noter que ces intervalles sont définis en énergie réduite et que même si leurs bornes ont des valeurs numériques élevées dans le cas d'un fort paramètre de profil, les domaines correspondants en énergie non réduite dépendent de la valeur de Γ et peuvent donc être de faible étendue.

Dans le cas où de nombreuses résonances se superposent, la théorie de FANO est insuffisante et il peut apparaitre comme l'a montré MIES [31] des profils de résonance très étroits très différents des profils de FANO. De plus, on peut définir la grille

en énergie non plus en considérant les résonances indépendamment les unes des autres, mais en considérant l'ensemble des résonances de la façon suivante. Après avoir défini l'énergie E_r de chaque résonance, on détermine le milieu d'énergie E_m de chaque intervalle interrésonances, puis on choisit sur chaque intervalle $[E_r, E_m]$ un certain nombre de points répartis selon une progression géométrique. Cette grille progressive permet de définir au mieux chaque résonance, à savoir les pics par des points trés rapprochés et les ailes par des points plus distants. De plus une résonance étendue superposée à plusieurs résonances étroites sera automatiquement décrite par les énergies retenues pour celles-ci. Il est enfin possible de moduler le nombre d'éléments de la grille en modifiant la raison de la progression géométrique.

Cette définition de la grille peut être étendue à la description du produit $\sigma\beta$ dont on sait que l'évolution en fonction de l'énergie est voisine de celle de σ [62]. La réunion des deux grilles serait ensuite utilisée pour le paramètre d'asymétrie β, calculé en effectuant le rapport de $(\sigma\beta)$ par σ.

Table 1 - Attribution des séries de Rydberg convergeant vers les états $B^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ de CO^+

1 - Séries convergeant vers CO^+ $B^2\Sigma^+$

Séries [6]	Dernière attribution LR1 [1]	Attribution antérieure [6]
sharp	'p'π	pπ
diffuse	'p'σ	pσ
III	'(s-d)'σ/'d'π	sσ
IV	'(s+d)'σ	dσ/dπ

2 - Séries convergeant vers CO^+ $A^2\Pi$

Attribution de LEYH et al [10]	Dénomination des séries		
	Séries de OGAWA et OGAWA [6]	Progressions de HENNING [3]	Progressions de TANAKA [4]
3'd'δ, v = 0-8	R_A - I, n = 3	H(1) pour v = 0-3	
4'd'δ, v = 0-8	R_A - I, n = 4		P(1) pour v = 0-7
5'd'δ, v = 0-8	R_A - I, n = 5		P(2) et P(3)
6'd'δ, v = 0-4			P(2) et P(3)
'5s+4d'σ, v = 0-2			P(2) et P(3)
'4s+3d'σ, v = 0-4		H(2)	

3 - Résonances interprétées par LR2 [2] et attribuées aux séries R_A de n élevé et aux états R_B, n = 3

	Type de résonance	Interaction R_A		Interaction R_B
16.95 eV	complexe	v = 3	Séries '(n+1)s+nd'σ n'd'δ et n'd'π	3'p'π, v = 0
17.20 eV	composite	v = 4		
17.35 eV	Complexe	v = 5		3'p'π, v = 1 3'p'π, v = 0

i \ v	$X^2\Sigma^+$ 0	$X^2\Sigma^+$ 1	$A^2\Pi$ 2	$A^2\Pi$ 3	$A^2\Pi$ 4	$B^2\Sigma^+$ 0	$B^2\Sigma^+$ 1
$X^2\Sigma^+$ 0	0						
$X^2\Sigma^+$ 1							
$A^2\Pi$ 2	$K^{(2)}_{Av,Xv'}$		0				
$A^2\Pi$ 3							
$A^2\Pi$ 4							
$B^2\Sigma^+$ 0	$K^{(2)}_{Bv,Xv'}$		$K^{(2)}_{Bv,Av'}$			0	
$B^2\Sigma^+$ 1							

Table 2a - Structure de la matrice $K^{(2)}$. Chaque sous-matrice est constituée des éléments $K^{(2)}_{iv\beta,i'v'\beta'}$. Ceux-ci couplent les voies (ivβ) et (i'v'β') associées à des coeurs électroniques différents ; elle donne l'autoionisation électronique et l'interaction vibrationnelle indirecte.

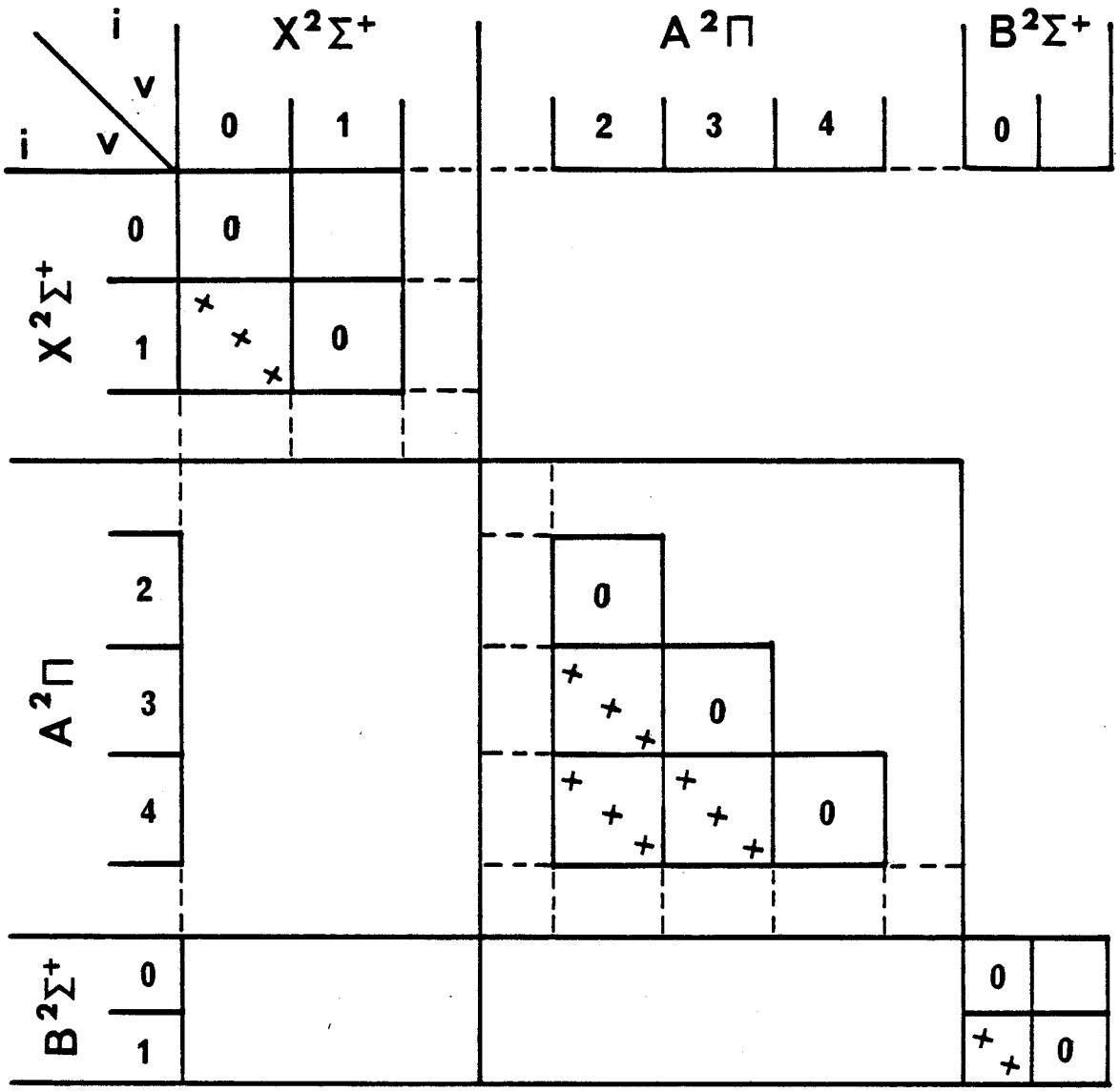


Table 2b - Structure de la matrice ${}^{p}K^{(1)}$ qui induit l'autoionisation vibrationnelle pure.

Les croix désignent les éléments ${}^{p}K^{(1)}_{iv\beta,iv'\beta}$ non nuls de la matrice ${}^{p}K^{(1)}$. Ces éléments sont diagonaux en i et β et non diagonaux en v, ils couplent les voies (ivβ) et (iv'β) associées à des niveaux vibrationnels distincts d'un même coeur électronique.

			$X^2\Sigma^+$					$A^2\Pi$									....	$B^2\Sigma^+$	
			v=0		v=1			v=2			v=3			v=4				v=0	v=1
			'p'π	'd'π	'p'π	'd'π		'p'σ	's+d'σ	'd'δ	'p'σ	's+d'σ	'd'δ	'p'σ	's+d'σ	'd'δ		'p'π	'p'π
$X^2\Sigma^+$	v=0	'p'																	
		'd'																	
	v=1	'p'																	
		'd'																	
$A^2\Pi$	v=2	'p'	0.0047	0.0360	-0.0035	-0.0273													
		's+d'	-0.0313	-0.0010	0.0237	0.0007													
		'd'	-0.0009	-0.0112	0.0007	0.0084													
	v=3	'p'	0.0048	0.0374	-0.0013	-0.0099													
		's+d'	-0.0032	-0.0102	0.0086	0.0003													
		'd'	-0.0009	-0.0116	0.0002	0.0031													
	v=4	'p'	0.0045	0.0350	0.0009	0.0066													
		's+d'	-0.0304	-0.0009	-0.0057	-0.0002													
		'd'	-0.0009	-0.0108	-0.0002	-0.0021													
$B^2\Sigma^+$	v=0	'p'	0.0262	-0.0866	-0.0210	0.0692		-0.0099	0.0245	0.0256	-0.00065	0.0159	0.0167	-0.0040	0.0099	0.0103			
	v=1	'p'	0.0201	-0.0664	0.0085	-0.0282		-0.0098	0.0241	0.0253	-0.0103	0.0256	0.0267	-0.0084	0.0208	0.0218			

Table 3a - Extrait de la matrice $K^{(2)}$ pour p = 0 (approximation Franck Condon).

			$X^2\Sigma^+$					$A^2\Pi$										$B^2\Sigma^+$	
			v=0		v=1			v=2			v=3			v=4				v=0	v=1
			'p'π	'd'π	'p'π	'd'π		'p'σ	's+d'σ	'd'δ	'p'σ	's+d'σ	'd'δ	'p'σ	's+d'σ	'd'δ		'p'π	'p'π
$X^2\Sigma^+$	v=0	'p'π																	
		'd'π																	
	v=1	'p'π	-0.2071																
		'd'π		-0.0490															
$A^2\Pi$	v=2	'p'σ	0.0038	0.0293	-0.0030	-0.0233													
		's+d'σ	-0.0255	-0.0008	0.0203	0.0006													
		'd'δ	-0.0008	-0.0091	0.0006	0.0072													
	v=3	'p'σ	0.0038	0.0293	-0.0010	-0.0081		0.9879											
		's+d'σ	-0.0254	-0.0008	0.0070	0.0002			0.0610										
		's'δ	-0.0008	-0.0091	0.0002	0.0025				0.0163									
	v=4	'p'σ	0.0034	0.0265	0.0007	0.0054		0.0936			1.1458								
		's+d'σ	-0.0230	-0.0007	-0.0047	-0.0001			0.0058			0.0708							
		'd'δ	-0.0007	-0.0082	-0.0001	-0.0017				0.00154			0.0189						
$B^2\Sigma^+$	v=0	'p'π	0.0251	-0.0828	-0.0220	0.0726		-0.0094	0.0231	0.0242	-0.0058	0.0143	0.0150	-0.0034	0.0084	0.0088			
	v=1	'p'π	0.0178	-0.0587	0.0083	-0.0275		-0.0099	0.0247	0.0259	-0.0099	0.0244	0.0256	-0.0076	0.0188	0.0197		-0.0937	

Table 3b - Extrait de la matrice $K^{(2)} + {}^{p}K^{(1)}$ (paramètre de vibration p = 1 ua^{-1})

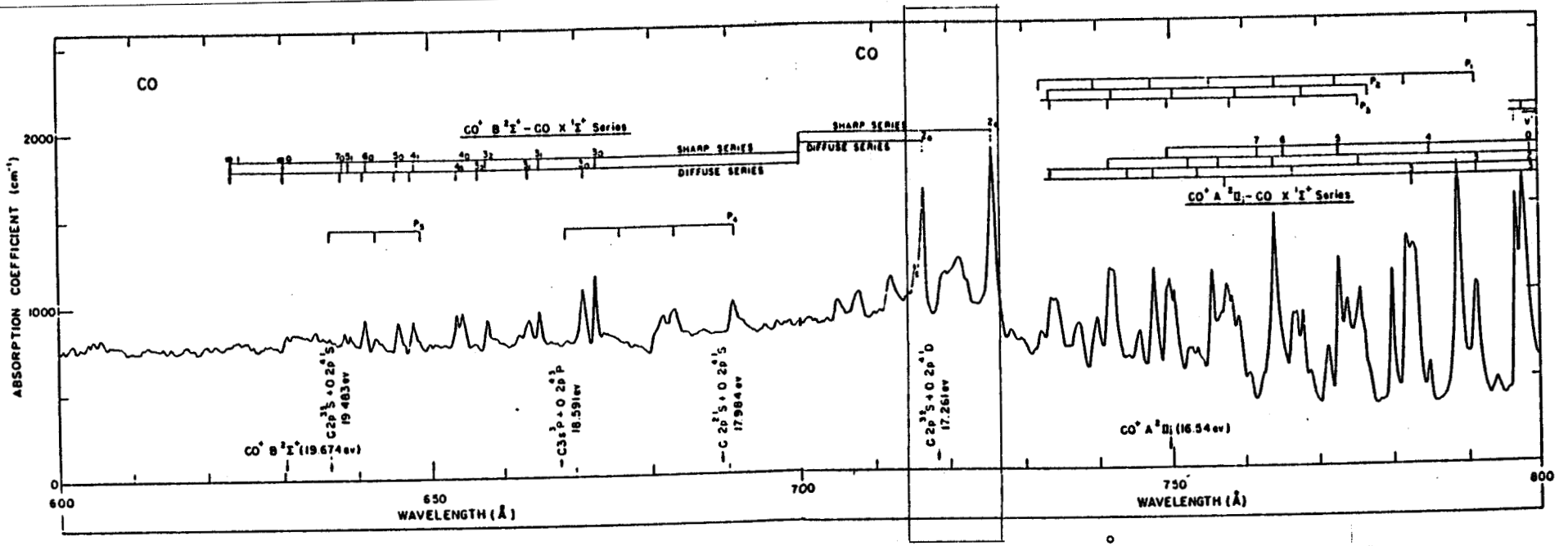


Figure 1a (ci-dessus) - Spectre d'absorption de CO entre 600 et 800 Å (selon HUFFMANN [5])
(la région en énergie étudiée dans cette thèse est encadrée)

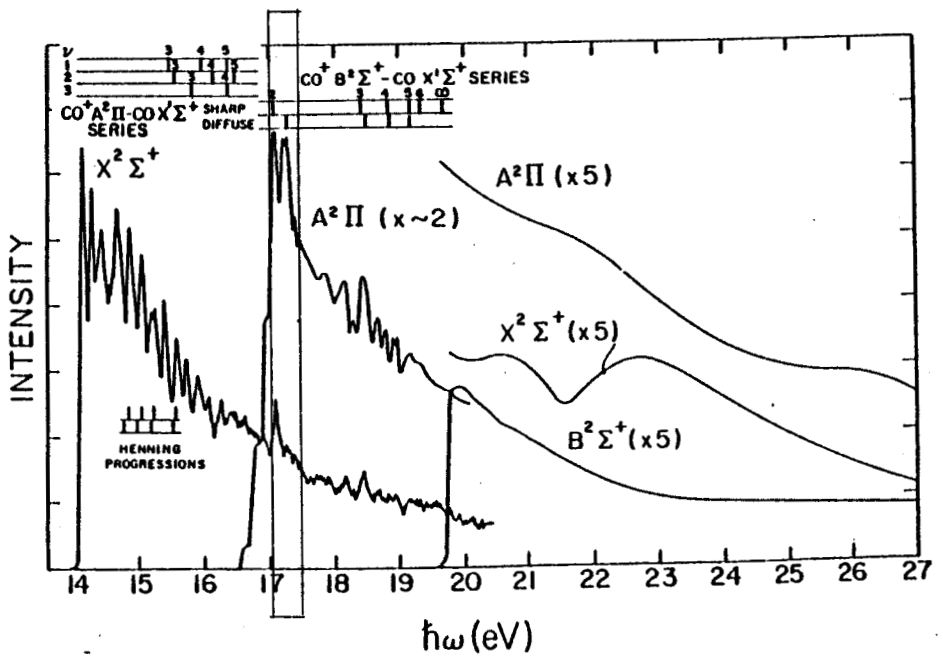
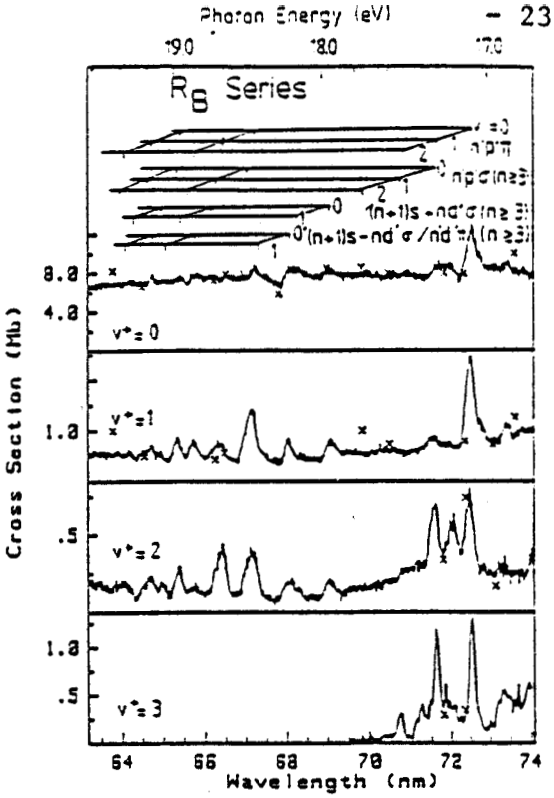
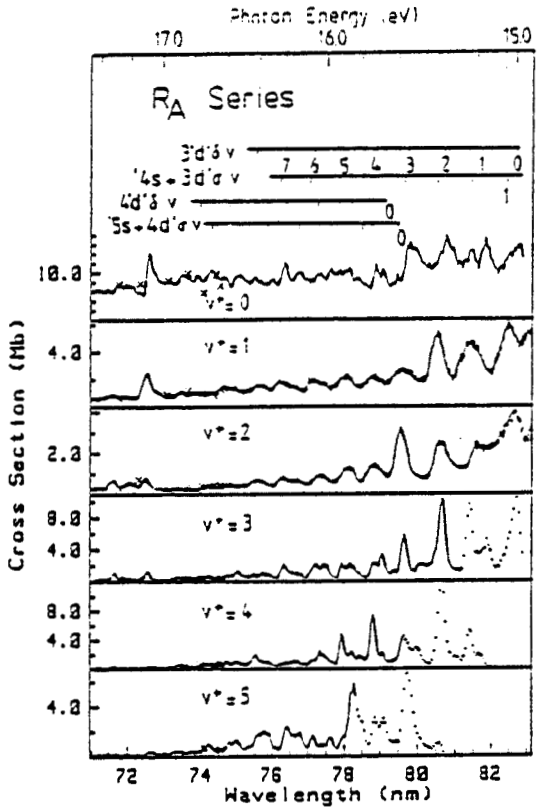


Figure 1b (ci-contre) - Spectres à état ionique constant pour les états ioniques de CO^+ (selon PLUMMER [7]).
(la région en énergie étudiée dans cette thèse est encadrée)





Figures 2a et 2b - Sections efficaces pour l'état $X^2\Sigma^+$ de CO^+

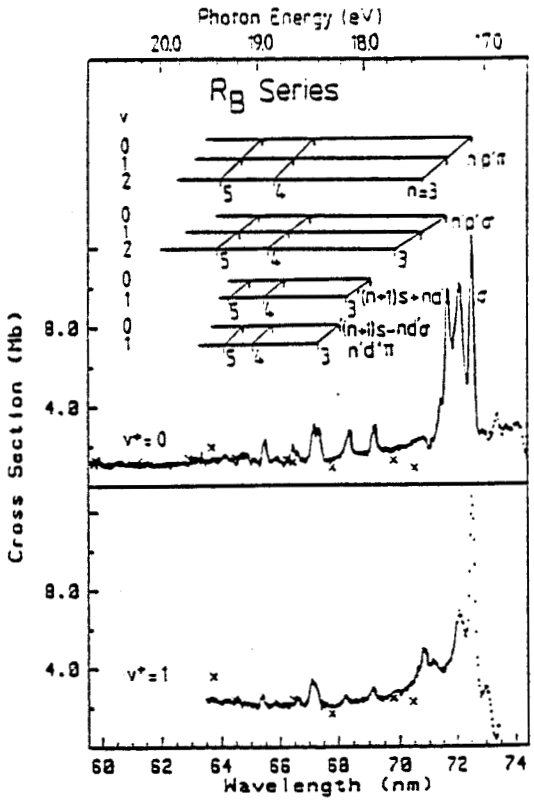


Figure 2c - Sections efficaces pour l'état $A^2\Pi$ de CO^+

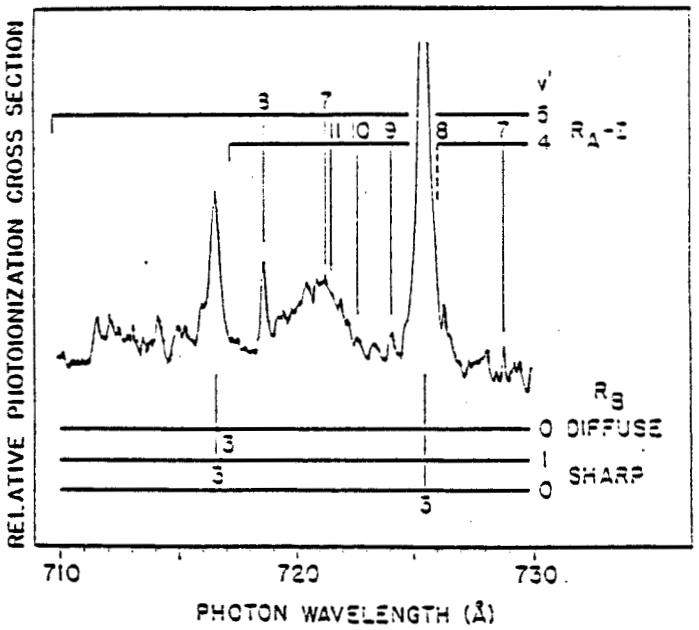
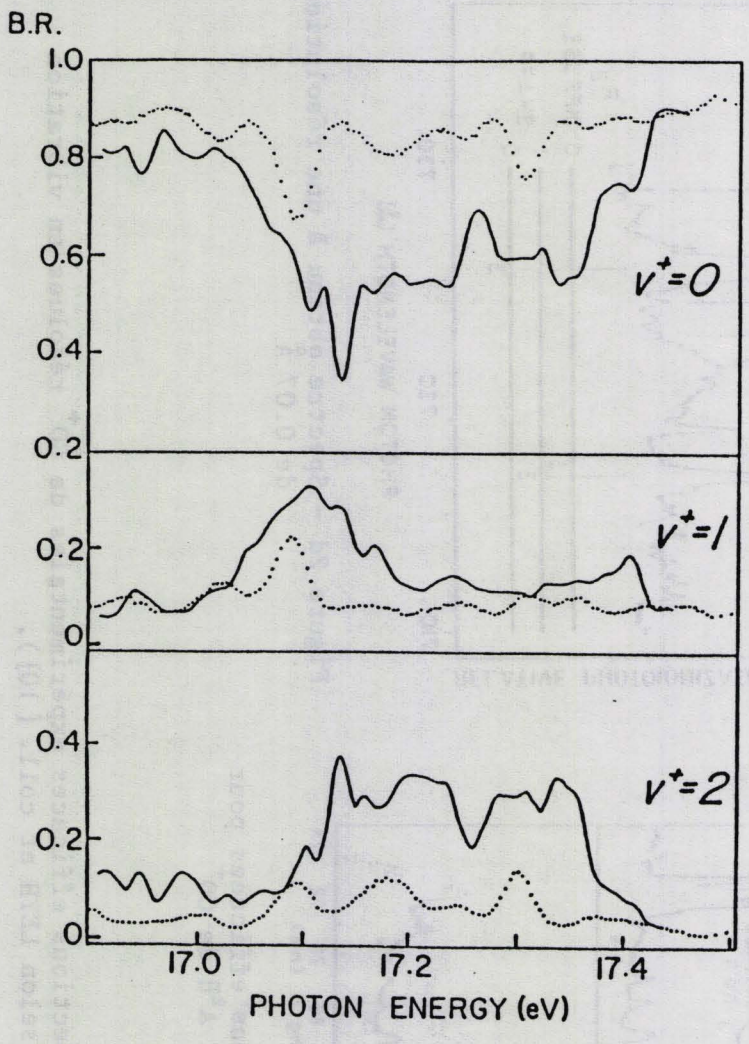


Figure 2d - Spectre obtenu à une résolution de 0.07 Å

Figures 2a,b,c - Sections efficaces expérimentales de CO^+ résolues en vibration (selon LEYH et coll. [10]).

Figure 2d - Section efficace relative de photoionisation de CO^+ dans la région 710-730 Å (selon HARDIS et coll. [11]).



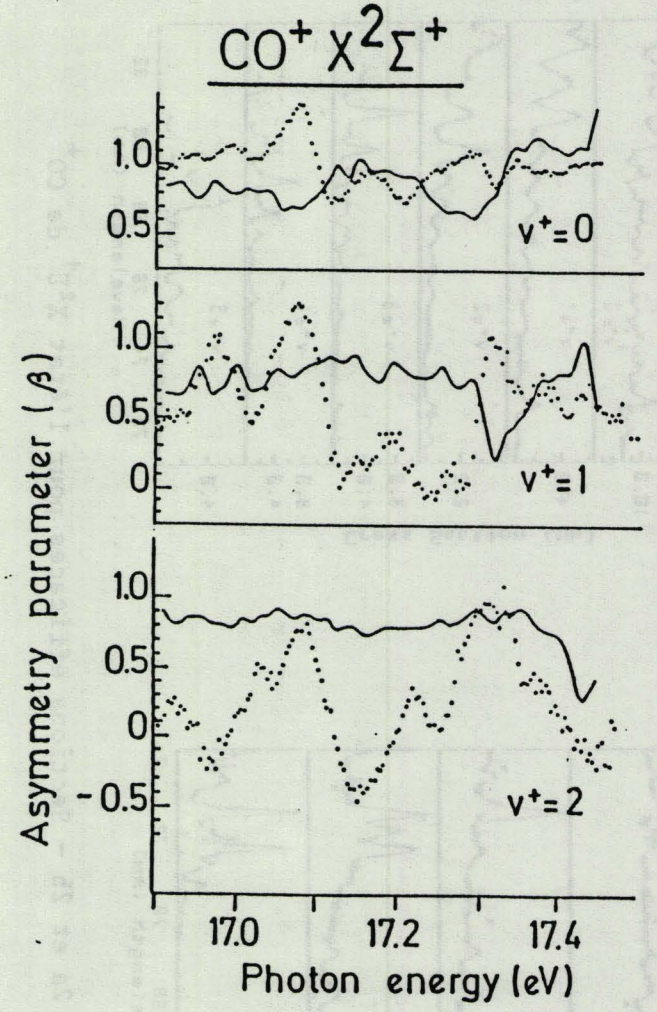


Figure 3 - Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques pour les niveaux vibrationnels v = 0-2 de l'état $X^2\Sigma^+$ de CO^+ (figures communiquées par B. LEYH et G. RASEEV et prochainement publiées dans J. Chem. Phys. [2]).

- en trait plein : résultats théoriques convolués à une résolution de 0.017 eV ;
- en pointillé : résultats expérimentaux de HARDIS et coll. [11].

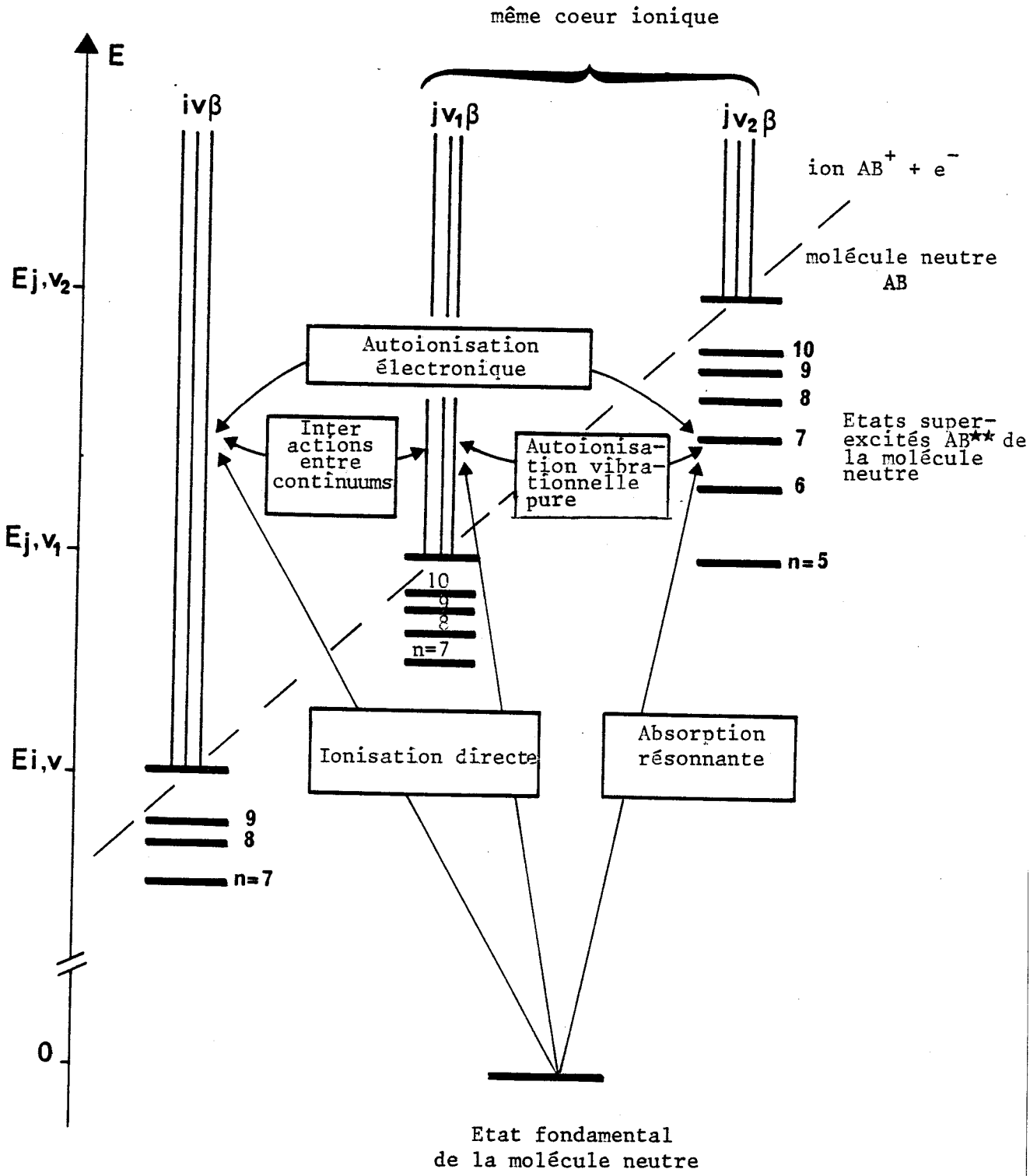
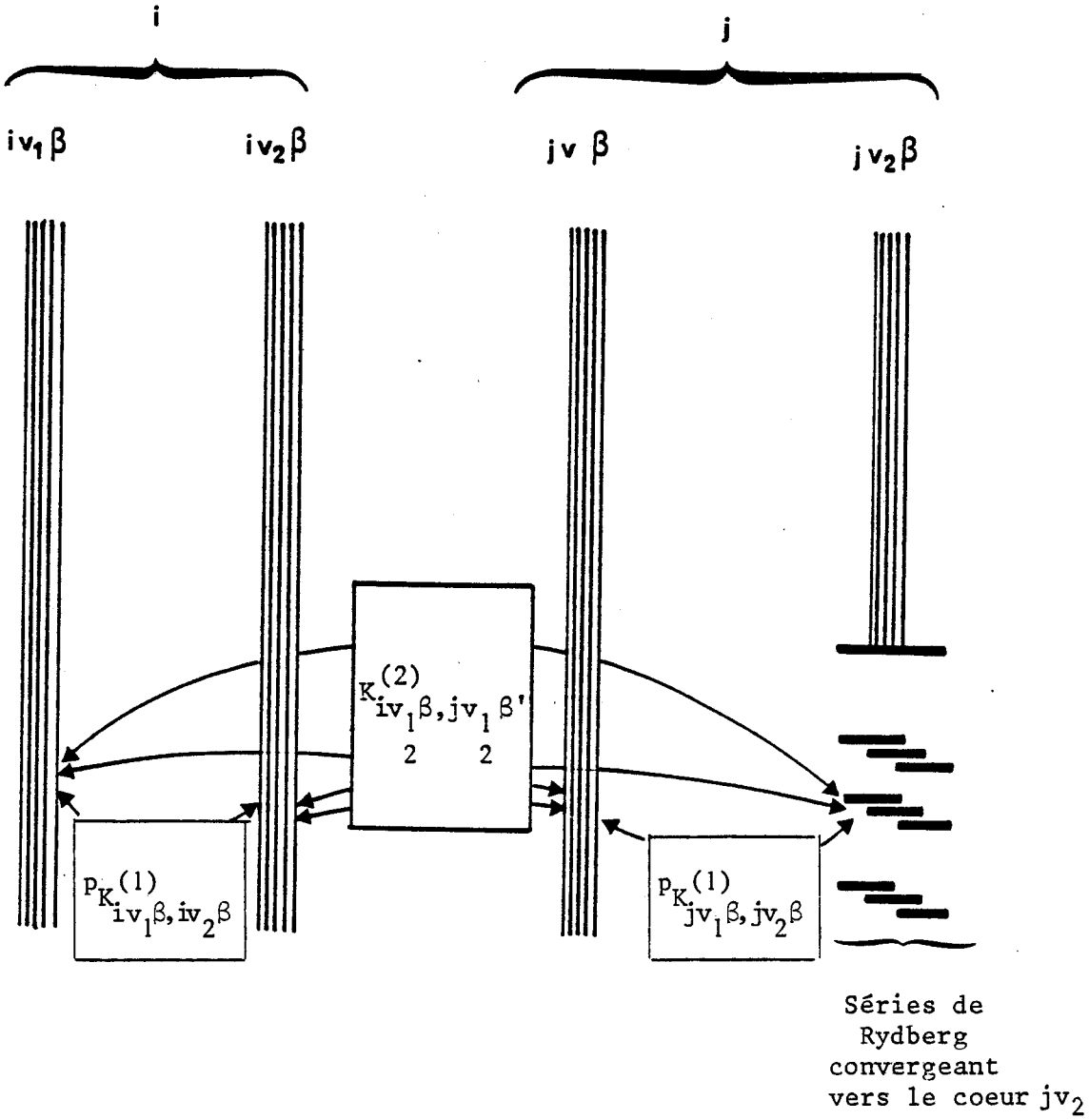


Figure 4a - Autoionisation électronique et autoionisation vibrationnelle d'un état de Rydberg (n = 7) dans les continua associés respectivement aux coeurs vibroniques $|iv>$ et $|jv_1>$



La matrice $K^{(2)}$ couple les voies de coeurs ioniques différents et donne l'autoionisation électronique.
La matrice $p_{K^{(1)}}$ couple les voies β de coeurs vibrationnels différents d'un même coeur ionique ; elle donne l'autoionisation vibrationnelle pure.

Figure 4b - Interactions qui induisent l'autoionisation.

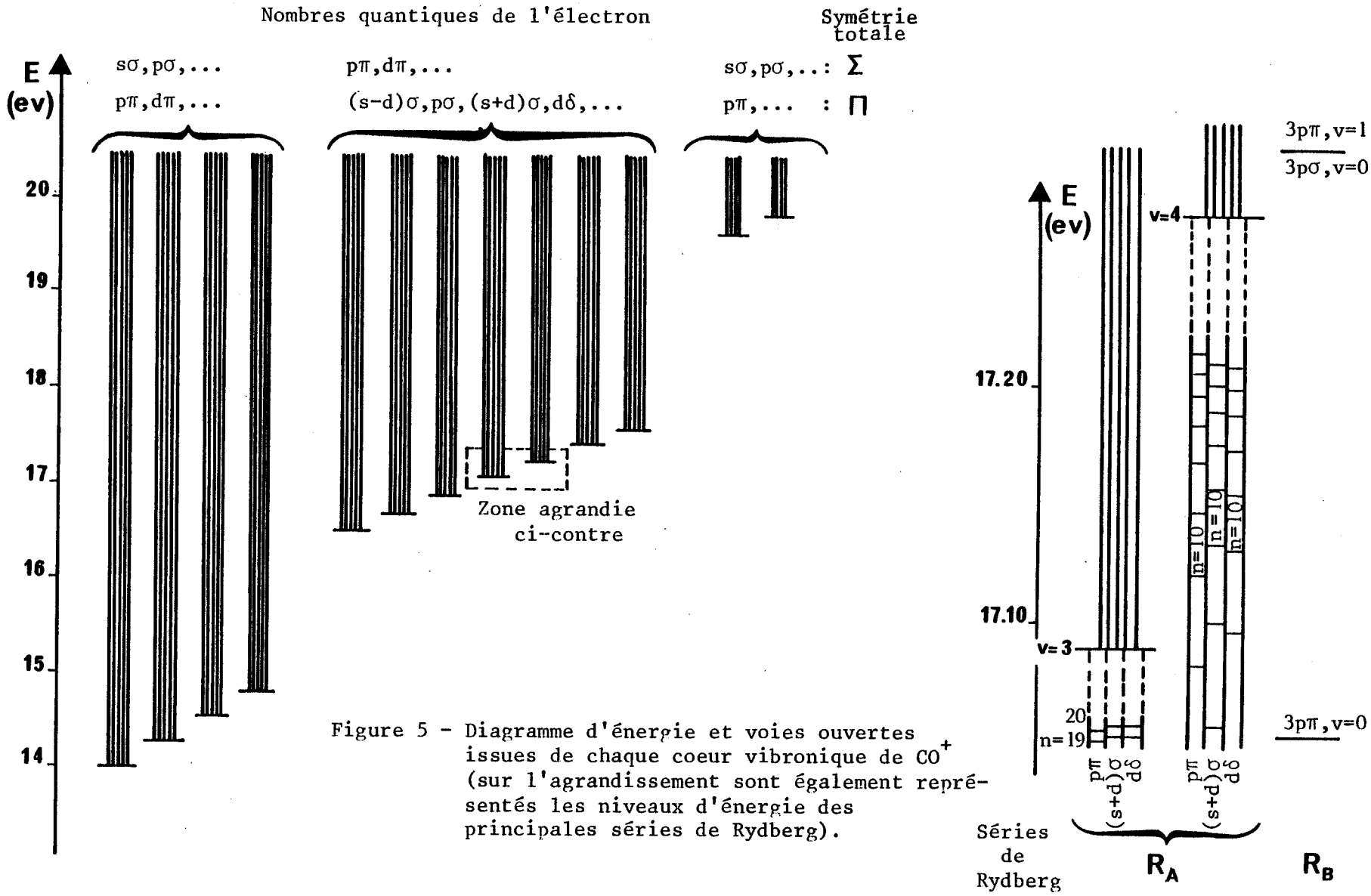


Figure 5 - Diagramme d'énergie et voies ouvertes issues de chaque coeur vibronique de CO^+ (sur l'agrandissement sont également représentés les niveaux d'énergie des principales séries de Rydberg).

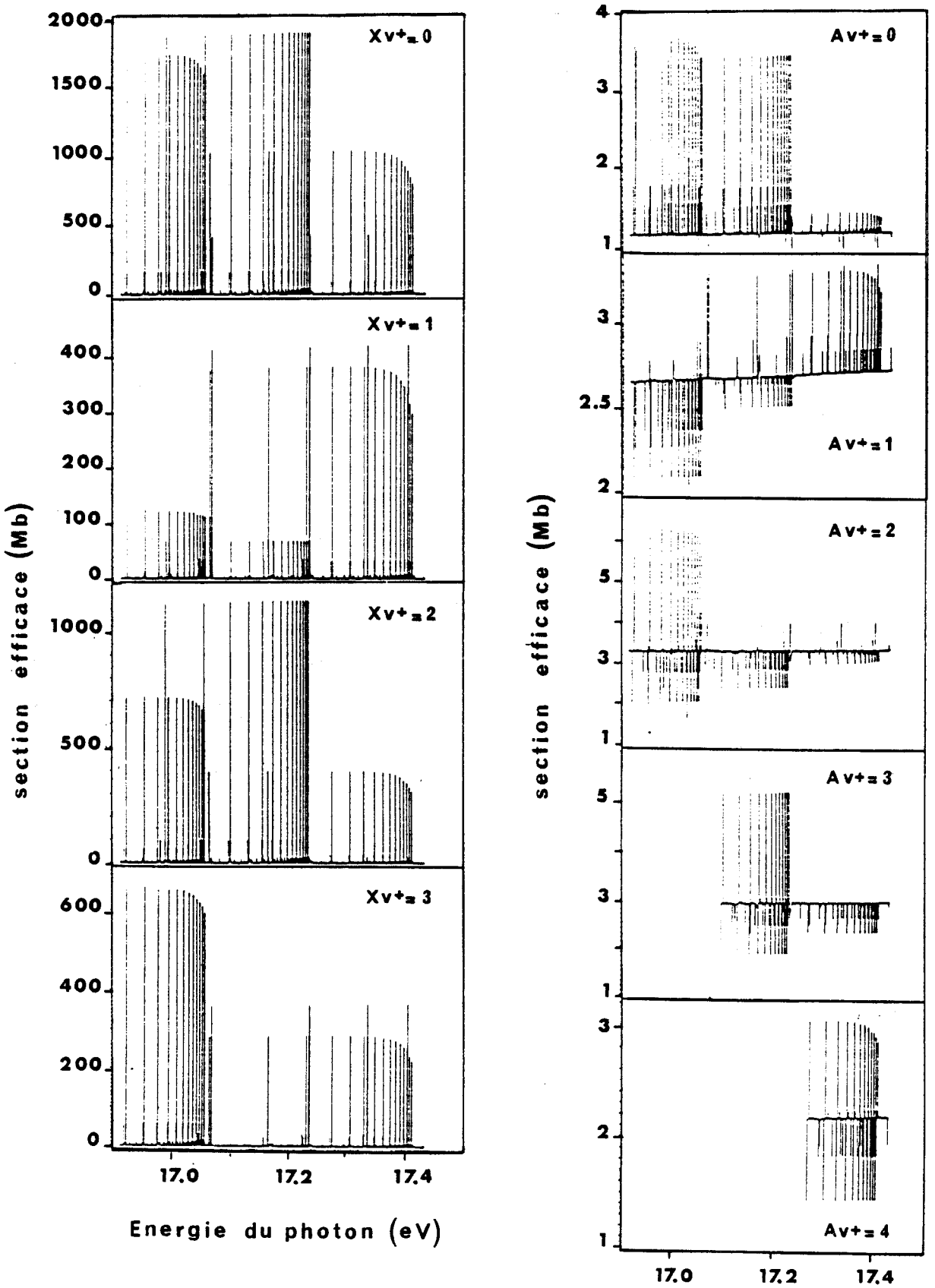


Figure 6 - Spectres à l'approximation Franck-Condon (où les interactions avec l'état B ont été supprimées)

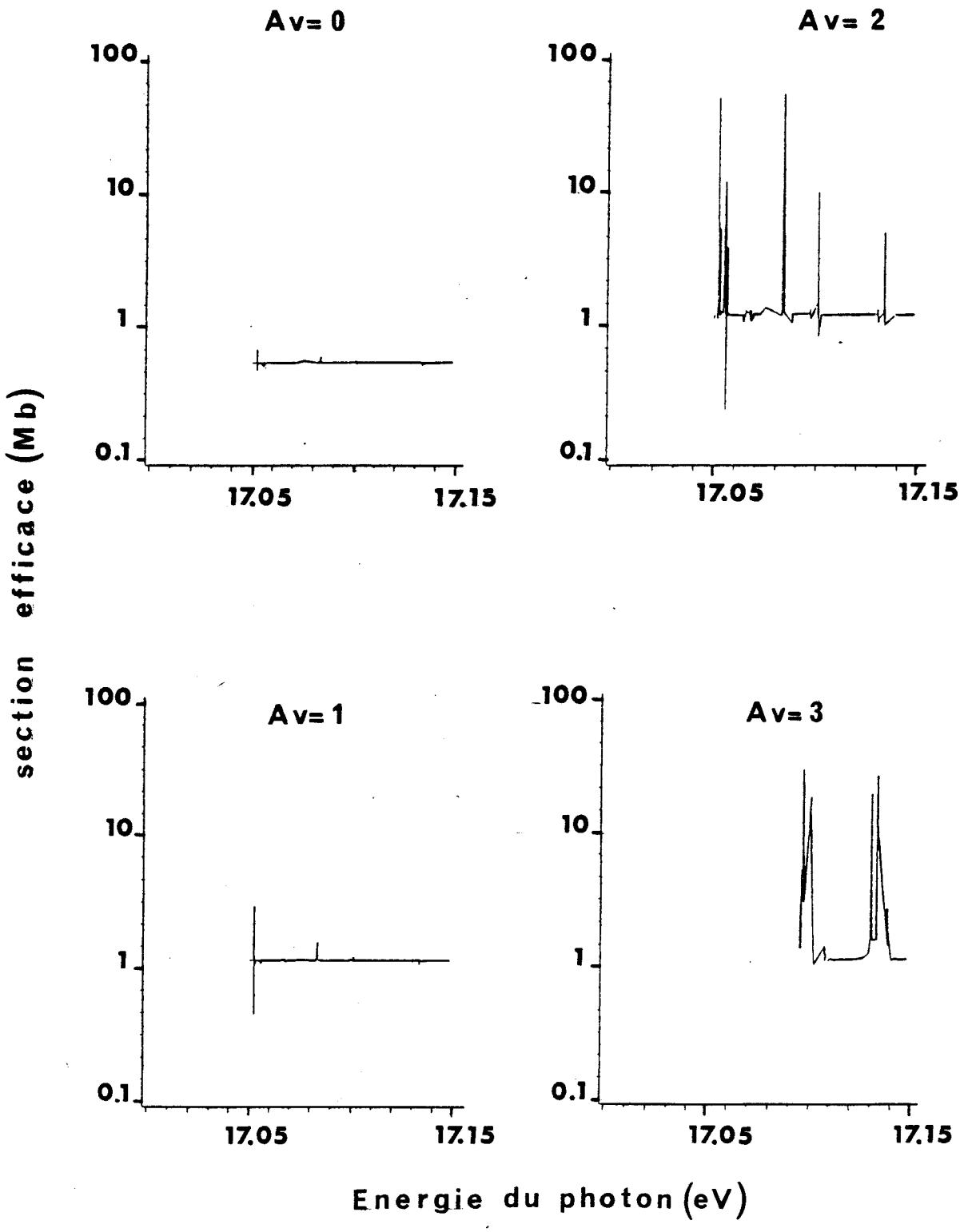


Figure 7 - Effets de l'autoionisation vibrationnelle pure sur les sections efficaces des niveaux vibrationnels v = 0-3 de CO^+ $A^2\Pi$.
Le paramètre empirique p a été fixé égal à 1.

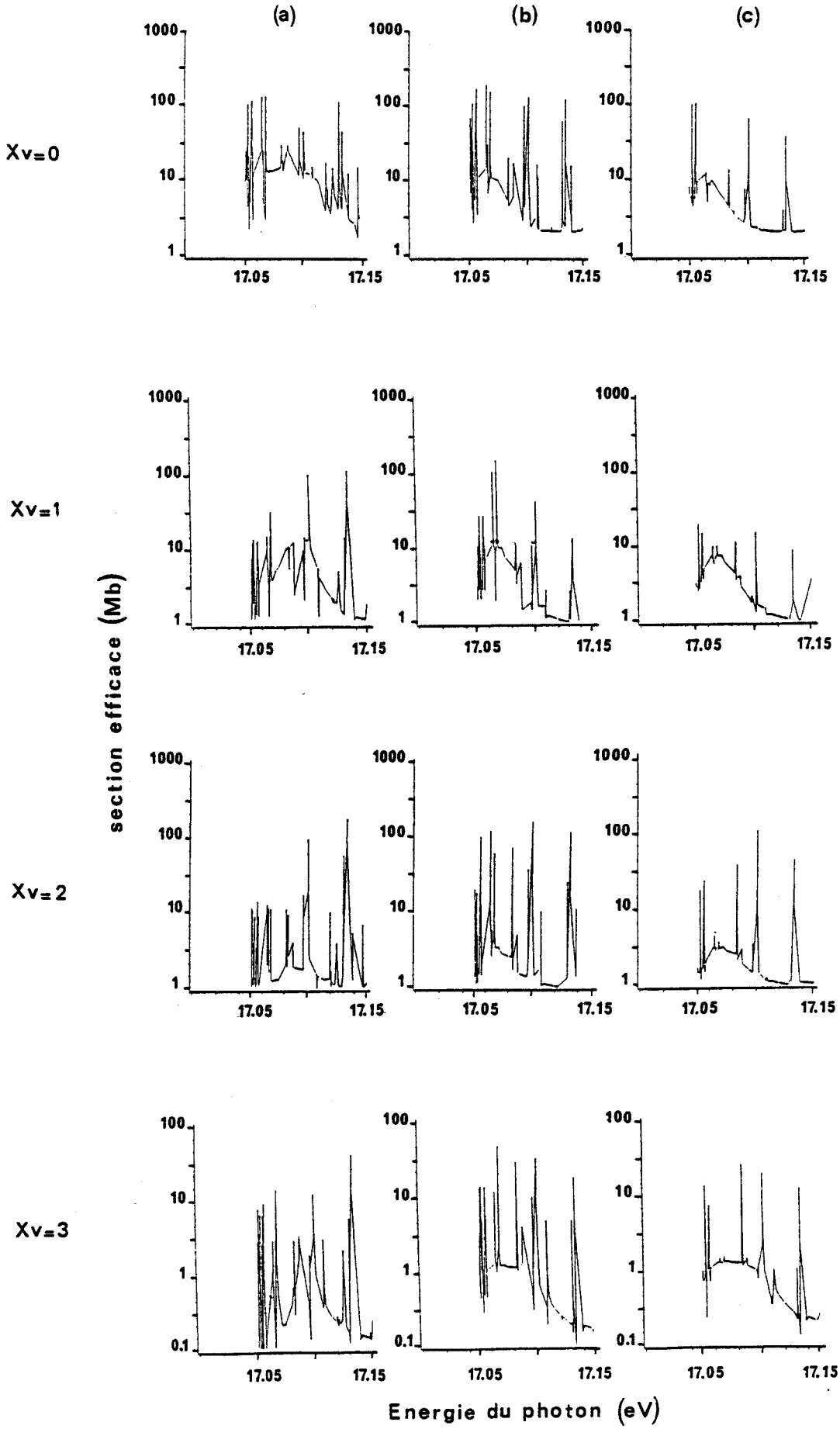


Figure 8.1 - Influence de la symétrie de l'électron éjecté sur l'autoionisation vibrationnelle des états Xv = 0-3 de CO^+.
(voir texte pour la signification de a, b, c)

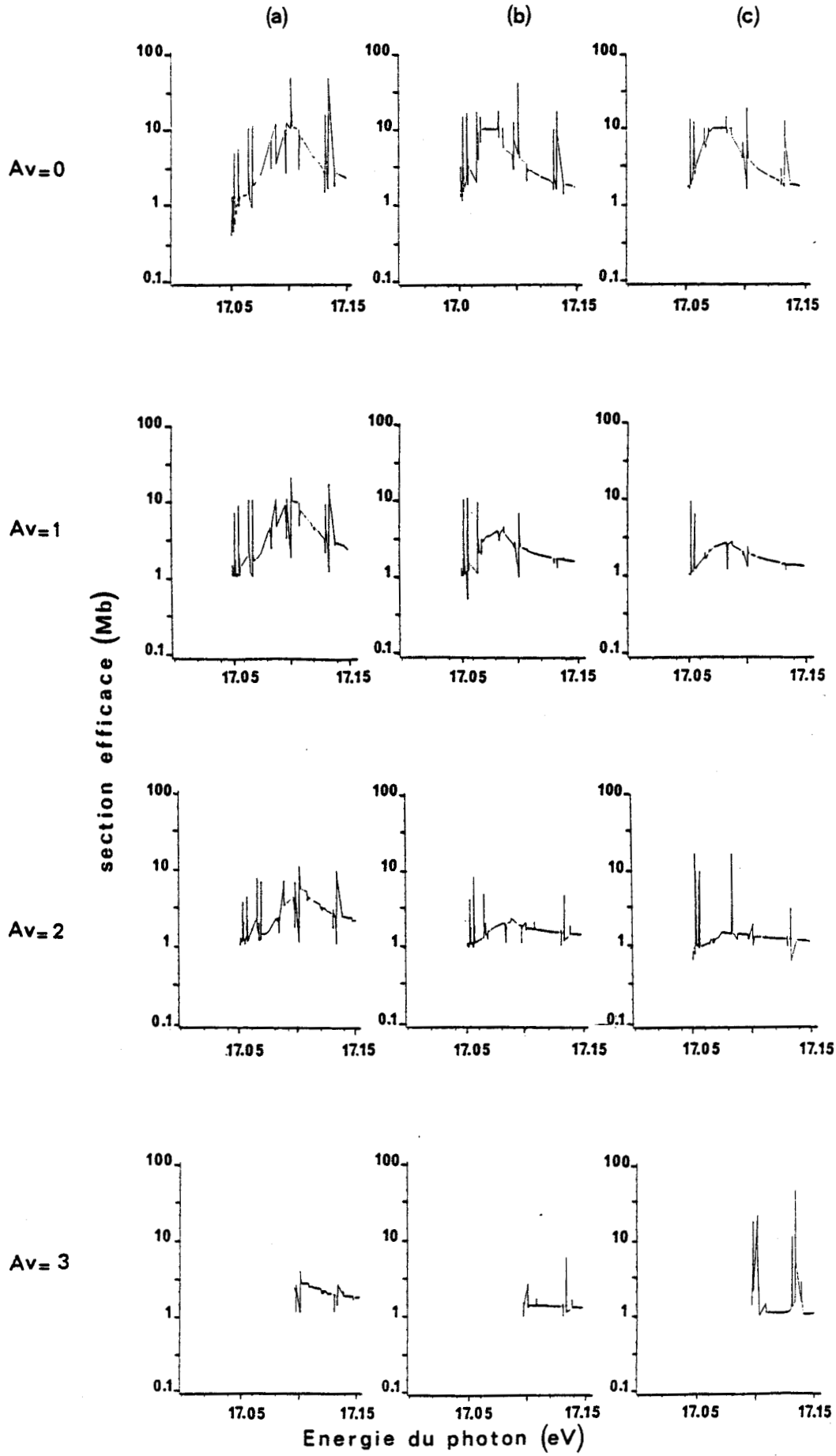


Figure 8.2 - Influence de la symétrie de l'électron éjecté sur l'autoionisation vibrationnelle des états Av = 0-3 de CO^+.
(voir texte pour la signification de a, b, c).

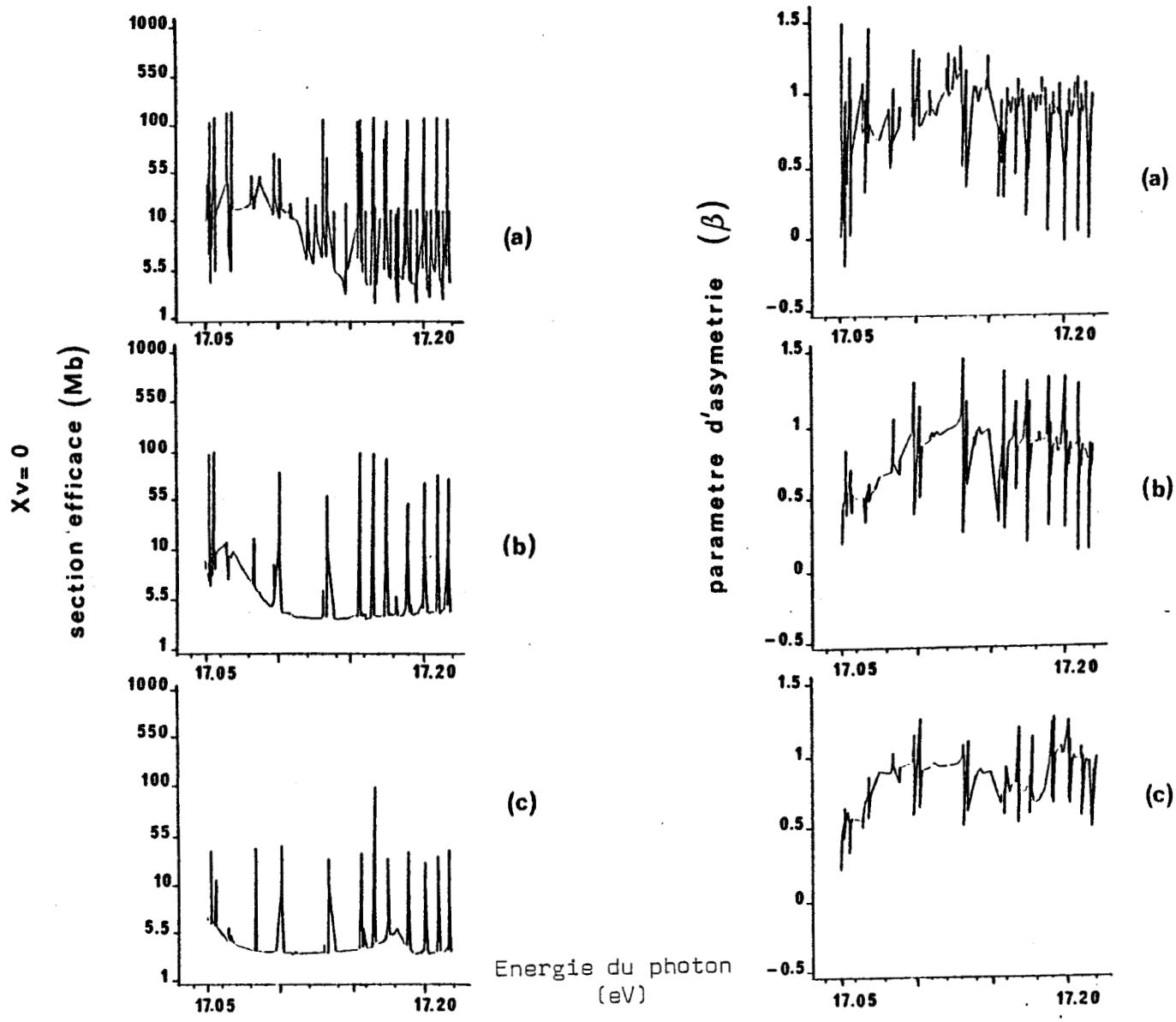


Figure 9.1 - Evolution de l'autoionisation vibrationnelle dans Xv = 0.
(voir texte pour signification de a, b, c)

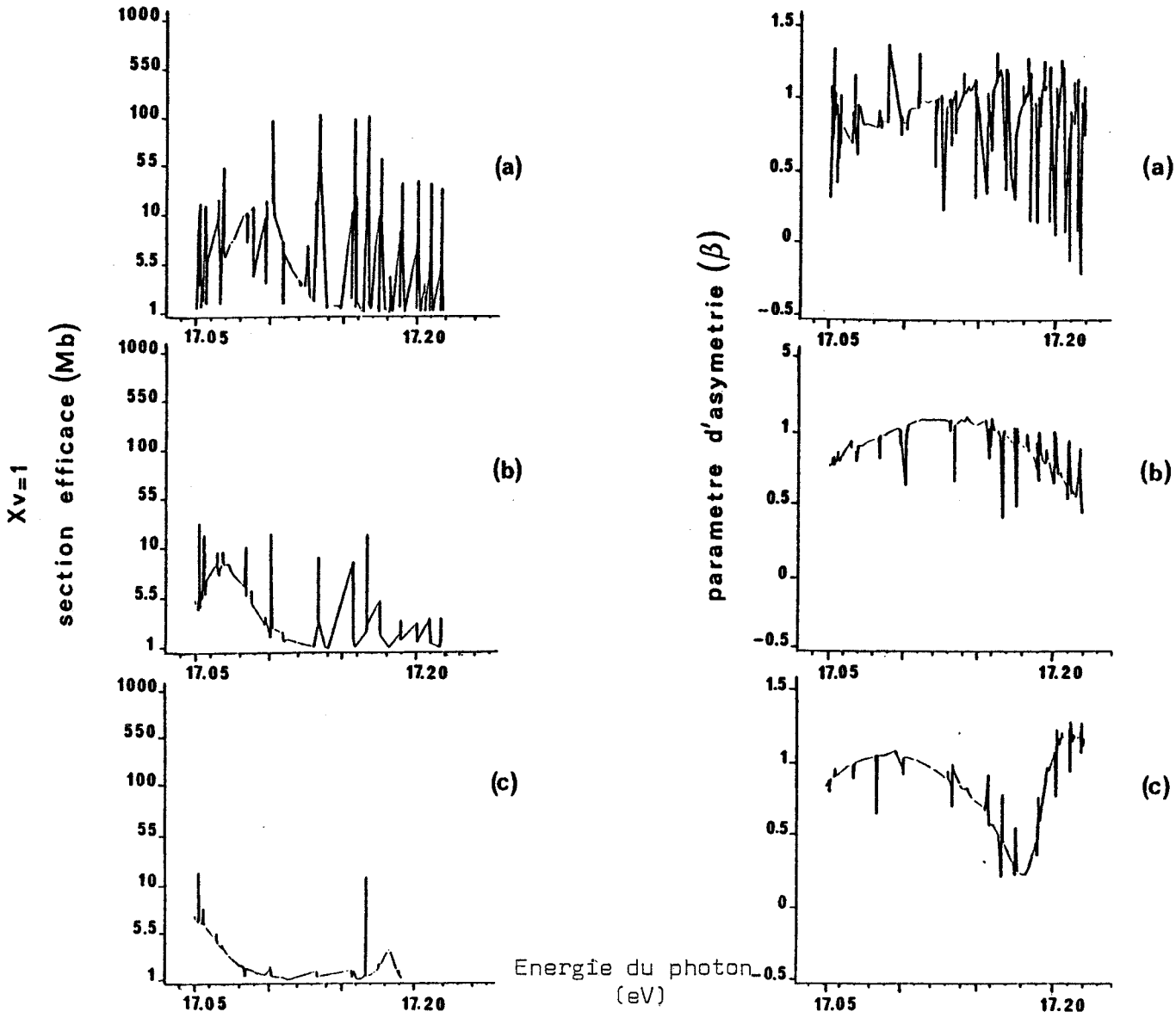


Figure 9.2 - Evolution de l'autoionisation vibrationnelle dans Xv = 1.
(voir texte pour signification de a, b, c)

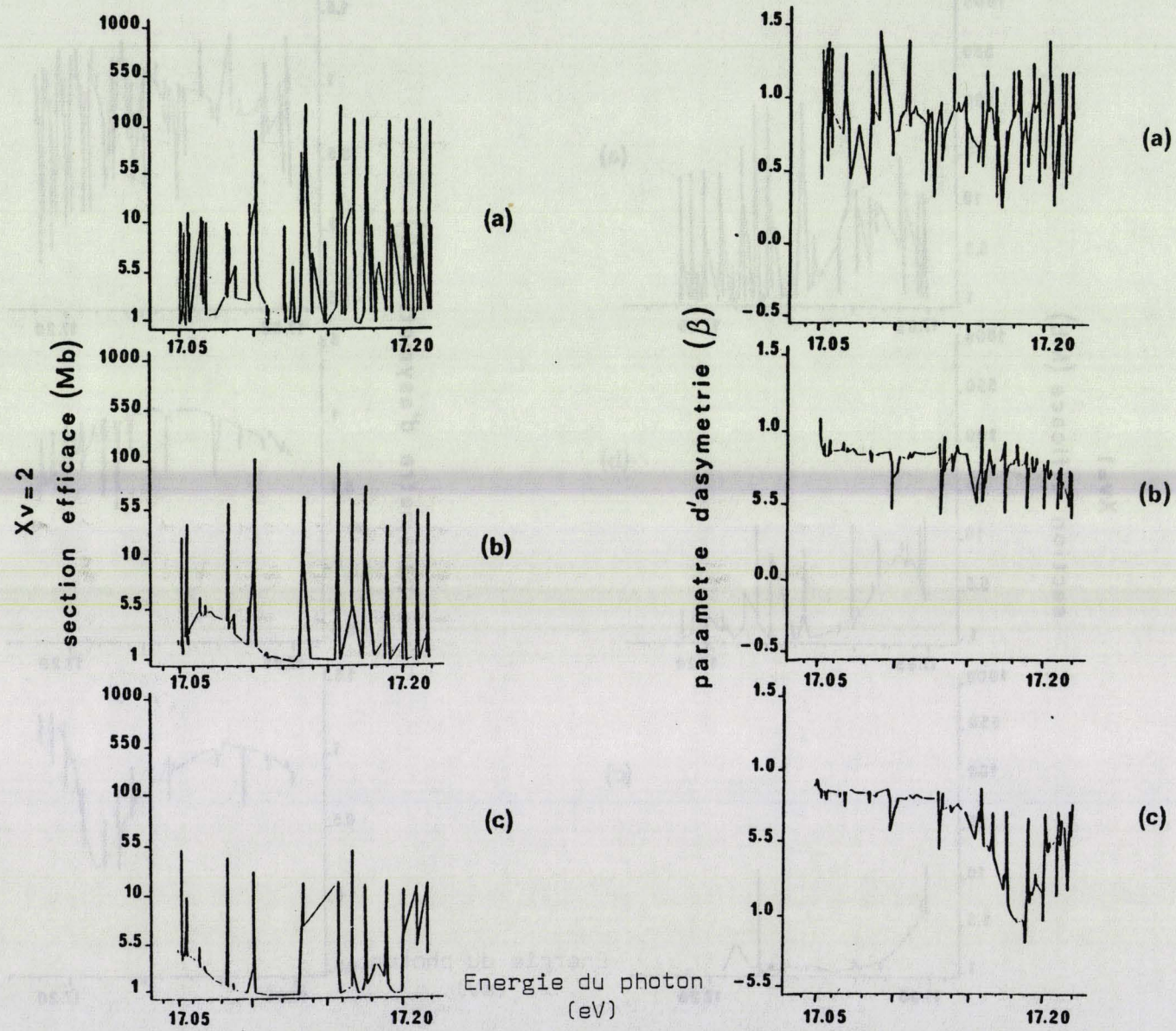


Figure 9.3 - Evolution de l'autoionisation vibrationnelle dans Xv = 2.
(voir texte pour signification de a, b, c)

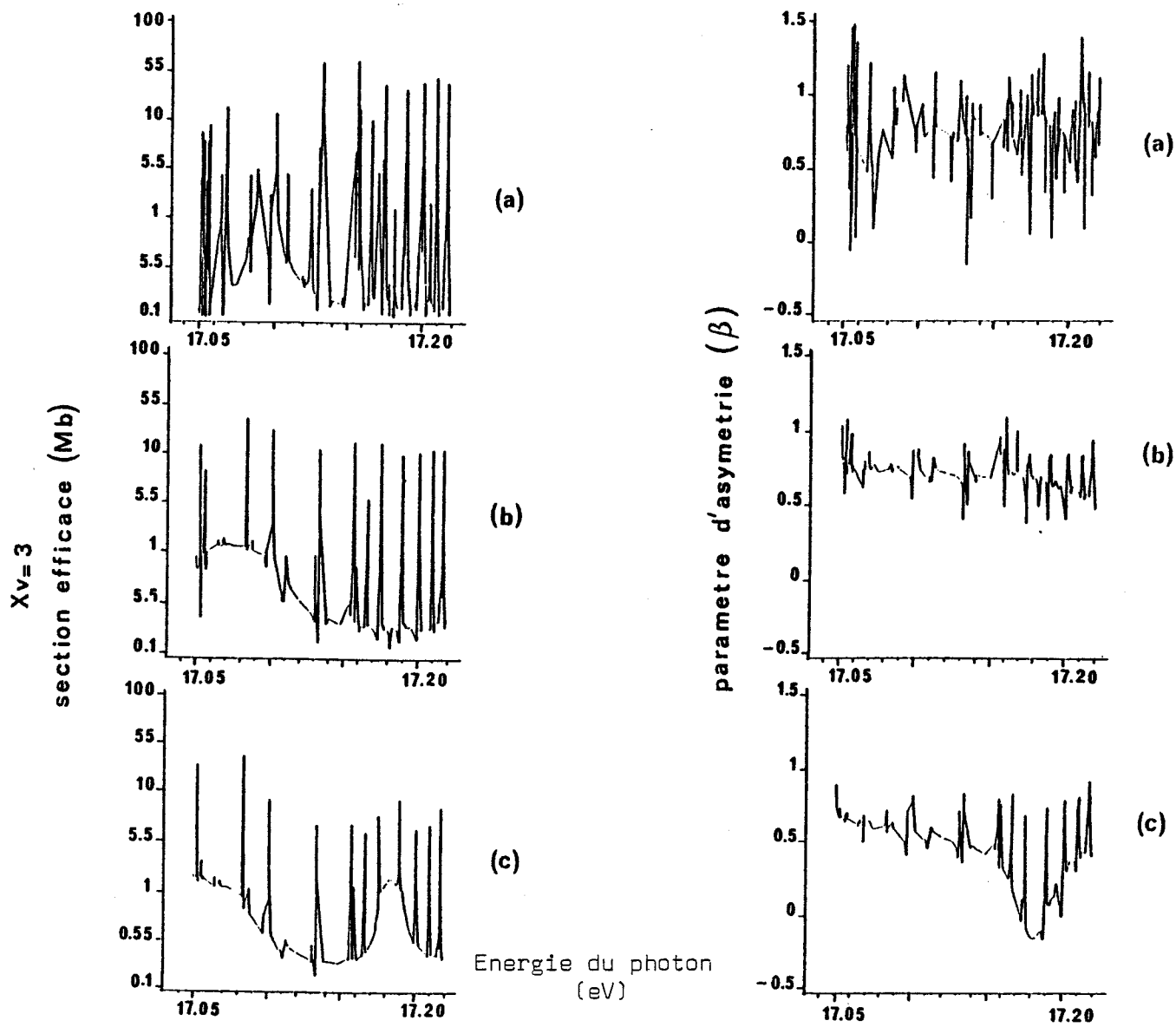


Figure 9.4 - Evolution de l'autoionisation vibrationnelle dans Xv = 3.
(voir texte pour signification de a, b, c)

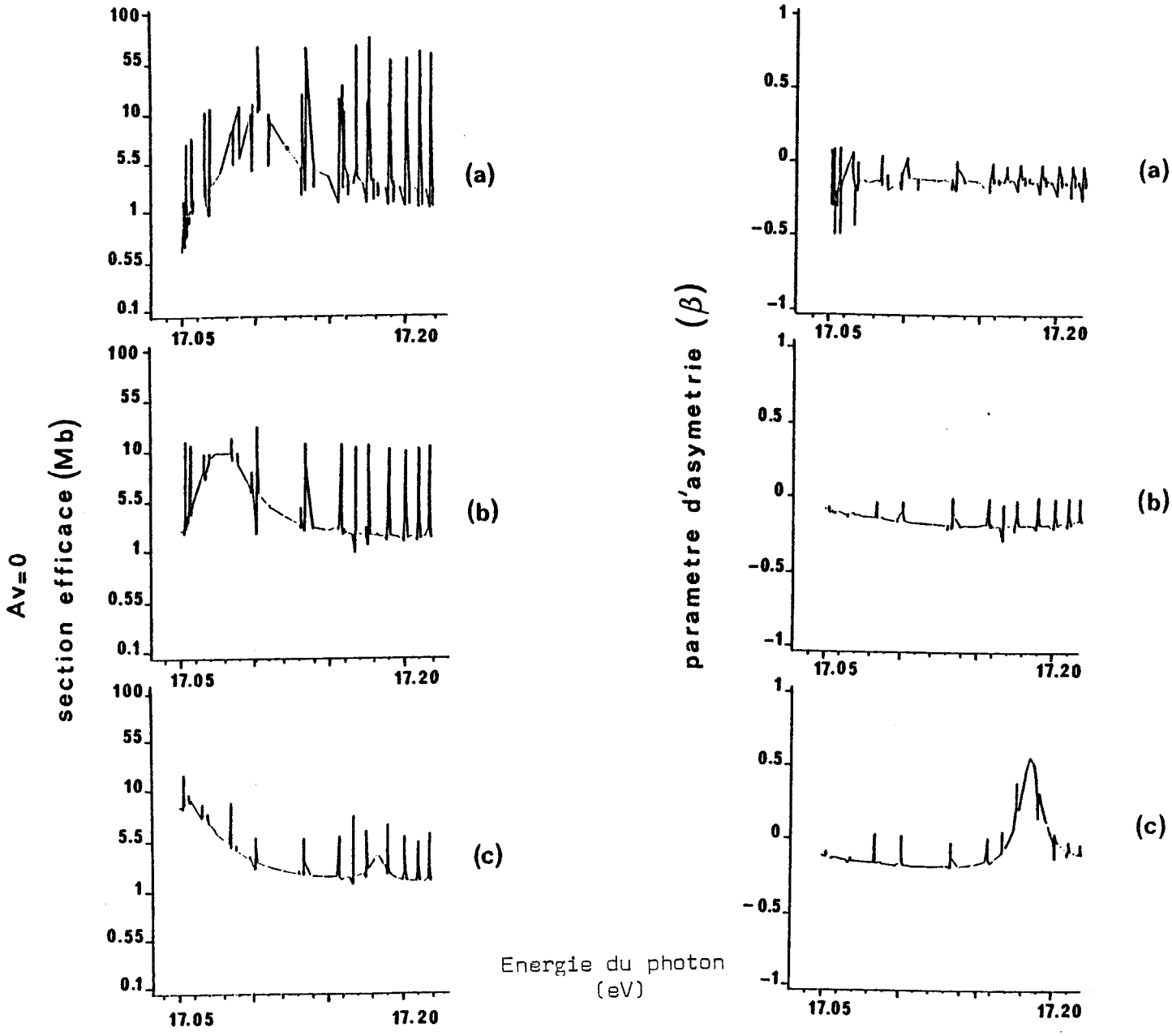


Figure 9.5 - Evolution de l'autoionisation vibrationnelle dans Av = 0.
(voir texte pour signification de a, b, c)

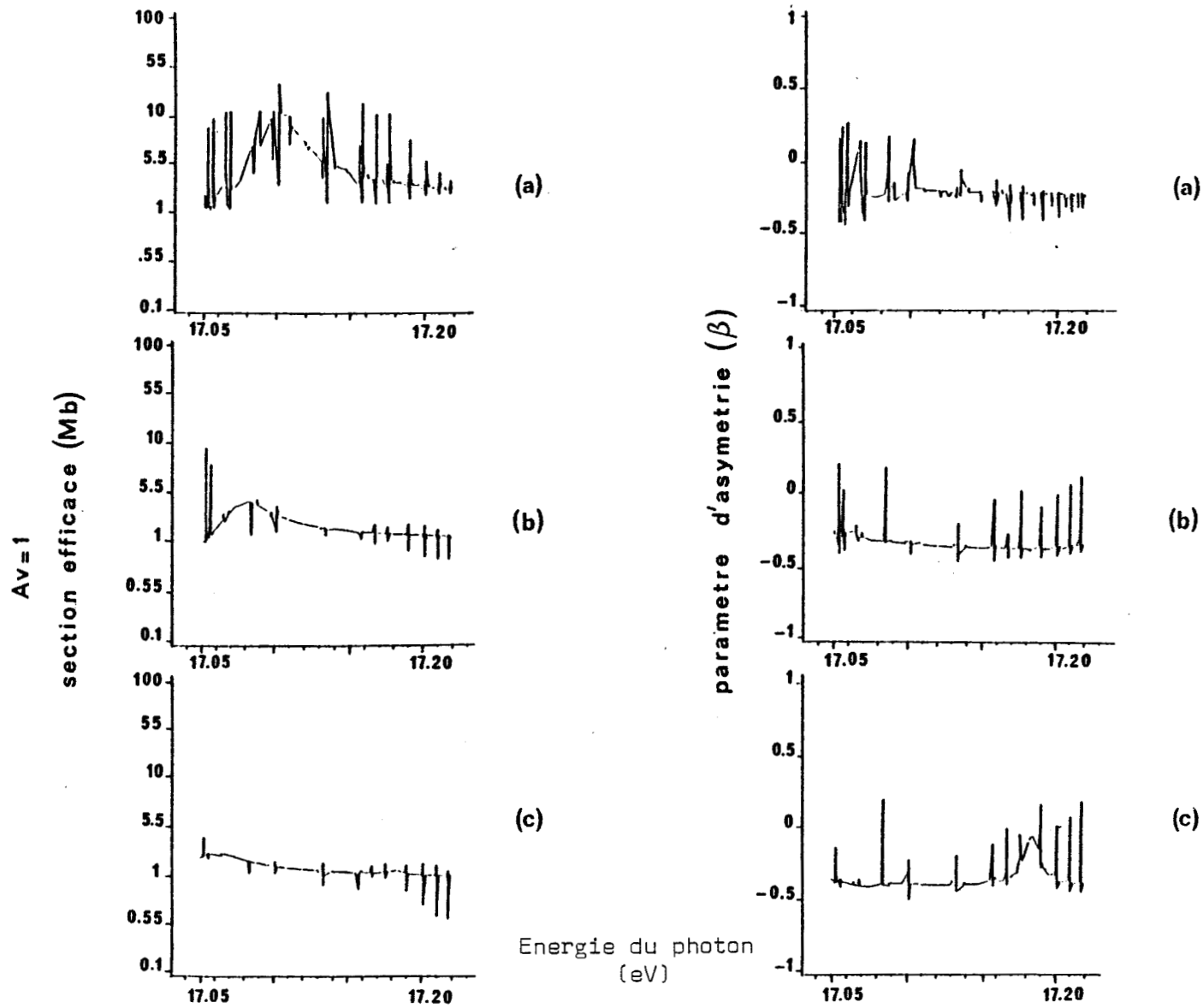


Figure 9.6 - Evolution de l'autoionisation vibrationnelle dans Av = 1.
(voir texte pour signification de a, b, c)

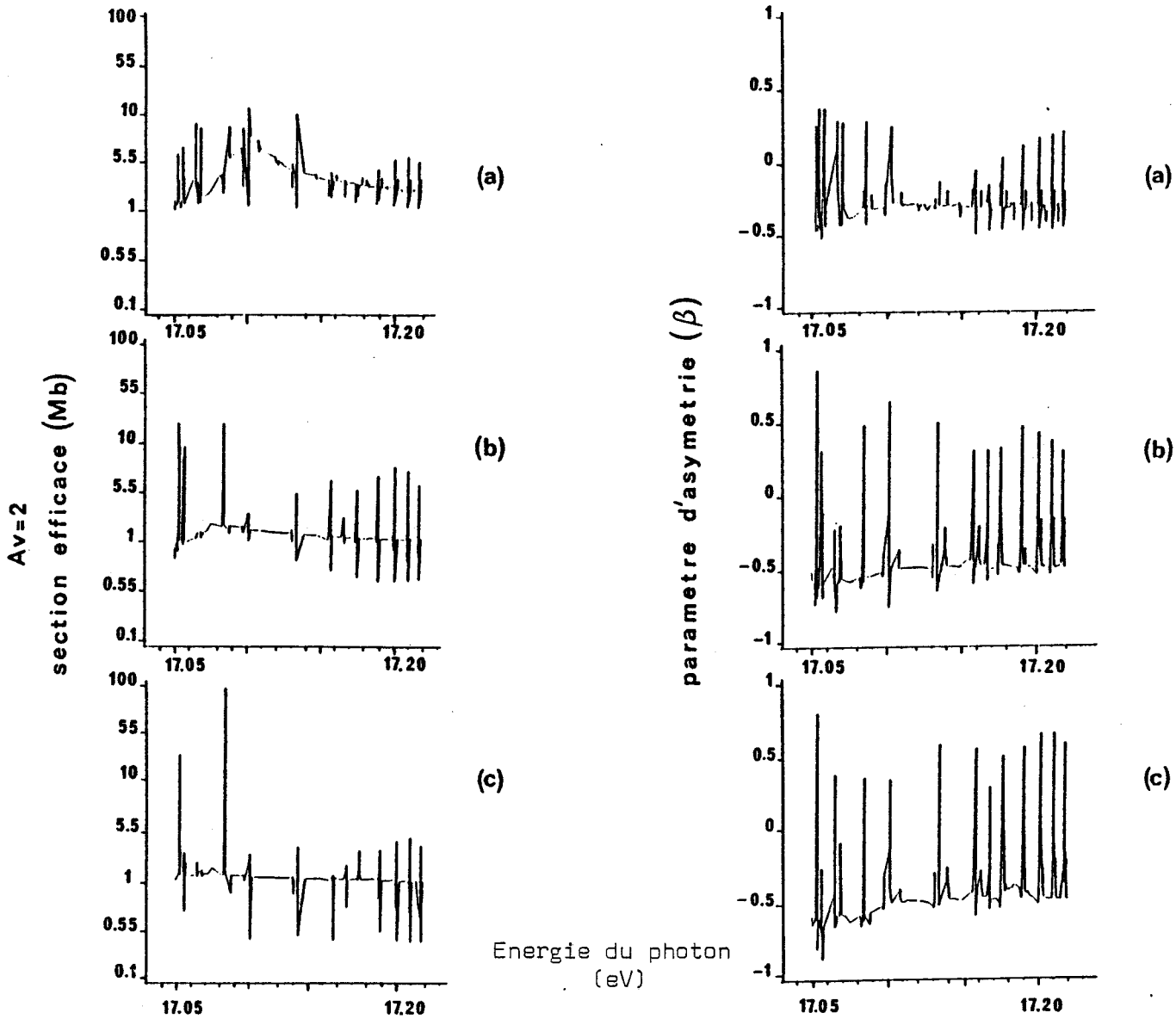


Figure 9.7 - Evolution de l'autoionisation vibrationnelle dans Av = 2.
(voir texte pour signification de a, b, c)

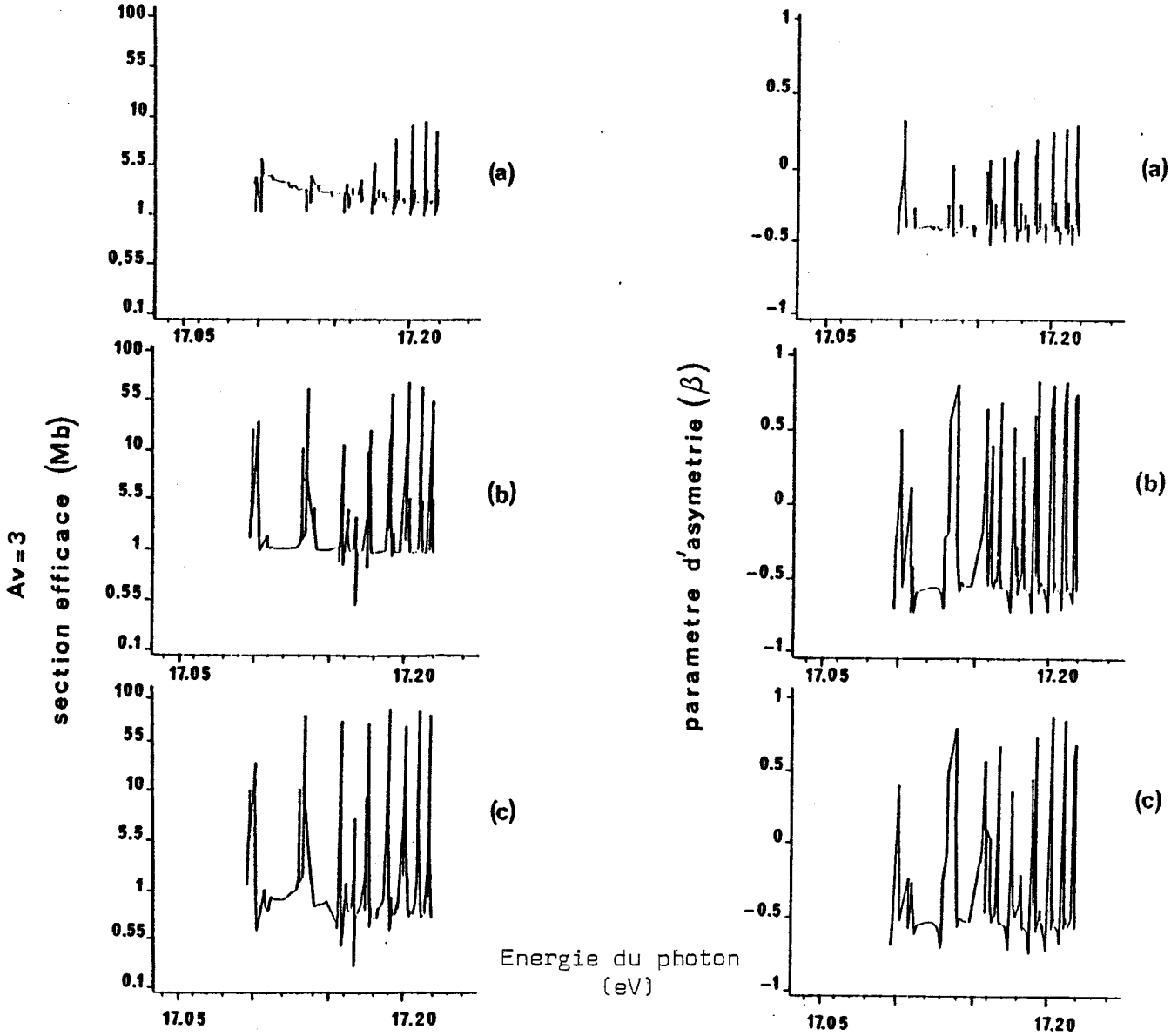


Figure 9.8 - Evolution de l'autoionisation vibrationnelle dans Av = 3.
(voir texte pour signification de a, b, c)

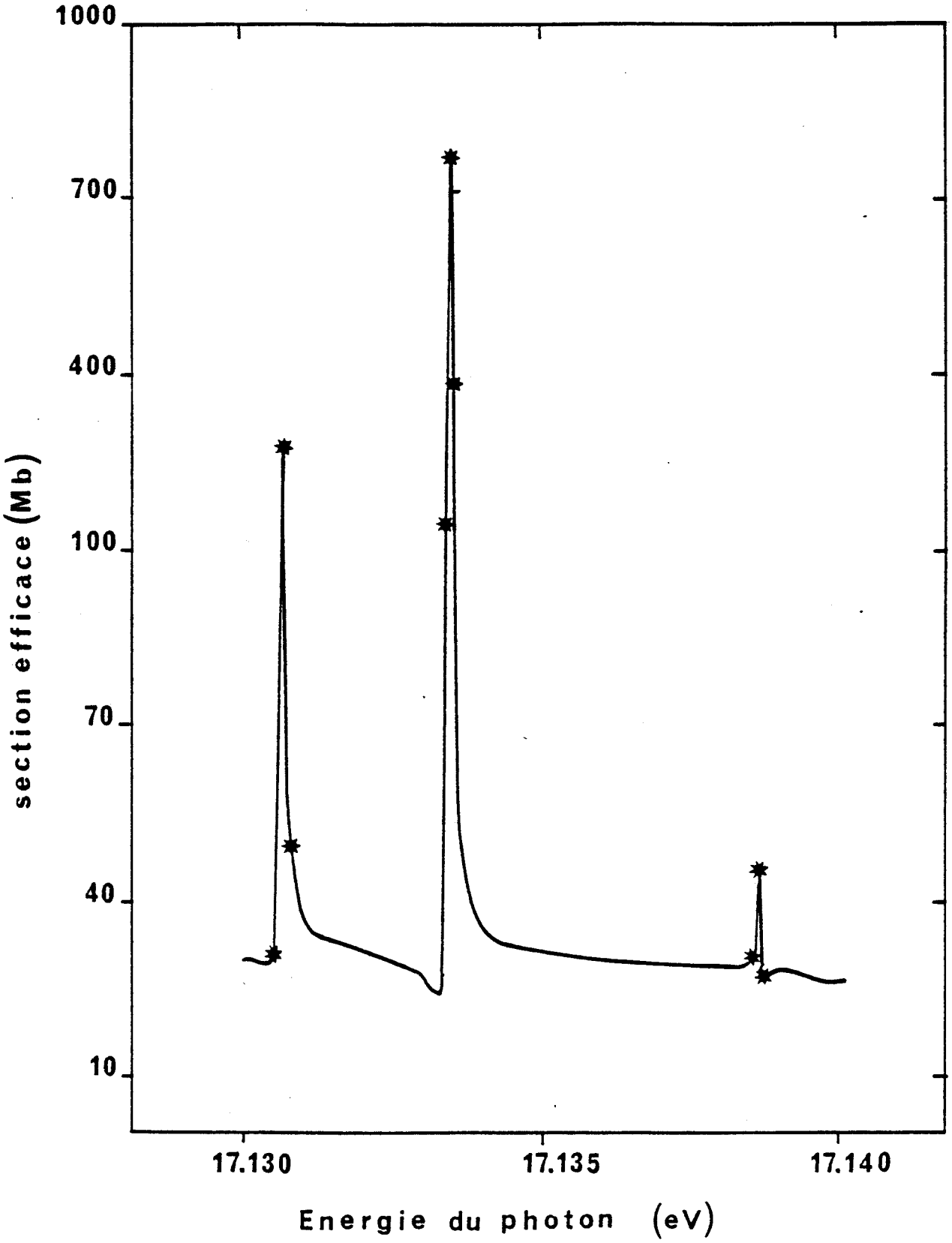


Figure 10 - Résonances obtenues par utilisation d'une grille serrée (constituée de points dont l'écart en énergie est inférieur à 0.0005 eV). Les points encerclés sont ceux de la grille à 3 points utilisée précédemment, ils sont manifestement en nombre insuffisant pour décrire correctement les résonances aigues.

REFERENCES DE LA SECONDE PARTIE

(1) **B. LEYH et G. RASEEV**
Phys. Rev. A 34, 2920 (1986).

(2) **B. LEYH et G. RASEEV**
J. Chem. Phys. (à paraître).

(3) **H.J. HENNING**
Ann. Phys. (N.Y.) 13, 599 (1932).

(4) **Y. TANAKA**
Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 39, 447 (1942).

(5) **R.E. HUFFMANN, J.C. LARRABEE and Y. TANAKA**
J. Chem. Phys. 40, 2261 (1964).

(6) **M. OGAWA and S. OGAWA**
J. Mol. Spectrosc. 41, 393 (1972).

(7) **E.W. PLUMMER, T. GUSTAFFSON, W. GUDAT and D.E. EASTMAN**
Phys. Rev. A 15, 2339 (1977).

(8) **D.L. EDERER, A.C. PARR, B.E. COLE, R. STOCKBAUER, J.L. DEHMER, J.B. WEST and K. CODLING**
Proc. Roy. Soc. London Ser. A 378, 423 (1981).

(9) **K. ITO, A. TABCHE-FOUCHAILE, H. FROHLICH, P.M. GUYON and I. NENNER**
J. Chem. Phys. 82, 1231 (1985).

(10) **B. LEYH, J. DELWICHE, M.J. HUBIN-FRANSKIN and I. NENNER**
Chem. Phys. 115, 243 (1987).

(11) **J.E. HARDIS, T.A. FERRETT, S.H. SOUTHWORTH and A.C. PARR P. ROY, J.L. DEHMER and P.M. DEHMER**
J. Chem. Phys. (à paraître).

(12) **G. RASEEV, H. LE ROUZO**
Phys. Rev. A 27, 268 (1983).

(13) **J.L. DEHMER, A.C. PARR, S.H. SOUTHWORTH** in Hanbook on Synchrotron Radiation, G.V. Marr (ed.) vol. II Amsterdam : North Holland 1986.

(14) **F. KELLER and H. LEFEBVRE-BRION**
Z. Phys. D4, 15 (1986).

(15) **G. RASEEV, B. LEYH, H. LEFEBVRE-BRION**
Z. Phys. D2, 319 (1986).

(16) **L. LANDAU et E. LIFCHITZ,** "Mécanique Quantique"
Ed. Mir, Moscou (1967).

(17) **MESSIAH**, "Mécanique Quantique" (Dunod, Paris, 1964).

(18) **H.A. BETHE and E.E. SALPETER,** Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms (Springer-Verlag, Berlin, 1957).

(19) **D. DILL and J.L. DEHMER**
J. Chem. Phys. 61, 692 (1974).

(20) **G. BREIT and H.A. BETHE**
Phys. Rev. 93, 888 (1954).

(21) **A.E. STARACE,** Theory of Atomic Phoionization, vol. 31 of Hanbuch der Physik, edited by S. Flügge (Springer-Verlag, Berlin, 1982).

(22) **M.J. SEATON**
Proc. Phys. Soc. 88, 801 (1966).

(23) **U. FANO**
Phys. Rev. A 2, 353 (1970)
J. Opt. Soc. Am. 45, 979 (1975)
Phys. Rev. A 17, 93 (1978).

(24) **A. GIUSTI-SUZOR and H. LEFEBVRE-BRION**
Chem. Phys. Lett. 76, 132 (1980).

(25) **A. GIUSTI-SUZOR and C. JUNGEN**
J. Chem. Phys. 80, 986 (1984).

(26) **M. RAOULT and C. JUNGEN**
J. Chem. Phys. 74, 3388 (1981)
M. RAOULT, C. JUNGEN and D. DILL
J. Chem. Phys. 77, 599 (1980).
M. RAOULT, H. LE ROUZO, G. RASEEV and H. LEFEBVRE-BRION
J. Phys. B 16, 4601 (1983).

(27) **L.S. RODBERG and R.M. THALER,** Introduction to the Quantum Theory of Scattering (Academic, New York, 1967) p. 77.

(28) **R.S. BERRY, S.E. NIELSEN**
Phys. Rev. A 1, 383, 395 (1970).

(29) **U. FANO**
Phys. Rev. 124, 1866 (1961).

(30) **U. FANO et J.W. COOPER**
Phys Rev. 137, 1364 (1965).

(31) **F.H. MIES**
Phys. Rev. 175, 164 (1968).

(32) **G. HERZBERG, C. JUNGEN**
J. Mol. Spectrosc. 41, 425 (1972).

(33) **N.M. KABACHNIK and I.P. SAZHINA**
J. Phys. B 9, 1681 (1976).

(34) **K.P. HUBER and G. HERZBERG,** Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 4.
Constants of Diatomic Molecules
(Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979).

(35) **N.E. KUZ'MENKO, S.M. YAZYKOVA, L.A. KUZNETSOVA**
Spectrosc. Lett. 16, 815 (1983).

C O N C L U S I O N

Dans la seconde partie de cette thèse, après un exposé sur le traitement de la photoionisation par la théorie des collisions, nous avons détaillé la méthode que nous avons mise au point pour traiter l'autoionisation vibrationnelle "pure" ou le mélange d'autoionisation vibrationnelle et électronique, qui résultent de la conversion de l'énergie vibrationnelle ou électronique en énergie cinétique de l'électron excité ; celui-ci devient alors un électron du continuum et quitte la molécule par photoionisation.

L'originalité de notre démarche théorique consiste en la combinaison des résultats ab-initio pour le calcul des quantités électroniques et d'un traitement empirique de la vibration dans le cadre de la théorie Multichannel Quantum Defect (MQD). C'est-à-dire que nous effectuons un calcul à une distance internucléaire donnée, suivi d'un développement en série de Taylor autour de la distance internucléaire d'équilibre de l'état fondamental de la molécule neutre. La simplicité de la méthode consiste en ce qu'elle peut se mettre sous la forme quasi Franck-Condon, c'est-à-dire sous forme du produit de quantités électroniques par un facteur qui comprend une somme d'intégrales vibrationnelles pour des puissances successives de $R-R_e$ et qui remplace le facteur Franck-Condon.

Dans le cas moléculaire, le nombre de seuils d'ionisation est très important surtout quand on introduit la vibration. Aussi trouve-t-on habituellement un trés grand nombre de séries de Rydberg dans les zones d'énergie étudiées.Tel est le cas de la région spectrale que nous avons étudiée dans CO. Pour pouvoir

reproduire les résonances correspondant à des valeurs de n trés élevées, nous avons mis au point une méthode de définition de la grille en énergie à pas variable sur la base de la théorie d'interaction de configurations de FANO. Cette méthode, plus élaborée que celle qui repose seulement sur la formule de Rydberg, peut être utilisée aussi bien pour le calcul de la section efficace totale que pour celui de la section efficace différentielle. Elle n'a pas encore été appliquée aux spectres présentés dans ce travail mais les premiers tests sont trés encourageants.

Les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici ne sont que préliminaires. Bien que la variation des paramètres empiriques pour la vibration n'ait été faite que de manière globale, ces résultats montrent déjà une tendance générale trés positive, à savoir une redistribution de l'intensité entre les différentes voies collisionnelles. On peut espérer aboutir à un meilleur accord quantitatif entre la théorie et l'expérience, en particulier pour le paramètre d'asymétrie β relié à la section efficace différentielle, si l'on utilise pour les paramètres empiriques de vibration les valeurs obtenues théoriquement ou expérimentalement dans d'autres domaines spectraux.

Notons finalement que le désaccord théorie-expérience peut aussi venir des phénomènes de fluorescence et de dissociation que nous avons totalement négligés dans ce mémoire et dont l'étude peut constituer une direction possible de notre travail futur.