

LABORATOIRE DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE ET PHOTONIQUE
(Unité de recherche associée au C.N.R.S N° 779)

50376
1994
153

N° d'ordre : 1319

50376
1994
153

THESE DE DOCTORAT



présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

par

Fouad SEFYANI LAKRIZI

STRUCTURES ELECTRONIQUES ET TRANSITIONS RADIATIVES DE COMPOSES DIATOMIQUES DU GERMANIUM ET DU SILICIUM

Soutenue le 30 Mai 1994 devant la commission d'examen :

Membres du Jury :

Mme. C. DEMUYNCK	Professeur	Université de Lille I	Président
Mme. H. LEFEBVRE-BRION	Dir. de recherche	Université de Paris-sud	Rapporteur
M. I. DUBOIS	Professeur	Université de Liège	Rapporteur
M. M. BROYER	Professeur	Université de Lyon	Examineur
M. J-M. ROBBE	Professeur	Université de Lille I	Examineur
M. J. SCHAMPS	Professeur	Université de Lille I	Directeur de thèse

A ma mère,
à la mémoire de mon père,
à ma soeur Jamila et son
mari Abbès
et à toute ma famille.

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dans le Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, unité de recherche associée au CNRS n^o 779.

Je suis profondément reconnaissant envers mon directeur de thèse, Monsieur Joël SCHAMPS, pour tout l'intérêt qu'il a accordé à mon travail, l'aide efficace qu'il m'a apportée et la part active qu'il a prise dans la réalisation de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à :

Madame Claire DEMUYNCK qui m'a fait l'honneur de présider le Jury.

Madame Hélène LEFEBVRE-BRION et Monsieur Ivan DUBOIS d'avoir accepté de rapporter sur ce travail.

Monsieur Michel BROYER pour le vif intérêt qu'il a accordé au présent manuscrit.

Monsieur Jean-Michel ROBBE, directeur du laboratoire, pour l'aide qu'il m'a apportée au niveau des techniques de calcul moléculaire où j'ai pu profiter de son expérience et de sa compétence.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire pour leur soutien constant ainsi que notre secrétaire Madame Marie Thérèse LEDEE pour toute l'aide qu'elle m'a apportée durant les années de préparation de cette thèse avec la gentillesse qui la caractérise.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
Chapitre I - THEORIE GENERALE	6
1. INTRODUCTION	7
2. HAMILTONIEN D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE	7
3. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER	8
4. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK	13
5. PSEUDOPOTENTIELS	17
6. APPROXIMATION LCAO	21
7. CONSTRUCTION DE LA BASE ATOMIQUE	24
8. INTERACTION DE CONFIGURATIONS	28
9. CHOIX D'ORBITALES MOLECULAIRES	33
10. PROPRIETES RADIATIVES DES MOLECULES DIATOMIQUES	35
Chapitre II - ETUDE AB INITIO DE GeSi ET GeSi ⁺	44
1. ARTICLE 1 " THEORETICAL SPECTROSCOPY OF GeSi BELOW 30,000 cm ⁻¹ . A PREDICTIVE STUDY "	45
1. 1. Introduction	46
1. 2. Computational details	47
1. 3. Electronic state energies	49
1. 4. Transition probabilities	54
1. 5. Conclusion	60

2. INFLUENCE DE LA BASE SUR LES RESULTATS	64
3. SPECTRE D'EMISSION	70
4. ETATS DE VALENCE DE GeSi ⁺	71
5. ROLE DU COUPLAGE SPIN-ORBITE	74
 Chapitre III - ETUDE AB INITIO DE GeC	 81
 1. ARTICLE 2 " THEORETICAL STUDY OF THE LOW-LYING STATES OF GeC "	 82
1. 1. Introduction	85
1. 2. Computational details	86
1. 3. Electronic state properties	87
1. 4. Discussion	88
1. 5. Conclusion	90
2. DISCUSSION	101
3. SPECTRE D'EMISSION	105
 Chapitre IV - TRANSITIONS ELECTRONIQUES INFRAROUGE DE Si ₂ ET SiC	 111
 1. ARTICLE 3 " THEORETICAL OSCILLATOR STRENGTHS FOR INFRARED ELECTRONIC TRANSITIONS OF Si ₂ AND SiC"	 112
1. 1. Introduction	115
1. 2. Computational methods	117
1. 3. Electronic states properties	119
1. 4. Transition moments	121
1. 5. Radiative properties	123

1. 6. Discussion	125
1. 7. Conclusion	127
2. APPENDICE : CALCUL D'ELEMENTS DE MATRICE DU MOMENT DE TRANSITION	144
Chapitre V - ETUDE AB INITIO DES PLUS BAS ETATS DE RYDBERG DE Si ₂	148
1. Article 4. "THE LOWEST-LYING RYDBERG STATES OF Si ₂ : AN AB INITIO STUDY"	149
1. INTRODUCTION	152
2. COMPUTATIONAL METHODS	154
3. ELECTRONIC STATES PROPERTIES	155
3. 1. The "Rydberg" configurations	155
3. 2. Gerade states	157
3. 3. Ungerade states	158
4. TRANSITION MOMENTS	159
5. CONCLUDING DISCUSSION	160
CONCLUSION	171

INTRODUCTION

Nuit après nuit, siècle après siècle, les innombrables étoiles poursuivent leurs courses incessantes. Les Hommes naissent et meurent, les civilisations disparaissent, d'autres prennent leurs relèves, mais chaque nuit au firmament apparaissent les mêmes étoiles.

E. PARNOV

Les composés moléculaires combinant exclusivement entre eux deux, ou plus, des éléments de la colonne IV-A de la classification périodique forment une famille qui reste l'une des plus mal connues expérimentalement. C'est là quelque chose de paradoxal dans la mesure où cette colonne est celle du carbone, un élément autour duquel s'est développé tout un large pan de la chimie. Certes, les agrégats du carbone sont bien connus, depuis le plus petit, C_2 , jusqu'aux plus gros, tels le diamant ou le graphite en passant par le remarquable C_{60} qui éveille tant de curiosité actuellement. Mais en dehors de cet exemple particulier du carbone, dès que l'on considère, dans cette colonne, d'autres éléments, on est frappé par l'absence de données spectroscopiques sur le sujet : seuls ont été observés les spectres de Si_2 , relativement riches, de trois systèmes de SiC , tous découverts assez récemment, de quelques bandes de SiC_2 , et, peut-être, de Si_2C . Le manque total d'observations pour les autres molécules tient probablement à la difficulté de créer lesdites molécules en phase gazeuse mais peut-être aussi à d'autres causes, par exemple à l'éventuelle faiblesse de l'intensité des transitions escomptées.

La difficulté de créer ces molécules est un problème d'ordre purement expérimental où le théoricien ne peut guère être d'un grand secours. Par contre, il peut apporter aux expérimentateurs des indications inconnues en prédisant par le calcul *ab initio* les propriétés spectroscopiques et radiatives de composés inobservés

L'objet du travail que nous présentons ici entre pleinement dans ce cadre de la "spectroscopie théorique" qui vise à reconstituer par simulation numérique les spectres moléculaires. Avec l'avènement d'ordinateurs de plus en plus puissants et le développement de programmes de chimie quantique de plus en plus performants, il est, en effet, aujourd'hui possible d'atteindre un niveau de précision qui permet de prédire de manière fiable non seulement la structure électronique mais aussi, ce qui est plus délicat, les intensités spectrales absolues des transitions.

Le calcul *ab initio* des fonctions d'onde moléculaires utilisées dans cette thèse pour la description des structures électroniques des molécules est basé sur diverses approximations. La première est celle de Born-Oppenheimer qui permet de découpler l'espace des coordonnées électroniques de celui des coordonnées nucléaires. Vient ensuite l'approximation des particules indépendantes sous formulation de

Hartree-Fock qui permet de définir une fonction d'onde électronique en termes de déterminants de Slater. Une bonne part de la corrélation électronique, effet responsable de l'écart entre cette fonction d'onde monoparticulaire et la fonction d'onde électronique "exacte", sera prise en compte par des techniques d'interaction de configurations partiellement perturbatives. On aboutira ainsi à une fonction d'onde électronique dite multi-référence exprimée sous forme d'une combinaison linéaire (de plusieurs millions) de déterminants de Slater. La théorie générale de ces calculs sera présentée d'une manière détaillée au chapitre I.

Le Chapitre II concerne le plus lourd des composés que nous avons étudiés ici. Parmi toutes les molécules combinant exclusivement entre eux deux ou plus des éléments de la colonne IV-A, GeSi tient une place particulière en raison du rôle de la liaison correspondante en phase solide, par exemple dans le domaine des hétérostructures semi-conductrices ou encore dans celui de l'interprétation d'effets photoréfractifs observés dans les fibres dopées à l'oxyde de germanium. Indéniablement, la découverte spectroscopique en phase gazeuse de cette molécule, encore jamais détectée, et l'analyse, dès lors possible, de sa structure et de sa dynamique interne à une échelle fine fourniraient des éléments qui permettraient de mieux comprendre certaines propriétés affichées à l'état condensé. L'objet de notre étude sera de faciliter la recherche expérimentale du spectre électronique de GeSi sur la base de calculs *ab initio* déterminant, d'une part, les fonctions d'ondes et les courbes de potentiel de ses plus bas états et, d'autre part, les intensités associées à ses transitions électroniques. On présentera donc, dans ce chapitre II, les différents paramètres spectroscopiques nécessaires à l'identification de la molécule GeSi en phase gazeuse à travers son spectre d'émission ou d'absorption. Le calcul sera effectué dans deux bases différentes, l'une plus étendue que l'autre, afin d'estimer leur influence sur les résultats obtenus. Le dernier paragraphe sera consacré à la détermination du potentiel d'ionisation de GeSi et aux états électroniques des plus basses configurations de GeSi⁺.

Comme GeSi, la molécule GeC est l'une de ces molécules diatomiques de la colonne IV-A de la classification périodique non encore observée expérimentalement. L'étude que nous présenterons au

chapitre III permet de prédire quantitativement sa structure électronique et de la comparer à celle des autres molécules diatomiques de la même colonne. Le but essentiel que nous poursuivrons sera, là aussi, de contribuer à une éventuelle découverte de cette molécule en calculant les valeurs théoriques de ses paramètres spectroscopiques. Cette étude permettra aussi de mieux comprendre le rôle joué par l'atome du carbone dans la liaison chimique. Après avoir calculé et décrit la nature des états électroniques de GeC dans l'article 2, nous discuterons au niveau de la liaison, les causes des similarités et des différences que prédisent nos calculs en ce qui concerne la structure spectroscopique de ces molécules isovalentes. Le dernier paragraphe sera consacré à l'étude des intensités d'émission de la molécule. La comparaison avec SiC renforcera l'analogie entre les atomes de silicium et de germanium en ce qui concerne leur comportement dans les liaisons chimiques, analogie déjà soulignée au début du chapitre II.

Les molécules Si₂ et SiC sont, comme le composé isovalent C₂, des espèces d'intérêt astrophysique reconnu. Cependant, dans le cas de ces deux molécules, seul le système singulet (d ¹Σ⁺ → b ¹Π) est observé dans le spectre infrarouge; l'équivalent de l'autre système singulet trouvé dans C₂ (le célèbre système de Phillips A ¹Π_u → X ¹Σ⁺_g) n'a jamais pu être observé, ni dans Si₂, ni dans SiC, en dépit des efforts des spectroscopistes. Des calculs ab initio avec interaction de configurations multi-références des fonctions d'ondes, des énergies et des moments de transitions ont été entrepris dans le but de comprendre l'origine de cette différence. Cette étude, présentée au chapitre IV, mettra en évidence des phénomènes d'interférences quantiques intrinsèques responsables de l'annihilation de certaines transitions électroniques pourtant permises par les règles de sélection.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à la détermination des états de Rydberg de Si₂. La motivation de cette étude est de compléter les études théoriques antérieures qui n'ont concerné que les états de valence et les états de transfert de charge. Les travaux de Peyerimhoff, en particulier, ont permis d'interpréter la nature de trois transitions observées dans l'ultraviolet proche : H³Σ⁻_u → X³Σ⁻_g, K³Σ⁻_u → X³Σ⁻_g et L³Π_g → D³Π_u, Cependant, trois autres systèmes plus énergétiques restent à interpréter mais leur étude théorique promet

d'être délicate dans la mesure où les états supérieurs : $N^3\Sigma_u^-$, $O^3\Sigma_u^-$ et $P^3\Pi_g$, doivent être des états de Rydberg particulièrement difficiles à calculer. Ce sera donc le but du chapitre V de procéder à ces calculs de caractérisations des plus bas états de Rydberg de Si_2 afin d'interpréter la nature des transitions électroniques de haute énergie observées dans cette molécule.

Chapitre I

THEORIE GENERALE

I. 1. INTRODUCTION

Le but de la chimie quantique est de déterminer [1] la structure électronique des molécules. Elle permet d'interpréter les propriétés radiatives des états électroniques pour reproduire, ainsi, l'ensemble du spectre de la molécule. Sa finalité est non seulement de rendre compte de tous les résultats expérimentaux pour lesquels elle a été élaborée, mais aussi et surtout d'être capable d'en prédire d'autres jusque là ignorés.

L'appellation "ab initio" des méthodes de la chimie quantique vient du fait que la résolution théorique des équations qui régissent l'état de la molécule s'effectue sans avoir recours à des données expérimentales, si ce n'est les valeurs des masses et des charges des constituants de la molécule et les différentes constantes universelles.

La détermination de la fonction d'onde moléculaire constitue l'axe autour duquel gravite toute la théorie puisque les mesures des grandeurs physiques sont des valeurs propres d'observables associées à la fonction d'onde moléculaire. La détermination de cette fonction d'onde passe par la résolution de l'équation de Schrödinger qui régit, dans notre cas, un système formé de deux atomes distants l'un de l'autre d'une séparation internucléaire R . Nous traitons le système moléculaire dans le cas non relativiste; en particulier, la correction de la masse et l'interaction due aux spins électroniques et nucléaires sont négligées. On pourra, éventuellement, tenir compte du terme spin orbite au 1^{er} ordre ultérieurement.

I. 2. HAMILTONIEN D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE.

Soit une molécule constituée de deux noyaux de masses atomiques M_1 et M_2 , de charges électriques Z_A et Z_B respectivement, et de N électrons. Son hamiltonien en mécanique ondulatoire [2] s'écrit, dans le système d'unités atomiques :

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^2 \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^2 \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R}$$

Le premier terme de cette équation est l'opérateur énergie cinétique des électrons (T_e), le second terme est l'opérateur énergie cinétique nucléaire (T_N), le troisième terme représente l'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux, le quatrième la répulsion entre les électrons et le cinquième la répulsion entre les noyaux.

La forme de l'hamiltonien, telle qu'elle apparait dans l'équation précédente représente un problème dit à $N+2$ corps. L'hamiltonien de la molécule est fonction des coordonnées électroniques r_i , $i=1\dots N$, et des coordonnées nucléaires R . La fonction d'onde moléculaire doit donc dépendre de ces deux types de variables, ce qui rend difficile sa détermination. Pour contourner cette difficulté, deux physiciens, Max Born et Robert Oppenheimer, ont mis en place en 1928 une approximation qui porte leurs noms [3] et qui permet de séparer les variables électroniques et nucléaires au voisinage de la configuration d'équilibre.

I. 3. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

L'équation universelle qui régit l'évolution d'un système quantique se trouvant dans un état stationnaire $|\Psi_i\rangle$ est l'équation de Schrödinger [4] :

$$H |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad i : \text{numéro de l'état}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer, fondamentale en physique moléculaire, est fondée sur le théorème relatif à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques dans une molécule. Elle repose sur le fait que les masses des électrons et des noyaux ont des ordres de grandeur très différents (le rapport entre la masse d'un électron et d'un proton est de 1836 environ).

L'idée essentielle du théorème de Born-Oppenheimer (B-O) est de considérer que la vitesse des noyaux est très faible par rapport à celle des électrons. Dans ces conditions, le produit de l'ensemble des fonctions propres électroniques qui décrivent le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes, distants d'une séparation internucléaire R , et de l'ensemble des fonctions propres nucléaires qui décrivent le mouvement des noyaux dans chacun des potentiels électroniques forme une base

complète pour le développement de la fonction d'onde moléculaire totale $|\Psi_i\rangle$:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{j,v} C_{jv}^{(i)} |\Phi_j\rangle |\chi_v^{(j)}\rangle$$

La convergence de cette série est assurée dans l'hypothèse de petites amplitudes au voisinage de la distance d'équilibre. L'approximation de Born-Oppenheimer (B-O) équivaut à supposer que la fonction d'onde moléculaire $\Psi_i(r, R)$ est exprimable sous forme d'un unique produit tensoriel d'une fonction d'onde électronique $\Phi_i(r, R)$ par une fonction d'onde nucléaire $\chi_v^{(i)}$; on aura ainsi :

$$|\Psi_i\rangle = |\Phi_i\rangle |\chi_v^{(i)}\rangle$$

L'approximation de B-O fait apparaître une notion fondamentale en physique moléculaire, à savoir celle de courbe de potentiel qui permet de mettre en évidence la structure électronique dans un cadre théorique élégant.

Dans le cas où les états électroniques sont couplés, plusieurs fonctions type B-O " $|\Phi_i\rangle |\chi_v^{(i)}\rangle$ " seront nécessaires pour représenter un état moléculaire $|\Psi_i\rangle$ donné. Dans ce cas, les interactions entre ces fonctions peuvent donner naissance à des phénomènes tels que l'autoionisation, la prédissociation, le dédoublement Λ , le couplage spin orbite, etc.. [5] Selon le type de l'interaction, on peut avoir à choisir entre deux bases électroniques dites base adiabatique et base diabatique.

I. 3. a. Base adiabatique

On peut écrire l'hamiltonien nucléaire en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\begin{aligned} T_N = T_N(R, \theta, \varphi) &= \frac{-1}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ &= \frac{-1}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + R^2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{-1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{\mu R} \frac{\partial}{\partial R} + H^{\text{rot}}(R, \theta, \varphi) \\
&= T_N^0 + T_N^1 + H^{\text{rot}}(R, \theta, \varphi) \\
&= T_N(R) + H^{\text{rot}}(R, \theta, \varphi)
\end{aligned}$$

où $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ est la masse réduite des noyaux et R est leur moment de rotation. Ainsi, on peut séparer l'hamiltonien nucléaire en une partie vibrationnelle et une partie rotationnelle. Pour une vitesse de rotation pas trop élevée, cette partie rotationnelle peut être négligée en adoptant l'hypothèse de la molécule non tournante dont les états propres seront appelés dans la suite "états vibroniques".

On définit la base électronique adiabatique comme l'ensemble des fonctions d'ondes électroniques $\{ |\Phi_i\rangle \}$ qui diagonalisent l'hamiltonien électronique, soit :

$$H = H_e + T_N \quad \langle \Phi_j | H_e | \Phi_i \rangle = E_i(R) \delta_{ij}$$

La base moléculaire des fonctions de B-O s'écrit alors :

$$|\Psi_i\rangle = |\Phi_i\rangle |\chi_v^{(i)}\rangle$$

Les éléments non diagonaux dans la base adiabatique mettent en défaut l'approximation de B-O. Ils couplent des états électroniques B-O de même symétrie et induisent des perturbations homogènes. Ils valent :

$$\langle \Psi_i | H_e | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_i | T_N | \Psi_j \rangle$$

Ecrivons la matrice du hamiltonien total dans cette base :

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_i | H_e + T_N | \Psi_j \rangle &= E_i(R) \delta_{ij} + \langle \chi_{vk}^{(i)} | \langle \Phi_i | T_N | \Phi_j \rangle | \chi_{vl}^{(j)} \rangle + \\
\langle \chi_{vk}^{(i)} | T_N | \chi_{vl}^{(j)} \rangle \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle &+ \langle \chi_{vk}^{(i)} | \langle \Phi_i | R T_N^1 | \Phi_j \rangle | \frac{\partial}{\partial R} \chi_{vl}^{(j)} \rangle
\end{aligned}$$

Pour les éléments diagonaux dans la base électronique adiabatique ($i=j$), cette formule s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | H_e + T_N | \Psi_i \rangle &= E_i(R) + \langle \chi_{vk}^{(i)} | T_N | \chi_{vl}^{(i)} \rangle + \\ &\langle \chi_{vk}^{(i)} | \langle \Phi_i | T_N | \Phi_i \rangle | \chi_{vl}^{(i)} \rangle + \langle \chi_{vk}^{(i)} | \langle \Phi_i | R T_N^1 | \Phi_i \rangle | \frac{\partial}{\partial R} \chi_{vl}^{(i)} \rangle \end{aligned}$$

Le premier terme est l'énergie électronique adiabatique, le deuxième terme est l'énergie vibrationnelle, Le troisième et le quatrième termes sont des termes de couplage non adiabatiques. Dans la meilleure approximation adiabatique, c'est-à-dire dans le cas où la fonction d'onde électronique évolue lentement par rapport à R , on peut négliger complètement les deux derniers termes. On aura alors :

$$\langle \Psi_i | H_e + T_N | \Psi_i \rangle = E_i(R) + \langle \chi_{vk}^{(i)} | T_N | \chi_{vl}^{(i)} \rangle$$

Pour les éléments non diagonaux dans la base électronique adiabatique ($i \neq j$), on trouve :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | H_e + T_N | \Psi_j \rangle &= \langle \chi_{vk}^{(i)} | \langle \Phi_i | T_N | \Phi_j \rangle | \chi_{vl}^{(j)} \rangle + \\ &\langle \chi_{vk}^{(i)} | \langle \Phi_i | R T_N^1 | \Phi_j \rangle | \frac{\partial}{\partial R} \chi_{vl}^{(j)} \rangle \end{aligned}$$

Il est clair que, dans la base adiabatique, la perturbation de deux fonctions d'ondes moléculaires $|\Psi_i\rangle$ et $|\Psi_j\rangle$ ne provient que du hamiltonien de vibration. Ces éléments non-diagonaux sont les corrections d'énergie adiabatiques des états $|\Psi_i\rangle$ et $|\Psi_j\rangle$. Ils induisent des couplages dits "non Born-Oppenheimer".

I. 3. b. Base diabatique

Dans cette base, on choisit des fonctions d'ondes électroniques qui diagonalisent d'abord le hamiltonien de vibration c'est-à-dire :

$$\langle \Xi_i | T_N | \Xi_j \rangle = 0 \text{ si } i \neq j$$

par conséquent : $\langle \Xi_i | H_e | \Xi_j \rangle = H_{ij}(R) \neq 0$

Les fonctions $\{ | \Xi_i \rangle \}$ ne constituent pas des vecteurs propres de l'hamiltonien électronique et de ce fait la règle de non-croisement entre courbes de potentiel de même symétrie n'est plus valable. Comme exemple, on a montré sur la figure (I.1) Le croisement évité des courbes de potentiel adiabatiques de deux états électroniques $1^3\Sigma^+$ et $2^3\Sigma^+$ de la molécule GeSi. Dans la base adiabatique, l'état $1^3\Sigma^+$ est décrit essentiellement à courte distance internucléaire par la configuration $3\sigma^0 1\pi^3 2\pi^1$ tandis que l'état $2^3\Sigma^+$ est décrit par la configuration $3\sigma^2 1\pi^1 2\pi^1$. Par contre à grande distance internucléaire les deux états électroniques échangent leurs configurations dominantes (voir chapitre II).

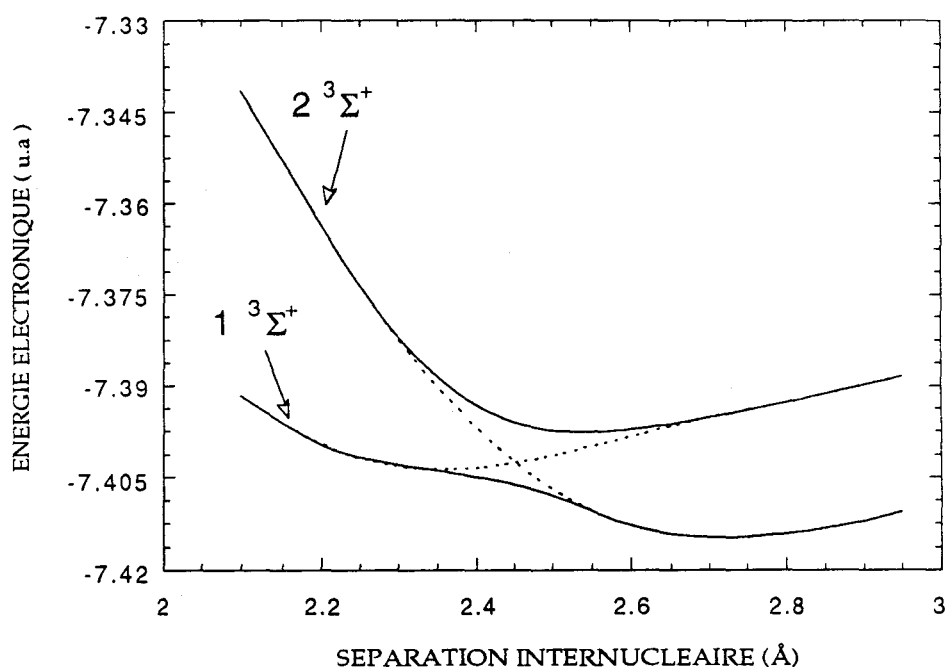


Figure I. 1 Courbes de potentiel des états $1^3\Sigma^+$ et $2^3\Sigma^+$.

- en traits pleins : courbes adiabatiques avec croisement évité.
- en traits pointillés : courbes diabatiques correspondantes avec croisement effectif

En principe, on ne peut accéder à une énergie vibronique qui soit directement comparable à l'expérience qu'après diagonalisation de la matrice hamiltonien électronique plus vibration. Le choix de la base adiabatique ou diabatique sera dicté par le souci de rendre les éléments

de couplage entre états vibroniques les plus faibles possibles. L'approximation de B-O échoue lorsque les éléments non-diagonaux qui couplent deux états moléculaires propres ne sont plus négligeables devant la différence d'énergie entre éléments diagonaux.

Récemment, Dressler [6] a introduit un paramètre γ qui permet de décider du choix de l'une ou l'autre représentation pour les fonctions d'ondes vibroniques :

$$\gamma = \frac{H_{ij}^e}{\Delta G^{\text{ad}}}$$

où H_{ij}^e est l'élément de couplage électronique entre deux niveaux vibroniques diabatiques au point de croisement et ΔG^{ad} est la plus haute différence d'énergie de vibration entre deux niveaux vibroniques adiabatiques. Pour des valeurs de γ largement supérieures à un, c'est-à-dire dans des cas où la séparation énergétique entre états vibroniques est inférieure à l'élément de couplage dû à l'hamiltonien électronique, le traitement adiabatique sera adéquat. Pour des valeurs de γ largement inférieures à un, c'est le traitement diabatique qui sera le mieux adapté.

I. 4. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

La description monoélectronique de la fonction d'onde moléculaire est à la base du traitement quantique des propriétés structurales et radiatives des molécules. Il s'agit de représenter l'hamiltonien électronique, qui régit l'interaction entre les particules, noyaux et électrons, par une sommation d'opérateurs monoélectroniques indépendants. Ceci permet de remplacer l'équation de Schrödinger par un système de N équations découplées. Sa résolution sera, par conséquent, beaucoup plus aisée. Dans cette optique, l'hamiltonien électronique sera approché par une sommation tensorielle d'hamiltoniens monoélectroniques dont les fonctions propres, décrivant un seul électron à la fois, seront simples à interpréter. La fonction d'onde électronique totale sera ainsi le produit tensoriel de ces fonctions monoélectroniques. Une telle démarche, même si elle bénéficie d'une légitimité sur le plan de l'intuition, ne fera que transposer le problème de la corrélation électronique dans un cadre théorique impliquant des

corrections sur l'approximation des particules indépendantes de plus en plus lourdes à réaliser.

Les électrons sont des particules indiscernables de spin demi-entier, c'est-à-dire des fermions. Ils doivent donc satisfaire le principe d'exclusion de Pauli [7], connu, aussi sous le nom de principe d'antisymétrie, qui stipule que la fonction d'onde électronique totale doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons. Une façon de satisfaire cette contrainte est de représenter cette fonction d'onde électronique totale par un déterminant ou une combinaison de déterminants de Slater; c'est cette démarche qui sera utilisée dans les paragraphes suivants. Par ailleurs, le formalisme de la seconde quantification [1] permet aussi de satisfaire le principe de Pauli en transposant les propriétés d'antisymétrie de la fonction d'onde totale sur les opérateurs qui agissent sur cette fonction. Toutes les propriétés des déterminants de Slater sont contenues dans les relations de commutation entre opérateurs création, entre opérateurs annihilation et entre opérateurs création et annihilation :

$$\begin{aligned} \{a_i^+ a_j^+ + a_j^+ a_i^+\} &= 0 = \{a_i^+, a_j^+\} \\ \{a_i a_j + a_j a_i\} &= 0 = \{a_i, a_j\} \\ \{a_i^+ a_j + a_j a_i^+\} &= 0 = \{a_i^+, a_j\} \end{aligned}$$

Le but de cette théorie est de décrire un système de N électrons par une fonction d'onde totale satisfaisant le principe d'antisymétrie qui puisse être manipulée sans avoir recours aux propriétés des déterminants. Les opérateurs habituels en mécanique quantique tels hamiltonien, moment dipolaire, etc., seront, par conséquent, décrits en termes d'opérateurs création et annihilation. Le formalisme de la seconde quantification ne sera pas abordé dans ce paragraphe; néanmoins on pourrait retenir qu'il permet de se passer d'une description en déterminant de Slater, via les opérateurs création et annihilation.

D'une manière simple, on représente l'approximation des particules indépendantes par :

$$H_e |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

$$H_e = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \text{avec } h(i) |\varphi(i)\rangle = \varepsilon_i |\varphi(i)\rangle$$

$$|\Psi\rangle = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N\rangle \quad \text{et } E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$$

On définit l'opérateur de Fock par :

$$F(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^2 \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (J_j(i) - K_j(i))$$

$J_j(i)$ est un opérateur dit de Coulomb défini par :

$$J_j(1) |\varphi_i(1)\rangle = \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(2)\rangle |\varphi_i(1)\rangle$$

$K_j(1)$ est l'opérateur d'échange défini par :

$$K_j(1) |\varphi_i(1)\rangle = \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(2)\rangle |\varphi_j(1)\rangle$$

On définit les intégrales coulombienne et d'échange par :

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1) | J_j(1) | \varphi_i(1)\rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2)\rangle$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1) | K_j(1) | \varphi_i(1)\rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1) \varphi_i(2)\rangle$$

Les équations de Hartree-Fock sont :

$$F(1) |\varphi_i(1)\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(1)\rangle$$

La partie radiale de la fonction d'onde monoélectronique associée au ket $|\varphi_i\rangle$ s'appelle orbitale et ε_i est son énergie. En associant une fonction de spin au ket $|\varphi_i\rangle$ on aboutit à la notion de spin-orbitale.

En remplaçant H_e par $\sum_{i=1}^N F(i)$ et $|\Psi\rangle$ par $|\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_N\rangle$ on aura :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1\varphi_2\dots\varphi_N | \sum_{i=1}^N F(i) | \varphi_1\varphi_2\dots\varphi_N \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \varphi_{i(1)} | F(i) | \varphi_{i(1)} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \end{aligned}$$

Il est aisé de constater que l'opérateur de Fock tient compte deux fois de l'interaction biélectronique; par conséquent l'énergie Hartree-Fock d'un système de N électrons sera :

$$E^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{j<i}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Dans la définition de l'hamiltonien de Fock, on peut introduire une "constante" C qui permet de satisfaire la contrainte suivante [8] :

$$H^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N F(i) + C$$

$$C = - \sum_{j<i}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

$$\text{Ainsi : } H^{\text{HF}} | \varphi_1\varphi_2\dots\varphi_N \rangle = E^{\text{HF}} | \varphi_1\varphi_2\dots\varphi_N \rangle$$

Ainsi L'énergie Hartree-Fock est alors exactement égale à la valeur propre de l'hamiltonien H_0 appliqué sur le déterminant $|\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_N\rangle$.

L'approximation de Hartree-Fock permet d'approcher l'hamiltonien exact H_e par l'opérateur de Fock modifié H_0 pour en déduire une fonction d'onde polyélectronique décrite sous forme d'un déterminant de Slater. Comme on cherche la solution exacte de l'hamiltonien total H_e , il est logique de considérer l'opérateur V_f , différence entre H_e et H^{HF} , comme un opérateur de perturbation :

$$V_f = H_e - H^{\text{HF}} = \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_j^N (J_{j(i)} - K_{j(i)}) + \sum_{j<i}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

$$\text{Soit : } G_j(i) = J_j(i) - K_j(i)$$

où $G_j(i)$ représente la somme de l'opérateur d'échange et de Coulomb dû à l'électron j s'exerçant sur l'électron i . Ainsi l'opérateur V_f prend la forme :

$$V_f = \sum_{j<i}^N \left[\frac{1}{r_{ij}} - G_j(i) - G_i(j) + J_{ij} - K_{ij} \right]$$

$$\text{soit, } V_f = \sum_{j<i}^N m_{ij}$$

Le terme m_{ij} représente le potentiel de fluctuation entre l'électron i et l'électron j au delà du potentiel moyen. L'énergie exacte sera l'énergie de Hartree-Fock plus l'énergie dite de corrélation et la fonction d'onde totale sera obtenue par le développement de la théorie de perturbation. Pour des distances r_{ij} suffisamment petites, la contribution du potentiel moyen due aux opérateurs de Coulomb et d'échange ne suffit pas à éloigner instantanément deux électrons i et j l'un de l'autre. Si les deux électrons ont même spin, la probabilité de présence de deux électrons i et j au même endroit est nulle (Trou de Fermi) et ceci est garanti par la construction même de la fonction d'onde en déterminant de Slater. Par contre, si les deux électrons i et j ont des spin opposés, la probabilité de trouver deux électrons i et j au même endroit est non nulle (Trou de Coulomb) et dans ces conditions, on ne pourra plus négliger l'opérateur de perturbation V_f .

En résumé l'idée essentielle de l'approximation de Hartree-Fock est de traiter l'interaction électronique dans un modèle à particules indépendantes. Chaque particule se meut dans un champ moyen créé par le reste des autres particules. La notion d'orbitale qui en découle permet de définir une base complète de déterminants, dans laquelle il est possible de projeter la fonction d'onde exacte.

I. 5. PSEUDOPOTENTIELS :

Dans des systèmes contenant un ou deux atomes lourds, le nombre d'électrons à traiter est élevé, ce qui génère un ensemble considérable d'intégrales biélectroniques nécessaires à la résolution des équations de

Hartree-Fock. Dans le but de remédier à ce problème on utilise le modèle des pseudopotentiels pour la détermination de la structure électronique [9]. Ce modèle consiste à étudier l'état quantique des N_v électrons de valence soumis à un potentiel effectif représentant la somme du potentiel nucléaire et de celui des N_c électrons de coeur. Ceci est justifié par le fait que la densité électronique de coeur des atomes peut être considérée comme invariante dans le contexte moléculaire. Dans cette approche, seuls les électrons de valence sont supposés jouer un rôle déterminant dans la liaison et, par voie de conséquence, dans ses propriétés physico-chimiques.

Ceci permet, par exemple, de réduire à 8 électrons de valence le traitement quantique des composés diatomiques de la colonne IV-A alors que le traitement tous électrons nécessiterait de prendre en compte 20 électrons pour SiC, 28 pour Si₂, 38 pour GeC et 46 pour GeSi.

Soit H_e l'hamiltonien électronique d'un atome :

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

En séparant électrons du coeur et électrons de valence, il vient :

$$H_e = - \sum_{i=1}^{N_c} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^{N_c} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^{N_c} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\substack{j \in N_c \\ j \in N_v}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N_v} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^{N_v} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}}$$

On définit le pseudo-hamiltonien, dont les fonctions propres sont dites pseudo orbitales, par :

$$H_e^{ps} = - \sum_{i=1}^{N_v} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^{N_v} \frac{Z_{eff}}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + W^{ps}$$

$$H_e^{ps} |\varphi_i^{ps}\rangle = \epsilon_i |\varphi_i^{ps}\rangle$$

où le pseudopotentiel représente l'interaction électronique coeur-coeur et l'interaction coeur-valence. En pratique nous avons utilisé les pseudopotentiels déterminés par Durand et Barthelat [10-12]. Ceux-ci

ont pris en compte les conditions suivantes pour déterminer leurs pseudopotentiels :

- 1- W^{ps} est hermitique
- 2- les valeurs propres de H_e^{ps} sont identiques à celles de H_e .
- 3- les pseudo-orbitales de H_e^{ps} doivent être le plus proche possible des orbitales de H_e .

La forme analytique de W^{ps} appliquée à l'électron i est :

$$W^{ps(i)} = -\frac{z_{eff}}{r_i} + \sum_{l=1}^{l_{max}} \sum_{k=1}^n C_k e^{-\alpha_l r_i^2} r_i^{n_k} P_l$$

Où z_{eff} est la charge des électrons de valence de l'atome et P_l est l'opérateur projection du moment angulaire sur les harmoniques sphériques :

$$P_l = \sum_{m=-l}^{m=l} |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m|$$

Les coefficients C_k , n_k , et α_l ont été optimisés numériquement sur l'état fondamental de l'atome [12]. Dans les tables I.1, I.2 et I.3, on a donné les valeurs de ces coefficients pour les atomes de Carbone, de Silicium et de Germanium.

l	α	Ci	ni	Ci	ni	Ci	ni
0	5.330459	1.369255	-1	21.035110	0		
1	14.061160	-6.052015	0				
2							

Table I. 1 Paramètres des pseudopotentiels de l'atome de carbone ($z=4$)

l	α	Ci	ni	Ci	ni	Ci	ni
0	3.829150	4.904820	-1	-10.484250	0	103.050060	2
1	2.734040	1.663490	-2	16.009870	2	6.435280	4
2	1.554080	-1.455460	0				

Table I. 2 Paramètres des pseudopotentiels de l'atome de silicium ($z=4$)

l	α	Ci	ni	Ci	ni	Ci	ni
0	0.727030	4.161830	-2	-0.404980	2		
1	0.636290	3.353870	-2	-0.189450	2		
2	0.817840	0.419560	-2	0.701230	2		

Table I. 3 Paramètres des pseudopotentiels de l'atome de germanium ($z=4$)

Il reste à préciser que l'approximation du coeur gelé connaît certaines difficultés, voire des limitations au delà desquelles ce traitement n'est plus justifié. Parmi celles-ci on peut citer :

1- Le choix de l'état atomique sur lequel s'effectuera l'optimisation des coefficients du pseudopotentiel. Dans notre cas ce problème n'existe pas puisque, pour les atomes C, Si et Ge, l'état fondamental 3P pour lequel est faite l'optimisation est bien éloigné en énergie des autres états atomiques, si bien que le choix s'impose de lui-même.

2- La limite en énergie des états électroniques qu'on veut étudier. En effet, il ne serait pas raisonnable d'étudier des états qui se trouveraient dans une gamme d'énergie proche des premiers états excités du coeur. Toutes les molécules étudiées dans cette thèse ont des états

électroniques excités du coeur largement éloignés en énergie des états de valence.

3- Le calcul de la répulsion internucléaire avec une charge effective égale au nombre des électrons de valence. Elle représente bien l'interaction à grande distance mais moins bien celle à courte distance à cause des effets de polarisation du coeur sous l'effet du champ créé par les électrons de valence qui deviennent plus importants. Dans nos calculs, les couches incluses dans le coeur sont suffisamment internes pour être peu polarisables et l'influence de cet effet est supposé négligeable.

4- La corrélation coeur-valence, c'est-à-dire la corrélation entre les électrons de valence et les électrons du coeur, qui change selon que le coeur se trouve dans un environnement atomique ou moléculaire. Le coeur étant bien séparé spatialement des couches de valence, cet effet a été négligé dans nos calculs.

I. 6. APPROXIMATION LCAO

Dans cette approximation, on représente les fonctions d'ondes orbitales moléculaires monoélectroniques (OM) sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) convenablement choisies. Ceci facilite l'interprétation des liaisons chimiques, l'atome gardant ainsi une certaine individualité au sein de l'environnement moléculaire. D'une manière simple, on a le développement suivant :

$$|OM_i\rangle = \sum_{j=1}^n C_{ij} |OA_{ij}\rangle$$

I. 6. a. Base atomique

L'atome hydrogènoïde (c'est-à-dire à un seul électron) est le seul cas atomique où une solution analytique de la fonction d'onde électronique est possible. Dans le cas des atomes à plusieurs électrons, les orbitales ne sont plus exprimables analytiquement mais leur forme générale doit respecter au mieux les conditions aux limites des fonctions atomiques exactes. Dans cette optique, les fonctions dites de Slater (STO):

$$\chi^s(n,l,m,\alpha,\vec{r}) = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n!}} \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\alpha r} \cdot Y_l^m(\theta,\phi)$$

sont particulièrement bien adaptées pour servir de base au développement des orbitales. Clementi et Roetti [13] ont montré qu'une base de fonctions de Slater de dimension double du nombre d'orbitales atomiques occupées (base "double-zéta") constitue déjà une excellente approximation des orbitales atomiques Hartree-Fock. L'inconvénient majeur qui a, en définitive, limité le développement des méthodes de résolution des équations de Hartree-Fock utilisant des bases de fonctions de Slater est qu'elles ne permettent pas d'exprimer les intégrales sous forme analytique d'où des temps de calcul prohibitivement longs.

Les fonctions dites "gaussiennes" ont, en revanche, l'avantage de conserver le caractère gaussien dans leurs produits ce qui permet de réduire les intégrales à des formes analytiques simples. Les OA gaussiennes ont la forme :

$$\chi^G(n,l,m,\zeta,\vec{r}) = \frac{2^{n+1} \zeta^{\frac{(2n+1)}{4}}}{\sqrt{2\sqrt{\pi}(2n-1)!}} \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r^2} \cdot Y_l^m(\theta,\phi)$$

Elles ont, par contre, deux inconvénients : d'une part, elles n'ont pas le comportement attendu en $r=0$ et, pour pallier ce problème, il faut en général plusieurs gaussiennes pour reproduire une Slater, ce qui accroît le nombre d'intégrales à calculer. D'autre part, elles présentent une difficulté dans l'interprétation physique des OM.

A fin de limiter le nombre de coefficients à faire varier pour l'optimisation de la fonction d'onde électronique, on utilise souvent la contraction de la base. Pour cela on fixe les valeurs relatives des coefficients de certains groupes de gaussiennes de la manière suivante :

$$\chi^{CG} = \sum_j c_j \chi^s$$

Les coefficients c_j sont en général déduits des coefficients du développement de la fonction d'onde électronique atomique sur les fonctions gaussiennes de la base. Dans ce cas l'énergie Hartree-Fock d'un état atomique calculée dans la base non contractée est identique à celle obtenue en base contractée et ceci quel que soit le type de contraction.

I. 6. b. Equations de Roothaan

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer les équations de Hartree-Fock dans le cas où les fonctions de base (type Slater ou Gaussienne) sont définies *a priori* avec des coefficients α ou ζ optimisés par exemple dans un calcul atomique antérieur.

Soit $\{ |\chi_j\rangle \}$ une base complète de fonctions, de dimension n .

$$\text{On a : } F |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \text{ et } |\varphi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu} |\chi_\mu\rangle$$

$$\text{ce qui donne } \sum_{\mu=1}^n F_{\mu\nu} C_{i\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^n S_{\mu\nu} C_{i\mu}$$

$$\text{où } F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | F | \chi_\nu \rangle \text{ et } S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$$

$$\text{ainsi } FC = \varepsilon SC$$

Equation de Roothaan

- C est la matrice de dimension $n \times n$ des coefficients du développement de la fonction d'onde monoélectronique dans la base $\{ |\chi_j\rangle \}$.
- ε est la matrice diagonale des énergies des orbitales.
- S est la matrice symétrique des recouvrements entre fonctions de base.

La résolution des équations de Roothaan [14], dont les solutions sont développées sur une base de dimension finie, se réduit à la détermination des éléments de la matrice C. Il reste à préciser que, malheureusement, seule une base de dimension infinie permettrait d'obtenir les fonctions d'onde Hartree-Fock exactes. Celles de Roothaan ont l'avantage d'avoir une forme analytique simple tout en constituant une très bonne approximation si la base d'OA est suffisamment étendue.

Dans le formalisme RHF (Restricted Hartree-Fock), les N électrons occupent $N/2$ orbitales qui accueillent chacune deux électrons de projection de spin différente.

Soit $F(i)$ l'opérateur de Fock :

$$F(i) = h(i) + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_j(i) - K_j(i))$$

Ses éléments de matrice dans la base des OA s'écrivent :

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} [(v\mu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(v\sigma|\lambda\mu)]$$

où $P_{\lambda\sigma}$ est la matrice densité : $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{i\sigma} C_{i\lambda}^*$

Les intégrales biélectroniques sont :

$$(v\mu|\lambda\sigma) = \langle \chi_{\nu}^{(1)} \chi_{\lambda}^{(2)} | \frac{1}{r_{12}} | \chi_{\mu}^{(1)} \chi_{\sigma}^{(2)} \rangle$$

$$(v\sigma|\lambda\mu) = \langle \chi_{\nu}^{(1)} \chi_{\lambda}^{(2)} | \frac{1}{r_{12}} | \chi_{\sigma}^{(1)} \chi_{\mu}^{(2)} \rangle$$

Le processus itératif SCF (Self Consistent Field) permet d'optimiser les coefficients de la matrice C pour reproduire l'énergie Hartree-Fock approchée. Ceci est réalisé à l'aide du théorème variationnel. Les fonctions monoélectroniques $\{|\phi_i\rangle\}$, vecteurs propres de l'opérateur de Fock obtenus directement par un processus SCF, sont dites orbitales canoniques.

I. 7. CONSTRUCTION DE LA BASE ATOMIQUE

On a vu dans le paragraphe I.4 comment on est arrivé à décrire un ensemble de N électrons par un système de N équations découplées, faisant ainsi apparaître, la notion d'orbitale. La procédure LCAO permet de développer chaque orbitale sur plusieurs fonctions analytiques de type Slater (STO) ou du type gaussienne (GTO). Le déterminant de Slater construit sur ces orbitales définit la fonction d'onde Hartree-Fock, fonction propre polyélectronique de l'opérateur de Fock. En pratique, cette description monoélectronique s'avère souvent insuffisante quand il s'agit de calculer des grandeurs spectroscopiques. La différence entre la

fonction d'onde exacte et la fonction d'onde Hartree-Fock se traduit au niveau des valeurs propres par une différence entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree-Fock. Cette différence d'énergie s'appelle l'énergie de corrélation [15] :

$$E^{\text{cor}} = E^{\text{exact}} - E^{\text{HF}}$$

$$= \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle - \langle \Phi_0 | H^{\text{HF}} | \Phi_0 \rangle$$

où $|\Psi\rangle$ est la fonction d'onde exacte et $|\Phi_0\rangle$ est le déterminant Hartree-Fock. L'opérateur V_f correspondant à la corrélation électronique est défini par (voir §4) :

$$V_f = H_e - H^{\text{HF}} = \sum_{j < i}^N \left[\frac{1}{r_{ij}} - G_j(i) - G_i(j) + J_{ij} - K_{ij} \right]$$

La technique d'interaction de configurations permet de développer la fonction d'onde totale sur la base des fonctions propres de l'opérateur de Fock. L'opérateur V_f est traité comme une perturbation, ainsi :

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_i C_i |\Phi_i\rangle$$

L'ensemble $\{|\Phi_i\rangle\}$ représente toutes les situations instantanées susceptibles de décrire l'état exact des N électrons de la molécule. La fonction $|\Phi_0\rangle$ est une répartition statistique moyenne du nuage électronique dans le modèle du champ moyen. Les fluctuations par rapport à ce champ moyen dues à l'opérateur V_f contribuent à l'abaissement de l'énergie totale.

Avant d'aborder le formalisme de l'interaction de configurations, nous allons expliquer comment a été construite la base que nous avons utilisée. Dans une première étape, nous avons déterminé une base étendue capable de représenter la fonction d'onde monoélectronique puis nous y avons ajouté des OA supplémentaires destinées à tenir compte de certains types de corrélations électroniques nécessitant un traitement spécial au niveau atomique. Développons ci-dessous point par point les détails de la procédure.

I. 7. a. Niveaux Hartree-Fock atomique

Afin d'obtenir une bonne représentation au niveau Hartree-Fock, nous avons utilisé une base étendue, la base triple-zéta (4s4p/3s3p) [ref], qui a été optimisée pour s'approcher de la limite Hartree-Fock exacte calculée numériquement.

I. 7. b. Niveaux Hartree-Fock moléculaire

I. 7. b. 1. Orbitales diffuses :

Pour une meilleure représentation d'états excités et d'états ioniques, on rajoute pour la description de chaque orbitale atomique de valence une fonction gaussienne plus diffuse, c'est-à-dire d'exposant plus petit, afin de donner à l'électron la possibilité de se trouver dans des régions plus lointaines du noyau.

I. 7. b. 2. Orbitales de polarisation :

La présence d'une fonction gaussienne de moment angulaire plus élevé que le maximum correspondant aux orbitales occupées de l'atome est requise, non seulement pour l'énergie, mais aussi pour la description d'observables telles que les moments dipolaire et quadripolaire, la polarisabilité, etc... Ceci provient de la déformation anisotrope du nuage électronique sous l'effet du champ intra-moléculaire. L'optimisation du coefficient zéta de l'orbitale de polarisation se fait, d'une manière générale, en minimisant l'énergie électronique Hartree-Fock de l'état fondamental de la molécule à la distance d'équilibre.

I. 7. c. Corrélation radiale atomique

C'est elle qui contribue à l'abaissement énergétique dû aux configurations construites sur des orbitales de même symétrie que celles du déterminant $|\Phi_0\rangle$. Pour la décrire correctement, on doit inclure dans la base d'OA un ensemble de fonctions analytiques de type, au moins,

triple-zéta, pour chaque orbitale de valence. La base d'OA définie au niveau Hartree-Fock (I.7.a) contient déjà cette propriété et semble donc suffisante pour décrire la corrélation radiale.

I. 7. d. Corrélation angulaire atomique

C'est l'interaction responsable de l'hybridation d'une sous-couche s avec une sous-couche p. Dans une base triple-zéta, les électrons s peuvent suffisamment se corréler angulairement avec les électrons p. Par contre les électrons p ne peuvent se corréler que partiellement avec les électrons s d'où la nécessité d'inclure dans la base au moins une orbitale d dite orbitale de corrélation. Les fonctions gaussiennes type s et p de la base ont été optimisées sur l'état fondamental de l'atome à l'étape monoconfigurationnelle SCF. Par contre, l'orbitale d, qui n'est pas occupée à ce niveau, sera optimisée afin d'abaisser l'énergie de l'état fondamental de l'atome au voisinage de la distance d'équilibre à l'étape CI. En introduisant dans la base atomique une orbitale de corrélation de l plus élevé que celles occupées au niveau atomique et en représentant les orbitales de valence par plusieurs gaussiennes, on arrive à décrire correctement ces deux types de corrélation électronique, ce qui permet d'améliorer l'énergie Hartree-Fock à l'étape SCF en minimisant les fluctuations sur la distribution spatiale des électrons.

I. 7. e. Corrélation interatomique

Dans l'environnement moléculaire, les électrons peuvent occuper des régions de l'espace qu'il leur était "difficile" d'occuper lorsqu'ils étaient au sein de l'atome. La base construite ci-dessus, de type triple-zéta plus orbitales diffuses, plus orbitales d de corrélation et de polarisation est suffisamment étendue pour permettre une description correcte de cette corrélation interatomique qui risquent sinon d'être mal rendue.

I. 7. f. Description résumée de la base utilisée

En résumé, dans nos calculs, pour une meilleure représentation des orbitales moléculaires, nous avons utilisé une base atomique constituée de la manière suivante :

- 4 gaussiennes primitives contractées en 3 gaussiennes pour représenter l'orbitale atomique s
- 4 gaussiennes primitives contractées en 3 gaussiennes pour représenter l'orbitale atomique p
- 1 orbitale diffuse s
- 1 orbitale diffuse p
- 1 orbitale de corrélation d
- 1 orbitale de polarisation d

Soit (5s5p2d/4s4p2d)

Toutes les molécules étudiés dans cette thèse (GeSi, GeSi⁺, GeC, SiC et Si₂) ont été représentées au niveau atomique par ce type de base. Les coefficients zéta des fonctions gaussiennes de la base représentative de chaque atome seront données dans les chapitres suivants.

I. 8. INTERACTION DE CONFIGURATIONS

L'approximation de Hartree-Fock permet, entre autres, de représenter l'état fondamental d'un système de N électrons par une seule configuration $|\Phi_0\rangle$ caractérisée par l'occupation en électrons de chaque orbitale. En fait il est possible de considérer les autres configurations dont les occupations en électrons sont différentes de celle de $|\Phi_0\rangle$ comme des éléments d'une base de fonctions propres de l'opérateur de Fock dans laquelle on pourrait projeter la fonction d'onde électronique exacte de l'état fondamental de la molécule. Ceci est réalisé avec la technique de l'interaction de configurations (CI).

La méthode d'interaction de configurations consiste non seulement en un développement de la fonction d'onde de l'état fondamental mais aussi des fonctions d'ondes des états électroniques excités. Elles sont représentées par des combinaisons linéaires de configurations dites

mono, di-, tri-,...etc -excitées par rapport à la configuration fondamentale.

Pour une molécule de N électrons décrite dans une base atomique de dimension n, le nombre de déterminant différents correspondant à toutes les distributions possibles des électrons sur les n orbitales en respectant le principe de Pauli est : $C_{2n}^N = \frac{(2n)!}{N! (2n-N)!}$. Dans le cas de la molécule de GeSi, par exemple, on a 8 électrons de valence à répartir sur une base de 52 orbitales ce qui fait 258.10^9 déterminants environ. Si on veut calculer l'énergie d'un état électronique donné, on doit diagonaliser la matrice hamiltonienne de dimension $258.10^9 \times 258.10^9$ ce qui est impossible à réaliser. En pratique, on tronque cette matrice en ne retenant que les déterminants les plus importants. Cette opération est réalisée avec l'algorithme CIPSI (Configuration Interaction Perturbation Through Selected Iteration) [16,17].

I. 8. a. Algorithme CIPSI

On optimise l'énergie d'un état électronique $|\Psi_m\rangle$ de la manière suivante :

* On sélectionne d'abord sur la base de considérations physico-chimiques simples, les configurations $|k\rangle$ les plus importantes (moins de dix en général), c'est-à-dire sur lesquelles l'état $|\Psi_m\rangle$ possède *a priori* ses plus grandes coefficients. Le choix de ce "petit" espace S déterminera la qualité du calcul qui suivra

* On diagonalise la matrice hamiltonienne construite sur ces configurations. On trouve comme résultats :

$$|\Psi_m\rangle = \sum_{k \in S} C_{mk} |k\rangle$$

$$E_m = \langle \Psi_m | H_e | \Psi_m \rangle$$

Tous les déterminants mono- et di- excités par rapport aux déterminants de l'espace S seront traités par perturbation au premier ordre pour la fonction d'onde et au deuxième ordre pour l'énergie.

L'hamiltonien de perturbation V^* (à ne pas confondre avec le potentiel de fluctuation V_f défini au §4) est défini par :

$$V^* = H_e - H_0$$

où H_0 s'écrit de manière générale :

$$H_0 = \sum_m E_m^0 |m\rangle\langle m| + \sum_{\substack{i \in S \\ i \in P}} E_i^0 |i\rangle\langle i|$$

H_0 est un hamiltonien d'ordre zéro qui se définit en fonction de différents types de partitions possibles :

Partition Möller-Plesset barycentrique :

$$E_m^0 = \sum_{k \in S} C_{mk}^2 \langle k | F | k \rangle$$

$$E_i^0 = \langle i | F | i \rangle$$

Partition Epstein-Nesbet barycentrique :

$$E_m^0 = \sum_{k \in S} C_{mk}^2 \langle k | H_e | k \rangle$$

$$E_i^0 = \langle i | H_e | i \rangle$$

Partition Epstein-Nesbet :

$$E_m^0 = E_m$$

$$E_i^0 = \langle i | H_e | i \rangle$$

L'espace S est appelé espace générateur puisqu'il permet de sélectionner tous les déterminants mono- et di- excités par rapport à $|\Psi_m\rangle$ et qui satisfont au critère suivant :

$$C_i = \frac{|\langle i | V | \Psi_m \rangle|}{E_m^0 - E_i^0} > \eta$$

η étant un seuil de sélection. Le déterminant $|i\rangle$ sera retenu si $C_i > \eta$ et sera inclus dans un ensemble appelé espace perturbateur P.

Le processus de génération des déterminants permet d'élargir la dimension de l'espace S en transférant des déterminants de l'espace P vers l'espace S. La diagonalisation de la nouvelle matrice hamiltonienne dans le nouveau espace S fournit un nouvel état $|\Psi_m\rangle$ et une nouvelle énergie E_m . L'abaissement du seuil η permet d'améliorer à chaque itération la représentation de l'état étudié. L'itération finale donne comme résultat un espace S de dimension 500 environ et un espace P de dimension 10^7 environ.

Noter qu'environ 1500 déterminants de l'espace P seront traités d'une manière exacte et le reste par perturbation.

L'interprétation des spectres électroniques nécessite le calcul des différences d'énergie entre états électroniques. Or le calcul de l'énergie de chaque état n'est réalisé qu'avec une précision relative. D'où l'idée de définir une estimation quantitative associée à cette précision, qui est la norme :

$$N = \sum_{i \in P} |C_{mi}|^2$$

Toutes les énergies électroniques d'une molécule donnée ont été calculées en imposant une même valeur de la norme pour tous les états grâce à l'adoption des tailles des espaces S correspondants, plutôt qu'en recherchant à les rendre les plus "grands" possible.

Au paragraphe 7, on a discuté différents types de corrélations électroniques nécessitant une optimisation adéquate de la base *atomique* afin de se rapprocher au maximum des énergies Hartree-Fock atomiques. Nous allons voir maintenant les différents types de corrélations nécessitant une optimisation adéquate de la base *moléculaire*.

La procédure CI permet de projeter la fonction d'onde sur un ensemble de déterminants afin de mesurer quantitativement l'influence

de l'opérateur de fluctuation. Le supplément d'énergie obtenu par rapport à l'énergie Hartree-Fock peut être interprété physiquement en termes de corrélations dynamique et non dynamique. Une optimisation de la base *moléculaire* est nécessaire pour récupérer dès cette étape un maximum de cette énergie qu'on retrouverait sinon dans l'énergie de corrélation et de réduire ainsi l'effort numérique.

I. 8. b. Corrélation non dynamique

L'énergie de corrélation non dynamique réside essentiellement dans les configurations construites sur les orbitales de valence liantes et antiliantes. Elle décroît au fur et à mesure que la distance internucléaire s'accroît. Différentes méthodes ont été élaborées afin de représenter convenablement cette corrélation, parmi lesquelles la méthode élaborée par Roos et coll [18] connue sous le sigle CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field). Dans cette méthode on optimise l'énergie d'une fonction d'onde développée non plus sur une configuration unique mais sur toutes les configurations de valence.

$$|\Psi_m^{\text{CASSCF}}\rangle = \sum_k A_k |\Phi_k\rangle$$

On en déduit l'énergie de $|\Psi_m^{\text{CASSCF}}\rangle$ et, surtout, une base moléculaire définie par la matrice $\{C_{ij}\}$ "meilleure" que celle déduite d'un calcul SCF. Avant même qu'on commence un calcul d'interaction de configurations, les configurations construites sur ces nouvelles orbitales moléculaires contiennent déjà une bonne partie de la corrélation non dynamique.

I. 8. c. Corrélation dynamique

Elle est due essentiellement aux configurations construites sur les orbitales virtuelles. Dans un calcul MCSCF (MultiConfigurational Self Consistent Field), on optimise l'énergie d'une fonction d'onde développée sur les orbitales de valence et les orbitales virtuelles. Les OM déduites contiennent bien une partie de la corrélation non dynamique et dynamique, et seront ainsi mieux optimisées que les OM SCF pour

obtenir une représentation plus rapidement convergente de la corrélation.

En résumé, on retient de ces deux types de corrélation qu'il serait, de préférence, plus astucieux d'en tenir compte au niveau de la base moléculaire plutôt que de les traiter au niveau de l'IC. Plus le potentiel de fluctuation V_f (différence entre H_e et H^{HF}) est grand, plus le nombre de déterminants à traiter par interaction de configurations est grand et plus le calcul devient lourd, voire impossible.

I. 9. CHOIX D'ORBITALES MOLECULAIRES

Le choix des orbitales moléculaires de base dans un calcul ab initio dépend de la nature du problème traité. On trouve dans la littérature plusieurs méthodes d'optimisation de la base moléculaire et chacune d'entre elle est utilisée pour atteindre un objectif précis (énergie de dissociation, constantes spectroscopiques, polarisabilité, moment dipolaire, etc...). La base d'OA étant fixée, toutes les bases moléculaires possibles ont un point commun entre elles : elles donnent la même énergie dans un traitement "full CI", c'est-à-dire lorsqu'on diagonalise la matrice hamiltonienne construite sur toutes les configurations possibles de la molécule dans une symétrie donnée.

Cette thèse a pour objectif d'étudier la spectroscopie électronique des molécules de petite taille dans la zone des minima des courbes de potentiel. Le type d'OM que nous avons utilisées (SCF-HAO) est tout-à-fait adapté à cette fin [19].

I. 9. a. OM SCF

Les fonctions propres de l'opérateur de Fock, dans le formalisme RHF, constituent une base d'orbitales moléculaires orthonormées qu'on appelle base d'OM canoniques, c'est-à-dire issues directement d'un processus SCF. Toute transformation unitaire de la base ne fait que multiplier un déterminant de Slater par un nombre de module 1, et de ce fait, on peut trouver une infinité de bases d'orbitales moléculaires

engendrées par une transformation unitaire des OM canoniques et vérifiant toutes les équations de Hartree-Fock.

I. 9. b. OM HAO

Les orbitales atomiques hybrides HAO sont issues d'une transformation unitaire sur les orbitales moléculaires SCF qui a pour but de localiser au maximum les orbitales moléculaires.

Soit ρ la matrice densité, on a :

$$\rho_{pq} = C^+ C = \sum_{i \text{ occ}} C_{ip} C_{iq}$$

On définit la matrice densité ρ^A sur l'atome A par :

$$\rho^A = \sum_{p,q \in A} |p\rangle \rho_{pq} \langle q|$$

La diagonalisation de la matrice densité sur l'atome A donne :

$$\rho^A |\chi^A\rangle = n_i |\chi^A\rangle$$

Les valeurs de n_i proches de 1 correspondent à une orbitale moléculaire décrivant une paire d'électrons centrée sur un seul atome. Les valeurs de n_i proche de 1/2 correspondent à une orbitale moléculaire liante et enfin les valeurs de n_i proches de zéro correspondent à une orbitale moléculaire inoccupée dans le déterminant SCF. Cette procédure permet de définir clairement la nature (paire libre, liante, non liante ou antiliante) des différents sortes d'orbitales moléculaires utilisées pour la construction de la fonction d'onde. Elle est un moyen de fournir des orbitales adaptées à une convergence rapide d'un calcul CASSCF. Utilisée comme fonctions de base d'un calcul d'IC, elle permet une meilleure efficacité en concentrant l'information sur un nombre de déterminants plus réduits que si on avait utilisé les OM SCF.

I. 10. PROPRIETES RADIATIVES DES MOLECULES DIATOMIQUES

Une des applications directes de la mécanique quantique à la spectroscopie est la prévision des probabilités de transition et la déduction des intensités des raies d'émission ou d'absorption des molécules qui jouent un rôle déterminant dans leur identification. A partir des valeurs calculées des coefficients d'Einstein qui conditionnent l'interaction rayonnement-matière, on peut interpréter un spectre connu ou même prédire le spectre d'une molécule jusque là inobservée. De plus la connaissance des probabilités de transition peut mettre en évidence différents mécanismes réactionnels se produisant dans un milieu donné.

Dans ce paragraphe, nous définissons les différents paramètres intervenant dans le calcul des probabilités de transition.

I. 10. a. Moment de transition

Les transitions radiatives observées dans la majorité des cas sont conditionnées par les valeurs de l'élément de matrice du moment dipolaire entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$. L'opérateur du moment dipolaire dans le référentiel du laboratoire est [20] :

$$\mu_R = - \sum_{i=1}^N e r_i$$

où $-e$ est la charge électrique de l'électron, r_i est le vecteur position du $i^{\text{ème}}$ électron de valence de la molécule.

Le passage du repère du laboratoire au repère lié à la molécule se fait via la matrice de rotation, dont les éléments sont les cosinus directeurs α_{Rs} .

$$\mu_R = \sum_{s=1}^3 \alpha_{Rs} \mu_s$$

μ_s est le moment dipolaire défini dans le repère de la molécule.

Si la lumière émise ou absorbée par la molécule est polarisée rectilignement selon l'axe Z, l'intensité sera proportionnelle à :

$$|\langle f | \mu_Z | i \rangle|^2$$

Par contre si la lumière est polarisé circulairement, l'intensité sera proportionnelle à :

$$|\langle f | \mu_X \pm i\mu_Y | i \rangle|^2$$

Règle de sélection:

La fonction d'onde électronique est représentée dans le cas (a) de Hund par les éléments dans la base $|\Lambda S \Sigma\rangle$. Sachant que le moment dipolaire est indépendant des variables de spin, on peut écrire :

$$\langle \Lambda'S'\Sigma' | \mu_S | \Lambda''S''\Sigma'' \rangle = \langle \Lambda' | \mu_S | \Lambda'' \rangle \delta_{S'S''} \delta_{\Sigma'\Sigma''}$$

Les règles de sélection pour les transitions permises d'une molécule diatomique sont d'une manière générale :

$$\Delta S = 0, \quad \Delta \Sigma = 0, \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \quad g \leftrightarrow u$$

$$\Delta J = 0 \text{ pour } e \leftrightarrow f \text{ et } \Delta J = \pm 1 \text{ pour } e \leftrightarrow e \quad f \leftrightarrow f$$

Les éléments de matrice des α_{RS} , ne dépendent que des variables de rotation. Par conséquent, ils sont diagonaux en Λ , S et Σ . Le moment dipolaire calculé entre deux états rovibroniques exprimés dans la base du cas (a) de Hund est :

$$\langle \Lambda'S'\Sigma'J'\Omega'M' | \mu_R | \Lambda''S''\Sigma''J''\Omega''M'' \rangle$$

$$= \langle \Lambda'S'\Sigma' | \mu_S | \Lambda''S''\Sigma'' \rangle \langle J'\Omega'M' | \sum_{s=1}^3 \alpha_{RS} | J''\Omega''M'' \rangle$$

Le premier facteur est le moment de transition purement électronique calculé dans l'hypothèse de la molécule non tournante. Le deuxième facteur représente le facteur de Hönl-London relatif aux intensités de rotation. Il faut remarquer que ce dernier terme ne dépend que de la géométrie de la transformation du repère lié à la molécule au repère lié au laboratoire, et de ce fait, il aura la même valeur pour un $\{J, \Omega, M\}$ donné quel que soit le type de molécule étudiée. Ces valeurs sont donc tabulées une fois pour toutes et on pourra les trouver dans les livres de spectroscopie, la monographie de Hougen par exemple [20].

I. 10. b. Intensité d'une raie rovibronique

Selon la recommandation de Whiting et Nicholls [21], Whiting et al. [22] et Larsson [23], la force de raie en émission ou en absorption entre deux niveaux rotationnels J' et J'' est définie comme suit :

$$S_{J'J''} = \sum_{M'M''} |\langle \Psi_{M'} | \mu_R | \Psi_{M''} \rangle|^2$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer qui sépare le mouvement des électrons de celui des noyaux, l'expression du moment de transition calculé entre deux fonctions d'ondes moléculaires devient, dans le cas (a) de Hund :

$$\begin{aligned} S_{J'J''} &= \sum_{M'M''} |\langle \Lambda'S'\Sigma'v' | \mu_s | \Lambda''S''\Sigma''v'' \rangle|^2 |\langle J'\Omega'M' | \sum \alpha_{R_s} | J''\Omega''M'' \rangle|^2 \\ &= |\langle \Lambda'S'\Sigma'v' | \mu_s | \Lambda''S''\Sigma''v'' \rangle|^2 \sum_{M'M''} |\langle J'\Omega'M' | \sum \alpha_{R_s} | J''\Omega''M'' \rangle|^2 \\ &= |\langle v' | R_{e(R)} | v'' \rangle|^2 \mathfrak{S}_{J'J''} \end{aligned}$$

$\mathfrak{S}_{J'J''}$ est appelé facteur de Hönl-London (sans dimension) et il ne dépend que des valeurs de J' et de J'' .

I. 10. c. Intensité d'une bande vibronique :

Whiting et Nicholls ont recommandé de définir la force de bande $S_{v'v''}$ non comme la somme simple des $S_{J'J''}$ sur la bande mais plutôt par :

$$S_{v'v''} = \sum_{J'J''} S_{J'J''} (2 - \delta_{0,\Lambda'\Lambda''})(2S'+1)$$

Pour relier la force de bande $S_{v'v''}$ mesurée expérimentalement au carré du moment de transition vibronique calculé théoriquement, on utilise la relation donnée par Whiting et Nicholls :

$$S_{v'v''} = (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})(2S'+1) |\langle v'\Lambda'S'\Sigma' | \mu_s | v''\Lambda''S''\Sigma'' \rangle|^2$$

I. 10. d. Moments de transition électroniques

Nous avons vu que l'opérateur moment dipolaire qui intervient dans le calcul d'une probabilité de transition entre deux niveaux rovibroniques est donné dans le repère fixe du laboratoire par :

$$[\mu]_{\text{lab}} = [\alpha] [\mu]_{\text{mol}}$$

L'opérateur moment dipolaire μ décrit dans le repère lié à la molécule possède trois composantes selon les trois axes x , y et z . Par raison de symétrie, seuls les trois éléments de matrice suivants peuvent être non nuls :

$$R_e^{\Lambda, \Lambda+1}(\mathbf{R}) = \langle \Lambda+1 | \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j (x_j + iy_j) | \Lambda \rangle$$

$$R_e^{\Lambda, \Lambda-1}(\mathbf{R}) = \langle \Lambda-1 | \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j (x_j - iy_j) | \Lambda \rangle$$

$$R_e^{\Lambda, \Lambda}(\mathbf{R}) = \langle \Lambda | \sum_j z_j | \Lambda \rangle$$

On les appelle communément moments de transition électronique. Par raison de commodité liée à l'emploi de fonctions gaussiennes cartésiennes pour le développement des fonctions d'onde électroniques, les composantes du moment dipolaire réellement calculées sont $\sum x_j$, $\sum y_j$ et $\sum z_j$. Il s'avère que les éléments de matrice de ces composantes cartésiennes sont égaux aux éléments $R_e(\mathbf{R})$ définis ci-dessus à une exception près, celle de la transition électronique $\Delta - \Pi$ où [23] :

$$\langle \Delta_{+2} | \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j (x_j + iy_j) | \Pi_{+} \rangle = \sqrt{2} \langle \Delta_{x^2-y^2} | \sum_j y_j | \Pi_x \rangle$$

I. 10. e. Coefficients d'Einstein

L'interaction d'un champ électromagnétique avec une molécule dans son état fondamental se traduit au niveau de l'équation de Schrödinger par l'apparition d'un terme de perturbation qui couple les états stationnaires (états électroniques de la molécule isolée). Ce

couplage induit une probabilité de transition non nulle entre ces états stationnaires [24].

Si les règles de sélection le permettent, une molécule peut absorber l'énergie d'une onde électromagnétique en s'excitant vers l'état supérieur. L'intensité d'absorption n'est non négligeable qu'au voisinage de la résonance, c'est-à-dire si la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final coïncide avec l'énergie de l'onde électromagnétique absorbée. Le coefficient d'absorption d'Einstein fournit une probabilité de transition intrinsèque à chaque transition moléculaire qui conditionne une éventuelle possibilité d'observation expérimentale.

Dans le cas où la molécule se trouve déjà dans un état excité, son interaction avec une onde électromagnétique résonante peut se traduire par l'émission stimulée, dite aussi induite, d'une onde de même fréquence. La probabilité de cette transition en émission est donnée par le même coefficient d'Einstein d'émission qu'en absorption.

Le troisième coefficient introduit par Einstein concerne l'émission spontanée. Supposons qu'une molécule se trouve dans un état excité. Cet état est stationnaire puisque les équations de Roothaan qui sont à la base de sa description sont indépendantes du temps. Or il s'avère qu'expérimentalement la molécule, une fois excitée, finit par redescendre vers l'état fondamental. En réalité c'est la présence du vide autour de la molécule qui modifie son hamiltonien en rajoutant un terme de couplage entre le champ électromagnétique du vide et le moment dipolaire moléculaire. Les deux états, supérieur et inférieur de la molécule sont couplés. La probabilité par unité de temps pour que la molécule se désexcite spontanément vers l'état inférieur en émettant un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre l'état inférieur, et l'état supérieur, est donné par le coefficient d'Einstein d'émission spontané.

Dans le cas d'une transition vibronique d'un niveau $|\Lambda'v'\rangle$ vers un niveau $|\Lambda''v''\rangle$, les coefficients d'Einstein d'émission spontanée et d'absorption sont définis par [21] :

$$A_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''} (s^{-1}) = \frac{16 \pi^3}{3h\epsilon_0} (\bar{\nu}_{\Lambda'v',\Lambda''v''})^3 \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} |\mu_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}|^2$$

où le coefficient $16\pi^3/3h\epsilon_0$ est égal à 2.026×10^{-6} si l'énergie est exprimée en cm^{-1} et le moment de transition en u. a.

$$B_{\nu'\nu}^{\Lambda'\Lambda''} (\text{s}^{-1} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{cm}^{-1}) = \frac{2\pi^2}{3h^2\epsilon_0} \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} |\mu_{\nu'\nu}^{\Lambda'\Lambda''}|^2$$

où le coefficient $2\pi^2/3h^2\epsilon_0$ est égal à 26.149×10^{17} si le moment de transition est exprimé en u. a et la densité d'énergie ρ en $\text{J} / \text{m}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

I. 10. f. Force d'oscillateur

La notion de force d'oscillateur est introduite en physique pour relier deux expressions du moment dipolaire, l'une établie en mécanique classique, l'autre en mécanique ondulatoire. En mécanique classique on considère une particule de charge e_0 et de masse m_0 oscillant à la fréquence ν_0 et soumise à un champ électrique de fréquence ν . Les équations du mouvement classique sont [24] :

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + m_0 4\pi^2 \nu_0^2 x = e_0 E \quad \text{avec } E = E_0 \sin 2\pi \nu t$$

$$\rightarrow m_0 4\pi^2 (\nu^2 - \nu_0^2) x = e_0 E$$

La particule acquiert un moment dipolaire induit M_x , selon l'axe du champ, tel que :

$$M_x = e_0 x = \frac{e_0^2}{4\pi^2 m_0} \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} E$$

En mécanique ondulatoire, le moment dipolaire induit d'une particule est un opérateur. La valeur mesurée expérimentalement s'obtient par son moyennage sur la fonction d'onde de la particule perturbée au 1^{er} ordre par la présence du champ électrique extérieur. Soit :

$$(M_x)_{\text{moy}} = \sum_{n \neq m} \frac{|M_{nm}|^2}{h} \frac{2\nu_{nm}}{\nu_{nm}^2 - \nu^2} E$$

que l'on peut écrire sous une forme proche de l'expression classique :

$$(M_x)_{\text{moy}} = \sum_{m \neq n} \frac{e_o^2}{4\pi^2 m_o} \frac{f_{nm}}{v_{nm}^2} E \quad \text{avec} \quad (f_{nm})_x = \frac{8\pi^2 m_o v_{nm} |M_{nm}|_x^2}{e_o^2 h}$$

La valeur moyenne de l'opérateur moment dipolaire s'obtient en sommant sur tous les niveaux m tels que $n \neq m$. Par comparaison avec l'expression classique la force d'oscillateur $(f_{nm})_x$ s'interprète alors comme la proportion relative dans laquelle chaque "oscillateur" participe à la valeur du moment dipolaire moyen.

Dans le cas où la particule est orientée aléatoirement dans toutes les directions, on aura la relation suivante :

$$|M_{nm}|_x^2 = |M_{nm}|_y^2 = |M_{nm}|_z^2 = 1/3 |M_{nm}|^2$$

L'expression de la force d'oscillateur d'une transition vibronique entre le niveau $|\Lambda'v'\rangle$ et le niveau $|\Lambda''v''\rangle$ est :

$$f_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''} = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2} (\bar{v}_{\Lambda'v',\Lambda''v''}) \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} |\mu_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}|^2$$

où le coefficient $8\pi^2 mc/3he^2$ est égal à 3.038×10^{-6} si l'énergie est exprimée en cm^{-1} et le moment dipolaire en u.a.

La règle de sommation sur les forces d'oscillateurs fut établie pour la première fois par Kuhn et Thomas en 1925 [25-26] qui l'ont déduite des travaux de Thomson sur la diffusion des rayons X par les électrons libres. Historiquement ce fut cette règle de sommation sur les forces d'oscillateurs définie en mécanique ondulatoire qui permit à Heisenberg [27] de trouver sa relation de commutation sur les variables position et impulsion. Grâce à celle-ci, on peut montrer que, pour un seul électron actif :

$$\sum_{m \neq n} f_{nm} = 1$$

I. 10. g. Durée de vie

La durée de vie radiative est l'une des propriétés intrinsèques qui caractérisent les états excités d'un atome ou d'une molécule. Considérons

une molécule se trouvant dans le premier état excité $|\varphi_n\rangle$ couplé avec le continuum du champ électromagnétique du vide. La théorie des perturbations dépendant du temps permet de déterminer la probabilité $\mathcal{P}_{nn}(t)$ pour que la molécule reste dans son état $|\varphi_n\rangle$, soit :

$$\mathcal{P}_{nn}(t) = e^{-\Gamma t}$$

Γ est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée entre l'état $|\varphi_n\rangle$ et l'état fondamental. La décroissance exponentielle en fonction du temps de la probabilité $\mathcal{P}_{nn}(t)$ montre l'aspect irréversible de la désintégration du niveau $|\varphi_n\rangle$ sous l'effet du couplage. Il s'ensuit une émission spontanée d'un photon dont la distribution en énergie est caractérisée par une largeur $h\Gamma$ tandis que la molécule retourne à l'état inférieur.

La durée de vie τ de l'état $|\varphi_n\rangle$ est définie comme étant le temps nécessaire pour que la probabilité $\mathcal{P}_{nn}(t)$ décroisse jusqu'à la valeur $1/e$. soit :

$$\tau = 1/\Gamma$$

Si $|\varphi_n\rangle$ représente le $n^{\text{ème}}$ état excité de la molécule, selon l'ordre énergétique, alors la durée de vie de l'état $|\varphi_n\rangle$ est :

$$\tau_n = \left(\sum_{i=1}^{n-1} A_{ni} \right)^{-1}$$

REFERENCES :

- [1] A. Szabo et N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill New York 1989)
- [2] H. Lefebvre-Brion et R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of the Diatomic Molecules* (Academic Press 1989)
- [3] W. Born et R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927)
- [4] C. Cohen-Tannoudji, F. Laloë et B. Diu *Mécanique Quantique*, tome I (édition Hermann 1986)
- [5] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1967)
- [6] K. Dressler, *Ann. Isr. Phys. Soc.* **6**,141 (1983)
- [7] W. Pauli, *Rev. Mod. Phys.* **13**, 203 (1941)
- [8] F. Spiegelmann, J. P. Malrieu, D. Maynau et J. P. Zurre J. *Chimi. Phys.* **83**, 69 (1986)
- [9] L. Szasz, *Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules*(Wiley1985)
- [10] P. Durand et J. C. Barthelat, *Theor. Chimi. Acta.* **38**, 183 (1975)
- [11] J. C. Barthelat, P. Durand et A. Serafini, *Mol. Phys.* **33**, 159 (1977)
- [12] Y. Bouteiller, C. Mijoule, C. Nizam, J. C. Barthelat, J. P. Daudey, M. Pelissier et B. Silvi, *Mol. Phys.* **65**, 295 (1988)
- [13] E. Clementi et C. Roetti *Atom. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974)
- [14] C. C. J. Roothann *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951)
- [15] J. P. Malrieu et D. Maynau, *J. Chimi. Phys.* **75**, 31 (1978)
- [16] B. Huron, P. Rancurel et J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973)
- [17] S. Evangelisti, J. P. Daudey et J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **75**, 91 (1983)
- [18] B. O. Roos, P. R. Taylor et P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980)
- [19] F. Illas, M. Merchan, M. Pelissier et J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **107**, 361 (1986)
- [20] J. T. Hougen NBS Monographie N° 115 Washington, DC : US Govt Printing Office)
- [21] E. E. Whiting et R. W. Nicholls *Ap. J. Suppl* **27**, 1 (1974)
- [22] E. E. Whiting, A. Schadee. J. B. Tatum, J. T. Hougen et R. W. Nicholls *J. Mol. Spectrosc* **80**, 249 (1980)
- [23] M. Larsson *Astron. Ap.* **128**, 291 (1983)
- [24] J. C. Slater *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill 1960)
- [25] W. Kuhn, *Z. Physik*, **33**, 408 (1925)
- [26] W. Thomas, *Naturwiss.*, **13**, 627 (1925)
- [27] W. Heisenberg, *Z. Physik*, **33**, 879 (1925)

Chapitre II

ETUDE AB INITIO DE GeSi ET GeSi⁺

II. 1. Article 1 :

Theoretical spectroscopy of GeSi below 30 000 cm^{-1} .

A predictive study.

Theoretical Spectroscopy of GeSi below 30 000 cm⁻¹: A Predictive Study

F. L. SEFYANI, J. SCHAMPS, AND J. M. DELAVAL

*Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, Unité de Recherche Associée au CNRS No. 779,
Université des Sciences et Technologies de Lille, UFR de Physique, Bâtiment P5,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Ab initio calculations of the energies and structural properties of the valence electronic states of the as yet spectroscopically unobserved GeSi molecule have been carried out at the MRCI level. Transition probabilities and oscillator strengths between these states have been calculated. This allows quantitative prediction of the charge-transfer absorption spectrum of GeSi starting from either one of the two possible (and probably nearly degenerate) $X^3\Sigma^- (v'' = 0)$ and $X'^3\Pi (v'' = 0)$ ground states. Only three systems corresponding to parallel transitions and lying in the near UV are calculated to have significant intensity. This intensity is shared among a large number of vibrational bands because of the change in bond lengths following the transition. Radiative lifetimes of the lowest vibronic levels of the $1^3\Sigma^-$, $2^3\Sigma^-$, and $4^3\Pi$ upper states are given. The analogy between the predicted spectrum of GeSi and that of Si₂ is stressed. © 1993 Academic Press, Inc.

I. INTRODUCTION

The determination of the properties of the GeSi bond is a problem that arises in several fields of solid-state physics. Thus, in the field of semiconductor devices, characterization of these properties would be instructive in view of a better understanding of strained heterostructures made of alloy solid solutions of germanium and silicon prepared in bulk or by epitaxial growth (1-5). Another example of the usefulness of knowing more about the GeSi structure concerns the determination of the role it could possibly play in the interpretation of the photorefractive effect observed in GeO-doped optic fibers (6-9).

Although it relates to another state of the matter, it is obvious that gas-phase spectroscopy of the GeSi diatomic species could provide at least an estimate of several parameters involved in the mechanisms related to the above problems. Besides, identification and analysis of spectra of the GeSi molecule are interesting enough on their own to justify spectroscopic searches for this molecule. It is therefore somewhat puzzling to see that nothing can be found in the literature about the spectroscopy of GeSi. The main reason for this lack of data might well be a practical one; judging by the experimental difficulties spectroscopists encountered in their attempts to produce SiC at concentrations sufficiently high to allow the detection of its spectrum (10), it is quite possible that the same problems may occur in the case of GeSi which is isovalent and so similar to SiC.

The purpose of the present study is to predict the features of the optical absorption spectrum of GeSi on the basis of accurate ab initio calculations relating to the energies of its valence electronic states and to the associated transition moments. The calculations are mostly limited to the triplet states. The reason for this restriction is that, except for the very peculiar C₂ molecule, the other diatomic compounds combining

two group IV-A atoms have been found or are expected to have triplet ground states (11-16), and indeed this is shown to also be the case for GeSi. On account of the $\Delta S = 0$ selection rule for electric dipolar transitions it follows that only excited triplet states are likely to be reached from these triplet ground states by absorption of light. States of other multiplicities (singlet, quintet) lie higher and are not expected to be very populated under normal thermodynamic equilibrium conditions. They could possibly appear in emission spectra from nonequilibrium sources, but they are not expected to be the prominent features; they are ignored here except if otherwise stated. It is hoped that the present theoretical work will stimulate new attempts to detect GeSi via spectroscopy and to deduce from the expected spectra a set of accurate experimental data about the properties of this important but unfortunately as yet unobserved molecule.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

The ab initio energies and wavefunctions of the electronic states of GeSi were determined from self-consistent field calculations followed by multireference configuration interaction. The SCF calculations were carried out using the PSHF code (17), a modified version of the HONDO program (18) designed to use the pseudo-potential method of Durand and Barthelat (19-22). The pseudo-potential parameters have been determined previously (23) so as to reproduce the atomic energies and shapes of the valence atomic orbitals outside the core that can be obtained in all-electron Hartree-Fock calculations. As pointed out by Pacchioni (12) in his Ge₂ calculations the inclusion of 3*d* electrons in the germanium core is quite acceptable. The Ge atom is then considered to have the [Zn]4*s*²4*p*² configuration in its ground state and the Si atom the [Ne]3*s*²3*p*² one. The [] cores are represented by pseudo-potentials and the GeSi problem is then reduced to an eight-electron problem outside the cores.

Two different atomic orbital basis sets were employed. The smallest one (basis I) consisted of (4*s*, 4*p*, 1*d*) Cartesian Gaussian basis sets on each of the two centers contracted to (2*s*, 2*p*, 1*d*) sets. The resulting basis was of double- ζ quality with polarization. The *d* orbital exponents in this basis were determined by optimizing the energy of the ³ Σ^- state of the low-lying (1 *σ* ²2 *σ* ²3 *σ* ²1 *π* ²) configuration at the SCF equilibrium separation.

The second basis set (basis II) was obtained by releasing certain contractions and adding diffuse *s* and *p* Gaussians on each center as well as new *d* Gaussians optimized so as to maximize correlation in the atomic ground state. This resulted in (5*s*, 5*p*, 2*d*) bases on each center contracted to (4*s*, 4*p*, 2*d*), i.e., more than triple- ζ quality plus polarization basis sets.

Basis I and basis II are given in Table I. In the present paper, for practical reasons chiefly linked to the requirement of using orthogonal orbitals in subsequent transition moment calculations, all the configuration interaction calculations were carried out in the molecular orbital basis stemming from the SCF calculations of the ($\sigma^1\pi^3$)³ Π state, hereafter denoted $X'{}^3\Pi$, that comes to be one of the two lowest lying states, the other being the ($\sigma^2\pi^2$)³ Σ^- state, hereafter denoted $X^3\Sigma^-$. Some tests on the ground and excited states showed that the energy loss due to the use of the $X'{}^3\Pi$ SCF orbital basis rather than the SCF orbitals of the calculated state itself never exceeds a few hundred cm⁻¹. Moreover, the SCF orbitals calculated with basis II were localized using a HAO algorithm (24) in order to prepare convenient orbitals especially adapted to accelerating the convergence of the CI calculations. Such a localization procedure

TABLE I
Gaussian Atomic Basis Sets for Ge and Si (Basis I (4s4p1d/2s2p1d),
Basis II (5s5p2d/4s4p2d))

Atom/ Orbital symmetry	Exponent	Basis I Contraction coefficients	Basis II Contraction coefficients
Ge s	5.045100	-0.000067	-0.000067
	1.232080	-0.253770	-0.253770
	0.215152	0.735067	1.0
	0.081433	1.0	1.0
	0.030822	-	1.0
Ge p	2.051960	-0.038008	-0.038008
	0.272679	0.446696	0.446696
	0.097935	0.552370	1.0
	0.035594	1.0	1.0
	0.012936	-	1.0
Ge d	0.22	1.0	1.0
	0.60	-	1.0
Si s	2.649877	0.202103	0.202103
	1.637220	-0.429090	-0.429090
	0.236353	0.671680	1.0
	0.087377	1.0	1.0
	0.032302	-	1.0
Si p	1.630182	-0.023793	-0.023793
	0.333686	0.390174	0.390174
	0.122415	0.545199	1.0
	0.047150	1.0	1.0
	0.018160	-	1.0
Si d	0.32	1.0	1.0
	1.25	-	1.0

provides a simple means for treating a large part of the nondynamical correlation energy resulting from the valence shell molecular orbitals.

These CI calculations were performed with the CIPSI algorithm (25, 26) in the C_{2v} symmetry. This algorithm treats the CI problem in two distinct steps. In the first step, a space denoted S of moderate size (typically between 500 and 1000 determinants) is set up; for GeSi the S space included all the determinants of the configurations for which at least one of the determinants participates in the wavefunction with a coefficient greater than 4×10^{-2} . Diagonalization of the Hamiltonian matrix built in the S space leads to the zeroth-order wavefunctions and energies. Then, in a second step, a MRCI perturbative treatment is achieved by a diagrammatic method (27) using as reference determinants included in the S space. Perturbation is carried out up to second-order in the Moller-Plesset partition of the Hamiltonian, which leads to the final first-order MRCI wavefunctions. To retain as much as possible a similar quality for the different wavefunctions, it was decided to adjust the sizes of the corresponding S spaces so as to keep the perturbational norms as small as possible and nearly equal in all the states.

All the results reported in this paper are the ones obtained using the largest basis set, i.e., basis set II. Only a few comparisons are given with the results of basis set I. Roughly speaking, it can be said that use of basis II instead of basis I results in a decrease of typically 2% for the equilibrium separations; the changes in energy locations (relative to the $X^3\Sigma^-$ state) are irregular though small (some hundreds of cm^{-1} at most for the states of interest, i.e., those that are expected to be observable). However, though small, these changes are not at all unimportant for the two low-lying $X^3\Sigma^-$ and $X'^3\Pi$ states since use of basis II instead of basis I noticeably increases their small energy separation (800 cm^{-1} instead of 100 cm^{-1} , respectively).

3. ELECTRONIC STATE ENERGIES

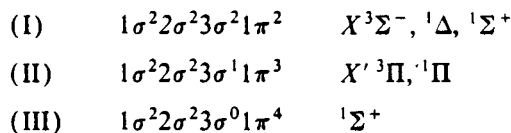
The HAO localized molecular orbitals of the $X'^3\Pi$ state formed the basis of the CI calculations. Inspection of their expansions by means of population analysis indicates that:

(i) the 1σ and 2σ orbitals are, respectively, the bonding and antibonding combinations of the $3s(\text{Si})$ and $4s(\text{Ge})$ atomic orbitals with little p polarization (typically 8% at 2.30 \AA).

(ii) the 3σ and 1π orbitals are the two σ and π bonding orbitals built on the $3p(\text{Si})$ and $4p(\text{Ge})$ atomic orbitals with also some s polarization in 3σ (typically 8% at 2.30 \AA).

(iii) the virtual 4σ and 2π orbitals are the two σ and π antibonding orbitals corresponding to the 3σ and 1π bonding ones. SCF calculations show that the 2π bonding orbital is markedly lower than the 4σ bonding orbital.

From a simple correlation diagram and as inferred from comparison with other group IV-A intercompounds (11-16), only three configurations are candidates for providing the ground state of GeSi, namely,



The present HAO-MRCI calculations rule out the possibility that the third configuration could be low-lying enough to yield the ground state. But they do not show which of the $X^3\Sigma^-$ or $X'^3\Pi$ states is the lowest lying state of GeSi; however, the trend of the present calculations is in favor of a $^3\Sigma^-$ ground state lying about 800 cm^{-1} lower than $^3\Pi$ (this separation is obtained using basis II; when using basis I it is only 100 cm^{-1} , as said before). The potential curves of the six electronic states corresponding to the three I, II, III configurations are drawn in Fig. 1 and their spectroscopic constants are given in Table II. The $X^3\Sigma^-$ and $X'^3\Pi$ potential curves have significantly different equilibrium internuclear separations (2.360 \AA for $X^3\Sigma^-$ and 2.266 \AA for $X'^3\Pi$). Their calculated constants are more similar (387 cm^{-1} for $X^3\Sigma^-$, and 400 cm^{-1} for $X'^3\Pi$). Although one must be cautious when comparing gas-phase constants (such as calculated) with constants taken from solid-state studies (the only experimental data at our disposal for GeSi) the above calculated values compare well with the various experimental determinations; i.e., $r_e = 2.38 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (29-31) and ω_e around 400 cm^{-1} with a marked dependency upon the concentration (32-34). The $X^3\Sigma^-$ and $X'^3\Pi$ curves are so close in energy that they cross at about 2.20 \AA , so that although the

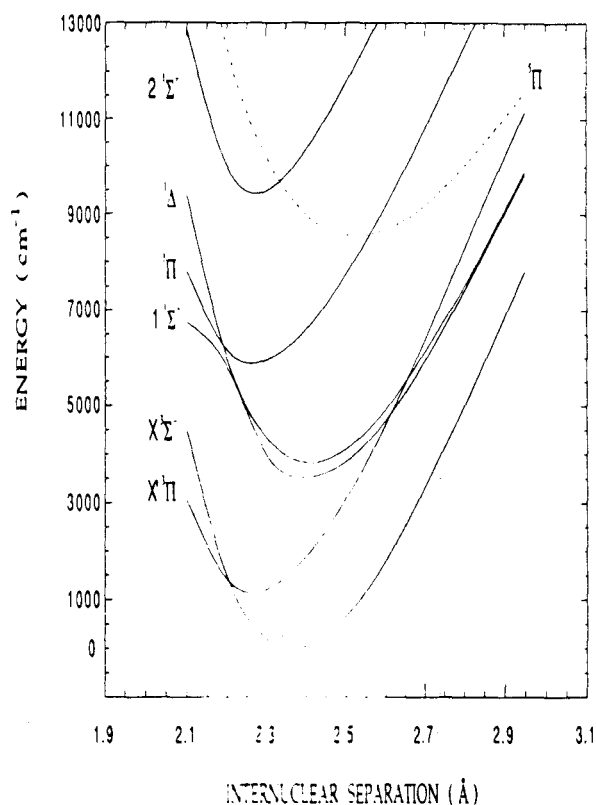


FIG. 1. Calculated potential curves for the seven lowest lying electronic states of GeSi.

$X^3\Sigma^-$ state is the state with the lowest equilibrium term value, the $X'^3\Pi$ state becomes the lowest state at small internuclear separations. The two higher-lying $1^1\Sigma^+$ states exhibit an avoided crossing: configuration III yields the lowest $1^1\Sigma^+$ state at small internuclear separations while configuration I becomes lower at large ones. As a general rule, the calculated situation of the six low-lying states belonging to configurations I, II, and III in GeSi resembles very much that found by Peyerimhoff and Buenker in Si_2 (11) and by Pacchioni (12) and Balasubramanian (16) in Ge_2 . One is referred to these papers for further information and fruitful comparisons.

With respect to the higher-lying states, the HAO-MRCI calculations were carried out essentially for the $3^3\Sigma^+$, $3^3\Pi$, and $1^1\Delta$ electronic symmetries, which are the symmetries that can be reached from the components of the $3^1\Pi-3^3\Sigma^-$ ground state complex of GeSi by electric-dipole absorption according to the $\Delta S = 0$ and $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ selection rules (28). These calculations were performed at 18 internuclear separations ranging from 2.10 to 2.95 Å by steps of 0.05 Å. The results are given in potential curve forms in Fig. 2. The spectroscopic constants deduced from these curves are given in Table II. It should be noted that the transition energies are fairly stable with respect to the choice of the molecular orbital basis: as a typical example, using basis I, the T_e electronic term value of the $2^3\Sigma^-$ state is found to be 29 300 cm^{-1} in the CI using the $3^3\Sigma^-$ orbitals, while it is 29 700 cm^{-1} in the CI using the $3^3\Pi$ ones as is done throughout this work. The same agreement is obtained for the ω_e vibrational constant (within 2%) and for the r_e equilibrium separation (within 1%).



TABLE II
 Calculated Spectroscopic Constants for the Seven Lowest Lying Electronic States
 of GeSi and All the Triplet States with $T_e \leq 30\,000\text{ cm}^{-1}$

State	T_e (cm^{-1})	r_e (\AA)	B_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})
$X^3\Sigma^-$	0	2.360	0.1491	387	1.29
$X^3\Pi$	800	2.266	0.1618	400	1.38
$1^1\Sigma^+$	3500	2.407	0.1433	380	2.05
$1^1\Delta$	3800	2.406	0.1434	365	2.72
$1^1\Pi$	5900	2.269	0.1613	425	3.68
$5^1\Pi$	8500	2.525	0.1302	289	1.49
$2^1\Sigma^+$	9500	2.279	0.1599	506	4.83
$1^3\Delta$	13500	2.717	0.1125	258	17.63
$1^3\Pi$	14100	2.539	0.1288	273	4.82
$1^3\Sigma^+$	14300	2.619	0.1210	290	3.82
$2^3\Pi$	17700	2.533	0.1294	253	6.24
$2^3\Sigma^+$	18100	2.538	0.1289	352	12.32
$3^3\Phi$	18900	2.569	0.1258	265	5.74
$1^3\Sigma^-$	21400	2.768	0.1084	224	0.63
$3^3\Pi$	23100	2.624	0.1206	259	3.61
$2^3\Delta$	24900	2.466	0.1365	247	4.18
$4^3\Pi$	28800	2.387	0.1457	282	24.54
$2^3\Sigma^-$	29700	2.434	0.1125	335	5.29

For each internuclear separation, the MRCI calculations provided wavefunctions that were most of the time concentrated on a single important configuration or at most two in diabatic crossing regions (Table III). It is then practical to speak in terms of configurations even though this is only an approximation. Within this point of view, the calculations showed that all the triplet states of interest for spectroscopic purposes in the visible and near UV, i.e., the stable excited states up to about $30\,000\text{ cm}^{-1}$ above the $X^3\Sigma^- - X'^3\Pi$ fundamental complex of states, arise from the configurations of these two states by promoting an electron from the bonding 3σ or 3π orbital toward the antibonding 2π orbital. This produces three distinct configurations:

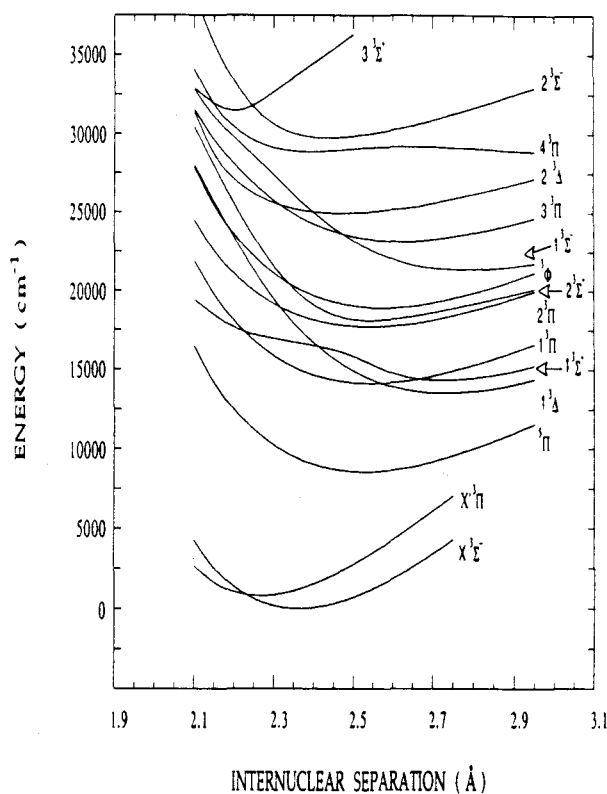


FIG. 2. Calculated potential curves for the low-lying triplet electronic states (plus $^5\Pi$) of GeSi.

(IV)	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^2 2\pi^1$	$^5\Pi, ^3\Pi(4), ^3\Phi, ^1\Pi(3), ^1\Phi$
(V)	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^0 1\pi^3 2\pi^1$	$^3\Delta, ^3\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^1\Sigma^+, ^1\Sigma^-$
(VI)	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^1 2\pi^1$	$^3\Delta, ^3\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^1\Sigma^+, ^1\Sigma^-$

The first one comes from a $1\pi \rightarrow 2\pi$ excitation in the $X^3\Pi$ ground state (or equivalently from a $3\sigma \rightarrow 2\pi$ excitation in the $^3\Sigma^-$ one). The two others come from a $3\sigma \rightarrow 2\pi$ excitation in the $X^3\Pi$ state and from a $1\pi \rightarrow 2\pi$ excitation in the $X^3\Sigma^-$ state, respectively. Excitations providing these three configurations are typically of the charge-transfer type according to Herzberg's denomination (28).

The adiabatic potential curves of the electronic states belonging to configurations V and VI exhibit avoided crossings in the range of internuclear separations investigated here. For each couple of states of the same symmetry, the lowest state is essentially described by configuration V at small separations, by configuration VI at large separations, and by a mixing of the two configurations around 2.4 Å. In Fig. 2 and even more clearly in Table III an appearance of an avoided crossing is also observed in the repulsive branches of the potential curves of the two highest $^3\Pi$ states, yet both states have the same main configuration (configuration IV). But the significant contribution of the $(1\sigma^2 2\sigma^1 3\sigma^2 1\pi^3)$ configuration at small internuclear separations, favored by the absence of occupied antibonding $3p$ orbitals, passes from the $^3\Pi$ wavefunction at the smallest R values to the $^4\Pi$ one in the minimum region before it rapidly disappears

TABLE III
Contributions of Main Configurations to the Low-Lying Triplet Electronic States
(Plus $^3\Pi$) of GeSi for Three Selected Internuclear Separations

State	Configurations	R = 2.1 Å	R = 2.4 Å	R = 2.7 Å
$X^3\Sigma^-$	$3\sigma^2 1\pi^2$	92 %	90 %	87 %
$X^3\Pi$	$3\sigma^1 1\pi^3$	89 %	86 %	81 %
$1^3\Delta$	$3\sigma^0 1\pi^3 2\pi^1$	66 %	7 %	3 %
	$3\sigma^2 1\pi^1 2\pi^1$	21 %	84 %	88 %
$2^3\Delta$	$3\sigma^0 1\pi^3 2\pi^1$	19 %	78 %	81 %
	$3\sigma^2 1\pi^1 2\pi^1$	70 %	7 %	3 %
$1^3\Sigma^-$	$3\sigma^0 1\pi^3 2\pi^1$	81 %	38 %	14 %
	$3\sigma^2 1\pi^1 2\pi^1$	4 %	45 %	64 %
$2^3\Sigma^-$	$3\sigma^0 1\pi^3 2\pi^1$	3 %	48 %	71 %
	$3\sigma^2 1\pi^1 2\pi^1$	77 %	34 %	12 %
$1^3\Sigma^+$	$3\sigma^0 1\pi^3 2\pi^1$	58 %	63 %	15 %
	$3\sigma^2 1\pi^1 2\pi^1$	-	19 %	76 %
	$2\sigma^1 3\sigma^1 1\pi^4$	25 %	3 %	-
$2^3\Sigma^+$	$3\sigma^0 1\pi^3 2\pi^1$	18 %	14 %	64 %
	$3\sigma^2 1\pi^1 2\pi^1$	19 %	73 %	16 %
	$2\sigma^1 3\sigma^1 1\pi^4$	49 %	2 %	1 %
$^5\Pi$	$3\sigma^1 1\pi^2 2\pi^1$	89 %	90 %	90 %
$1^3\Pi$	$3\sigma^1 1\pi^2 2\pi^1$	77 %	87 %	88 %
	$2\sigma^1 3\sigma^2 1\pi^3$	11 %	2 %	-
$2^3\Pi$	$3\sigma^1 1\pi^2 2\pi^1$	78 %	87 %	88 %
	$2\sigma^1 3\sigma^2 1\pi^3$	12 %	3 %	-
$^3\Phi$	$3\sigma^1 1\pi^2 2\pi^1$	89 %	90 %	90 %
$3^3\Pi$	$3\sigma^1 1\pi^2 2\pi^1$	67 %	86 %	86 %
	$2\sigma^1 3\sigma^2 1\pi^3$	21 %	2 %	-
$4^3\Pi$	$3\sigma^1 1\pi^2 2\pi^1$	74 %	53 %	55 %
	$2\sigma^1 3\sigma^2 1\pi^3$	14 %	28 %	9 %

at larger internuclear separations (Table III). The two other lower-lying $^3\Pi$ states of configuration IV ($1^3\Pi$ and $2^3\Pi$) are free from any crossing: they keep their single-configuration character along the whole studied range of internuclear separations and run parallel to each other.

It can be noticed that in all these configurations only one antibonding orbital, 2π , is occupied. In fact, any configuration involving the other antibonding orbital, 4σ , lies too high in energy to accommodate stable triplet states lower than $30\,000\text{ cm}^{-1}$. Promoting a bonding electron into this 4σ orbital generally gives rise to dissociative states. It is worthwhile to point out the stability of the $(1\sigma^2 2\sigma^1 3\sigma^1 1\pi^4)^3\Sigma^+$ state. Although

its T_e value is equal to $31\,500\text{ cm}^{-1}$, which is higher than the threshold of $30\,000\text{ cm}^{-1}$ retained above, this state is interesting because it is the lowest lying bound state with an inner open shell. Moreover, it has the shortest equilibrium separation of all the states reported here. This expresses a common trend clearly exhibited in Table II: in the configurations involving no antibonding p orbitals the equilibrium separations in GeSi are determined by the occupation number of the 1π bonding orbital; the more this orbital is occupied, the shorter is the equilibrium separation. For example, the r_e equilibrium separation increases from 2.19 \AA in the $(1\sigma^2 2\sigma^1 3\sigma^1 1\pi^4)^3\Sigma^+$ state to 2.27 \AA in the $(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^3)X'^3\Pi$ state and to 2.36 \AA in the $(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2)X^3\Sigma^-$ state. When the antibonding 2π orbital is occupied a further large increase in r_e is generally observed: for the $1\pi^2$ occupation (configuration IV) r_e becomes 2.5 \AA , while it reaches 2.7 \AA for the $1\pi^1$ occupation (configurations V and VI).

4. TRANSITION PROBABILITIES

The symmetry-allowed transitions between one of the $X'^3\Pi$ and $X^3\Sigma^-$ quasi-degenerate "ground" states on the one hand and one of the excited triplet states of configurations IV, V, and VI on the other hand should obey the $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ selection rule and can exclusively be one of the following types: $^3\Sigma^- \leftarrow X'^3\Pi$, $^3\Sigma^+ \leftarrow X'^3\Pi$, $^3\Pi \leftarrow X'^3\Pi$, $^3\Delta \leftarrow X'^3\Pi$, $^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$, or $^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma^-$. However, only some of these transitions are expected to have probabilities high enough to lead to detectable absorption. To determine which ones, it is necessary to calculate their electronic transition moments $R_e^{A'A''}$. This was done using the wavefunctions determined in the previous section. The results are given in Table IV for four equally spaced values of the internuclear separation. Most transitions are found to have extremely weak transition moments, hardly reaching a few hundredths of a.u. Only five transitions have significant transition moments: three with fairly large R_e moments (larger than 1 a.u.), namely $1^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$, $2^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$, and $4^3\Pi \leftarrow X'^3\Pi$, and the other two with smaller R_e moments (smaller than 0.5 a.u.), namely $1^3\Pi \leftarrow X'^3\Pi$ and $3^3\Pi \leftarrow X'^3\Pi$. Note that all of these five important transitions are parallel transitions ($\Delta\Lambda = 0$). The curves showing the variation of their $R_e^{A'A''}$ transition moment as a function of the internuclear separation are plotted in Fig. 3. It can be seen that the transition moments change very much over the 2 \AA – 3 \AA range.

For the two $^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ transitions, this rapid variation is easy to explain on account of the above discussed avoided crossings between the two upper states: at small separations, the $2^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ transition moment is large because it essentially corresponds to a $1\pi \leftarrow 2\pi$ electron jump, i.e., a mono-electronic bonding-antibonding transition, while the $1^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ transition moment is small because the main configuration of the upper state is diexcited ($3\sigma^2 \rightarrow 1\pi^1 2\pi^1$) with respect to the main configuration of $X^3\Sigma^-$. At large separations the situation is exactly the opposite and the $1^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ transition moment is much larger than the $2^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ one. In the region of the equilibrium separations, that just corresponds to the avoided crossing of the $1^3\Sigma^-$ and $2^3\Sigma^-$ states, the two transition moments have comparable magnitudes.

The four $^3\Pi \leftarrow X'^3\Pi$ transitions also correspond essentially to bonding $1\pi \rightarrow$ antibonding 2π transitions. However, the excited $^3\Pi$ states are the result of exchange interactions within their common main configuration (configuration IV) and the values of their transition moments toward the $X'^3\Pi$ ground state stem from the balance between the coefficients of the various determinants of configuration IV in their wavefunctions. It happens that the $4^3\Pi \leftarrow X'^3\Pi$ moment is the only one to be large,

TABLE IV

Calculated Transition Dipole Moments (Absolute Values in a.u.)
for Triplet-Triplet Transitions for Four Selected Internuclear
Separations

R (Å)	2.2	2.4	2.6	2.8
$1^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$	0.552	1.040	1.122	1.035
$2^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$	1.328	0.897	0.604	0.489
$1^3\Pi - X^3\Sigma^-$	0.009	0.016	0.017	0.014
$2^3\Pi - X^3\Sigma^-$	0.004	0.009	0.014	0.012
$3^3\Pi - X^3\Sigma^-$	0.005	0.001	0.001	0.004
$4^3\Pi - X^3\Sigma^-$	0.017	0.021	0.014	0.009
$1^3\Pi - X^3\Pi$	0.135	0.285	0.410	0.522
$2^3\Pi - X^3\Pi$	0.109	0.043	0.001	0.045
$3^3\Pi - X^3\Pi$	0.229	0.278	0.340	0.401
$4^3\Pi - X^3\Pi$	0.262	0.715	1.062	1.136
$1^3\Sigma^- - X^3\Pi$	0.011	0.003	0.007	0.003
$2^3\Sigma^- - X^3\Pi$	0.032	0.025	0.020	0.013
$1^3\Delta - X^3\Pi$	0.009	0.004	0.004	0.004
$2^3\Delta - X^3\Pi$	0.014	0.013	0.010	0.006
$1^3\Sigma^+ - X^3\Pi$	0.031	0.017	0.008	0.004
$2^3\Sigma^+ - X^3\Pi$	0.012	0.008	0.010	0.006

especially at large internuclear separations, while the $2^3\Pi \leftarrow X^3\Pi$ moment is completely negligible. As mentioned above, the $1^3\Pi \leftarrow X^3\Pi$ and $3^3\Pi \leftarrow X^3\Pi$ moments are small also, but tend to increase somewhat at large separations, remaining, however, much smaller than the $4^3\Pi \leftarrow X^3\Pi$ moment.

It is interesting to discuss the fact that all the perpendicular transition moments ($\Delta\Lambda = \pm 1$) have been found to be completely negligible (see Table IV). The GeSi molecule is an heteronuclear molecule governed by the $C_{\infty v}$ symmetry group. If it were an homonuclear one, like Si₂ or Ge₂, it would belong to the $D_{\infty h}$ symmetry group and there would exist an additional symmetry property, the so-called g/u sym-

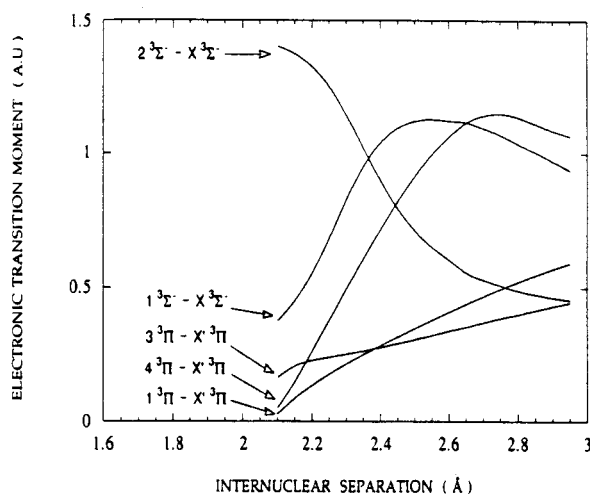


FIG. 3. Calculated electronic transition moments (in a.u.) as a function of the internuclear separation for the five most intense valence triplet-triplet transitions of GeSi (absolute values).

metry (28) associated with the invariance of the wavefunction when nuclei are exchanged. It happens that in the present case the ground states would be $X' \ ^3\Pi_u$ and $X \ ^3\Sigma_g^-$, the $^3\Pi$ excited states of configuration IV would have the g symmetry, and the $^3\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, and $^3\Delta$ states of configurations V and VI would have the u symmetry. On account of the selection rule that forbids $g \leftrightarrow g$ and $u \leftrightarrow u$ transitions, all the $\Delta\Lambda = \pm 1$ transitions would have strictly zero transition moments. Although GeSi is actually a heteronuclear molecule, it is made of two so closely similar atoms that its structure is expected to exhibit properties similar to those of homonuclear compounds. This explains why the $\Delta\Lambda = \pm 1$ transitions that are forbidden in the homonuclear case have such small transition moments in GeSi. Incidentally, it is worth noting that the situation is exactly opposite in GaAs, a molecule that is isovalent with GeSi but that possesses a much more marked heteronuclear character than GeSi since it combines atoms of two different families. Although there is a close correspondance between the energy locations of the states in both molecules, the observed spectra are expected to be radically different: experimental (35) and theoretical works (36-38) have shown that the prominent systems in GaAs correspond to perpendicular transitions ($\Delta\Lambda = \pm 1$), whereas the present calculations predict parallel transitions ($\Delta\Lambda = 0$) in GeSi.

According to the above discussion, the absorption spectrum of GeSi in the energy range below $30\ 000\ \text{cm}^{-1}$, i.e., up to the near-ultraviolet spectral region, can therefore be predicted to consist of two main electronic transitions, namely $1^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ and $2^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$, and possibly a third one, $4^3\Pi \leftarrow X' \ ^3\Pi$, if the $X' \ ^3\Pi$ state is low-lying enough to be populated, as can be expected from the present calculations. Only these three transitions will be discussed further. Even at moderate resolution and weak intensity, electronic spectroscopists see at least the vibronic structure of the electronic transitions they are able to observe. In view of this it has been deemed useful to predict the vibronic structure and the related absolute intensity coefficients within each of the three important transitions.

Absorption transition probabilities between two vibronic levels $\Lambda''v''$ (lower level, usually the $v'' = 0$ level of the ground state) and $\Lambda'v'$ (upper level) are equal to the product of the frequency differential energy density by the absorption Einstein coef-

ficient $B_{\Lambda'v' \leftarrow \Lambda''v''}$ characteristic of the vibronic transition and given in SI units by the expression

$$B_{\Lambda'v' \leftarrow \Lambda''v''} = \frac{1}{6\epsilon_0\hbar^2} \left| \int \psi_{\Lambda'v'}^*(R) R e^{\Lambda'\Lambda''}(R) \psi_{\Lambda''v''}(R) dR \right|^2.$$

Rather than this coefficient, we prefer to report values of a related coefficient, the well-known (dimensionless) oscillator strength of the transition defined as (28)

$$f(\Lambda'v', \Lambda''v'') = \frac{2m}{3\hbar^2 e^2} (T'_{\Lambda'v'} - T''_{\Lambda''v''}) \left| \int \psi_{\Lambda'v'}^*(R) R e^{\Lambda'\Lambda''}(R) \psi_{\Lambda''v''}(R) dR \right|^2.$$

Note that the Franck-Condon approximation (39) in which the above integral would be factorized into the product of an electronic part by a vibronic one does not apply here because of the nonlinear variation of the electronic transition moments (see Fig. 3).

The absolute oscillator strengths of the vibronic transitions of the three systems are given in Tables V, VI, and VII for values of v' and v'' ranging from 0 to 10. Figure 4 represents schematically a synthetic absorption spectrum starting from the $v'' = 0$ levels of the $X'^3\Pi$ and $X^3\Sigma^-$ states. From this figure, it appears that the intensity of the bands in the $v'' = 0$ progression rapidly decreases in the two near-UV systems. The situation is different in the violet $1^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ system in which the band intensity in the $v'' = 0$ progression increases slowly with increasing v' and reaches a maximum at $v' = 15$ ($\nu(15-0) = 24\,500\text{ cm}^{-1}$), i.e., at the near-UV/extreme-violet boundary rather than in the full violet as could have been naively expected on the basis of a simple difference between the T_e electronic term values. In this progression, the first bands have intensities so negligible that they are not expected to be detectable. Moreover, although the global electronic transition moment is comparable to that of the two other systems (see Fig. 4), the intensity is shared between so many vibronic bands that each one has relatively low intensity. Consequently this progression could be less observable than that of the $2^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ system.

TABLE V
Vibronic Oscillator Strengths (in 10^{-4}) for $1^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ Bands (a Blank Means $f_{v'v''}$ Smaller than 10^{-4})

v'' / v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0						1	3	6	11	19	30
1				1	4	10	18	30	44	57	66
2			2	7	17	31	47	57	59	50	31
3		2	9	22	40	55	58	46	24	5	1
4	1	7	23	44	58	53	31	7		14	33
5	3	18	43	59	50	21	1	6	26	36	22
6	9	34	59	52	19		13	33	29	8	1
7	18	53	59	24		16	34	22	2	7	28
8	32	65	39	2	14	35	19		13	29	15
9	50	62	11	7	35	20		17	28	8	2
10	68	43		31	26		18	27	4	6	27

TABLE VI
 Vibronic Oscillator Strengths (in 10^{-4}) for $2^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ Bands (a Blank Means $f_{v''v'}$ Smaller than 10^{-4})

v'' / v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	371	287	142	60	24	10	4	2	1		
1	186	26	188	204	139	78	40	20	10	5	3
2	41	166	26	36	135	158	126	85	53	33	19
3	7	87	63	101	5	32	98	124	116	95	66
4	1	25	97	2	97	62	2	21	69	107	105
5		6	49	61	19	32	89	47	3	13	45
6		1	18	59	14	55		47	80	44	6
7			5	33	46	1	47	27	3	57	75
8			1	13	43	18	19	13	50	11	6
9				4	24	38		32		36	43
10				1	10	34	19	7	20	15	3

Lastly, to be as complete as possible, we have calculated the radiative lifetimes of the lowest vibronic levels of the $1^3\Sigma^-$, $2^3\Sigma^-$, and $4^3\Pi$ electronic states. According to Whiting and Nicholls (40), the radiative lifetime of a given excited level i is given by

$$\tau_{\Lambda'v'} = \left(\sum_{\Lambda''v''} A_{\Lambda'v';\Lambda''v''} \right)^{-1},$$

where the $A_{\Lambda'v';\Lambda''v''}$ quantities are the transition probabilities also called Einstein spontaneous emission coefficients (in sec^{-1}),

TABLE VII
 Vibronic Oscillator Strengths (in 10^{-4}) for $4^3\Pi - X^3\Pi$ Bands (a Blank Means $f_{v''v'}$ Smaller than 10^{-4})

v'' / v'	0	1	2	3
0	36	34	23	15
1	100	38	8	1
2	125	2	8	15
3	97	24	47	25
4	56	91	33	1
5	27	124	1	19
6	11	111	18	51
7	11	109	17	50
8	4	76	66	41
9	1	45	103	11
10		24	112	

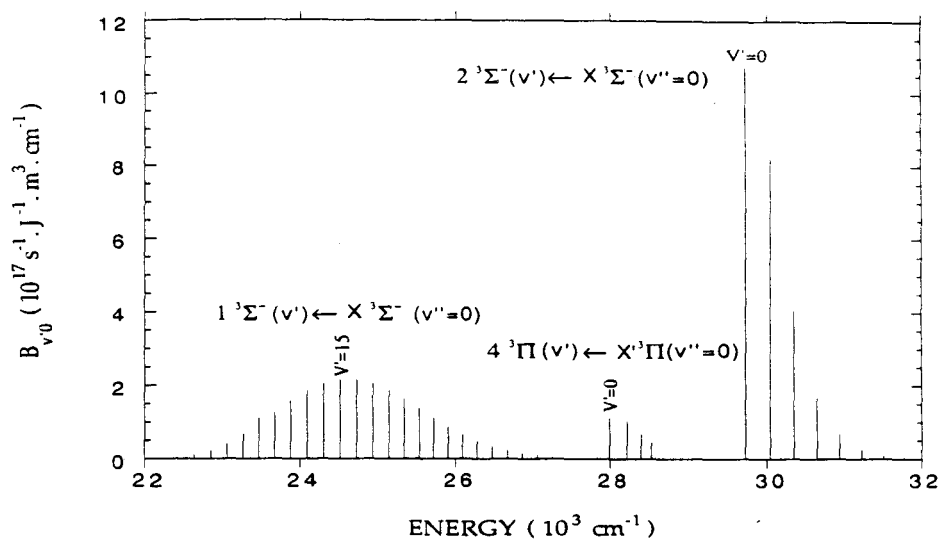


FIG. 4. The calculated vibrational intensity distribution in the three most intense charge transfer absorption band systems of GeSi in the near ultraviolet ($v'' = 0$ progressions). The values given in the Y-axis are Einstein B coefficients, i.e., they correspond to transition rates for a single molecule stimulated by a radiation field with constant differential energy density of $1 \text{ J/m}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

$$A_{\Lambda'v' \rightarrow \Lambda''v''} = \frac{16\pi^3}{3h\epsilon_0 c^3} (T'_{\Lambda'v'} - T''_{\Lambda''v''})^3 \left| \int \psi_{\Lambda'v'}^*(R) R_e^{\Lambda', \Lambda''} \psi_{\Lambda''v''}(R) dR \right|^2.$$

In principle, the summation in $\tau_{\Lambda'v'}$ has to be carried out over all the transitions toward lower-lying $\Lambda''v''$ vibronic states. In fact, for the three states considered here ($1^3\Sigma^-$, $2^3\Sigma^-$, $4^3\Pi$), only the transitions from each of the three above states toward the X or X' states had to be taken into account in the lifetime calculations because transition probabilities toward other electronic states were calculated to be negligible (weak transition moments and/or small $T' - T''$ energy differences). The lifetimes can then be simply calculated by using the oscillator strengths such as those given in Tables V, VI, and VII together with ab initio vibronic energy differences. The resulting lifetimes

TABLE VIII

Radiative Lifetimes (in 10^{-9} sec) of the Vibronic Levels of the Three Shortest Lived Electronic States of GeSi

τ (ns) / v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$1^3\Sigma^-$	87	85	88	83	88	85	83	86	84	87	83
$2^3\Sigma^-$	28	29	29	30	31	31	31	31	31	32	31
$4^3\Pi$	44	31	30	30							

are given in Table VIII for the lowest vibrational levels of each of the three excited electronic states. It is worth noting that the lifetime rapidly decreases with v in the $4^3\Pi$ state. Obviously this is an effect to be ascribed to the strong variation of the relevant electronic moment with the internuclear separation.

It should be mentioned that, for the same reason, there is considerable uncertainty about the calculated values of the vibronic oscillator strengths of the two $^3\Sigma^- \leftarrow ^3\Sigma^-$ transitions (Tables V and VI) and consequently about the corresponding vibronic level lifetimes (Table VIII). This uncertainty is not primarily due to the calculation of the R_e electronic moments (that differ by less than 10% with basis I or basis II). It arises rather because of the sharp step-like variations of these electronic moments conjugated with the fact that the minima of the potential curves just take place in the same region of internuclear separations as the step itself, i.e., the region of the previously pointed out avoided crossing between the $1^3\Sigma^-$ and the $2^3\Sigma^-$ states (around $R = 2.4$ Å). This peculiar situation clearly prevents the Franck-Condon approximation (39) to hold here: any small R -shift of the curves altogether, even without changing their relative positions, would have a drastic effect on the values of the vibronic matrix elements of the electronic moments and hence on the calculated lifetimes of the vibronic levels of the $1^3\Sigma^-$ and $2^3\Sigma^-$ states. Thus, the mean vibronic lifetime in the $1^3\Sigma^-$ state could vary between about 120 nsec (all curves on the left of the step in R_e) and 40 nsec (all curves on the right of the step). Of course the reverse would be found for the $2^3\Sigma^-$ state. Anyway, in spite of this accidentally important uncertainty, those lifetimes are small enough to ensure that the $1^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ and $2^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ vibronic transitions, just as probably the $4^3\Pi \leftarrow X^3\Pi$ transition, are quite susceptible to spectroscopic observation.

CONCLUSION

The major conclusion of this ab initio study is that GeSi vapors are not expected to absorb significantly in the visible region. The first observable bands should be looked for in the near ultraviolet, i.e., in the 330-nm region for the $2^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ system, and, probably less intense bands due to the spreading of absorption over many bands, in the 400-nm region for the $1^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ system. The $4^3\Pi \leftarrow X^3\Pi$ system should also be detectable in the 350-nm region. These three systems result from charge-transfer transitions (28) corresponding to the excitation of an electron from the $p\pi$ bonding orbital into its antibonding counterpart. Other important absorption bands could be expected to appear farther in the UV, due either to other charge-transfer transitions involving the antibonding $p\sigma$ orbital (below $\lambda = 300$ nm according to our calculations) or to transitions toward Rydberg states (probably around or below $\lambda = 250$ nm). Anyway, the most characteristic systems of GeSi, i.e., the easiest ones to discover because they are closest to the visible spectral region, should be the three systems discussed above.

There is a striking similarity between the herein predicted electronic spectrum of GeSi and the partly observed (41-44) and thoroughly calculated (45) spectrum of the Si_2 molecule. The resemblance begins with the existence in both molecules (and also in Ge_2 (12)) of a similar ground state, or more precisely a "ground" complex made of two quasi-degenerate electronic states, of $^3\Pi$ and $^3\Sigma^-$ symmetries. This is very different from the carbon-containing molecules of the series, i.e., C_2 ($1^1\Sigma_g^+$ ground state with a low-lying $^3\Pi$ state) (15) and SiC (15) ($^3\Pi$ ground state several thousands cm^{-1} below the $^3\Sigma^-$ state). The GeSi- Si_2 analogy continues with the energy locations and potential curves of the excited states relevant to electronic absorption spectroscopy,

i.e., those triplet states obtained from the two "ground states" by promoting a $p\sigma$ or $p\pi$ bonding electron into the $p\pi$ antibonding orbital. The three resulting configurations (labelled IV, V, and VI in Section 3) interpenetrate and the potential curves of their states exhibit the same features in the two molecules, especially the same avoided crossings. Even their spectral terms are the same generally within less than 1000 cm^{-1} . The similarity is observed even in the transition probabilities. Thus the same transitions are observable in both molecules, not only in the same spectral regions but also with the same intensity ratio. For spectroscopists, the GeSi spectrum below $30\,000\text{ cm}^{-1}$ is therefore predicted to be an almost perfect copy of the Si_2 spectrum. Thus, as for Si_2 (43, 44), the intensities of the bands of the $v'' = 0$ progression of the $1^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ system of GeSi are found to increase as v' increases, just as for the corresponding $H^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ system of Si_2 . The intensity within the $v'' = 0$ progression of the $2^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ system of GeSi decreases as v' increases, as for the corresponding $K^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ system of Si_2 . Lastly, as for the corresponding $L^3\Pi_g$ state of Si_2 , the potential well of the $4^3\Pi$ state of GeSi is calculated to be so shallow that it can only accommodate at most four levels (only one in Si_2 (41)), hence an early truncation of the band structure probably followed by a continuum. The problem is now to succeed in obtaining a source giving a sufficiently high concentration of GeSi molecules to get detectable absorption or emission. However, the Si_2 spectrum may be difficult to eliminate and the GeSi bands could well be overlapped by the Si_2 ones or at least have to be picked out among them, which is an additional difficulty that makes spectroscopic observation of GeSi a real challenge to experimentalists.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Professor Ivan Dubois for communicating unpublished intensity data relating to his Si_2 absorption spectra.

RECEIVED: December 2, 1992

REFERENCES

1. M. HANSEN, "Constitution of Binary Alloys," 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1958.
2. J. C. BEAN, L. C. FELDMAN, A. T. FIORY, S. NAKAHARA, AND I. D. ROBINSON, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 436-452 (1984).
3. A. T. FIORY, J. C. BEAN, L. C. FELDMAN, AND I. K. ROBINSON, *J. Appl. Phys.* **56**, 1227-1229 (1984).
4. F. CERDEIRA, A. PINCZUK, J. C. BEAN, B. BATLOGG, AND B. A. WILSON, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1138-1140 (1984).
5. T. P. PEARSALL, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15**, 551-600 (1989).
6. V. GARINO-CANINA, *Verres Refract.* **6**, 313-323 (1958).
7. J. E. ROWE, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 576-579 (1974).
8. N. LEVY, *Appl. Opt.* **20**, 460-460 (1981).
9. M. J. YUEN, *Appl. Opt.* **21**, 136-140 (1982).
10. P. F. BERNATH, S. A. ROGERS, L. C. O'BRIEN, C. R. BRAZIER, AND A. D. MCLEAN, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 197-199 (1988).
11. P. J. BRUNA, S. D. PEYERIMHOFF, AND R. J. BUENKER, *J. Chem. Phys.* **72**, 5437-5445 (1980).
12. G. PACCHIONI, *Mol. Phys.* **49**, 727-736 (1983).
13. I. SHIM, H. M. NAGARATHNA-NAIK, AND KARL. A. GINGERICH, *Int. J. Quant. Chem.* **29**, 975-991 (1986).
14. A. D. MCLEAN, B. LIU, AND G. S. CHANDLER, *J. Chem. Phys.* **80**, 5130-5140 (1984).
15. C. W. BAUSCHLICHER, JR., AND S. R. LANGHOFF, *J. Chem. Phys.* **87**, 2919-2924 (1987).
16. K. BALASUBRAMANIAN, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 228-236 (1987).
17. J. P. DAUDEY, unpublished.
18. M. DUPUIS, J. RYS, AND H. F. KING, *J. Chem. Phys.* **65**, 111-116 (1976). [QCPE Program 338]

19. P. DURAND AND J. C. BARTHELAT, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283-302 (1975).
20. J. C. BARTHELAT, P. DURAND, AND A. SERAFINI, *Mol. Phys.* **33**, 159-180 (1977).
21. J. C. BARTHELAT AND P. DURAND, *Gazz. Chim. Ital.* **108**, 225-236 (1978).
22. M. PELLISSIER AND P. DURAND, *Theor. Chim. Acta* **55**, 43-54 (1980).
23. Y. BOUTIILLER, C. MIJOLE, C. NIZAM, J. C. BARTHELAT, J. P. DAUDEY, M. PELLISSIER, AND B. SILVI, *Mol. Phys.* **65**, 295-312 (1988).
24. F. ILLAS, M. MERCHAN, M. PELLISSIER, AND J. P. MALRIEU, *Chem. Phys.* **107**, 361-380 (1986).
25. B. HURON, P. RANCUREL, AND J. P. MALRIEU, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745-5759 (1973).
26. S. EVANGELISTI, J. P. DAUDEY, AND J. P. MALRIEU, *Chem. Phys.* **75**, 91-102 (1983).
27. R. CIMIRAGLIA, *J. Chem. Phys.* **83**, 1746-1749 (1985).
28. G. HERZBERG, "Spectra of Diatomic Molecules," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1967.
29. L. INCOCCIA, S. MOBILIO, M. G. PROIETTI, P. FIORINI, C. GIOVANNELLA, AND F. EVANGELISTI, *Phys. Rev. B* **31**, 1028-1033 (1985).
30. F. SETTE, B. ABELES, L. YANG, A. A. MAC DOWELL, C. H. RICHARDSON, AND D. NORMAN, *Phys. Rev. B* **37**, 2749-2751 (1988).
31. J. C. WOICIK, C. E. BOULDIN, M. I. BELL, J. O. CROSS, D. J. TWEET, B. D. SWANSON, T. M. ZHANG, L. B. SORENSEN, C. A. KING, J. L. HOYT, P. PIANETTA, AND J. F. GIBBONS, *Phys. Rev. B* **43**, 2419-2422 (1991).
32. J. B. RENUCCI, M. A. RENUCCI, AND M. CARDONA, *Solid State Commun.* **9**, 1651-1654 (1971).
33. D. W. FELDMAN, M. ASHKIN, AND J. H. PARKER, JR., *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1209-1212 (1966).
34. S. MINOMURA, K. TSUJI, M. WAKAGI, T. ISHIDATE, K. INOUE, AND M. SHIBUYA, *J. Non-Cryst. Solids* **59-60**, 541-544 (1983).
35. G. W. LEMIRE, G. A. BISHEA, S. A. HEIDECHE, AND M. D. MORSE, *J. Chem. Phys.* **92**, 121-132 (1990).
36. K. BALASUBRAMANIAN, *J. Chem. Phys.* **86**, 3410-3413 (1987).
37. U. MEIER, S. D. PEYERIMHOFF, P. J. BRUNA, AND F. GREIN, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 259-280 (1989).
38. K. BALASUBRAMANIAN, *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 405-423 (1990).
39. H. LEFEBVRE-BRION AND R. W. FIELD, "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules," Academic Press, New York, 1986.
40. E. E. WHITING AND R. W. NICHOLLS, *Astrophys. J. Suppl.* **27**, 1-19 (1974).
41. A. E. DOUGLAS, *Can. J. Phys.* **33**, 801-810 (1955).
42. R. D. VERMA AND P. A. WARSOP, *Can. J. Phys.* **41**, 152-160 (1963).
43. I. DUBOIS AND H. LECLERCQ, *Can. J. Phys.* **49**, 3053-3054 (1971).
44. I. DUBOIS AND H. LECLERCQ, *J. Phys. B* **14**, 2807-2812 (1981).
45. S. D. PEYERIMHOFF AND R. J. BUENKER, *Chem. Phys.* **72**, 111-118 (1982).

Commentaire :

Avant de commencer le paragraphe suivant concernant l'influence de la base sur les résultats, il convient d'ajouter un commentaire sur ce qui a été dit dans l'article précédent concernant la comparaison des données spectroscopiques avec l'expérience. On a déjà signalé qu'il n'existe pas dans la littérature de valeurs des constantes spectroscopiques pour la molécule GeSi isolée, c'est-à-dire en phase gazeuse. Cependant, cette liaison est connue en phase solide et, si l'on s'en réfère au cas similaire de Si₂ pour lequel la fréquence de vibration, par exemple, varie peu de la phase solide (523 cm⁻¹) [1] à la phase gazeuse (511 cm⁻¹) [2], il paraît intéressant de comparer nos résultats théoriques sur GeSi à ceux des observations expérimentales en phase solide.

Ainsi, en ce qui concerne la distance d'équilibre, Incoccia et al. [3], utilisant la technique EXAFS pour étudier l'influence de la structure locale dans les alliages amorphes, ont trouvé une distance d'équilibre de Ge-Si de 2.38±0.01Å, indépendamment de la concentration relative en Si et Ge. Une autre mesure, due à Sette et al. [4], effectuée en utilisant la même méthode, a fourni une séparation de 2.40±0.02 Å. Woicik et al. [5], combinant deux techniques, celle de l' EXAFS et celle de la diffraction par rayons X, dans le but d'étudier les contraintes au sein de la structure géométrique, ont déterminé une distance d'équilibre de 2.38±0.02 Å pour une concentration de 31% en germanium. Ces valeurs sont tout à fait comparables à la valeur calculée ici en phase gazeuse, $r_e=2.36\text{Å}$.

En ce qui concerne la constante de vibration, Cerdeira et al. [1] ont effectué des mesures sur des super-réseaux Ge_xSi_{1-x}/Si. Ils ont observé plusieurs pics dont un, à 410 cm⁻¹, qu'ils ont attribué au mode de vibration local de GeSi. De même, Feldman et al. [6] ont déterminé, par diffusion Raman, la fréquence des modes vibrationnels localisés associés au mouvement d'atomes de silicium substitutionnels dans un réseau de germanium. Ils ont trouvé que, pour des concentrations de silicium allant de 1% à 33%, les fréquences Raman correspondantes variaient de 389 à 402 cm⁻¹. Là encore, l'accord entre les valeurs expérimentales, certes mesurées en phase solide, et la valeur calculée ici de 387 cm⁻¹ est tout à fait satisfaisant. Ceci peut être également considéré comme une confirmation de leur attribution des fréquences observées à la liaison Ge-Si.

II. 2. INFLUENCE DE LA BASE SUR LES RESULTATS

Les deux bases utilisées dans le calcul ab-initio de GeSi nous permettent d'avoir une estimation quantitative de leur influence sur les résultats. La première base, baptisée ci-après base I, est du type double zéta sur chaque centre plus polarisation (4s4p1d/2s2p1d), les orbitales de polarisation ayant été optimisées par abaissement énergétique de l'état fondamental $^3\Sigma^-$ de GeSi à l'étape SCF. La deuxième base, plus étendue, est du type triple zéta plus orbitale diffuse, plus orbitale de polarisation, plus orbitale de corrélation (5s5p2d/4s4p2d) sur chaque centre. Elle sera dénommée base II.

On a dit dans l'article qui précède (paragraphe 1) que lorsqu'on utilise la deuxième base, on observe un raccourcissement des distances d'équilibre des états électroniques et une légère modification (de l'ordre de 1%) des constantes de vibration et des énergies de transition (table I. 1) par rapport à ce qu'on obtient avec la première base. Cependant, l'effet le plus spectaculaire du changement de base se produit sur les intensités spectrales. Pourtant, ainsi que le montre la figure II. 1, les courbes des moments de transition électroniques en fonction de R ne sont que légèrement affectées par le changement de base, surtout dans la région des distances d'équilibre. Mais, comme nous allons le voir, cette dépendance électronique couplée au déplacement de la vibration, a un effet pernicieux quant à la précision des calculs de forces d'oscillateurs des transitions vibroniques.

Etat	T_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)	B_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)
$X^3\Sigma^-$	0	2.360	0.1491	387	1.29
		2.387	0.1457	384	1.54
$X^3\Pi$	800	2.266	0.1618	400	1.38
	100	2.305	0.1563	407	1.38
$1^3\Sigma^-$	21400	2.768	0.1084	224	0.63
	21300	2.836	0.1033	213	1.26
$2^3\Sigma^-$	29700	2.434	0.1125	335	5.29
	29700	2.495	0.1330	307	2.60
$4^3\Pi$	28800	2.387	0.1457	282	24.54
	28500	2.401	0.1440	326	2.90

Table II. 1 Constantes spectroscopiques calculées de quelques états (les états observables par absorption voir §2) de GeSi.

1^{er} ligne : base n° II (étendue); 2^{ieme} ligne : base n° I (réduite).

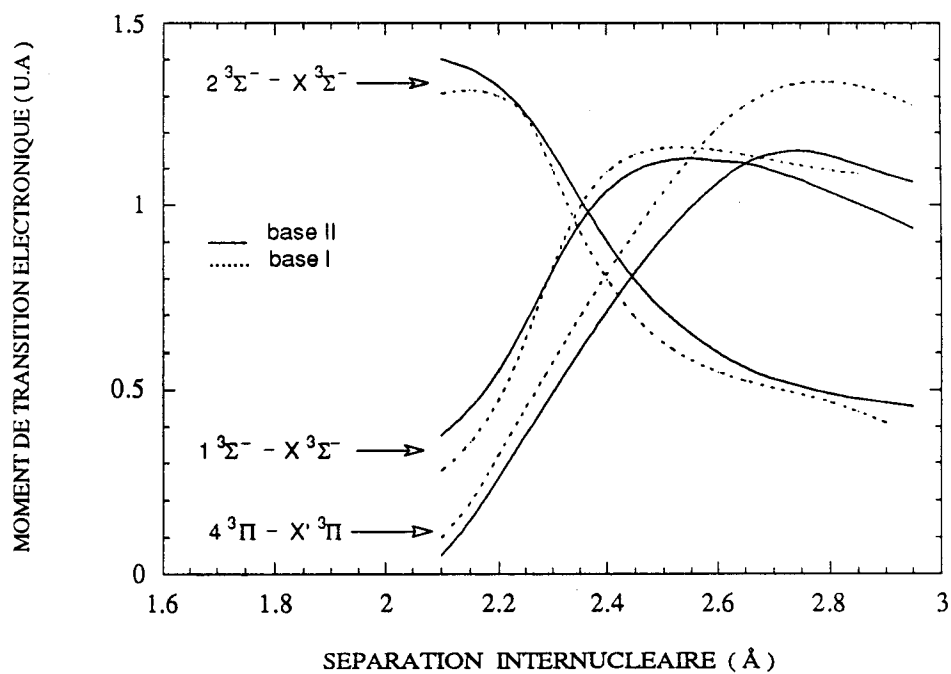


Figure II. 1. Courbes de moments de transition électroniques des trois systèmes triplets-triplets intenses de GeSi en fonction de la distance internucléaire.

A titre d'exemple, on a représenté sur la figure II. 2, les principales fonctions qui entrent par intégration dans le calcul de la force d'oscillateur f_{00} de la transition vibronique $2^3\Sigma^- (v'=0) \leftarrow X^3\Sigma^- (v''=0)$. Il s'agit des deux fonctions d'onde de vibration des niveaux $v'=0$ et $v''=0$ et du moment de transition électronique $\mathcal{R}_e (2^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-)$ dans chacun des deux calculs possibles, c'est-à-dire dans la base I (en pointillés) ou dans la base II (en traits pleins). Dans ce cas, certes extrême mais en cela justement significatif, un très faible décalage en R des courbes de potentiel (de l'ordre de 2%) conjugué avec un décalage tout aussi faible, mais en sens contraire, de la courbe représentative du moment de transition électronique se traduit, d'un calcul à l'autre, par une variation importante de la force d'oscillateur f_{00} . Cette variation est encore amplifiée par le fait que, selon la base utilisée, les deux niveaux de vibration sont inégalement déplacés en R. La conjonction de ces deux effets conduit à une augmentation totale de presque un facteur trois de la force d'oscillateur f_{00} lorsqu'on utilise la base II plutôt que la base I.

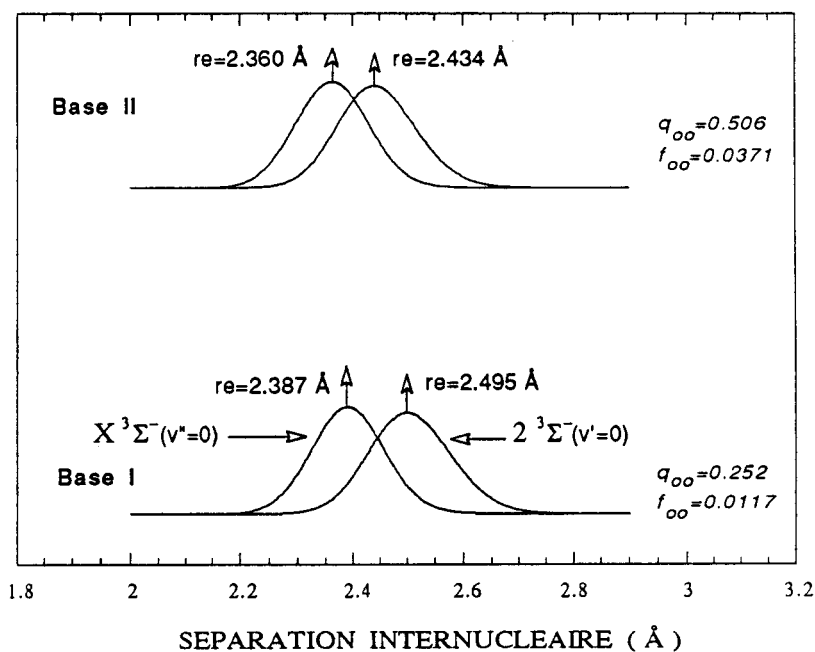


Figure II. 2. Influence de la base sur la prédiction ab initio du spectre électronique de GeSi. La figure montre les fonctions d'ondes vibroniques des niveaux $X^3\Sigma^- (v''=0)$ et $2^3\Sigma^- (v'=0)$ en fonction de la distance internucléaire calculées avec la base I

(en bas) et avec la base II (en haut).

Noter la différence entre les rapport des valeurs du facteur du Franck-Condon q_{00} et celui des valeurs de la force d'oscillateur f_{00} selon la base choisie.

En ce qui concerne la durée de vie du niveau vibronique ($v'=0$), le changement dû au choix de la base est également important quoiqu' un peu moins impressionnant : la variation de durée de vie correspondante n'est que de 43 % pour l'état $2^3\Sigma^-$, de 5 % pour l'état $1^3\Sigma^-$ et de 27 % pour l'état $4^3\Pi$. Ceci s'explique par le fait que la valeur de τ dans l'état v' provient d'une sommation sur tous les niveaux v'' de l'état fondamental. L'importance du problème du déplacement inégal des niveaux v' et $v''=0$ se trouve sensiblement atténué en raison de compensations dues à la relation de fermeture sur les facteurs de Franck-Condon. N'influe alors que le premier des deux effets cités ci-dessus pour f_{00} , c'est-à-dire le décalage en sens inverse des courbes de potentiel d'une part et de la courbe représentative du moment de transition électronique d'autre part. Ainsi, par le biais du phénomène de croisement évité et surtout par le fait que celui-ci se produit dans la zone des minima des courbes de potentiel, les valeurs des forces d'oscillateurs vibroniques absolues données dans la table II. 2 ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur, même si, à l'intérieur d'un système donné, les rapports entre ces forces d'oscillateurs sont beaucoup plus fiables.

v'' / v'	0	1	2	3	4	5
0	371 (117)	287 (175)	142 (150)	60 (98)	24 (55)	10 (27)
1	186 (131)	26 (14)	188 (24)	204 (99)	139 (129)	78 (112)
2	41 (72)	166 (28)	26 (68)	36 (8)	135 (16)	158 (75)
3	7 (27)	87 (69)	63 (1)	101 (44)	5 (47)	3 (4)
4	1 (7)	25 (51)	97 (27)	2 (28)	97 (6)	6 (49)
5		6 (23)	49 (52)	61 (1)	19 (39)	3 (4)

Table II. 2. Forces d'oscillateurs vibroniques (en 10^{-4}) du système $2^3 \Sigma^- \rightarrow X^3 \Sigma^-$ calculées avec la base II (les valeurs données entre parenthèses sont celles calculées avec la base I).

De même, mais à un degré moindre, les durées de vie (table II. 3) ne sont fiables qu'à un facteur deux près. Ces incertitudes importantes se reflètent dans les spectres théoriques : bien que les moments de transition électroniques soient pratiquement inchangés, les spectres théoriques en base I ou II diffèrent sensiblement, particulièrement pour ce qui est des intensités relatives des trois systèmes (figure II. 3). Notons que cette difficulté de prévoir avec précision les valeurs des forces d'oscillateurs vibroniques et des durées de vie dans le cas des croisements évités, même avec un calcul très bon du moment électronique, est un phénomène qui ne peut être que très fréquent dans la mesure où, bien souvent, la spécificité du croisement évité est justement de changer la configuration dominante de part et d'autre du

minimum de l'état adiabatique. On en verra un autre exemple au chapitre suivant.

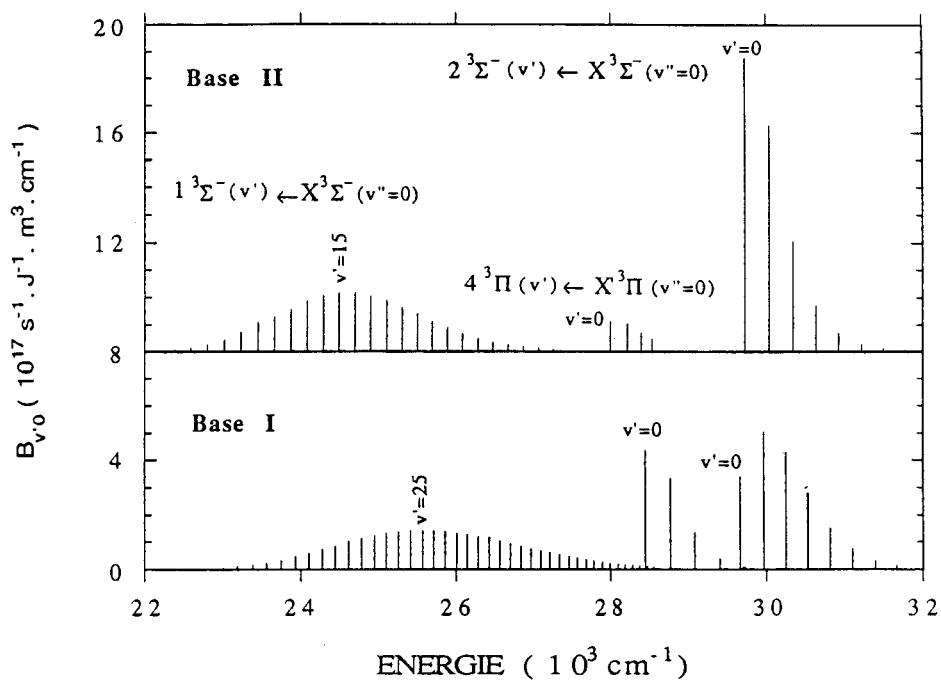


Figure II. 3. Spectre synthétique de la distribution de l'intensité des trois systèmes de transfert de charge intense de GeSi calculé dans chacune des deux bases I et II.

τ (ns) / v'	0	1	2	3	4	5
$1^3\Sigma^-$	87 (92)	85 (87)	88 (91)	83 (92)	88 (90)	85 (90)
$2^3\Sigma^-$	28 (49)	29 (47)	29 (45)	30 (44)	31 (43)	31 (42)
$4^3\Pi$	44 (32)	31 (30)	30 (29)	30 (26)		

Table II. 3. Durées de vie radiatives des six premiers niveaux vibroniques des états électroniques de GeSi observables en absorption calculées dans la base II (celles calculées dans la base I sont données entre parenthèse).

II. 3. SPECTRE D'EMISSION

Les trois transitions électroniques observables en absorption sont toutes des transition "parallèles", c'est-à-dire se faisant sans changement de la valeur de Λ . Ceci renforce l'idée que GeSi est une molécule presque homonucléaire. Pour une molécule vraiment homonucléaire, comme Si₂ ou Ge₂, les états inférieurs seraient de symétrie g pour $X^3\Sigma^-$ et u pour $X'^3\Pi$ tandis que les états excités seraient au contraire de symétrie u pour les états $^3\Sigma^-$ et g pour les états $^3\Pi$. Comme la parité g ou u doit changer lors d'une transition électronique, on voit que seules les transitions parallèles seraient permises. Effectivement ce sont exclusivement ces transitions parallèles qui ont un moment de transition non négligeable dans GeSi, tout-à-fait comme si cette molécule était pratiquement homonucléaire, du moins du point de vue des probabilités de transition.

Tout ce qui vient d'être dit pour le spectre d'absorption de GeSi s'applique également à son spectre d'émission : les trois transitions de transfert de charge doivent fournir les systèmes dominants de ce spectre d'émission. Rappelons qu'il s'agit des systèmes $1^3\Sigma^- \rightarrow X^3\Sigma^-$ vers 400 nm, $4^3\Pi \rightarrow X'^3\Pi$ vers 350 nm et $2^3\Sigma^- \rightarrow X^3\Sigma^-$ vers 330 nm. En plus de ces systèmes triplet-triplet, on peut espérer observer, mais sans doute plus difficilement, leurs analogues singulet-singulet avec $^1\Sigma^+$ et $^1\Pi$ comme états inférieurs des transitions. Ces systèmes devraient toutefois apparaître exactement dans la même zone spectrale et il est, dans ces conditions, fortement probable qu'ils soient largement recouverts par les systèmes triplet-triplet. C'est pourquoi nous n'avons pas jugé utile de les étudier avec une précision particulière.

Par contre, une transition en émission pourrait se révéler particulièrement intéressante à rechercher pour identifier la présence de la molécule GeSi. Il s'agit de la transition $2^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Pi$ qui devrait se situer dans l'infrarouge, aux alentours de 2,5 μm , et pour laquelle nous avons calculé un moment de transition électronique de l'ordre du Debye vers 2.30 Å. La courbe d'évolution en R de ce moment est donnée sur la figure II. 4 en même temps que celles des moment des transitions $1^1\Sigma^+ \leftarrow 1^1\Pi$ et $1^1\Delta \leftarrow 1^1\Pi$. Les deux états supérieurs $^1\Sigma^+$ sont le résultat d'un croisement évité entre les configurations I et III. Une façon simple de décrire l'apparition de ce système $2^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Pi$ est de dire qu'il provient de l'interférence quantique constructive des moments

correspondant à une excitation (dans les deux sens) π (liante) — σ (liante) due au mélange des configurations $\sigma^2\pi^2$, et π^4 , dans l'état excité en transition avec la configuration $\sigma^1\pi^3$ de l'état inférieur. Quant à la transition $1^1\Sigma^+ \rightarrow 2^1\Sigma^+$, non représentée, elle est d'intensité complètement négligeable, avec un moment de l'ordre de, seulement, quelque centièmes d'u.a. dans la zone des minimas. Cette faiblesse est explicable par le fait que les états $1^1\Sigma^+$ et $2^1\Sigma^+$ sont décrits par des configurations $\sigma^2\pi^2$ et π^4 qui sont di-excitées l'une par rapport à l'autre. Ce point sera largement développé dans le cas analogue de Si_2 et SiC , au chapitre IV.

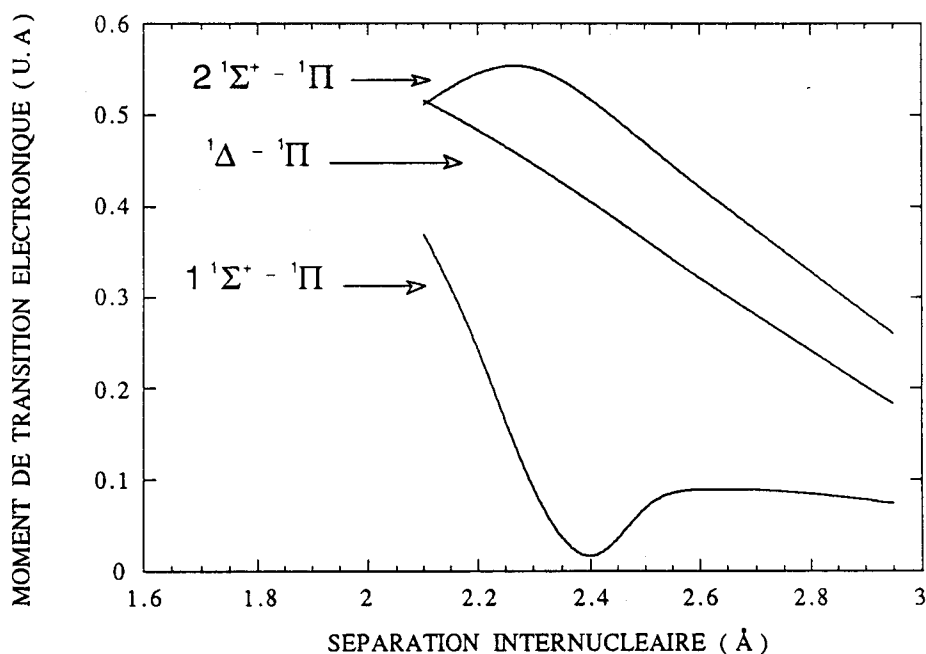


Figure II. 4. Variation, en fonction de la distance internucléaire, des moments de transition électroniques entre les états singulets de valence de GeSi calculés avec la base II.

II. 4. ETATS DE VALENCE DE GeSi^+

Les configurations possibles des états électroniques de valence de l'ion GeSi^+ sont obtenues à partir de celles de GeSi neutre par éjection d'un électron d'une orbitale σ liante ou π liante des configurations I, II ou III définis au § 2, ce qui fournit les configurations suivantes :

$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^2$	$4\Sigma^- \quad 2\Sigma^+ \quad 2\Delta \quad 2\Sigma^-$
$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^0 1\pi^3$	2Π
$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^1$	2Π

La figure II. 5 montre les courbes d'énergie potentielle adiabatiques des états de valence de GeSi^+ . L'état fondamental est un état $4\Sigma^-$ noté $X^4\Sigma^-$, avec une distance internucléaire de 2.389 Å et une fréquence de vibration harmonique de 351 cm^{-1} . L'état $1^2\Pi$ est le plus bas état excité de GeSi^+ . Il a la configuration $\sigma^2\pi^1$ à la distance d'équilibre mais, à faible distance internucléaire, il est plutôt décrit principalement par la configuration $\sigma^0\pi^3$ par suite d'un croisement évité avec l'autre état 2Π .

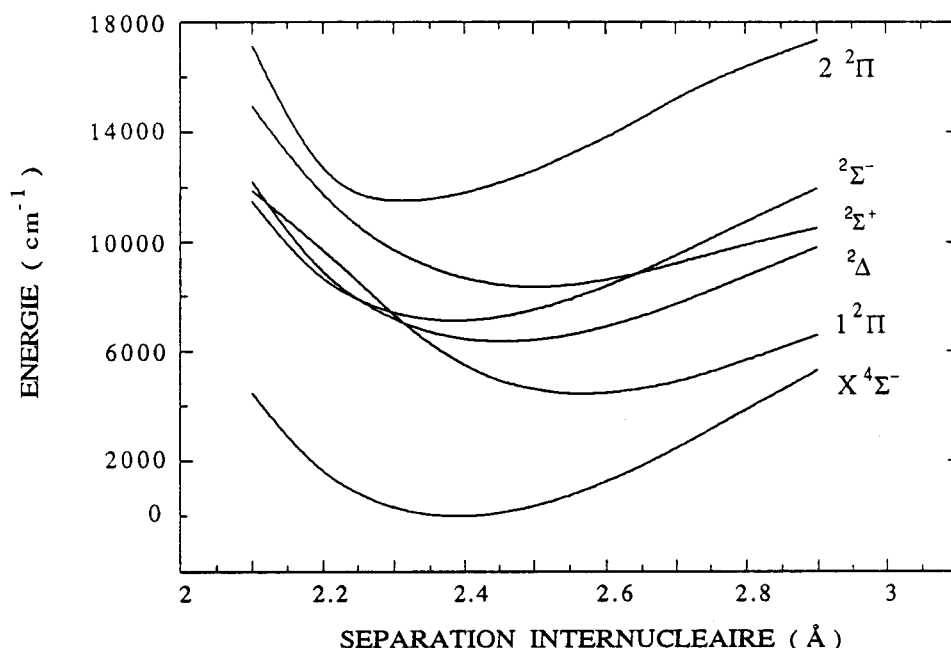


Figure II. 5. Courbes de potentiel adiabatiques des états électroniques de valence de GeSi^+ calculées dans la base II.

Le calcul des courbes de potentiel nous a permis d'en déduire certaines constantes spectroscopiques, (table II. 5). L'orbitale π liante de GeSi^+ a un rôle tout-à-fait original dans la mesure où le nombre d'occupation de cette orbitale permet de classer les états électroniques selon leur distance d'équilibre. Ainsi l'état $2^2\Pi$ qui est décrit

principalement, à la distance d'équilibre, par la configuration $\sigma^0\pi^3$ a un r_e de 2.313 Å. Les états électroniques dont la configuration principale, toujours à la distance d'équilibre, est $\sigma^1\pi^2$ ont une séparation d'équilibre plus grande : $r_e(2\Sigma^-) = 2.385$ Å, $r_e(X^4\Sigma^-) = 2.389$ Å, $r_e(2\Delta) = 2.453$ Å et $r_e(2\Sigma^+) = 2.496$ Å. Enfin l'état électronique dont la configuration principale à la distance d'équilibre est $\sigma^2\pi^1$, c'est-à-dire l'état $1^2\Pi$, a un r_e de 2.569 Å. Ainsi, plus le nombre d'occupation de l'orbitale π liante est élevé, plus la distance d'équilibre est petite. Ce phénomène se retrouve dans le cas de Si_2^+ [7], Ge_2^+ [8] et de GaAs^+ [9] sans, pour autant, qu'il soit explicitement mentionné dans les articles correspondants.

L'ionisation de GeSi provient, soit de l'éjection d'un électron de l'orbitale σ liante si la molécule se trouve dans l'état électronique $X^3\Sigma^-$, soit de l'éjection d'un électron d'une orbitale π liante si la molécule se trouve dans l'état électronique $X^3\Pi$. Dans le premier cas, le potentiel d'ionisation adiabatique est de 59800 cm^{-1} avec un accroissement de r_e de 0.03 Å et dans le deuxième cas, il est de 59000 cm^{-1} avec un Δr_e de 0.12 Å. Notons, enfin, que, bien qu'il n'existe aucune donnée expérimentale concernant le potentiel d'ionisation de GeSi, on peut penser que celui-ci ne doit pas être très éloigné de celui du germanium ou de celui du silicium, lesquels sont respectivement de 63600 cm^{-1} et 65743 cm^{-1} [10]. L'ordre de grandeur est donc respecté.

Etat	T_e (cm^{-1})	r_e (Å)	B_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	ω_{ex_e} (cm^{-1})
$X^4\Sigma^-$	0	2.389	0.1455	351	1.93
$1^2\Pi$	4400	2.569	0.1258	319	2.24
2Δ	6400	2.453	0.1380	310	3.05
$2\Sigma^-$	7100	2.385	0.1459	343	3.28
$2\Sigma^+$	8400	2.496	0.1333	307	6.34
$2^2\Pi$	11500	2.313	0.1553	442	2.45

Table II. 5. Constantes spectroscopiques des états électroniques de valence de GeSi^+ calculées avec la base II.

II. 5. RÔLE DU COUPLAGE SPIN-ORBITE

L'hamiltonien électronique tel qu'il a été défini au chapitre I ne permet pas de rendre compte des effets spin-orbite responsables de la structure fine des différents états électroniques impliqués dans les transitions observées.

Il ressort des précédents calculs sur la molécule GeSi, que les deux états "fondamentaux" $X^3\Sigma^-$ et $X'^3\Pi$ ont une séparation énergétique très faible (le calcul a donné 100 cm^{-1} dans la base I et 800 cm^{-1} dans la base II). Le couplage spin-orbite des ces deux états est, par conséquent, loin d'être négligeable compte tenu des valeurs des paramètres spin-orbite ξ relatifs aux atomes de silicium et de germanium qui sont de 150 et 940 cm^{-1} [11] respectivement. On se propose donc, dans ce paragraphe de tenir compte de l'effet spin-orbite qui détermine la structure fine de la molécule GeSi. En utilisant la méthode d'Ishiguro et Kobori [12], on calculera la constante A de l'état $X'^3\Pi$ et on se contentera de donner la forme de la matrice du hamiltonien spin-orbite couplant tous les états électroniques issus des configurations de valence. Cette matrice pourra éventuellement être utilisée pour déperturber le spectre lorsque celui-ci sera enfin observé.

En mécanique ondulatoire, on définit l'hamiltonien spin-orbite dans le système d'unités atomiques sous la forme [13] :

$$H_{so} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_{Aeff}}{r_{iA}^3} \hat{l}_{iA} \cdot \vec{s}_i + \frac{Z_{Beff}}{r_{iB}^3} \hat{l}_{iB} \cdot \vec{s}_i \right)$$

L'interaction spin-autre orbite a été négligée [14]. Cette expression peut être mise sous la forme monoélectronique effective suivante :

$$H_{so} = \sum_{i=1}^n a_i(r_{ic}) \hat{l}_{ic} \cdot \vec{s}_i$$

c'est-à-dire :

$$H_{so} = \sum_{i=1}^n a_i(r_{ic}) l_{iz} \cdot s_{iz} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} a_i(r_{ic}) (l_i^+ s_i^- + l_i^- s_i^+)$$

Les fonctions d'ondes électroniques ont été décrites dans la base du cas (a) de Hund $\{|\Lambda S \Sigma J \Omega M\rangle\}$. Les règles de selection, telles qu'elles ont été déduites par Kayama et Baird [15] à partir de considérations basées sur les propriétés de symétrie de la molécule, permettent de factoriser la matrice hamiltonienne à diagonaliser. Ces règles de sélection sont :

$$\Delta J = 0, \Delta S = 0, \pm 1, u \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-, \Delta \Omega = 0 \{ \Delta \Lambda = \Delta \Sigma = 0 \text{ ou } \Delta \Lambda = -\Delta \Sigma = \pm 1 \}$$

Les vecteurs ket utilisés pour la représentation des composantes magnétiques des états électroniques ont été symétrisés par rapport à l'opérateur de Kronig σ_v [16]. Celui-ci engendrera des parités e et f permettant de distinguer les états susceptibles d'être couplés par interaction spin-orbite puisque les règles de sélection interdisent le couplage entre composantes e et f.

Les états électroniques issus des configurations de valence de GeSi sont bien décrits par une seule configuration à l'exception des deux états $1^1\Sigma^+$ et $2^1\Sigma^+$ pour lesquels interviennent deux configurations $\sigma^2\pi^2$ et $\sigma^0\pi^4$:

$$1^1\Sigma^+_0 = \alpha_1 \sigma^2\pi^2 + \beta_1 \sigma^0\pi^4 \quad \text{avec } \alpha_1^2 + \beta_1^2 = 1$$

$$2^1\Sigma^+_0 = \alpha_2 \sigma^2\pi^2 + \beta_2 \sigma^0\pi^4 \quad \text{avec } \alpha_2^2 + \beta_2^2 = 1$$

Les fonctions d'ondes électroniques symétrisées* utilisées dans le calcul d'éléments de matrice du hamiltonien spin-orbite entre les différents états électroniques issus des configurations de valence de GeSi (et des molécules isovalentes Si_2 , SiC , C_2 etc...) sont décrites dans la base du cas (a) de Hund $\{|\Lambda S \Sigma\rangle\}$ en termes de combinaisons de déterminants de Slater :

$$|^3\Sigma^-_0\rangle^e = |0^-, 1, 0\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{\sigma} \sigma \bar{\pi}^- \pi^+ | + |\bar{\sigma} \sigma \pi^- \bar{\pi}^+ |]$$

* Les notations e/f signifient "partie électronique d'états rovibronique e/f".

$$\begin{aligned}
|{}^3\Sigma^-_1\rangle^{e/f} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|0^-,1,1\rangle \pm |0^-,1,-1\rangle] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{\sigma}\sigma\pi^+\pi^-| \pm |\bar{\sigma}\sigma\bar{\pi}^-\bar{\pi}^+|]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|{}^1\Delta_2\rangle^{e/f} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|2,0,0\rangle \pm |-2,0,0\rangle] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{\sigma}\sigma\pi^+\bar{\pi}^-| \pm |\bar{\sigma}\sigma\pi^-\bar{\pi}^+|]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|{}^1\Sigma^+_0\rangle^e &= [|0^+,0,0\rangle \\
&= \frac{\alpha}{\sqrt{2}} [|\bar{\sigma}\sigma\bar{\pi}^-\pi^+| - |\bar{\sigma}\sigma\pi^-\bar{\pi}^+|] + \beta |\pi^-\bar{\pi}^-\pi^+\bar{\pi}^+| \quad \text{avec } \alpha^2 + \beta^2 = 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|{}^3\Pi_2\rangle^{f/e} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|1,1,1\rangle \pm |-1,1,-1\rangle] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\sigma\pi^-\bar{\pi}^+\pi^+| \pm |\bar{\sigma}\pi^-\bar{\pi}^+\bar{\pi}^-|]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|{}^3\Pi_1\rangle^{f/e} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|1,1,0\rangle \pm |-1,1,0\rangle] \\
&= \frac{1}{2} \{ [|\bar{\sigma}\pi^-\bar{\pi}^+\pi^+| + |\sigma\bar{\pi}^-\bar{\pi}^+\pi^+|] \pm [|\sigma\bar{\pi}^-\pi^-\bar{\pi}^-| + |\bar{\sigma}\pi^-\pi^-\bar{\pi}^-|] \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|{}^3\Pi_0\rangle^{f/e} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|1,1,-1\rangle \pm |-1,1,1\rangle] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ [|\bar{\sigma}\pi^-\bar{\pi}^+\bar{\pi}^-| \pm |\sigma\pi^-\bar{\pi}^+\pi^+|]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|{}^1\Pi_1\rangle^{e/f} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|1,0,0\rangle \pm |-1,0,0\rangle] \\
&= \frac{1}{2} \{ [|\bar{\sigma}\pi^-\pi^+\bar{\pi}^-| - |\sigma\bar{\pi}^-\pi^+\bar{\pi}^-|] \pm [|\sigma\bar{\pi}^-\pi^-\bar{\pi}^-| - |\bar{\sigma}\pi^-\pi^-\bar{\pi}^-|] \}
\end{aligned}$$

Les éléments de matrice non nuls du hamiltonien spin-orbite H_{so} calculés entre les états électroniques symétrisés dans la base du cas (a) de Hund $\{|\Lambda S \Sigma\rangle\}$ sont :

$$\langle {}^3\Pi_2 | H_{so} | {}^3\Pi_2 \rangle^{e/f} = -\frac{1}{2} a_\pi$$

$\Omega = 2$

$$\langle {}^3\Pi_2 | H_{so} | {}^1\Delta_2 \rangle^{e/f} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^3\Sigma_1^- | H_{so} | {}^3\Pi_1 \rangle^{e/f} = \frac{1}{2} a_{\sigma\pi}$$

$\Omega = 1$

$$\langle {}^3\Sigma_1^- | H_{so} | {}^1\Pi_1 \rangle^{e/f} = -\frac{1}{2} a_{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^3\Pi_1 | H_{so} | {}^1\Pi_1 \rangle^{e/f} = \frac{1}{2} a_\pi$$

$$\langle {}^3\Sigma_0^- | H_{so} | {}^3\Pi_0 \rangle^e = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^3\Sigma_0^- | H_{so} | 1 {}^1\Sigma_0^+ \rangle^e = \alpha_1 a_\pi$$

$$\langle {}^3\Sigma_0^- | H_{so} | 2 {}^1\Sigma_0^+ \rangle^e = \alpha_2 a_\pi$$

$\Omega = 0$

$$\langle {}^3\Pi_0 | H_{so} | 1 {}^1\Sigma_0^+ \rangle^e = \left(\frac{\alpha_1}{\sqrt{2}} + \beta_1 \right) a_{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^3\Pi_0 | H_{so} | 2 {}^1\Sigma_0^+ \rangle^e = \left(\frac{\alpha_2}{\sqrt{2}} + \beta_2 \right) a_{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^3\Pi_0 | H_{so} | {}^3\Pi_0 \rangle^{e/f} = \frac{1}{2} a_\pi$$

La diagonalisation de la matrice du hamiltonien incluant l'opérateur spin-orbite H_{so} fournit les énergies des différentes

composantes spin-orbite de chaque état électronique qui étaient auparavant dégénérées. Ces nouveaux états seront caractérisés par le seul nombre quantique Ω au lieu des nombres $\Lambda\Sigma$.

Après avoir établi ces éléments, les valeurs des paramètres diagonaux a_π et non diagonaux $a_{\sigma\pi}$ ont été déterminées par la méthode semi-empirique élaborée par Ishiguro et Kobori [12]. Cette méthode consiste à développer, d'abord, les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques et, ensuite, à calculer les éléments de matrice de l'opérateur $a(r_{ic})$. Ceci permet d'établir un lien direct avec les paramètres atomiques mesurés expérimentalement.

Les paramètres a_π et $a_{\sigma\pi}$ (dépendant de la distance internucléaire R) sont définis par :

$$a_\pi(R) = \langle 1\pi | a(r) | 1\pi \rangle$$

$$a_{\sigma\pi}(R) = \langle 3\sigma | a(r) | 1\pi \rangle$$

Dans la méthode utilisée, les orbitales moléculaires seront écrites en fonction des orbitales atomiques sous la forme :

$$|1\pi\rangle = [\mathcal{P}(p_{Si}/1\pi)]^{\frac{1}{2}} |p\rangle_{Si} + [\mathcal{P}(p_{Ge}/1\pi)]^{\frac{1}{2}} |p\rangle_{Ge}$$

$$|3\sigma\rangle = [\mathcal{P}(s_{Si}/3\sigma)]^{\frac{1}{2}} |s\rangle_{Si} + [\mathcal{P}(p_{Si}/3\sigma)]^{\frac{1}{2}} |p\rangle_{Si} + [\mathcal{P}(p_{Ge}/3\sigma)]^{\frac{1}{2}} |s\rangle_{Ge} \\ + [\mathcal{P}(p_{Ge}/3\sigma)]^{\frac{1}{2}} |p\rangle_{Ge}$$

Les coefficients \mathcal{P} sont les populations de Mulliken normalisées sur chaque centre, les intégrales de recouvrement bi-électroniques étant négligées [17]. Ils représentent la proportion des orbitales atomiques $|p\rangle$ ou $|s\rangle$ de chaque atome dans les orbitales moléculaires $|1\pi\rangle$ ou $|3\sigma\rangle$.

On a alors :

$$a_\pi(R) = \mathcal{P}(p_{Si}/1\pi) \langle p | a(r) | p \rangle_{Si} + \mathcal{P}(p_{Ge}/1\pi) \langle p | a(r) | p \rangle_{Ge} \\ = \mathcal{P}(p_{Si}/1\pi) \xi_p(Si) + \mathcal{P}(p_{Ge}/1\pi) \xi_p(Ge)$$

$$\begin{aligned}
a_{\sigma\pi}(R) &= [\mathcal{P}(p_{Si}/3\sigma)]^{\frac{1}{2}} [\mathcal{P}(p_{Si}/1\pi)]^{\frac{1}{2}} \langle p | a(r) | p \rangle_{Si} \\
&+ [\mathcal{P}(p_{Ge}/3\sigma)]^{\frac{1}{2}} [\mathcal{P}(p_{Ge}/1\pi)]^{\frac{1}{2}} \langle p | a(r) | p \rangle_{Ge} \\
&= [\mathcal{P}(p_{Si}/3\sigma)]^{\frac{1}{2}} [\mathcal{P}(p_{Si}/1\pi)]^{\frac{1}{2}} \xi_p(Si) \\
&+ [\mathcal{P}(p_{Ge}/3\sigma)]^{\frac{1}{2}} [\mathcal{P}(p_{Ge}/1\pi)]^{\frac{1}{2}} \xi_p(Ge)
\end{aligned}$$

Les éléments $\xi_p(Si)$ et $\xi_p(Ge)$ peuvent être déduits des tables de Moore [10] et ont été tabulés par H. Lefebvre-Brion et R. Field [11]. Leurs valeurs sont : $\xi_p(Si) = 148,9 \text{ cm}^{-1}$ et $\xi_p(Ge) = 940 \text{ cm}^{-1}$.

Sur la figure II. 6, on a tracé l'allure de l'évolution des deux paramètres a_π et $a_{\sigma\pi}$ en fonction de la séparation internucléaire R . D'après ces courbes on remarque que les paramètres sont de valeurs à peu près égales et qu'ils restent pratiquement constants. On obtient pour l'état $X^3\Pi$ de GeSi une valeur de la constante spin-orbite A ($A = -\frac{1}{2} a_\pi$) d'environ 267 cm^{-1} à l'équilibre.

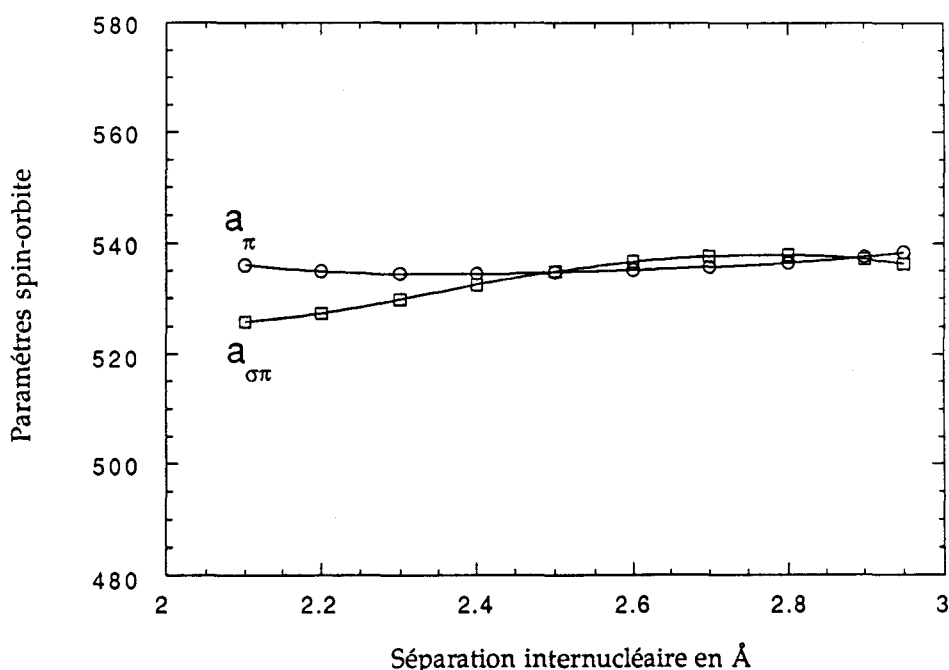


Figure II. 6 évolution des paramètres a_π et $a_{\sigma\pi}$ de l'état $X^3\Pi$ de GeSi en fonction de la distance internucléaire R .

REFERENCES :

- [1] F. Cerdeira, A. Pinczuk, J. C. Bean, B. Batlogg et B. A. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1138 (1984)
- [2] R. D. Verma et P. A. Warsop, *Can. J. Phys.* **41**, 152 (1963)
- [3] L. Incoccia, S. Mobilio, M. G. Proietti, P. Fiorini, C. Giovannella et F. Evangelisti, *Phys. Rev.* **B31**, 1028 (1985)
- [4] F. Sette, B. Abeles, L. Yang, A. A. Mac Dowell, C. H. Richardson et D. Norman, *Phys. Rev.* **B37**, 2749 (1988)
- [5] J. C. Woicik, C. E. Bouldin, M. I. Bell, J. O. Cross, D. J. Tweet, B. D. Swanson, T. M. Zhang, L. B. Sorensen, C. A. King, J. L. Hoyt, P. Pianetta et J. F. Gibbons, *Phys. Rev.* **B43**, 2419 (1991)
- [6] D. W. Feldman, M. Ashkin et J. H. Jr. Parker, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1209 (1966)
- [7] P. J. Bruna, C. Petrongolo, R. J. Buenker et S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **74**, 4611 (1980)
- [8] P. J. Bruna et F. Grein, *Mol. Phys.* **74**, 1133 (1991)
- [9] U. Meier et S. D. Peyerimhoff, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 259 (1989)
- [10] C. E. Moore, Natl. Bur. Stand. (U. S.) Circ. 467 (1949)
- [11] H. Lefebvre-Brion et R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic Press 1989)
- [12] E. Ishiguro et M. Kobori, *J. Phys. Soc. (Japan)* **22**, 263 (1967)
- [13] J. H. Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 213 (1951)
- [14] L. Veseth, *Theor. Chimi. Acta.* **18**, 368 (1970)
- [15] K. Kayama et J. C. Baird *J. Chem. Phys.* **46**, 2604 (1967)
- [16] J. T. Hougen NBS Monographie N° 115 Washington, DC : US Govt Printing Office)
- [17] J. Schamps, Thèse d'Etat, Université de Lille I, Lille (1973)

Chapitre III

ETUDE AB INITIO DE GeC

III. 1. Article 2 :

Theoretical study of the low-lying states of GeC.

accepté pour publication dans la revue

" MOECULAR PHYSICS "

THEORETICAL STUDY OF THE LOW-LYING STATES OF GeC.

**FOUAD L. SEFYANI, JOEL SCHAMPS
and JEAN MICHEL ROBBE**

**Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique
Unité de Recherche Associée au CNRS n^o 779
Université des Sciences et Technologies de Lille
UFR de Physique, Bâtiment P5
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France**

Pages : 11

Figures : 3

Tables : 3

ABSTRACT

Energies and structural properties of the valence electronic states of the as yet unknown GeC molecule have been determined via ab-initio MRCI calculations. The ground state is found to have a $^3\Pi$ symmetry. A simple discussion relating to the nature of the ground state of group IVA diatomics is given on the basis of a competition between orbital energies and coulombic effects.

1 - INTRODUCTION

Problems involving elements of the carbon column (group IV-A) have been paid and still are paid considerable attention especially in solid-state physics. This undoubtedly has been motivated by their outstanding practical importance : it is needless to recall the involvement of silicium and germanium crystals in the discovery of the semiconductor effect that revolutionized electronics. Another and quite different motivation for this interest is due to reasons of a chemical nature : carbon is the fundamental element of organic chemistry and its importance in the universe is of everyday evidence; it is therefore desirable to better understand its chemistry and that of its isovalent elements.

The simplest compounds involving exclusively group IV-A elements are diatomic species made of the same elements or combining two different elements of the family. Surprisingly enough, perhaps because of experimental difficulties in obtaining gas-phase samples, only three of these molecules have been spectroscopically identified : two homonuclear ones, C_2 [1-7] and Si_2 [8-13], and an heteronuclear one, SiC [14-18]. Although these three compounds should be *a priori* expected to show similar electronic structures, this is not at all the case. Thus even their ground states have different symmetries : $^1\Sigma_g^+$ for C_2 , $^3\Sigma_g^-$ for Si_2 , $^3\Pi$ for SiC . Theoretical investigations about each of these three molecules, Si_2 [19-22], SiC [23-26] and C_2 [27-30], made possible a quantitative understanding of this situation : they indicated that it was the result of a competition between the three molecular configurations that can be built over the bonding orbitals generated by the combinations of the atomic valence orbitals that accommodate the four outer p electrons (two on each atom). In C_2 , the π^4 structure lies lower than the $\sigma^1\pi^3$ and $\sigma^2\pi^2$ ones, giving a $^1\Sigma_g^+$ ground state. In Si_2 , the $\sigma^2\pi^2$ configuration is the lowest configuration and, accordingly, the ground state has $^3\Sigma_g^-$ symmetry. In SiC , the ground state is the $^3\Pi$ state arising from the $\sigma^1\pi^3$ configuration. There are no other possibilities, so that, relating to the nature of its ground state, every other molecule of the series is bound to resemble one of these three typical molecules. It is not possible to guess a priori which one. The purpose of the present work is to answer this question for the lightest germanium-containing diatomic species of the group IV-A compounds namely, GeC . Apart from a value of its dissociation energy determined on the basis of

thermochemical mass-spectrometry experiments [31], nothing is known about this molecule. Since it has not yet been the subject of any theoretical study, the results presented here are the first ones to deal with the problem of the nature and properties of its ground state.

2 - COMPUTATIONAL DETAILS

Self-consistent field calculations followed by multireference configuration interaction (SCF-MRCI) were performed to determine the *ab-initio* energies and wavefunctions of the electronic state of GeC. The SCF calculations were carried out at equally spaced (0.05 Å) internuclear separations ranging from 1.60 Å to 2.30 Å, using the HONDO program [32] in its PSHF version [33] designed to operate with the pseudo-potential method of Durand and Barthelat [34-37]. The pseudo-potential parameters for Ge and C have been determined previously [38] so as to reproduce the all-electron Hartree-Fock atomic energies and shapes of the valence atomic orbitals outside the core. The Ge atom is then considered to have the [Zn]4s²4p² configuration in its ground state, the C atom the [He]2s²2p² one. The [] cores are represented by pseudo-potentials and the calculations are then reduced to an eight-electron problem.

These calculations use Cartesian gaussian atomic orbital basis sets of quadruple-zeta quality with polarization: on each center, five s, five p and two d primitive gaussians contracted to (4s,4p,2d) sets (table 1). The first d orbital exponents have been determined by optimizing the energy of the lowest-lying SCF state, i. e., (1σ²2σ²3σ¹1π³)³Π at equilibrium separation. The second d orbitals were optimized so as to maximize correlation in the atomic ground states.

The CI calculations were performed with the CIPSI algorithm [39-40] in C_{2v} symmetry. This algorithm treats the CI problem in two distinct steps. In the first step, a space denoted S of moderate size (typically between one thousand and two thousands determinants) is set up; for GeC the S space included all the determinants of the configurations for which at least one of the determinants participates in the wavefunction with a significant coefficient, say typically greater than 2.10⁻². Diagonalization of the hamiltonian matrix built in the S space yielded the zeroth-order wavefunctions and energies. Then in a second step, a MRCI perturbative treatment was achieved by a

diagrammatic method [41] using the determinants included in the S space as reference determinants. Perturbation was carried out up to second-order in the Moller-Plesset partition of the hamiltonian, thus leading to the final first-order MRCI wavefunctions.

3 - ELECTRONIC STATE PROPERTIES

As sketched out in the introduction, the ground state of GeC can only belong to one of the following configurations :

- (I) $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$ (giving rise to $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$ and $^1\Sigma^+$)
 (II) $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^3$ (giving rise to $^3\Pi$ and $^1\Pi$)
 (III) $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^0 1\pi^4$ (giving rise to $^1\Sigma^+$)

Once preliminary calculations had revealed that the $(\sigma^1\pi^3)^3\Pi$ state of configuration (II) seemed to be the lowest-lying electronic state of GeC, all the subsequent MRCI calculations were restricted to be carried out in the molecular orbital basis made of its SCF orbitals localized using a HAO procedure [42]. The nature of the occupied orbitals at the SCF-HAO level is as follows : the 1σ and 2σ orbitals are the s orbitals of C and Ge respectively while the 3σ and 1π orbitals are respectively the σ and π bonding orbitals built on the p orbitals on each center. The results of the MRCI calculations are summarized in figure 1 for potential energy curves and in table 2 for transition energies and for spectroscopic constants. These calculations led primarily to a clear conclusion : the $(\sigma^1\pi^3)^3\Pi$ state of GeC is definitely the ground state of the molecule. Indeed this state is frankly lower than any other one and it plainly deserves the X label that is conventionally assigned to the electronic ground-state of a molecule by spectroscopists. The situation in GeC is much clearer than in other germanium-containing group IV-A compounds such as GeSi [43] or Ge₂ [44-45], where the $(\sigma^2\pi^2)^3\Sigma^-$ state of configuration (I) is found to be nearly degenerate with the $(\sigma^1\pi^3)^3\Pi$ state, yet slightly lower. On the contrary, in GeC, this $^3\Sigma^-$ state is calculated to lie about 3500 cm⁻¹ higher than the X $^3\Pi$ state. In the following, it will be labelled A³ Σ^- by analogy with the spectroscopic label assigned to the corresponding state recently observed in SiC by Brazier *et al* [15].

The $A^3\Sigma^-$ state is the second electronic state of GeC in the order of increasing energy. The next one is found to be a $1^1\Sigma^+$ state at about 5900 cm^{-1} . This $1^1\Sigma^+$ state results from the avoided crossing of the two states of configurations (I) and (II). The crossing is so strongly avoided that it is not very obvious on the curves of figure 1 but it is clear from inspection of the wavefunctions. At small internuclear separations, the $1^1\Sigma^+$ state is essentially described by the $(\sigma^0\pi^4)$ closed-shell configuration whereas it changes gradually to the $(\sigma^2\pi^2)$ configuration at larger separations. The magnitude of the mixing as a function of the internuclear distance is exhibited in table 3 in which the square of the CI coefficients are given (in percent). The crossing occurs around 2.0 Å i.e., just before the region of equilibrium separation. Similar avoided crossings of the $1^1\Sigma^+$ diabatic potential curves are also encountered in isovalent molecules such as Si_2 , Ge_2 , SiC and GeSi [19, 43, 44]. More generally, the calculations indicate that there is a strong similarity between the sequences of electronic levels in GeC and SiC. This will be fully discussed in the next section.

As concerns the spectroscopic constants given in table 2 it is worthwhile to mention the correlation between the equilibrium separation values and the occupation numbers of the bonding 1π orbitals. More specifically, this π -occupation number leads to classify the states in three classes as regards their equilibrium structure : the more this bonding orbital is occupied, the stronger is the bond and the shorter is the equilibrium separation of the state. Thus the $1^1\Sigma^+$ state, with its majoritarily π^4 occupation at the minimum of its adiabatic potential curve, has a quite small r_e -value (1.788 Å). The $^3\Pi$ and $^1\Pi$ states of configuration (II), with their π^3 occupation, have r_e -value around 1.85 Å. Finally the three states belonging to configuration (I) with π^2 occupation i.e., $A^3\Sigma^-$, $^1\Delta$ and, in the relevant R-region, $1^1\Sigma^+$, have the largest internuclear separations, above 1.9 Å. This phenomenon is also found in the other group IV-A compounds though it is not explicitly mentioned in the corresponding papers [14,19,44].

4 - DISCUSSION

Among the diatomic group IV-A – group IV-A compounds for which electronic structure has been determined via experiment and / or via *ab-initio* calculations, the molecule that most resembles GeC is

undoubtedly SiC. Indeed SiC and GeC have the same ground state symmetry ($^3\Pi$) and their first excited state, a $^3\Sigma^-$ one, lies remarkably at the same energy distance i. e., about 3500 cm^{-1} above $^3\Pi$, according to the most recent calculations on GeC (present paper) and on SiC [14]. As shown in figure 2, this analogy is reinforced when one looks at the positions of the higher-lying states. In the lack for experimental data on GeC, we have no direct way to test our predictive calculations. However their accuracy should be expected to be comparable to that of earlier calculations on SiC. In SiC some experimental data have been published. In this case comparison between theory and experiment shows the reliability of the calculations. The agreement on SiC transition energies was within 400 cm^{-1} after correction of the vibrational assignment [26]. As good an agreement was obtained for the rotational constants. We infer that a reliability of the same order of magnitude can be expected in the present GeC calculations.

The close resemblance between GeC and SiC cannot be extended to the other group IV-A diatomic compounds. In fact, these molecules can be assigned to three groups. The first one, that includes GeC and SiC, with a $(\sigma^1\pi^3)^3\Pi$ ground state markedly separated from the $(\sigma^2\pi^2)^3\Sigma^-$ state, has just been discussed above. The second one includes Si_2 , Ge_2 and GeSi . These three molecules have nearly degenerate $(\sigma^1\pi^3)^3\Pi$ and $(\sigma^2\pi^2)^3\Sigma^-$ lower states. Finally, the third group consists of a single molecule, C_2 , with a $(\sigma^0\pi^4)^1\Sigma^+$ ground state.

This classification can be interpreted in terms of energies of the bonding $p\sigma$ and $p\pi$ orbitals (i. e., the 3σ and 1π orbitals in pseudo-potential calculations). The energy separation between these two orbitals has been determined from $^3\Pi$ SCF calculations for each molecule. The results are plotted in figure 3 as a function of R . It is found that, in all six compounds, the bonding π orbital is more stable than the bonding σ orbital. However, their energy separation depends strongly on which molecule is considered. This separation is large when the s contribution in the σ -bonding orbital is large, that is when the s - p overlaps between atoms is large, which is especially the case when carbon is involved [46]. This separation reflects the classification in three groups that was phenomenologically suggested above. For the GeC-SiC group, it is around 13000 cm^{-1} at the final equilibrium distance. It is smaller, around 8000 cm^{-1} , for the Si_2 - Ge_2 - GeSi group, and larger, 15400 cm^{-1} , in the case of C_2 . Therefore from naïve orbital energy arguments, the configuration having the highest occupation in the π

orbital i.e., the π^4 configuration, is the best ground state candidate followed by $\sigma^1\pi^3$ and then $\sigma^2\pi^2$. On the other hand, the situation is just reversed as one considers coulombic repulsions : from this point of view, the closed-shell configuration is less lowered than the $\sigma^1\pi^3$ and $\sigma^2\pi^2$ ones. The final result stems from a competition between this two counterbalancing effects. Thus, for Si_2 , Ge_2 and GeSi , the coulombic effect easily overcomes the small orbital energy gap. This leads to a $(\sigma^2\pi^2)^3\Sigma^-$ ground state with a nearly degenerate $(\sigma^1\pi^3)^3\Pi$ first excited state. The (π^4) configuration lies much higher, in the same region as the $(\sigma^2\pi^2)^1\Sigma^+$ component; this situation produces $^1\Sigma^+$ potential curves resulting from avoided crossings. For GeC and SiC , the π - σ orbital energy difference is larger than for the previous group. It is not large enough to bring the π^4 configuration as the lowest one but it is sufficient to make the $\sigma^1\pi^3$ configuration markedly lower than the $\sigma^2\pi^2$ one. Here also the ordering of the states is such that $^1\Sigma^+$ avoided crossings are possible. Finally, for the C_2 molecule, the energy of the π orbital is sufficiently low compared to the energy of the σ orbital to induce a preference for the molecule to accommodate for a maximum occupation number on the π shell. However this is only a slight preference since the coulombic stabilization effect, that favors partial π -occupation, brings the $(\sigma^1\pi^3)^3\Pi$ state quite low, only 716 cm^{-1} above the $(\pi^4)^1\Sigma^+$ ground state as spectroscopically determined [47].

5 - CONCLUSION

The present calculations demonstrate that the ground state of the GeC molecule is a $^3\Pi$ state. They yield predictive information about the locations of the other valence states and the values of bond lengths and force constants. Comparison of the calculated energies of the valence states with those already known in SiC indicates a strong analogy between GeC and SiC . This confirms that the replacement of a silicium atom by a germanium atom in a molecule does not change much the relative energies of its valence states [43]. Of course bond lengths (and other geometric properties) are different since the germanium atom has a larger radius than the silicium atom but the succession of states is nicely similar, not only in their ordering but also in their energy separations.

References :

- [1] PHILLIPS, J. G., 1948, *Astrophys. J.*, **107**, 389.
- [2] BALLIK, E. A., and RAMSAY, D. A., 1963, *Astrophys. J.*, **137**, 61.
- [3] BALLIK, E. A., and RAMSAY, D. A., 1963, *Astrophys. J.*, **137**, 84.
- [4] MARENIN, I. R., and JOHNSON, H. R., 1970, *J. Quant. spectrosc. radiat. transf.*, **10**, 305.
- [5] CHAUVILLE, J., MAILLARD, J. P., and MANTZ, A. W., 1977, *J. Mol. Spectrosc.*, **68**, 309.
- [6] DAVIS, S. P., ABRAMS, M. C., SANDALPHON, BRAULT, J. W., and RAO, M. L. P., 1988, *J. Opt. Soc. Am.*, **B5**, 1838.
- [7] DAVIS, S. P., ABRAMS, M. C., PHILLIPS, J. G., and RAO, M. L. P., 1988, *J. Opt. Soc. Am.*, **B5**, 2280.
- [8] DOUGLAS, A. E., 1955, *Can. J. Phys.*, **33**, 801.
- [9] VERMA, R. D., and WARSOP, P. A., 1963, *Can. J. Phys.*, **41**, 152.
- [10] LAGERQVIST, A., and MALMBERG, C., 1970, *Phys. Scripta.*, **2**, 45.
- [11] DUBOIS, I., and LECLERCQ, H., 1981, *J. Phys.*, **B14**, 2807.
- [12] DAVIS, S. P., and BRAULT, J. W., 1987, *J. Opt. Soc. Am.*, **B4**, 20.
- [13] DUBOIS, I., and LECLERCQ, H., 1971, *Can. J. Phys.*, **49**, 3053.
- [14] BERNATH, P. F., ROGERS, S. A., O'BRIEN, L. C., BRAZIER, C. R. and MCLEAN, A. D., 1988, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 197.
- [15] BRAZIER, C. R., O'BRIEN, L. C., and BERNATH, P. F., 1989, *J. Chem. Phys.*, **91**, 7384.
- [16] EBBEN, M., DRABELLS, M., and MEULEN, J. J. T., 1991, *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 404.
- [17] BUTENHOFF, T. J., and ROHLFING, E. A., 1991, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3939.
- [18] EBBEN, M., DRABELLS, M., and MEULEN, J. J. T., 1991, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2292.
- [19] BRUNA, P. J., PEYERIMHOFF, S. D. and BUENKER, R. J., 1980, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5437.
- [20] PEYERIMHOFF, S. D. and BUENKER, R. J., 1982, *Chem. Phys.*, **72**, 111.
- [21] MACLEAN, A. D., LIU, B., and CHANDLER, G. S., 1984, *J. Chem. Phys.*, **80**, 5130.
- [22] SHIM, I., NAGARATHNA-NAIK, H. M., and GINGERICH, K. A., 1986, *Int. J. Quant. Chem.*, **29**, 975.

- [23] LARSSON, M., 1986, *J. Phys.*, **B19**, L261.
- [24] BAUSCHLICHER, C. W. JR., and LANGHOFF, S. R., 1987, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2919.
- [25] MARTIN, J. M. L., FRANCOIS, J. P., and GIJBELS, R., 1990, *J. Chem. Phys.*, **92**, 6655.
- [26] LANGHOFF, S. R., and BAUSCHLICHER, C. W. JR., 1990, *J. Chem. Phys.*, **93**, 42.
- [27] KIRBY, K., and LIU, B., 1979, *J. Chem. Phys.*, **70**, 893.
- [28] CHABALOWSKI, C. F., PEYERIMHOFF, S. D., and BUENKER, R. J., 1983, *Chem. Phys.*, **81**, 57.
- [29] JEFFREY, A., NICHOLS, and SIMONS, J., 1987, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6972.
- [30] POUILLY, B., ROBBE, J. M., SCHAMPS, J., and ROUEFF, E., 1983, *J. Phys.*, **B16**, 437.
- [31] DROWART, J., DE MARIA, G., BOERBOOM, A. J. H., and INGHAM, M. G., 1959, *J. Chem. Phys.*, **30**, 308.
- [32] DUPUIS, M., RYS, J. and KING, H. F., 1976, *J. Chem. Phys.*, **65**, 111. QCPE PROGRAM 338.
- [33] DAUDEY, J. P., (unpublished).
- [34] DURAND, P., and BARTHELAT, J. C., 1975, *Theoret. Chim. Acta.*, **38**, 283.
- [35] BARTHELAT, J. C., DURAND, P., and SERAFINI, A., 1977, *Mol. Phys.*, **33**, 159.
- [36] BARTHELAT, J. C., and DURAND, P., 1978, *Gazz. Chim. Ital.*, **108**, 225.
- [37] PELISSIER, M., and DURAND, P., 1980, *Theoret. Chim. Acta.*, **55**, 43.
- [38] BOUTIELLER, Y., MIJOLE, C., NIZAM, C., BARTHELAT, J. C., DAUDEY, J. P., PELISSIER, M., and SILVI, B., 1988, *Mol. Phys.*, **65**, 295.
- [39] HURON, B., RANCUREL, P., and MALRIEU, J. P., 1973, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5745.
- [40] EVANGELISTI, S., DAUDEY, J. P., and MALRIEU, J. P., 1983, *Chem. Phys.*, **75**, 91.
- [41] CIMIRAGLIA, R., 1985, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1746.
- [42] ILLAS, F., MERCHAN, M., PELISSIER, M. and MALRIEU, J. P., 1986, *Chem. Phys.*, **107**, 361.
- [43] SEFYANI, F. L., SCHAMPS, J., and DELAVAL, J. M., 1993, *J. Mol. Spectrosc.*, **162**, 1993.
- [44] PACCHIONI, G., 1983, *Mol. Phys.*, **49**, 727.
- [45] BALASUBRAMANIAN, K., 1987, *J. Mol. Spectrosc.*, **123**, 228.

- [46] JONES, R. O., and GUNNARSSON, O., 1989, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689.
- [47] HUBER, K. P., and HERZBERG, G., 1979, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold).

Atom/ Orbital Symmetry	Exponent	Contraction Coefficient
Ge s	5.045100	-0.000067
	1.232080	-0.253770
	0.215152	1.0
	0.081433	1.0
	0.030822	1.0
Ge p	2.051960	-0.038008
	0.272679	0.446696
	0.097935	1.0
	0.035594	1.0
	0.012936	1.0
Ge d	0.22	1.0
	0.60	1.0
C s	2.382013	-0.242140
	1.443065	0.185265
	0.405847	1.0
	0.138427	1.0
	0.047215	1.0
C p	8.609570	0.043653
	1.943550	0.209497
	0.542798	1.0
	0.152496	1.0
	0.042843	1.0
C d	0.40	1.0
	1.45	1.0

Table 1. Gaussian atomic basis sets (5s5p2d/4s4p2d) for Ge and C.

Etat	T_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)	B_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)
X ³ Π	0	1.850	0.4771	786
A ³ Σ ⁻	3531	1.925	0.4406	724
1 ¹ Σ ⁺	5889	1.788	0.5107	720
¹ Π	7308	1.859	0.4725	767
¹ Δ	8293	1.950	0.4294	687
2 ¹ Σ ⁺	11922	1.922	0.4420	787

Table 2. Calculated spectroscopic constants for the low-lying states of GeC. The ³Π HAO MOs have been employed for the MRCI treatment of all the triplet and singlet states.

State	Configurations	R = 1.6 Å	R = 1.8 Å	R = 2.0 Å	R = 2.3 Å
1 $^1\Sigma^+$	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$	3 %	10 %	33 %	63 %
	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^0 1\pi^4$	62 %	61 %	44 %	15 %
	$1\sigma^2 2\sigma^1 3\sigma^1 1\pi^4$	18 %	11 %	4 %	-
2 $^1\Sigma^+$	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$	80 %	73 %	48 %	14 %
	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^0 1\pi^4$	-	5 %	25 %	54 %
	$1\sigma^2 2\sigma^1 3\sigma^1 1\pi^4$	2 %	4 %	5 %	3 %

Table 3. Contributions of main configurations to the 1 $^1\Sigma^+$ and 2 $^1\Sigma^+$ wavefunctions of GeC for four selected internuclear separations.

Captions for figures :

Figure 1. Calculated potential curves for the low-lying electronic states of GeC.

Figure 2. Comparison of the MRCI values for the low-lying electronic states of GeC (present work) and SiC (ab-initio calculations of (a) ref. 25; (b) ref. 14; (c) ref. 19).

Figure 3. 3σ and 1π monoelectronic energies as a function of the internuclear separation for six group IV-A diatomic molecules.

Fig. 1

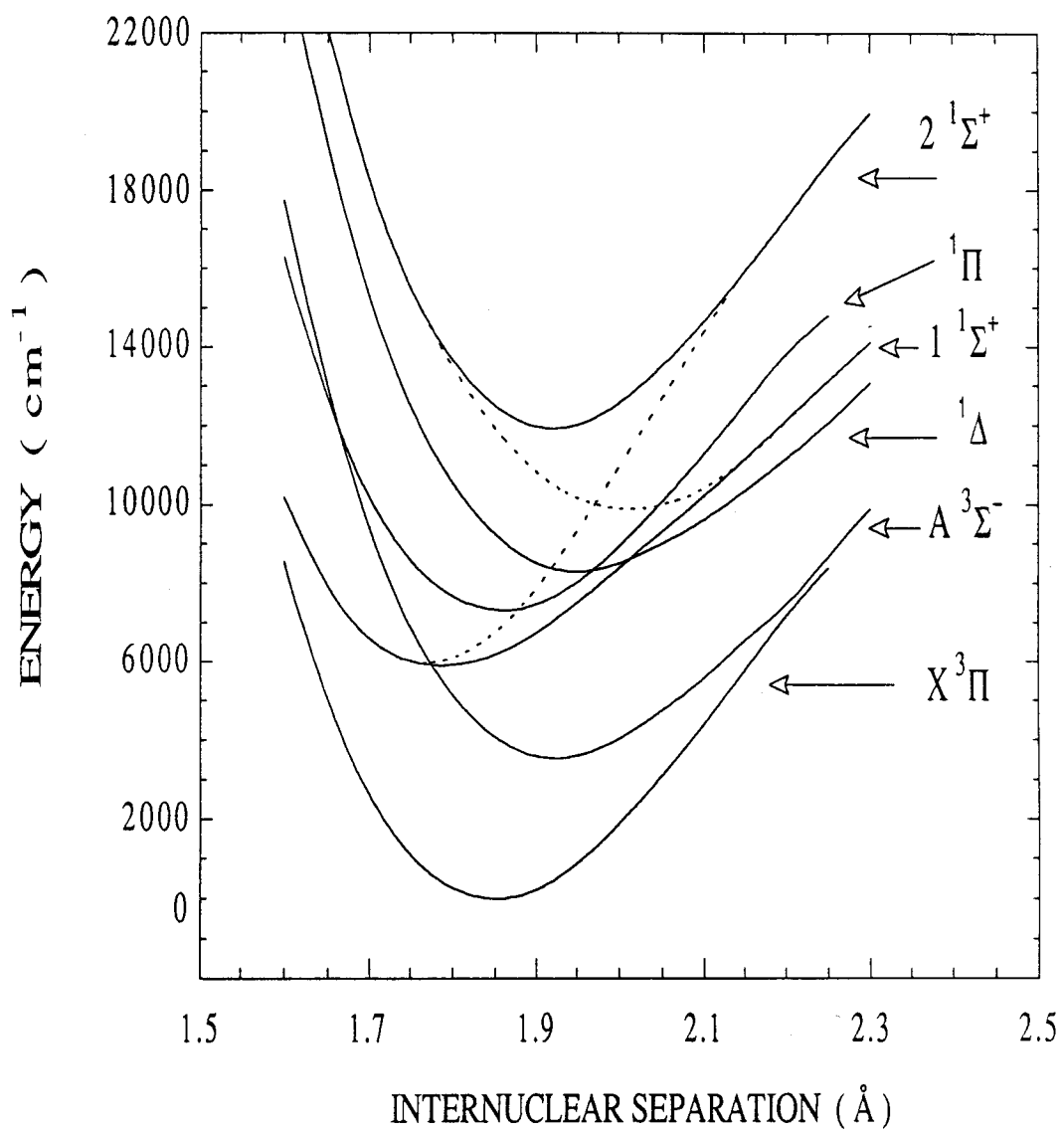


Fig. 2

Te (ev)

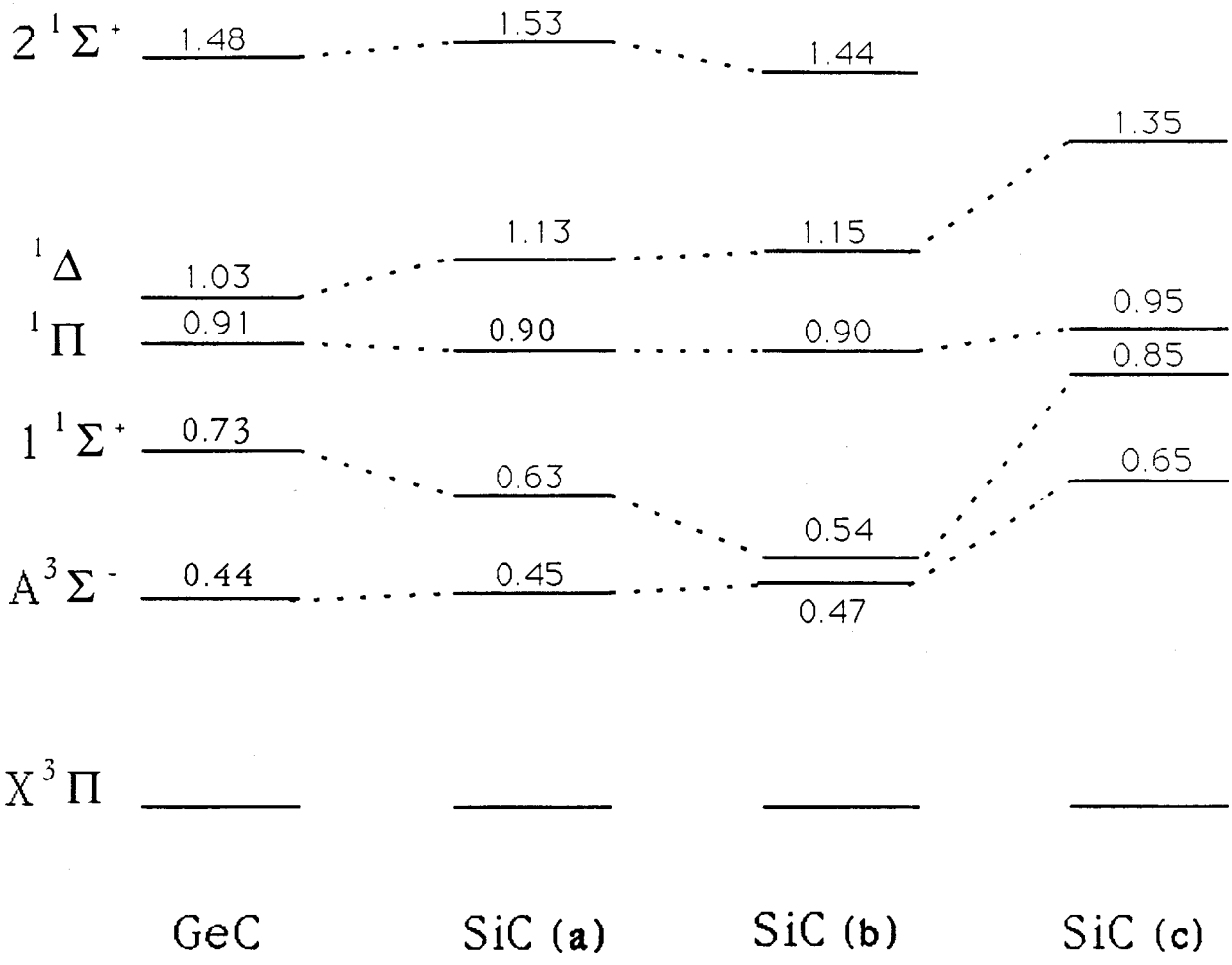
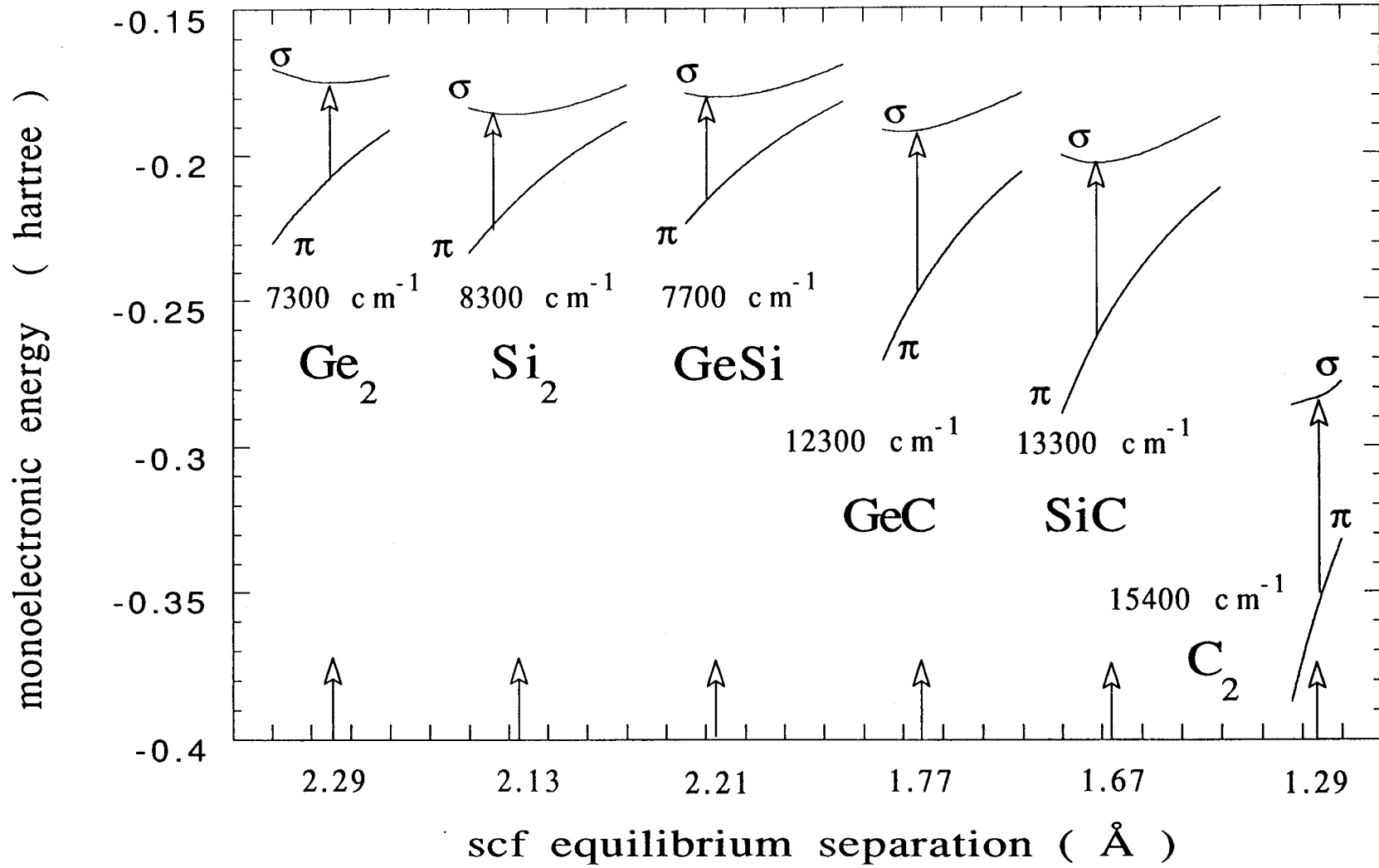


Fig 3



III. 2. DISCUSSION

Lorsque deux atomes se rencontrent dans une réaction chimique pour former une molécule, un réarrangement du nuage électronique atomique se produit autour d'une structure géométrique énergétiquement stable. Les deux atomes se lient chimiquement par l'intermédiaire d'orbitales moléculaires liantes et antiliantes dont l'occupation en électrons conduit à des configurations d'énergies différentes. Pour des molécules diatomiques formées avec des atomes appartenant tous à la même colonne de la classification périodique, les configurations de basses énergies seront toutes identiques mais leur ordre énergétique pourra cependant être différent. Ceci, bien sûr, aura une conséquence directe sur la nature de l'état électronique fondamental [1] et, par conséquent, sur le spectre d'absorption.

Les structures électroniques de valence de toutes les molécules diatomiques combinant carbone, silicium et germanium sont à présent connues, aussi bien en théorie qu'en pratique. Ceci nous permet de faire une synthèse générale de la liaison chimique au sein de ces molécules, et par là, de comprendre les effets que cela peut avoir sur les propriétés structurales et radiatives de ces molécules.

On a vu dans l'article 2 qu'on pouvait regrouper ces composés en trois groupes différents selon l'ordre énergétique de leurs configurations de valence :

Groupe I	:	Si ₂ Ge ₂ GeSi
Groupe II	:	GeC SiC
Groupe III	:	C ₂

La séparation énergétique entre les orbitales $2\sigma_g$ et $1\pi_u$ est pratiquement égale au sein de chaque groupe mais diffère fortement d'un groupe à l'autre (voir figure 3 de l'article 2). Elle prend une valeur très importante dans le cas de C₂ alors qu'elle est nettement inférieure dans le cas du groupe I. Le deuxième groupe reflète une situation intermédiaire. Ceci est en parfaite cohérence avec les fortes ressemblances entre propriétés structurales et radiatives des molécules appartenant à un même groupe. On propose donc, dans ce paragraphe, d'expliquer simplement ce phénomène d'interversion d'orbitales moléculaires. Pour ceci on trace, sur la figure III. 1, d'une manière

schématique, le diagramme d'énergie moléculaire dans trois approximations différentes [2] :

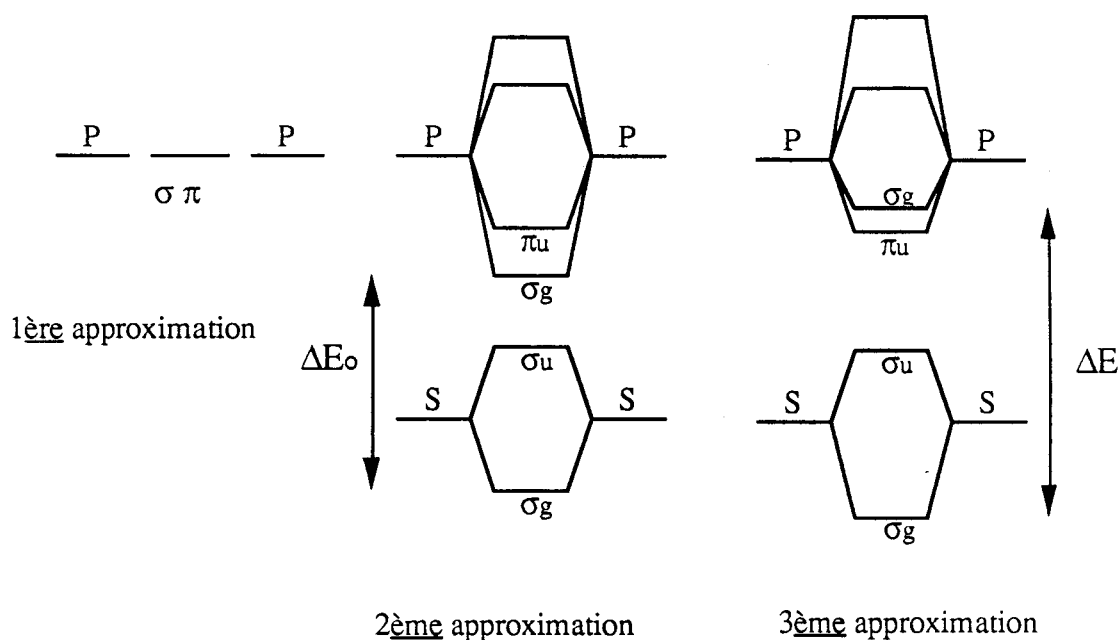


Figure III. 1. Diagramme de corrélation moléculaire des orbitales de valence.

Dans la première approximation, on suppose que le système des deux atomes a une séparation internucléaire infinie. Le recouvrement entre les deux orbitales atomiques de moment orbital p est, par conséquent, nul et les orbitales moléculaires σ_u , π_u , σ_g et π_g sont dégénérées.

Dans la deuxième approximation, on construit les orbitales moléculaires $1\sigma_g$ liante et $1\sigma_u$ antiliante sur les orbitales atomiques moment orbital s. Leur séparation énergétique, due au couplage hamiltonien, est liée, dans une large mesure, à l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques s centrées sur chaque atome. De la même manière, on construit les orbitales moléculaires $2\sigma_u$, $1\pi_u$, $2\sigma_g$ et $1\pi_g$ sous forme d'une combinaison linéaire des seules orbitales atomiques p. Le recouvrement entre la composante p_z de l'orbitale p de chaque atome est plus important que celui entre les composantes p_x ou p_y . Ceci explique pourquoi l'orbitale $2\sigma_g$ liante a une énergie plus basse que celle de l'orbitale $1\pi_u$ liante. Les deux orbitales $1\sigma_g$ et $2\sigma_g$, dans cette approximation, sont distantes de ΔE_0 .

Dans la troisième approximation, on développe l'orbitale moléculaire $2\sigma_g$ aussi bien sur les orbitales atomiques $p\sigma$ que sur les orbitales atomiques s . Le mélange de ces orbitales est assuré non seulement par hybridation sur chaque centre, mais aussi par le recouvrement non négligeable de l'orbitale s d'un atome avec l'orbitale p de l'autre; c'est justement ce recouvrement, différent selon la nature des atomes, qui sera la cause principale de la nouvelle séparation énergétique ΔE entre $2\sigma_g$ et $1\sigma_g$. Ce renforcement de la répulsion entre les orbitales σ_g provoque ainsi l'interversion moléculaire entre $2\sigma_g$ et $1\pi_u$. Cette interversion est d'autant plus importante selon les molécules que le recouvrement sera plus fort.

Récemment, Jones et Gunnarsson [3] ont fait une mise au point de la structure électronique des molécules homopolaires de la colonne du carbone (C_2 , Si_2 , Ge_2 , Sn_2 et Pb_2). Leur conclusion met l'accent sur la nature particulière de l'atome du carbone au sein de ce groupe. La situation intermédiaire des molécules hétéropolaires telles que SiC , $GeSi$ et GeC n'a pas été évoquée pour la simple raison, sans doute, que ces deux dernières molécules n'étaient pas encore étudiées. La différence constatée entre l'atome du carbone et les autres atomes vient surtout de la nature de ses orbitales de valence. Afin d'illustrer ce point, nous avons tracé sur la figure III. 2 l'allure des densités de probabilités de présence des électrons de valence des atomes de carbone, de silicium et de germanium en utilisant les orbitales atomiques exprimées dans une base de Slater telles qu'elles figurent dans les tables de Clementi et Roetti [4]. Ceci permet de mettre en évidence, d'une manière qualitative, la similitude entre les orbitales de valence du silicium et du germanium alors que l'atome du carbone reflète une situation particulière.

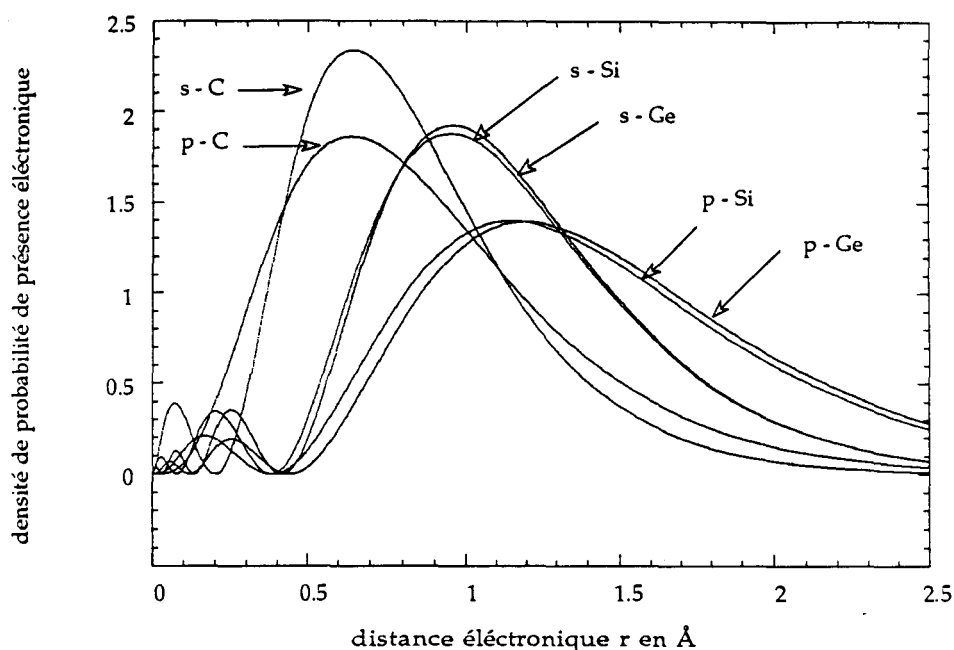
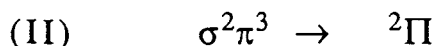
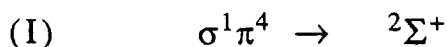


Figure III. 2. Variation de la densité de probabilité de présence des électrons de valence des atomes de carbone, de Silicium et de Germanium en fonction de la distance radiale électronique.

L'absence d'une orbitale p de coeur dans l'atome de carbone rend compacte l'orbitale de valence p. Il en résulte que le "rayon" correspondant au maximum de probabilité de présence d'un électron dans une orbitale s de valence est pratiquement le même que celui d'un électron dans une orbitale p de valence. Par contre, les atomes de silicium et de germanium possèdent, tous deux, des orbitales p de coeur occupées, ce qui engendre des maximums de probabilités de présence électronique nettement différents pour les orbitales de valence s et p. Par ailleurs, les probabilités de présence électroniques des orbitales s et p se ressemblent beaucoup. C'est pourquoi les molécules Si_2 , Ge_2 et GeSi possèdent des propriétés structurales et radiatives très similaires alors que les molécules isovalentes contenant du carbone sont très différentes.

L'interprétation qualitative simple des structures électroniques des molécules diatomiques de la colonne IV-A qui vient d'être présentée, est basée sur la position relative en énergie des orbitales moléculaires σ liante et π liante construites sur les orbitales atomiques p de valence. L'extension à des cas de molécules triatomiques est aisée. Prenons par exemple le cas des molécules C_2H [5-6] et HCSi [7].

Les états fondamentaux des molécules C_2H et $HCSi$ sont $X^2\Sigma^+$ et $X^2\Pi$ respectivement. Le premier état excité est un état $A^2\Pi$ dans C_2H ($T_e = 3700 \text{ cm}^{-1}$ environ), un état $A^2\Sigma^+$ dans $HCSi$ ($T_e = 10100 \text{ cm}^{-1}$ environ). L'ordre des états est donc inversé. Ces molécules présentent toute deux une géométrie linéaire, ce qui permet de représenter leurs orbitales moléculaires dans le groupe de symétrie $C_{\infty v}$. Les configurations de valence sont :



Dans le cas de C_2H , l'orbitale σ se trouve suffisamment excitée en énergie par rapport à l'orbitale π pour que les électrons occupent d'abord cette orbitale π entièrement. Ceci entraîne que l'état électronique ${}^2\Sigma^+$ de configuration $\sigma^1\pi^4$ se situe plus bas (3700 cm^{-1}) que l'état ${}^2\Pi$ de configuration $\sigma^2\pi^3$.

Par contre, dans le cas de $HCSi$, où le silicium remplace le carbone, les orbitales moléculaires σ et π ne se trouvent plus aussi éloignées en énergie que dans le cas de C_2H . Les électrons remplissent d'abord la couche σ en dépit du fait que celle-ci soit moins profonde en énergie que la couche π car les interactions biélectroniques, on l'a vu, sont plus répulsives dans cette dernière.

Le cas de C_2H et de $HCSi$, qui n'est sans doute pas le seul à présenter de telles similitudes avec celui des molécules diatomiques traitées au début du paragraphe, confirme la validité du raisonnement présenté ici. Il serait sans doute intéressant de l'étendre à d'autres cas polyatomiques.

III. 3. SPECTRE D'EMISSION

Comme prévu, le calcul des moments de transition entre les états électroniques adiabatiques de valence de GeC donne des valeurs très proche de celles de SiC (voir chapitre IV). Ce calcul a été réalisé avec les fonctions d'onde qui ont servi à la détermination de la structure électronique de GeC présentée dans l'article 2. La figure 3 montre l'évolution des moments de transition avec la séparation internucléaire

R. Une analyse plus complète de ces courbes sera donnée dans le chapitre IV consacré à l'étude de SiC et Si₂ (§ 2).

Les règles de sélection des transitions électroniques sont $\Delta\Lambda=0\pm 1$, $\Delta S=0$ et $\Delta\Sigma=0$. Par conséquent, les systèmes qui sont susceptibles d'être observés dans GeC sont : $A^3\Sigma^- - X^3\Pi$, $2^1\Sigma^+ - ^1\Pi$, $2^1\Sigma^+ - 1^1\Sigma^+$, $^1\Pi - 1^1\Sigma^+$ et $^1\Delta - ^1\Pi$. Le dernier système a une intensité extrêmement faible à cause de son terme spectral assez faible (900 cm⁻¹ environ), même si son moment de transition est relativement élevé. Le système $^1\Pi - 1^1\Sigma^+$ a un moment de transition qui décroît assez vite en fonction de la séparation internucléaire. L'énergie de transition étant également faible (1500 cm⁻¹ environ), ce système ne sera pas non plus aisément observable. Le système $2^1\Sigma^+ - 1^1\Sigma^+$ correspond à une transition parallèle entre deux états di-excités l'un par rapport à l'autre, la valeur du moment de transition est extrêmement faible, de quelques centièmes d' u.a. et, par conséquent, son intensité est aussi faible. Seuls les deux premiers systèmes $A^3\Sigma^- - X^3\Pi$ et $2^1\Sigma^+ - ^1\Pi$ ont à la fois des moments de transitions suffisamment intenses et des énergies de transition suffisamment élevées pour qu'on puisse les observer, tout comme l'ont été récemment leurs analogues dans SiC [8-9].

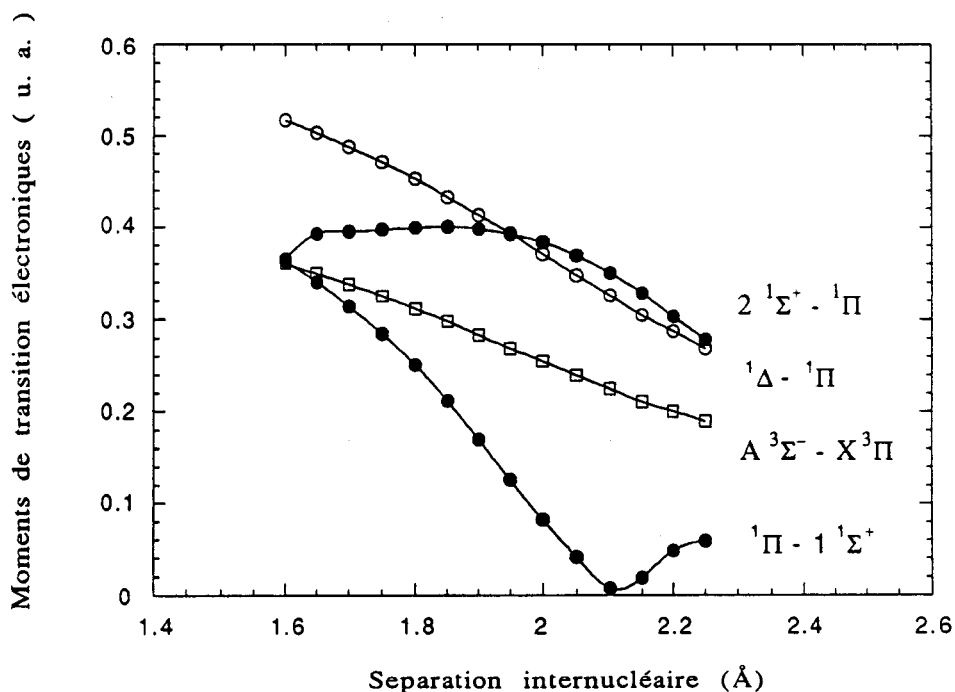


Figure III. 3. Courbes de moments de transition entre les états électroniques de valence de GeC.

Une fois les moments de transition calculés, nous avons passé au calcul des fonctions d'ondes vibrationnelles des états électroniques impliqués dans les systèmes $A^3\Sigma^- - X^3\Pi$ et $2^1\Sigma^+ - ^1\Pi$. Les potentiels électroniques ont été représentés par des potentiels de Morse et ceci pour des raisons pratiques de calcul. Ceci nous a permis de calculer les éléments de matrice des moments de transition vibroniques dans chacun des deux systèmes étudiés d'où nous avons déduit les coefficients d'Einstein d'émission spontanées et les forces d'oscillateurs. Les résultats sont donnés dans les tableaux III. 1 et III. 2. En ce qui concerne le système $A^3\Sigma^- - X^3\Pi$, on note que la bande d'absorption calculée comme la plus intense est la bande 0-1 située vers 4200 cm^{-1} . C'est aussi cette bande 0-1, située vers 4500 cm^{-1} , qui est la bande la plus intense dans la molécule SiC [8] qui est très semblable à GeC.

v'' / v'	0	1	2	3	4	5
0	6769 17	8126 14	5873 7	3278 3	1325 1	315 -
1	1925 8	906 2	6322 11	7968 10	6222 6	3896 3
2	194 2	1934 8	70 -	2793 5	7700 10	8630 9
3	8 -	332 3	1160 5	827 2	603 1	5436 7
4	- -	15 -	416 4	498 2	1484 4	- 5
5	- -	- -	25 1	405 4	120 1	1634 5

Table III. 1 Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v',v''}$ (en s^{-1}) (première ligne) et forces d'oscillateurs $f_{v',v''}$ (en 10^{-4}) (deuxième ligne) du système $A^3\Sigma^-(v') - X^3\Pi(v'')$ de GeC.

v'' / v'	0	1	2	3	4	5
0	39752 56	26920 28	12326 10	4688 3	1598 1	516 -
1	11467 23	11892 17	27460 28	21777 17	11851 7	5283 3
2	816 3	15427 30	1795 3	19716 20	25223 20	18541 11
3	10 -	1990 6	15415 30	36 -	11338 11	23862 19
4	- -	33 -	3245 10	13595 26	1613 2	5135 5
5	- -	- -	68 -	4444 13	11181 21	4004 5

Table III. 2 Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v',v''}$ (en s^{-1}) (première ligne) et forces d'oscillateurs $f_{v',v''}$ (en 10^{-4}) (deuxième ligne) du système $2^1\Sigma^+(v')-1^1\Pi(v'')$ de GeC.

Le système $2^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Pi$ ne peut être observé qu'en émission. En effet l'état $1^1\Pi$ se trouve 7300 cm^{-1} au dessus de l'état fondamental et, par conséquent, sa population est négligeable dans les conditions d'équilibre thermodynamique. Sa bande d'émission la plus intense est la bande 0-0 située vers 4600 cm^{-1} . La bande 0-0 du système analogue de la molécule SiC a été observée expérimentalement, par Bernath et al., autour de 6100 cm^{-1} [9].

Une dernière donnée importante à calculer est la durée de vie des niveaux vibrationnels relatifs aux états électroniques $2^1\Sigma^+$ et $A^3\Sigma^-$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III. 3. On note que les valeurs de ces durées de vie se trouvent toutes dans la gamme des microsecondes, ce qui est typique des niveaux se désexcitant uniquement dans l'infrarouge. Pour comparer avec SiC, on peut se reporter au chapitre IV: les valeurs des durées de vie des niveaux de vibration de l'état $2^1\Sigma^+$ de SiC sont extrêmement proches de celles calculées pour GeC. Le seul calcul de durées de vie réalisé sur SiC est celui effectué par Langhoff et Bauschlicher en 1990 [10], qui donnent comme valeurs : 107.6, 82.3, 67.0, 56.7 et 49.5 μs respectivement pour

les niveaux $v'=0-4$ de l'état $A^3\Sigma^-$. Ceci est également très proche de nos valeurs calculées pour GeC.

$\tau_{v'} (\mu s) / v'$	0	1	2	3	4	5
$2^1\Sigma^+$	19.2	17.8	16.6	15.5	14.6	13.7
$A^3\Sigma^-$	112.4	88.4	72.1	63.3	56.1	49.5

Table III. 3 Durées de vie radiatives des six premiers niveaux vibrationnels des états $A^3\Sigma^-$ et $2^1\Sigma^+$ de la molécule GeC.

REFERENCES :

- [1] K. P. Huber et G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979)
- [2] G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York, 1967)
- [3] R. O. Jones et O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989)
- [4] E. Clementi et C. Roetti *Atom. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974)
- [5] D. Duflot, J-M. Robbe et J-P Flament, *J. Chem. Phys.* **100**, 1236 (1994)
- [6] S. K. Shih et S. D. Peyerimhoff, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 124 (1979)
- [7] R. J. Buenker, P. J. Bruna et S. D. Peyerimhoff, *Isr. J. Chem.* **19**, 309 (1980)
- [8] C. R. Brazier, L. C. O'Brien et P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **91**, 7384 (1989)
- [9] P. F. Bernath, S. A. Rogers, L. C. O'Brien, C. R. Brazier et A. D. Mclean, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 197 (1988)
- [10] S. R. Langhoff et C. W. Jr. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **93**, 42 (1990)

Chapitre IV

TRANSITIONS ELECTRONIQUES INFRAROUGES DE Si₂ ET SiC

IV. 1. Article 3 :

Theoretical oscillator strengths for infrared
electronic transitions of Si₂ and SiC.

Accepté pour publication dans la revue :

"THE ASTROPHYSICAL JOURNAL"

**THEORETICAL OSCILLATOR STRENGTHS FOR INFRARED
ELECTRONIC TRANSITIONS OF Si₂ AND SiC.**

FOUAD L. SEFYANI and JOËL SCHAMPS.

**Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique
Unité de Recherche Associée au CNRS n° 779
Université des Sciences et Technologies de Lille
UFR de Physique, Bâtiment P5
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France**

Pages : 19

Tables : 8

Figures : 3

ABSTRACT

Ab initio calculations of the electronic transition moments for all the dipole-allowed systems connecting two valence electronic states of SiC and Si₂ have been carried out using MRCI wavefunctions. The $^1\Sigma^+$ diabatic potential curves are found to exhibit an avoided crossing just in the region of equilibrium internuclear separations. The resulting configuration mixing in the Born-Oppenheimer states induces a constructive interference effect that enhances intensities of the $d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$ low- v vibronic transitions both in SiC and in Si₂, but not in C₂. Ab initio absolute vibronic oscillator strengths and emission probabilities are given for the $d-b$ transitions. The calculated lifetimes of the lowest v' levels of the $d^1\Sigma^+$ state decrease as v' increases, especially in SiC. At $v'=0$ they are calculated to be 8.3 μs in Si₂ and 18.6 μs in SiC.

1. INTRODUCTION

Molecules combining the two lightest atoms of the group IV-A column (C and Si) are usually considered to be important in astrophysics. Indeed interstellar C_2 has been found in several locations (Souza & Lutz 1977; Chaffee & Lutz 1978; Hobbs 1979, 1981; Hobbs & Cambell 1982; Chaffee et al. 1980; Van Dishoeck & De Zeeuw 1984; Hobbs, Black, & Van Dishoeck 1983) and quantitative measurements have been used to provide accurate total column densities that afforded an analysis of the rotational excitation equilibrium. C_2 was also found in comets (Mayer & O'Dell 1968; Johnson, Fink, & Larsson 1983; Lambert & Danks 1983) where its observation provides an excellent way for estimating rotational and vibrational temperatures. It is known to be present in stellar atmospheres (Querci, Querci, & Kunde 1971; Goebel et al. 1983), including the sun (Grevesse & Sauval 1973; Lambert 1978; Brault et al. 1982). As a confirmation of various chemical models that predicted the SiC molecule to be abundant in dense interstellar clouds (Suzuki 1979) and stellar atmospheres (Tsuji 1965; McCabe 1982) Cernicharo et al. (1989) and Mollaaghbababa et al. (1990) recently observed astrophysical microwave transitions of SiC. Si_2 is also expected to have some astrophysical significance since silicon is a constituent of cool carbon stars (Tsuji 1986). Apart from these three diatomics, more complex molecules have been detected. Thus triatomic SiC_2 is known to be present in stellar atmospheres (Merrill 1926; Sanford 1926; Kleman 1956) as well as in the interstellar medium (Thaddeus, Cummins, & Linke 1984) and long chains of clusters of carbon atoms have been identified in clouds.

The observed or potential astrophysical importance of C_2 , Si_2 , and SiC has motivated a large number of laboratory measurements on these diatomic species. Among these molecules, C_2 is the one for which the spectroscopic data are the most complete (Weltner & Van Zee 1989). All its low-lying states and all its allowed transitions between them have been observed under high resolution and accurately analyzed (Phillips 1948; Ballik & Ramsay 1963; Marenin & Johnson 1970; Chauville, Maillard, & Mantz 1977; Davis et al. 1988; Douay, Nietmann, & Bernath, 1988). Although it is less abundant than for C_2 , the bibliography about the spectroscopy of Si_2 and SiC is also well documented. The first rotational analysis for Si_2 dates back to 1955 (Douglas 1955). It concerns

the observation in emission of a $L^3\Pi_g - D^3\Pi_u$ system and of a $H^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ one in the visible and near ultraviolet. Two new systems, $K^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ and $N^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$, were obtained in absorption and analyzed eight years later (Verma & Warsop 1963). This study led to recognize the $^3\Sigma_g^-$ symmetry to the ground state of Si_2 . Two other high-lying, probably Rydberg, $O^3\Sigma_u^-$ and $P^3\Pi_g$ states were found by Lagerqvist and Malmberg (1970). The first singlet-singlet transition in Si_2 was identified in emission in the U.V. in 1981 (Dubois & Leclercq 1981) and involved two $^1\Sigma^+$ states in a charge transfer transition. More recently, a singlet-singlet transition labelled $d^1\Sigma_g^+ - b^1\Pi_u$, that will be thoroughly dealt with in this paper, has been observed by Davis and Brault (1987) in the infrared.

The laboratory data relating to SiC are more recent. This molecule has escaped spectroscopic identification until 1988. At this date, Bernath et al. (1988) reported the observation and rotational analysis of a singlet-singlet infrared electronic band of SiC . They identified it tentatively as the 0-0 vibronic transition of the $d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$ system corresponding to the above quoted $d-b$ Si_2 transition. These two $d-b$ transitions constitute the main subject of the present paper. Up to now, only one more transition of SiC has been observed (Brazier, O'Brien, & Bernath 1989) and it has been called $A^3\Sigma^- - X^3\Pi$. Its analog in Si_2 has not yet been discovered because it corresponds to too small an energy gap.

These numerous experimental results have motivated attempts of interpretation on the basis of ab-initio calculations. Accurate computations of wavefunctions, energies, dipole moments and transition moments for practically all the states have been published for C_2 (Arnold & Langhoff 1978; Zeitz, Peyerimhoff, & Buenker 1978; Cooper 1981; Chabalowski, Buenker, & Peyerimhoff 1981, 1983; Pouilly, Robbe, Schamps, & Roueff 1983; Theodorakopoulos et al. 1987; Langhoff et al. 1990; Bruna & Wright 1991). For Si_2 , Peyerimhoff and Buenker (1982) calculated MRD-CI potential energy curves for the singlet, triplet and quintet valence-shell states. They determined transition moments for various triplet-triplet band systems involving one of the two lowest-lying states of the molecules i.e., $X^3\Sigma_g^-$ or $1^3\Pi_u$. This is the only paper concerning radiative properties of Si_2 . Other calculations on Si_2 but only for potential curves were reported by Bruna, Peyerimhoff and Buenker (1980), McLean, Liu and Chandler (1984), Shim, Nagarathna-Naik and

Gingerich (1986), Nimlos, Harding and Ellison (1987) and Bauschlicher & Langhoff (1987). This last paper also contains potential curves of SiC as do other papers relating to ab-initio calculations (Cooper 1983; Larsson 1986; Anglada et al. 1983; Rohlffing & Martin 1986; Martin, Francois & Gijbels 1990) and a part of the mixed experimental-theoretical paper of Bernath et al. (1988). As in the case of Si₂, there is only one theoretical paper on SiC that deals with transition moments (Langhoff & Bauschlicher 1990). This paper concerns the A³Σ⁻—X³Π transition so that here again only triplet states are considered. It is noteworthy these calculations have demonstrated the need for a correction of the vibrational assignment of the observed d¹Σ⁺—b¹Π band and correspondingly a correction of the electronic spectral term difference between the two states.

The complete lack of ab-initio data relating to the intensities of the two singlet-singlet transitions observed in the infrared during the recent years, one in Si₂ (Davis & Brault 1987), the other in SiC (Bernath et al. 1988), motivates the present study of the ¹Σ⁺—¹Π transition moments between the two-lying states of these two molecules. The goal of this theoretical investigation is to calculate reliable values of the oscillator strengths, Einstein coefficients and radiative lifetimes for these two systems so as to provide those radiative properties that can be useful for possible quantitative use in astrophysical models.

2. COMPUTATIONAL METHODS

The ab-initio energies and wavefunctions of the electronic states of Si₂ and SiC were determined from self-consistent field calculations followed by multireference configuration interaction (SCF-MRCI). The SCF calculations were carried out at equally spaced (0.05 Å) internuclear separations ranging from 2.00 Å to 2.80 Å for Si₂ and from 1.50 Å to 2.30 Å for SiC. These computations used the PSHF code (Daudey), a modified version of the HONDO program (Dupuis, Rys, & King 1976) designed to accommodate the pseudo-potential method of Durand and Barthelat (Durand & Barthelat 1975; Barthelat, Durand, & Serafini 1977; Barthelat & Durand 1978; Pelissier & Durand 1980). The pseudo-potential parameters have been determined previously (Bouteiller et al. 1988) so as to reproduce the atomic energies and shapes of the valence

atomic orbitals outside the core that can be obtained in all-electron Hartree-Fock calculations. The Si atom is then considered to have the $[\text{Ne}]3s^23p^2$ configuration in its ground state and the C atom the $[\text{He}]2s^22p^2$ one. The [] cores are represented by pseudo-potentials and the calculations are then reduced to an eight-electron problem. The SCF orbitals were localized using a HAO (Illas et al. 1986) algorithm in order to prepare convenient orbitals especially adapted to accelerating the convergence of the CI calculations. Such a localization procedure provides a simple mean for treating a large part of the non-dynamical correlation energy resulting from the valence-shell molecular orbitals. The calculations used Cartesian gaussian atomic orbital basis sets of quadruple-zeta quality with polarization: (5s,5p,2d) bases on each center contracted to (4s,4p,2d) (see Table 1). The first d orbital exponents have been determined by optimizing the energy, at equilibrium separation, of the lowest-lying SCF state of Si_2 and SiC, i. e., $(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^2)^3\Sigma_g^-$ and $(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^3)^3\Pi$ respectively. The second d orbitals were optimized so as to maximize correlation in the atomic 3P ground states. The basis sets taken from correlated atomic calculations provide an excellent description of molecular correlation effects (Dunning 1989).

The CI calculations were performed with the CIPSI algorithm (Huron, Rancurel, & Malrieu 1973; Evangelisti, Daudey, & Malrieu 1983) in D_{2h} and C_{2v} symmetries for Si_2 and SiC respectively. This algorithm treats the CI problem in two distinct steps. In the first step, a space denoted S of moderate size (typically between one thousand and two thousands determinants) is set up; for Si_2 and SiC the S space included all the determinants of the configurations for which at least one of the determinants participates in the wavefunction with a significant coefficient, say typically greater than $2 \cdot 10^{-2}$. Diagonalization of the hamiltonian matrix built in the S space yielded the zeroth-order wavefunctions and energies. Then in a second step, a MRCI perturbative treatment was achieved by a diagrammatic method (Cimiraglia 1985) using the determinants included in the S space as reference determinants. Perturbation was carried out up to second-order in the Moller-Plesset partition of the hamiltonian, thus leading to the final first-order MRCI wavefunctions. To retain as much as possible a similar quality for the different wavefunctions, it was decided to adjust the sizes of the corresponding S spaces so as to keep the perturbational

norms as small as possible and nearly equal for all states. In the present paper, for practical reasons chiefly linked to the requirement of using orthogonal orbitals in subsequent transition moment calculations, all the configuration interaction calculations were carried out in the molecular orbital basis generated by the SCF calculations of $(\sigma_g^1 \pi_u^3)^3 \Pi_u$ for Si_2 and $(\sigma^1 \pi^3)^3 \Pi$ for SiC .

3. ELECTRONIC STATE PROPERTIES

The present paper was not primarily aimed at calculating potential curves since this was already thoroughly and accurately done by several authors (Bruna, Peyerimhoff, & Buenker 1980; Peyerimhoff & Buenker 1982; Shim, Nagarathna-Naik, & Gingerich 1986; Rohlfing & Martin 1986; Bauschlicher & Langhoff 1987; Lüthi & McLean 1987). However it is necessary to give here at least some details about the energy calculations for two reasons. Firstly, good information about the theoretical potential curves is required to obtain the vibrational wavefunctions to be used in the vibronic oscillator strength calculations of the next sections. Secondly, comparison of our energy curves with those of earlier studies is a good mean for testing the quality of our ab-initio electronic wavefunctions.

In both Si_2 and SiC molecules, as well as in all other group IV-A compounds, the low-lying states belong to one of the three following configurations :

- | | | |
|-------|--|---|
| (I) | $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$ | $^3\Sigma^-, ^1\Delta$ and $^1\Sigma^+$ |
| (II) | $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^3$ | $^3\Pi$ and $^1\Pi$ |
| (III) | $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^0 1\pi^4$ | $^1\Sigma^+$ |

In homonuclear molecules like Si_2 , the 1σ , 2σ , 3σ and 1π orbitals are called $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$ and $1\pi_u$ respectively to take homonuclear symmetry into account. The results of our energy calculations are summarized in Figures 1-a and 1-b and the spectroscopic constants are given in Tables 2 and 3. In these figures and tables, the potential curves are addressed using the spectroscopic names of the states. Note that only the $b^1\Pi$ and $d^1\Sigma^+$ states have names that correspond from one

molecule to the other. These calculations confirm the main results of previous ab-initio investigations : the ground state of Si_2 is the $X^3\Sigma^-_g$ state of configuration (I) but with a very close-lying $1^3\Pi_u$ state. The energy separation is as yet experimentally unknown but our calculations provide a term-value difference of 574 cm^{-1} . This difference is quite small. This is in agreement with earlier conclusions that claimed the states were nearly degenerate (Bruna, Peyerimhoff, & Buenker 1980; Peyerimhoff & Buenker 1982) or very close-lying : 522 cm^{-1} for Lüthi and McLean (1987), 440 cm^{-1} for Bauschlicher and Langhoff (1987) from a systematic study using various bases.

In SiC, the ground state is the $X^3\Pi$ state from configuration (II) and the next-lying state, $A^3\Sigma^-$ from configuration (I), is much higher compared to the situation in Si_2 . Our calculations give an energy separation X—A of 3129 cm^{-1} to be compared with Langhoff and Bauschlicher's largest basis set calculation of 3473 cm^{-1} . There is an experimental value of 4578 cm^{-1} known as T_{00} for this transition energy (Brazier, O'Brien, & Bernath 1989) but Langhoff and Bauschlicher (1990) have shown from ab-initio intensity calculations that the vibrational assignment of the observed upper state should be $v'=1$ rather than $v'=0$. With this new assignment and using the experimental transition energy of 4578 cm^{-1} as T_{10} rather than T_{00} together with our calculated ω_e values, it is possible to recommend the value of 3753 cm^{-1} for $T_e(A^3\Sigma^-)$ in SiC with an accuracy of less than a few tens of cm^{-1} .

As for the four next-lying singlet states, the situation is fairly similar in Si_2 and SiC (Figure 1-a and 1-b). In agreement with earlier calculations, the $^1\Delta$ state, the $^1\Pi$ state and the lowest of the $^1\Sigma^+$ states are grouped together while the upper $^1\Sigma^+$ state lies about 5000 cm^{-1} above. In both molecules the curves and wavefunctions of the two $^1\Sigma^+$ states exhibit an avoided crossing between configurations (I) and (III) in the region of equilibrium internuclear separations (Table 4 and 5). The corresponding diabatic curves are plotted in dotted lines in Figures 1-a and 1-b. The (π^4) curve minimum lies lower than the $(\sigma^2\pi^2)$ one and at smaller internuclear distance, as in C_2 (Bruna & Wright 1991).

4. TRANSITION MOMENTS

As specified in section 1, this paper is primarily devoted to the calculation of radiative properties relating to the $b^1\Pi$ and $d^1\Sigma^+$ singlet states involved in the infrared bands observed by Davis and Brault (1987) for Si_2 and by Bernath et al. (1988) for SiC .

Since the transition studied here are dipole-allowed, the central quantities to be calculated are the matrix elements of the dipole-electronic transition moment $R_e^{\Lambda'\Lambda''}(\mathbf{R})$ between the upper (v') and the lower (v'') vibrational levels, the so-called vibronic transition moments:

$$\mu_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''} = \langle v' | R_e^{\Lambda'\Lambda''}(\mathbf{R}) | v'' \rangle.$$

The first step consists in the calculation of the electronic moments. In the present case Λ' and Λ'' differ by one unit, so that, in atomic units (Whiting & Nicholls 1974; Whiting et al. 1980; Larsson 1983) :

$$R_e^{\Lambda'\Lambda''}(\mathbf{R}) = \langle \Lambda' S' \Sigma' | \sum_j \frac{1}{\sqrt{2}}(x_j \pm i y_j) | \Lambda'' S'' \Sigma'' \rangle \delta(\Lambda' - \Lambda'' \pm 1) \delta(S' - S'') \delta(\Sigma' - \Sigma'')$$

The calculation of the electronic transition moments was carried out using the SCF-HAO-MRCI molecular orbitals determined as detailed in section 2. The resulting $R_e^{\Lambda'\Lambda''}(\mathbf{R})$ functions of the possible perpendicular ($\Delta\Lambda = \pm 1$) spin-allowed transitions involving two valence states are plotted in Figure 2-a and 2-b. The $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$ parallel ($\Delta\Lambda = 0$) transitions are not included in these figures because they were calculated to have very weak moments. In fact, this moment is exactly zero in Si_2 because of the symmetry selection rule $g \rightarrow g$. It is less than 10^{-3} a. u. in SiC because the transition would essentially correspond to a diexcitation : this explains why Bernath et al. (1988) did not observed the $d^1\Sigma^+ - a^1\Sigma^+$ system of SiC in spite of their efforts.

The shape of the curves in Figure 2-a and 2-b deserve some comments because they reflect almost perfect examples of a special type of quantum interference effects (Lefebvre-Brion & Field 1986). To explain it, let us describe the electronic states using a simple representation limited to the few determinants belonging to configuration I, II and III. As said in section 3, in this representation, one finds that the $^3\Pi$ and $^1\Pi$ states are described by the $(\sigma^1\pi^3)$

configuration determinants, the ${}^3\Sigma^-$ and ${}^1\Delta$ states by those of the $(\sigma^2\pi^2)$ configuration while the two adiabatic ${}^1\Sigma^+$ states are a R-dependent mixing of the diabatic states corresponding to the $(\sigma^2\pi^2)$ and $(\sigma^0\pi^4)$ configurations respectively, as a result of their avoided crossing :

$$1^1\Sigma^+ = C_1 (\sigma^2\pi^2) + C_2 (\pi^4)$$

$$2^1\Sigma^+ = C_2 (\sigma^2\pi^2) - C_1 (\pi^4)$$

$$\text{with } C_1^2 + C_2^2 = 1$$

Note that these two ${}^1\Sigma^+$ states correspond to spectroscopic states called respectively $c^1\Sigma_g^+$ and $d^1\Sigma_g^+$ in Si_2 and $a^1\Sigma^+$ and $d^1\Sigma^+$ in SiC .

One should then expect all the transition moments to be proportional to the reduced matrix elements of the perpendicular mono-electronic dipole moment, $\mu^{\sigma\pi}$:

$$\mu^{\sigma\pi} = \langle \sigma | \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy) | \pi \rangle$$

In this approximation the non-zero elements are :

$$\langle {}^3\Sigma^- | \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy) | {}^3\Pi \rangle = \mu^{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^1\Delta | \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy) | {}^1\Pi \rangle = \sqrt{2} \mu^{\sigma\pi}$$

$$\langle 1^1\Sigma^+ | \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy) | {}^1\Pi \rangle = (C_1 - \sqrt{2} C_2) \mu^{\sigma\pi}$$

$$\langle 2^1\Sigma^+ | \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy) | {}^1\Pi \rangle = (C_2 + \sqrt{2} C_1) \mu^{\sigma\pi}$$

This approximate model enables a simple and clear understanding of the R-behaviour of the electronic transition moment curves of Figure 2-a and 2-b. At R separations much larger than, that of the crossing point, R_x , $C_1 \rightarrow 1$ and $C_2 \rightarrow 0$ so that :

$$|R_e(2^1\Sigma^+ - {}^1\Pi)| = |R_e({}^1\Delta - {}^1\Pi)| = \sqrt{2} |\mu^{\sigma\pi}|$$

$$|R_e(1^1\Sigma^+ - {}^1\Pi)| = |R_e({}^3\Sigma^- - {}^3\Pi)| = |\mu^{\sigma\pi}|$$

At R separations much smaller than R_x , $C_1 \rightarrow 0$ and $C_2 \rightarrow 1$:

$$|R_e(2^1\Sigma^+ - ^1\Pi)| = |R_e(3^1\Sigma^- - ^3\Pi)| = |\mu^{\sigma\pi}|$$

$$|R_e(1^1\Sigma^+ - ^1\Pi)| = |R_e(1^1\Delta - ^1\Pi)| = \sqrt{2} |\mu^{\sigma\pi}|$$

Between these two extrema, there exists a particular value of R (different from R_x but in the same region) for which $C_1/C_2 = \sqrt{2}$ (i.e., $C_1^2 = 2/3$ and $C_2^2 = 1/3$). At this point there is a complete annihilation of the $1^1\Sigma^+ - ^1\Pi$ moment (destructive quantum interference) and a correlated maximum enhancement of the $2^1\Sigma^+ - ^1\Pi$ moment (constructive quantum interference). These reflections fit globally well with the look of the $R_e^{\Lambda'\Lambda''}(R)$ curves of Figure 2-a and 2-b. Deviations from this crude model are due to configuration interaction effects but these effects remain fairly small. For example they shift slightly ($\sim 0.1 \text{ \AA}$) the R-location of the minimum of the $1^1\Sigma^+ - ^1\Pi$ moment with respect to that of the maximum of the $2^1\Sigma^+ - ^1\Pi$ moment.

5. RADIATIVE PROPERTIES

Having calculated the $R_e^{\Lambda'\Lambda''}(R)$ functions, it is easy to carry out the calculation of the vibronic moments and to obtain the quantities that are characteristic of the transitions. These quantities are (Larsson 1983) the spontaneous emission probability coefficients (in s^{-1}) for the vibronic transitions $\Lambda'v' \rightarrow \Lambda''v''$:

$$A_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''} = \frac{16 \pi^3}{3h\epsilon_0} (\bar{v}_{\Lambda'v',\Lambda''v''})^3 \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} |\mu_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}|^2$$

and the oscillator strengths (dimensionless) for the vibronic transitions $\Lambda'v' \rightarrow \Lambda''v''$:

$$f_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''} = \frac{8 \pi^2 mc}{3he^2} (\bar{v}_{\Lambda'v',\Lambda''v''}) \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} |\mu_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}|^2$$

(the $16\pi^3/3h\epsilon_0$ coefficient in $A_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}$ is equal to 2.026×10^{-6} and the $8\pi^2mc/3he^2$ coefficient in $f_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}$ is equal to 3.038×10^{-6} when $\bar{\nu}$ is in cm^{-1} and $\mu_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}$ in a.u.).

The lifetimes (in s) of the $\Lambda'v'$ vibronic excited levels have also been calculated according to :

$$\tau_{\Lambda'v'} = \left(\sum_{\Lambda'',v''} A_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''} \right)^{-1}$$

In practice, only one Λ'' deexcitation electronic channel had to be taken into account for each Λ' electronic state : the other electronic channels correspond to much weaker emission probabilities essentially because of the smallness of the energy gaps; vibrational decays within the electronic states are also negligible. In the expressions of τ the $|\mu_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}|^2$ elements were calculated using the theoretical $R_e^{\Lambda'\Lambda''}(R)$ functions and vibrational wavefunctions deduced from Morse representations of the potential curves built preferably from experimental data (rotational and vibrational constants) when available or else from our ab-initio data in the lack of experimental determination. The $\bar{\nu}_{\Lambda'v',\Lambda''v''}$ wavenumbers were taken from experiment (Davis & Brault 1987) for Si_2 and from our ab-initio calculations for SiC. Among the eight spin-allowed transitions given in Figures 2-a and 2-b, only three have been calculated to have significant emission probabilities and indeed only these three electronic transitions have actually been observed. These are the $d^1\Sigma^+_g \rightarrow b^1\Pi_u$ system for Si_2 (Davis & Brault 1987) and the $d^1\Sigma^+ \rightarrow b^1\Pi$ (Bernath et al. 1988) and $A^3\Sigma^- \rightarrow X^3\Pi$ (Brazier, O'Brien, & Bernath 1989) systems in SiC. The five other electronic transitions have been calculated to have much weaker emission probabilities. Thus, except for the $d^1\Sigma^+_g$ state of Si_2 and the $d^1\Sigma^+$ and $A^3\Sigma^-$ states of SiC, all the valence electronic states of these two molecules can be expected to be metastable, at least in their lowest-lying vibrational levels : the less metastable of them, $^1\Pi$, has, in both molecules, a calculated lifetime of 0.5 ms in its $v=0$ level; for the other ones, lifetimes at least one order of magnitude longer can be expected though we give up reporting values for them on account of the poor accuracy in the calculation of so small energy gaps. The vibronic emission probabilities and oscillator strengths for the $d^1\Sigma^+ \rightarrow b^1\Pi$

systems of Si₂ and SiC are given in Tables 6 and 7 and the vibrational lifetimes of the upper states in Table 8. Note that the transition moments for the $A^3\Sigma^- \rightarrow X^3\Pi$ system of SiC have been previously calculated by Langhoff and Bauschlicher (1990). On the average, our results for this transition deviate by less than 0.04 a.u. from theirs. This gives an estimate of the accuracy of such calculations and an order of magnitude for their reliability in the case of the singlet-singlet transitions studied here.

6. DISCUSSION

The most striking result emerging from the present calculations concerns the interference effect that gives the $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ transition moment of SiC and Si₂ quite an odd behaviour versus the variation of the internuclear separation : in each molecule, one of the two moments is considerably enhanced while the other is practically annihilated. This arises from the occurrence, in the equilibrium separation region, of an avoided crossing between the two $^1\Sigma^+$ diabatic curves corresponding to the (π^4) and $(\sigma^2\pi^2)$ configurations respectively : the strong coupling between the electronic and vibrational motions makes the system change periodically its orbital configuration at the frequency of the vibrational oscillations. Intensity interference effects in molecules are most often considered as coming from constructive and destructive phase factor combinations induced by some extrinsic interaction (spin orbit coupling or Coriolis coupling for instance) that mixes eigenvectors of the electronic hamiltonian, the so-called adiabatic Born-Oppenheimer states. Here the interference effect is intrinsic since it is potentially inherent in the very expressions of each of the Born-Oppenheimer $^1\Sigma^+$ electronic hamiltonian eigenvectors : as explained in Section 4, each adiabatic $^1\Sigma^+$ electronic wavefunction is essentially made of two main configurations both of them are radiatively coupled with the single main configuration of the $^1\Pi$ wavefunction through two mono-electronic elements of the dipole moment; in the $2^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ transition these elements add; in the $1^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ transition they are opposite and may even cancel at some R-value close to the equilibrium separation region.

It is interesting to notice that this interference effect, so important in Si₂ and SiC, has not been reported in the isomorphous C₂ molecule

although the corresponding $R_e^{\Lambda\Lambda''}(R)$ function exhibits the same form as in Si_2 and SiC (Chabalowski, Peyerimhoff, & Buenker 1983; Bruna & Wright 1991). Indeed, in C_2 , both $1^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Pi$ transitions have been observed with comparable intensities. This is easy to understand when looking at the positions of the crossing point between the diabatic π^4 and $\sigma^2\pi^2$ curves compared to the positions of their minima (the only region that can be spectroscopically sampled) in these three molecules. In C_2 , the region of the curve minima ($R \sim 1.3 \text{ \AA}$), is situated far ahead the avoided crossing point between these curves ($R_x \sim 1.6 \text{ \AA}$). In this region the $1^1\Sigma^+$ wavefunctions retain a marked single-configuration character. So the interference effect does not appear in C_2 contrarily to the cases of Si_2 and SiC where the crossing point region and the curve minima region overlap. From a general point of view, the magnitude of the shift between these two regions governs the possibility of observing the interference effect. It obviously depends on the ΔT_e energy gap between the minima of the interacting diabatic curves. If this ΔT_e were zero, the crossing would take place half-way between the two curves. For ΔT_e different from zero, the larger ΔT_e is the more the crossing point is moved away from this middle point towards larger values of R . In Si_2 , where ΔT_e is quite small ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$), R_x is situated between the curve minima. In SiC , where it is larger ($\sim 6000 \text{ cm}^{-1}$), R_x almost coincides with the largest of the two equilibrium separations. In both these cases, only the $2^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Pi$ transition is visible. In C_2 , where the energy gap is still larger ($\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$), R_x is about 0.3 \AA far from the mean r_e value. Not only the $2^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Pi$ system but also the $1^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Pi$ system are visible since the destructive interference effect does not occur in the relevant region.

Another point worthwhile to discuss is the comparison between the lifetimes of the v' vibronic levels of the $d^1\Sigma^+$ states in Si_2 on the one hand and in SiC on the other. This concerns both the absolute magnitudes of these lifetimes as well as their variations as a function of v' . As for the magnitudes first, the lifetimes of the levels are about twice longer in SiC than in Si_2 (Table 8). This can be fully explained neither by a difference between the electronic state term-values (ΔT_e is the same, around 5000 cm^{-1} in Si_2 and SiC) nor by the $R_e^{\Lambda\Lambda''}(R)$ transition moment difference that cannot account for more than about 40% of the lifetime lengthening in SiC ($d^1\Sigma^+$) compared to Si_2 ($d^1\Sigma^+_g$). The main part of the calculated difference in the lifetimes is rather a consequence of the

difference in the distribution of the vibrational overlaps that is much more spread in SiC than Si₂. This itself is obviously due to the relatively larger distance between the equilibrium separation values of the d¹Σ⁺ and b¹Π states in SiC compared to Si₂ (see Table 2 and 3). The fact that the rate of variation of the lifetimes as a function of v' is three times faster in SiC than in Si₂ (see Figure 3) proceeds from the same reason i.e., the distribution of the vibrational overlaps, though in a more intricate way. As a net result, it can be said that the decrease of the lifetime as v' increases is more rapid when the Condon parabola (Franck 1925; Condon 1928) is more open and when the vibrational spacing is larger compared to the electronic spectral term difference.

7. CONCLUSION

The calculations reported here show that all the electronic states of Si₂ and SiC susceptible of observation in the near infrared have indeed been observed. The other allowed transitions between valence states have too little probabilities to be spectroscopically observable. Although their transition moments (between diabatic states) are comparable, the corresponding transition energies are calculated to be so small that they are expected to have vanishingly weak intensities. Even for the three observable transitions i.e., for d¹Σ⁺_g → b¹Π_u in Si₂ and for d¹Σ⁺ → b¹Π and A³Σ⁻ → X³Π in SiC, the transition energies, and consequently the emission probabilities, are still fairly small. Thus the lifetimes of their upper states are relatively long, typically around 10 μs (see table 8) and they decrease significantly as v' increases, especially in SiC.

Perhaps the most informative result of this work is the explanation of the enhancement of the d¹Σ⁺ → b¹Π system intensities in both Si₂ and SiC as a result of an interesting intrinsic interference effect. By intrinsic we mean that this effects is present even within the Born-Oppenheimer approximation. It arises from a favourable configuration mixing due to the occurrence of the avoided crossing between the ¹Σ⁺ diabatic potential curves in just that region of internuclear separations that is sampled by experiment. The destructive counterpart of this constructive interference effect makes the other ¹Σ⁺ — ¹Π transition moment practically zero in this region. In C₂ the avoided crossing occurs

outside the experimentally sampled region, so that both ${}^1\Sigma^+ - {}^1\Pi$ transitions have been observed in this case.

Acknowledgements :

The authors wish to thank Dr. H. Lefebvre-Brion for improvements in the manuscript.

References :

- Anglada, J., Bruna, P. J., Peyerimhoff, S. D., & Buenker, R. J. 1983, *J. Phys.*, B16, 2469
- Arnold, J. O., & Langhoff, S. R. 1978, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 19, 461
- Ballik, E. A., & Ramsay, D. A. 1963, *Ap. J.*, 137, 84
- Barthelat, J. C., Durand, P. & Serafini, A. 1977, *Mol. Phys.*, 33, 159
- Barthelat, J. C., & Durand, P. 1978, *Gazz. Chim. Ital.*, 108, 225
- Bauschlicher, C. W. Jr., & Langhoff, S. R. 1987, *J. Chem. Phys.*, 87, 2919
- Bernath, P. F., Rogers, S. A., O'Brien, L. C., Brazier, C. R., & Mclean, A. D. 1988, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 197
- Bouteiller, Y., Mijoule, C., Nizam, M., Barthelat, J. C., Daudey, J. P., Pelissier, M., & Silvi, B. 1988, *Mol. Phys.*, 65, 295
- Brault, J. W., Delbouille, L., Grevesse, N., Roland, G., Sauval, A. J., & Testerman, L. 1982, *Astron. Ap.*, 108, 201
- Brazier, C. R., O'Brien, L. C., & Bernath, P. F. 1989, *J. Chem. Phys.*, 91, 7384
- Bruna, P. J., & Wright, J. S. 1991, *Chem. Phys.*, 157, 111
- Bruna, P. J., Peyerimhoff, S. D., & Buenker, R. J. 1980, *J. Chem. Phys.*, 72, 5437
- Cernicharo, J., Gottlieb, C.A., Guelin, M., Thaddeus, P., & Vrtilik, J. M. 1989, *Ap. J.*, 341, L25
- Chabalowski, C. R., Buenker, R. J., & Peyerimhoff, S. D. 1981, *Chem. Phys. Lett.*, 83, 441
- Chabalowski, C. R., Peyerimhoff, S. D., & Buenker, R. J. 1983, *Chem. Phys.*, 81, 57
- Chaffee, F. H. Jr., & Lutz, B. L. 1978, *Ap. J.*, 221, L91
- Chaffee, F. H. Jr., Lutz, B. L., Black, J. H., Vanden Bout, P. A., & Snell, R. L. 1980, *Ap. J.*, 236, 474
- Chauville, J., Maillard, J. P., & Mantz, A. W. 1977, *J. Mol. Spectrosc.*, 68, 309
- Cimiraglia, R. 1985, *J. Chem. Phys.*, 83, 1746
- Condon, E. U. 1928, *Phys. Rev.*, 32, 858
- Cooper, D. M. 1981, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 26, 113
- Cooper, D. L. 1983, *Ap. J.*, 265, 808

- Daudey, J. P. (unpublished)
- Davis, S. P., & Brault, J. W. 1987, J. Opt. Soc. Am., B4, 20
- Davis, S. P., Abrams, M. C., Phillips, J. G., & Rao, M. L. P. 1988, J. Opt. Soc. Am., B5, 2280
- Douay, M., Nietmann, R., & Bernath, P. F. 1988, J. Mol. Spectrosc., 131, 250, 261
- Douglas, A. E. 1955, Can. J. Phys., 33, 801
- Dubois, I., & Leclercq, H. 1981, J. Phys., B14, 2807
- Dunning, T. H. Jr. 1989, J. Chem. Phys., 90, 1007
- Dupuis, M., Rys, J., & King, H. F. 1976, J. Chem. Phys., 65, 111 QCPE program 338
- Durand, P., & Barthelat, J. C. 1975, Theoret. Chim. Acta., 38, 283
- Evangelisti, S., Daudey, J. P., & Malrieu, J. P. 1983, Chem. Phys., 75, 91
- Franck, J. 1925, Trans. Faraday Soc., 21, 536
- Goebel, J. H., Bregman, J. D., Cooper, D. M., Goorvitch, D., Langhoff, S. R., & Witteborn, F. C. 1983, Ap. J., 270, 190
- Grevesse, N., & Sauval, A. J. 1973, Astron. Ap., 27, 29
- Hobbs, L. M. 1979, Ap. J., 232, L175
- Hobbs, L. M. 1981, Ap. J., 243, 485
- Hobbs, L. M., & Cambell, B. 1982, Ap. J., 254, 108
- Hobbs, L. M., & Black, J. H., & Van Dishoeck, E. F. 1983, Ap. J., 271, L95
- Huron, B., Rancurel, P., & Malrieu, J. P. 1973, J. Chem. Phys., 58, 5745
- Illas, F., Merchan, M., Pelissier, M., & Malrieu, J. P. 1986, Chem. Phys., 107, 361
- Johnson, J. R., Fink, U., & Larson, H. P. 1983, Ap. J., 270, 769
- Kleman, R. 1956, Ap. J., 123, 162
- Lagerqvist, A., & Malmberg, C. 1970, Phys. Scripta, 2, 45
- Lambert, D. L. 1978, Mon. Not. R. Astron. Soc., 182, 249
- Lambert, D. L., & Danks, A. C. 1983, Ap. J., 268, 428
- Langhoff, S. R., Bauschlicher, C. W. Jr., Rendell, A. P., & Komornicki, A. 1990, J. Chem. Phys., 92, 6599
- Langhoff, S. R., & Bauschlicher, C. W. Jr. 1990, J. Chem. Phys., 93, 42
- Larsson, M. 1983, Astron. Ap., 128, 291
- Larsson, M. 1986, J. Phys., B19, L261
- Lefebvre-Brion, H., & Field, R. W. 1986, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (New-York, Academic Press)
- Lüthi, H. P., & MacLean, A. D. 1987, Chem. Phys. Lett., 135, 352
- Martin, J. M. L., Francois, J. P., & Gijbels, R. 1990, J. Chem. Phys., 92, 6655

- McCabe, E. M. 1982, *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, 200, 71
- McLean, A. D., Liu, B., & Chandler, G. S. 1984, *J. Chem. Phys.*, 80, 5130
- Marenin, I. R., & Johnson, H. R. 1970, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 10, 305
- Mayer, P., & O'Dell, C. R. 1968, *Ap. J.*, 153, 951
- Merrill, P. W. 1926, *Publ. Astron. Soc. Pac.*, 38, 175
- Mollaaghbababa, R., Gottlieb, C. A., Vrtiliek, J. M., & Thaddeus, P. 1990, *Ap. J.*, 352, L21
- Nimlos, M. R., Harding, L. B., & Ellison, G. B. 1987, *J. Chem. Phys.*, 87, 5116
- Pelissier, M., & Durand, P. 1980, *Theoret. Chim. Acta.*, 55, 43
- Peyerimhoff, S. D., & Buenker, R. J. 1982, *Chem. Phys.*, 72, 111
- Phillips, J. G. 1948, *Ap. J.*, 107, 389
- Pouilly, B., Robbe, J. M., Schamps, J., & Roueff, E. 1983, *J. Phys.*, B16, 437
- Querci, F., Querci, M., & Kunde, V. G. 1971, *Astron. Ap.*, 15, 256
- Rohlfing, C. M., & Martin, R. L. 1986, *J. Phys. Chem.*, 90, 2043
- Sanford, R. F. 1926, *Publ. Astron. Soc. Pac.*, 38, 177
- Shim, I., Nagarathna-Naik, H. M., & Gingerich, K. A. 1986, *Int. J. Quant. Chem.*, 29, 975
- Souza, S. P., & Lutz, B. L. 1977, *Ap. J.*, 216, L49
- Suzuki, H. 1979, *Prog. Theor. Phys.*, 62, 936
- Thaddeus, P., Cummins, S. E., & Linke, R. A. 1984, *Ap. J.*, 283, L45
- Theodorakopoulos, G., Petsalakis, I. D., Nicolaides, C. A., & Buenker, R. J. 1987, *Chem. Phys.*, 112, 319
- Tsuji, T. 1965, *Ann. Tokyo. Astron. Obs.*, 9, 1
- Tsuji, T. 1986, *Annu. Rev. Astron. Ap.*, 24, 89
- Van Dishoeck, E. F., & De Zeeuw, T. 1984, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 206, 383
- Verma, R. D., & Warsop, P. A. 1963, *Can. J. Phys.*, 41, 152
- Weltner, W., & Van Zee, R. J. 1989, *Chem. Rev.*, 89, 1713
- Whiting, E. E., & Nicholls, R. W. 1974, *Ap. J. Suppl.*, 27, 1
- Whiting, E. E., Schadee, A., Tatum, J. B., Hougen, J. T., & Nicholls, R. W. 1980, *J. Mol. Spectrosc.*, 80, 249
- Zeitz, M., Peyerimhoff, S. D., & Buenker, R. J. 1978, *Chem. Phys. Lett.*, 58, 487

Atom/ Orbital Symmetry	Exponent	Contraction Coefficient
Si s	2.649877	0.202103
	1.637220	-0.429090
	0.236353	1.0
	0.087377	1.0
	0.032302	1.0
Si p	1.630182	-0.023793
	0.333686	0.390174
	0.122415	1.0
	0.047150	1.0
	0.018160	1.0
Si d	0.32	1.0
	1.25	1.0
C s	2.382013	-0.242140
	1.443065	0.185265
	0.405847	1.0
	0.138427	1.0
	0.047215	1.0
C p	8.609570	0.043653
	1.943550	0.209497
	0.542798	1.0
	0.152496	1.0
	0.042843	1.0
C d	0.40	1.0
	1.45	1.0

Table 1. Gaussian atomic basis sets (5s5p2d/4s4p2d) for Si and C.

Etat	T_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)	B_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	α_e (10 ⁻³ cm ⁻¹)
X ³ Σ _g ⁻	0 (0)	2.259 (2.246) ^a	0.2360 (0.2390) ^a	506 (511) ^a	2.22 (2.02) ^a	1.90 (1.30) ^a
1 ³ Π _u	574 -	2.177 (2.155) ^b	0.2541 (0.2596) ^b	539 (548) ^b	2.47 (2.43) ^b	1.31 (1.55) ^b
a ¹ Δ _g	4123	2.295	0.2287	481	5.47	1.67
b ¹ Π _u	5395 (x)	2.178 (2.156) ^c	0.2539 (0.2593) ^c	535 (545) ^c	2.86 (2.61) ^c	1.33 (1.59) ^c
c ¹ Σ _g ⁺	5541 -	2.246 (2.16-2.31) ^d	0.2389 -	355 (365) ^d	0.32 -	-2.85 -
d ¹ Σ _g ⁺	9572 (x+4901) ^c	2.191 (2.188) ^c	0.2511 (0.2518) ^c	676 (672) ^c	10.66 (10.02) ^c	2.10 (1.64) ^c

a experimental values from Verma & Warsop (1963).

b experimental values from Douglas (1955).

c experimental values from Davis & Brault (1987).

d experimental values from Dubois & Leclercq (1981).

Table 2. Calculated spectroscopic constants for the low-lying states of Si₂.

Etat	T_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)	B_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	α_e (10 ⁻³ cm ⁻¹)
X ³ Π	0 (0)	1.743 (1.718) ^a	0.6604 (0.6797) ^a	936 (965) ^a	5.88 (5.91) ^a	5.89 (5.38) ^a
A ³ Σ ⁻	3129 (4578) ^b	1.818 (1.814) ^b	0.6072 (0.6103) ^b	862 -	4.89 -	4.90 -
a ¹ Σ ⁺	5016	1.673	0.7170	977	19.55	8.88
b ¹ Π	7567 (x) ^c	1.750 (1.731) ^c	0.6551 (0.6700) ^c	920 -	6.32 -	6.18 -
c ¹ Δ	8168	1.845	0.5894	815	5.14	4.24
d ¹ Σ ⁺	12173 (x+6103) ^c	1.822 (1.800) ^c	0.6046 (0.6194) ^c	961	3.33	1.63

^a experimental values from Butenhoff & Rohlfing (1991).

^b experimental values are only known for the 0-0 band (see Brazier et al. 1989).

^c experimental values are only known for the 0-0 band (see Bernath et al. 1988).

Table 3. Calculated spectroscopic constants for the low-lying states of SiC.

State	Configurations	R = 2.0 Å	R = 2.2 Å	R = 2.4 Å	R = 2.6 Å	R = 2.8 Å
c $^1\Sigma_g^+$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^2$	12 %	54 %	75 %	79 %	76 %
	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^0 1\pi_u^4$	73 %	32 %	11 %	6 %	4 %
b $^1\Pi_u$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^3$	89 %	88 %	86 %	83 %	80 %
d $^1\Sigma_g^+$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^2$	77 %	33 %	10 %	5 %	4 %
	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^0 1\pi_u^4$	9 %	48 %	67 %	68 %	64 %
	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^2 1\pi_g^2$	-	3 %	7 %	11 %	14 %

Table 4. Contributions of main configurations to the b $^1\Pi_u$, c $^1\Sigma_g^+$ and d $^1\Sigma_g^+$ wavefunctions of Si₂ for five selected internuclear separations.

State	Configurations	R = 1.5 Å	R = 1.7 Å	R = 1.9 Å	R = 2.1 Å	R = 2.3 Å
a $^1\Sigma^+$	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$	2 %	9 %	32 %	57 %	65 %
	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^0 1\pi^4$	58 %	58 %	44 %	23 %	12 %
	$1\sigma^2 2\sigma^1 3\sigma^1 1\pi^4$	18 %	11 %	6 %	4 %	-
b $^1\Pi$	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^3$	88 %	86 %	83 %	81 %	77 %
d $^1\Sigma^+$	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$	80 %	75 %	51 %	24 %	12 %
	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^0 1\pi^4$	-	3 %	21 %	46 %	56 %
	$1\sigma^2 2\sigma^1 3\sigma^1 1\pi^4$	5 %	4 %	8 %	6 %	-
	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 2\pi^2$	-	-	3 %	7 %	14 %

Table 5. Contributions of main configurations to the a $^1\Sigma^+$, b $^1\Pi$ and d $^1\Sigma^+$ wavefunctions of SiC for five selected internuclear separations.

v'' / v'	0	1	2	3	4	5
0	109007 66	20850 10	7769 3	3252 1	1411 -	639 -
1	11327 9	78938 46	31183 14	16263 6	8660 3	4414 1
2	53 -	24214 18	54427 30	32855 15	20544 8	12727 4
3	10 -	80 -	34833 24	38611 21	31194 14	20975 8
4	2 -	22 -	104 -	41592 28	29487 16	29777 13
5	- -	6 -	21 -	133 -	45042 30	23896 12

Table 6. Calculated Einstein transition probabilities $A_{v'v''}$ (in s^{-1}) (first line) and oscillator strengths $f_{v'v''}$ (in 10^{-4}) (second line) for the $d^1\Sigma_g^+(v')-b^1\Pi_u(v'')$ system of Si_2 .

v'' / v'	0	1	2	3	4	5
0	39234 27	33866 16	19598 7	9116 2	3692 1	1260 -
1	13548 15	8384 6	29094 14	30274 10	20260 5	10316 2
2	1086 2	17038 18	476 -	17496 8	30974 11	28263 7
3	12 -	2523 4	16616 17	533 -	8319 4	26317 9
4	- -	34 -	3988 6	15027 15	2574 2	2956 1
5	- -	- -	58 -	5369 9	13576 13	4379 3

Table 7. Calculated Einstein transition probabilities $A_{v',v''}$ (in s^{-1}) (first line) and oscillator strengths $f_{v',v''}$ (in 10^{-4}) (second line) for the $d^1\Sigma^+(v')-b^1\Pi(v'')$ system of SiC.

$\tau_{v'} (\mu\text{s}) / v'$	0	1	2	3	4	5
$d^1\Sigma_g^+$ (Si_2)	8.3	8.1	7.8	7.6	7.1	6.5
$d^1\Sigma^+$ (SiC)	18.6	16.2	14.3	12.8	11.6	10.6

Table 8. Radiative lifetimes calculated for the lowest vibronic levels of the $d^1\Sigma^+$ electronic states of Si_2 and SiC .

Captions for Figures :

- Figure 1 Calculated potential energy curves for the low-lying electronic states of Si₂ (a) and SiC (b).
- Figure 2 Calculated singlet - singlet and triplet - triplet electronic transition moments (absolute values) in Si₂ (a) and SiC (b) as a function of internuclear separation.
- Figure 3 Evolution of the radiative lifetimes of the Si₂ d¹Σ⁺_g and SiC d¹Σ⁺ vibronic levels as a function of the vibrational quantum number v'. Comparative values for C₂ are taken from Bruna and Wright (1991).

Figure 1 - a

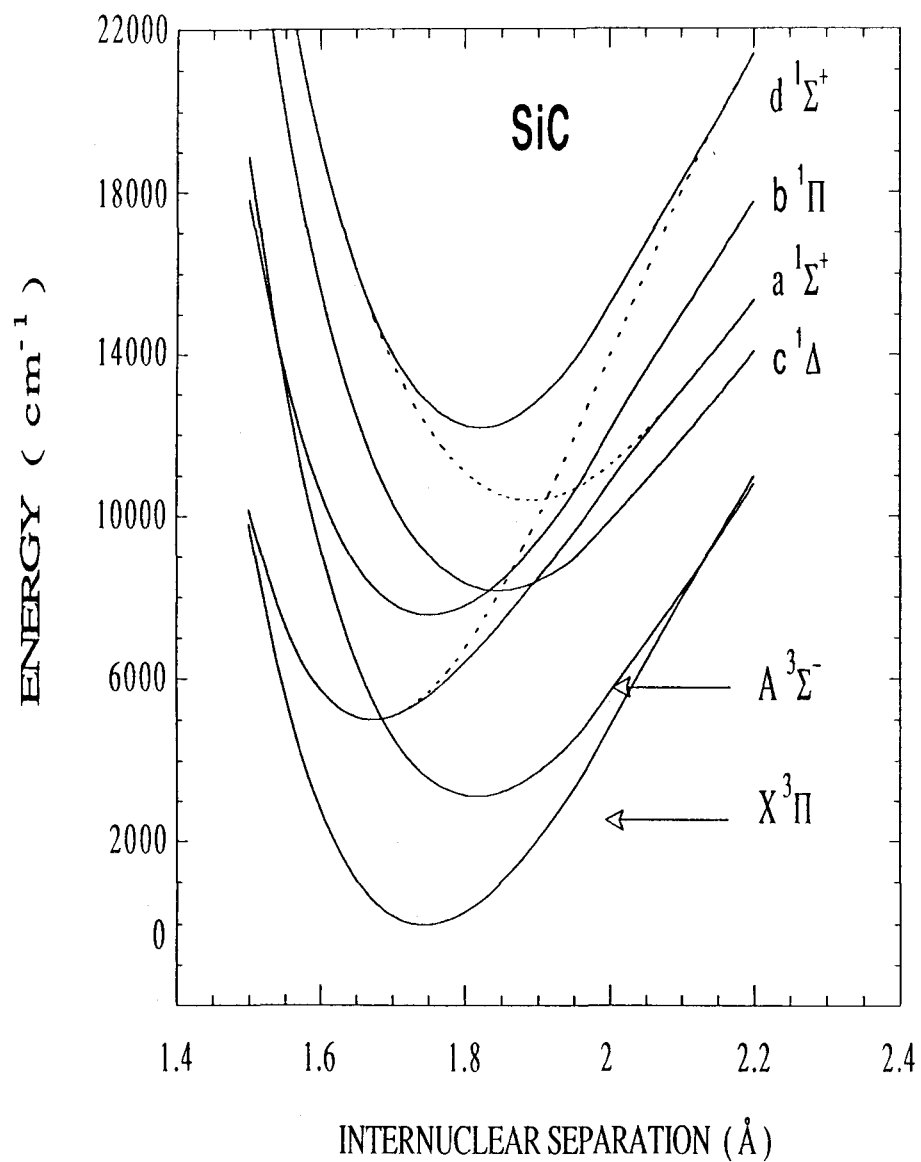
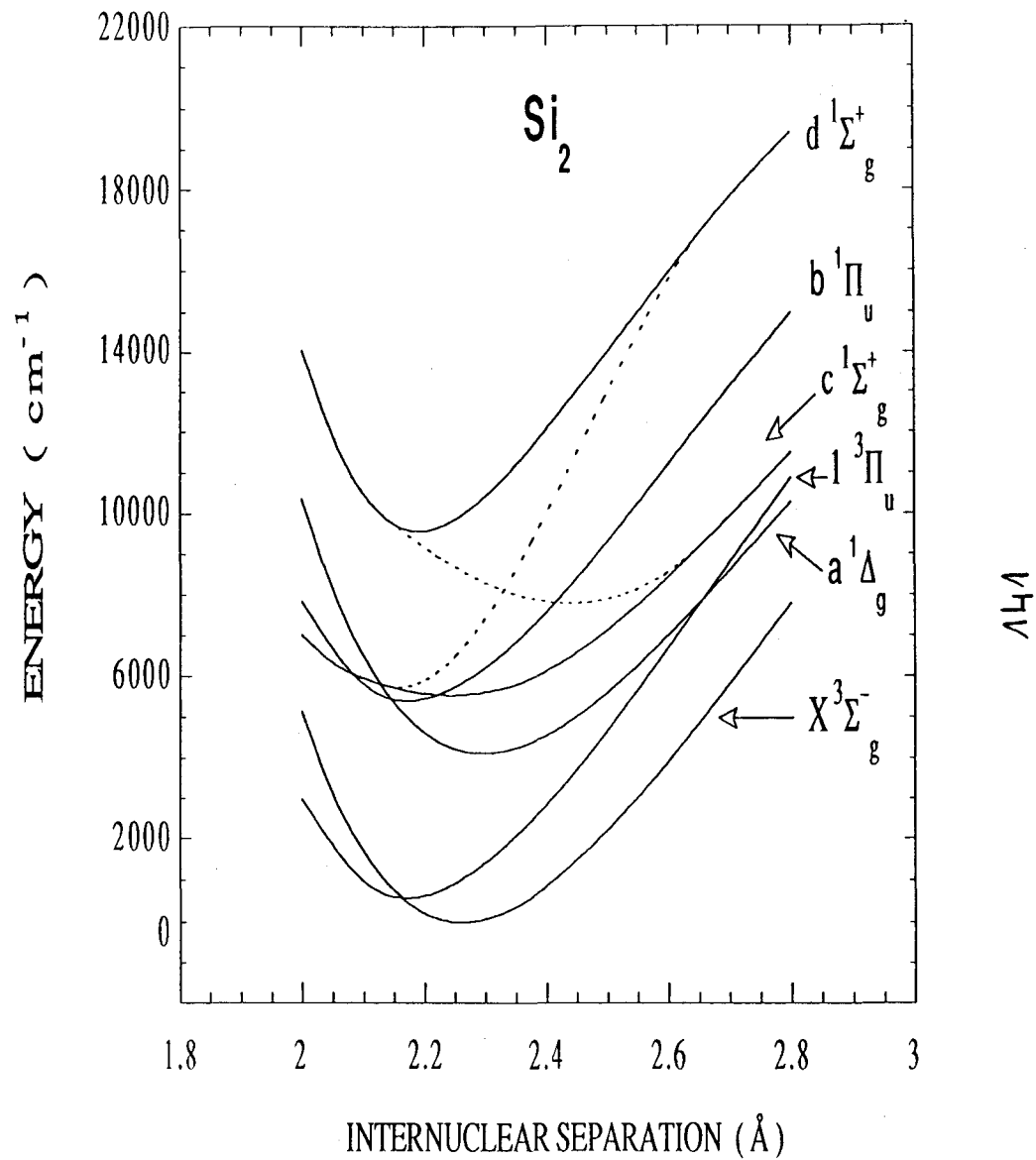


Figure 1 - b



144



Figure 2 - a

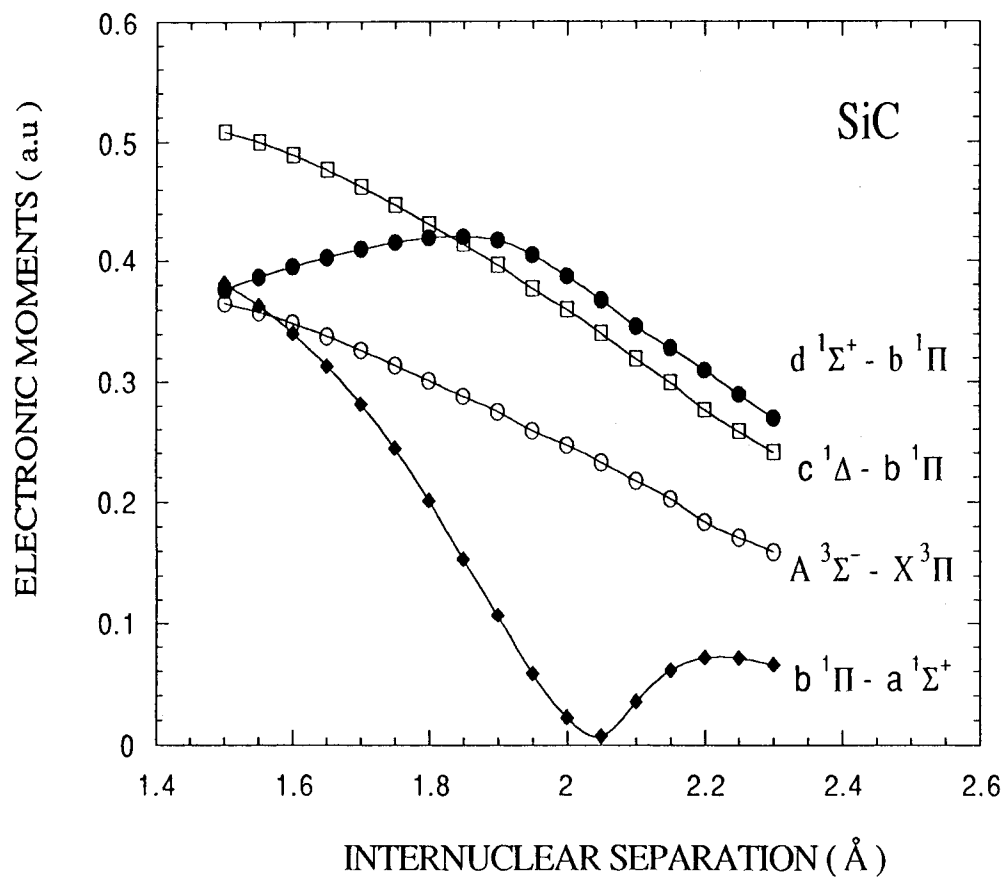
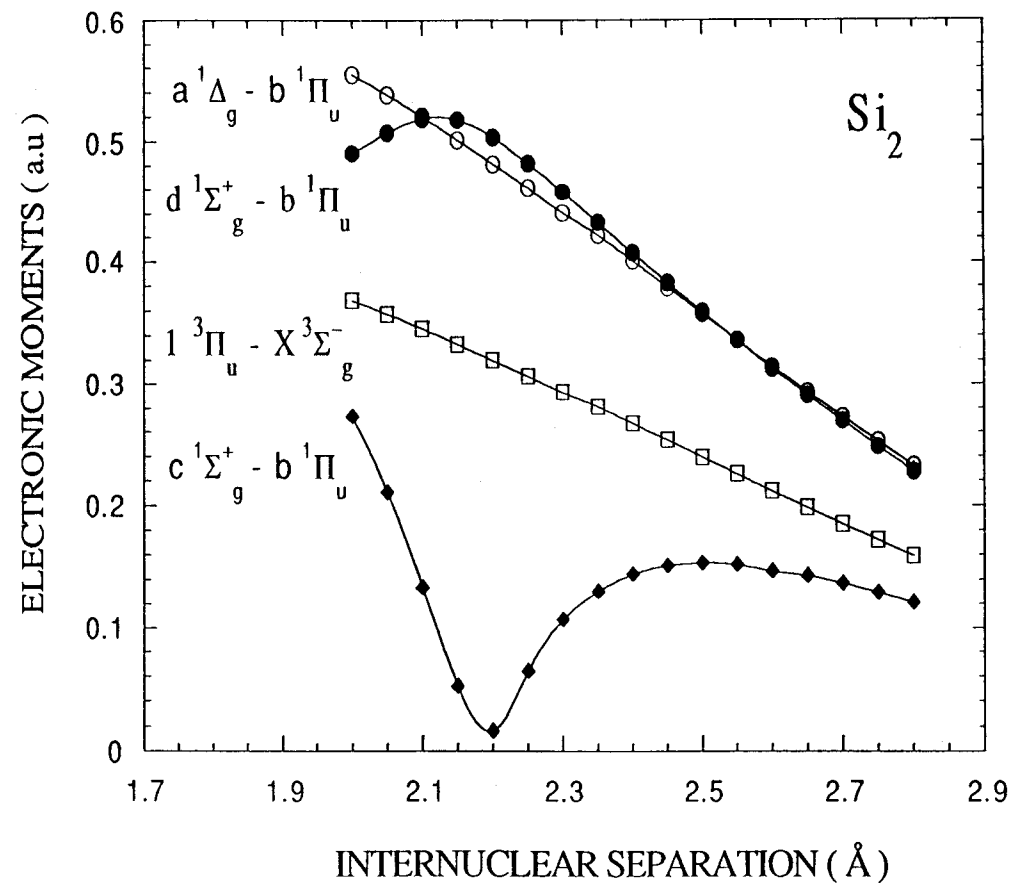
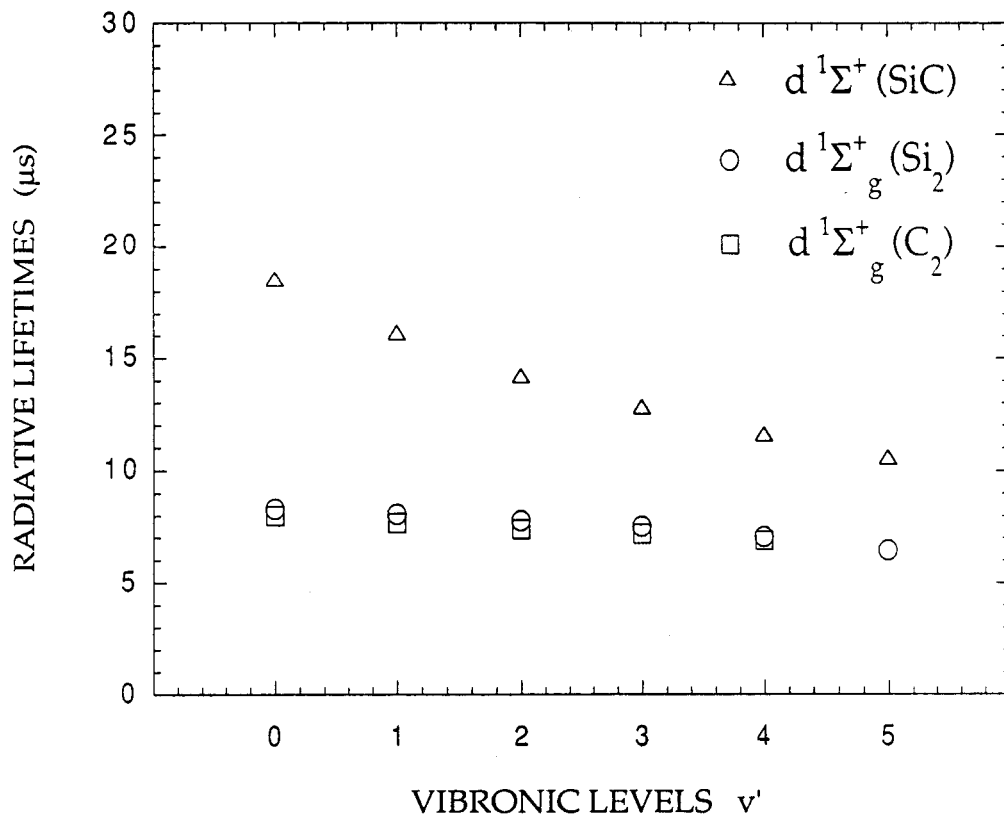


Figure 2 - b



142



IV. 2. ANNEXE : CALCUL D'ELEMENTS DE MATRICE DU MOMENT DE TRANSITION ENTRE CONFIGURATIONS DE VALENCE

On a vu dans l'article 3 que l'allure des courbes des moments de transition entre les différents états électroniques de valence des molécules Si_2 et SiC peut être retrouvée en représentant chacun de ces états par une seule configuration dominante. Dans cette annexe on donnera le développement des fonctions d'ondes électroniques en termes de déterminants de Slater dans la base du cas (a) de Hund. Ces déterminants ont servi pour le calcul des moments de transition électroniques.

Les trois composantes de l'opérateur moment dipolaire électronique sont définies comme :

$$\begin{aligned} \mu^\pm &= \sum_{j=1}^N e_j (x_j \pm iy_j) \\ \mu &= \sum_{j=1}^N e_j \vec{r}_j \Rightarrow \\ \mu_z &= \sum_{j=1}^N e_j z_j \end{aligned}$$

La composante μ^\pm du moment dipolaire couple des états électroniques de symétries différentes (transitions perpendiculaires $\Delta\Lambda = \pm 1$) alors que la composante μ_z couple des états électroniques de même symétrie (transitions parallèles : $\Delta\Lambda = 0$).

Les fonctions d'onde électroniques utilisées dans le calcul d'éléments de matrice des moments de transition entre les différents états électroniques issus des configurations de valence des molécules isovalentes Si_2 et SiC sont décrits dans la base du cas (a) de Hund $\{|\Lambda S \Sigma\rangle\}$, et exprimés en termes de déterminants de Slater:

$$\begin{aligned} |^3\Sigma_0^- \rangle &= |0^-, 1, 0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{\sigma} \sigma \bar{\pi} \pi^+ \rangle + |\bar{\sigma} \sigma \pi^- \bar{\pi}^+ \rangle] \end{aligned}$$

$$|^3\Sigma_1^- \rangle = [|0^-, 1, 1\rangle = |\bar{\sigma} \sigma \pi^+ \pi^- \rangle$$

$$|^3\Sigma_{-1}^- \rangle = |0^-, 1, -1\rangle = |\bar{\sigma} \sigma \bar{\pi}^- \bar{\pi}^+ \rangle$$

$$|{}^1\Delta_2\rangle = |2,0,0\rangle = |\bar{\sigma}\sigma\pi^+\bar{\pi}^-|$$

$$|{}^1\Delta_{-2}\rangle = |-2,0,0\rangle = |\bar{\sigma}\sigma\pi^+\bar{\pi}^-|$$

$$|{}^1\Sigma_0^+\rangle = [|0^+,0,0\rangle$$

$$= \frac{\alpha}{\sqrt{2}} [|\bar{\sigma}\sigma\pi^+\bar{\pi}^-|] + \beta [|\pi^-\bar{\pi}^+\pi^+\bar{\pi}^-|] \quad \text{avec } \alpha^2 + \beta^2 = 1$$

$$|{}^3\Pi_2\rangle = |1,1,1\rangle = |\sigma\pi^-\bar{\pi}^+\pi^+|$$

$$|{}^3\Pi_{-2}\rangle = |-1,1,-1\rangle = |\bar{\sigma}\pi^-\bar{\pi}^+\bar{\pi}^-|$$

$$|{}^3\Pi_1\rangle = |1,1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{\sigma}\pi^-\bar{\pi}^+\pi^+| + |\sigma\bar{\pi}^-\bar{\pi}^+\pi^+|]$$

$$|{}^3\Pi_{-1}\rangle = |-1,1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\sigma\bar{\pi}^+\pi^-\bar{\pi}^-| + |\bar{\sigma}\pi^+\pi^-\bar{\pi}^-|]$$

$$|{}^3\Pi_0\rangle = |1,1,-1\rangle = |\bar{\sigma}\pi^+\bar{\pi}^+\bar{\pi}^-|$$

$$|{}^3\Pi_0\rangle = |-1,1,1\rangle = |\sigma\pi^-\bar{\pi}^+\pi^+|$$

$$|{}^1\Pi_1\rangle = |1,0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{\sigma}\pi^-\pi^+\bar{\pi}^-| - |\sigma\bar{\pi}^-\pi^+\bar{\pi}^-|]$$

$$|{}^1\Pi_{-1}\rangle = |-1,0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\sigma\bar{\pi}^+\pi^-\bar{\pi}^-| - |\bar{\sigma}\pi^+\pi^-\bar{\pi}^-|]$$

En utilisant ces fonctions d'onde, on peut calculer les moments de transition. Dans le formalisme RHF que nous avons utilisé pour décrire les orbitales moléculaires, tous les éléments de matrice des moments de transition peuvent être exprimés en fonction d'un seul élément de matrice, celui de $\mu^{\sigma\pi}$:

$$\begin{aligned} \langle \bar{\sigma} | \mu^{\pm} | \bar{\pi}^+ \rangle &= \langle \sigma | \mu^{\pm} | \pi^+ \rangle \\ &= \langle \bar{\sigma} | \mu^{\pm} | \bar{\pi}^- \rangle \\ &= \langle \sigma | \mu^{\pm} | \pi^- \rangle \\ &= \mu^{\sigma\pi} \end{aligned}$$

On obtient alors :

$$\langle {}^3\Sigma^-_1 | \mu^\pm | {}^3\Pi_2 \rangle = -\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^+ \rangle = -\mu^{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^3\Sigma^-_1 | \mu^\pm | {}^3\Pi_0 \rangle = -\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^- \rangle = -\mu^{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^3\Sigma^-_{-1} | \mu^\pm | {}^3\Pi_0 \rangle = -\langle \sigma | \mu^\pm | \pi^+ \rangle = -\mu^{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^3\Sigma^-_{-1} | \mu^\pm | {}^3\Pi_{-2} \rangle = -\langle \sigma | \mu^\pm | \pi^- \rangle = -\mu^{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^3\Sigma^+_0 | \mu^\pm | {}^3\Pi_1 \rangle = \frac{1}{2} [\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^+ \rangle + \langle \sigma | \mu^\pm | \pi^+ \rangle] = \mu^{\sigma\pi}$$

$$\langle {}^3\Sigma^+_0 | \mu^\pm | {}^3\Pi_{-1} \rangle = \frac{1}{2} [\langle \sigma | \mu^\pm | \pi^- \rangle + \langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^- \rangle] = \mu^{\sigma\pi}$$

$$\begin{aligned} \langle {}^1\Sigma^+_0 | \mu^\pm | {}^1\Pi_1 \rangle &= \frac{\alpha_1}{2} [\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^+ \rangle + \langle \sigma | \mu^\pm | \pi^+ \rangle] \\ &\quad - \frac{\beta_1}{\sqrt{2}} [\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^- \rangle + \langle \sigma | \mu^\pm | \pi^- \rangle] \\ &= (\alpha_1 - \beta_1\sqrt{2}) \mu^{\sigma\pi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle {}^1\Sigma^+_0 | \mu^\pm | {}^1\Pi_{-1} \rangle &= -\frac{\alpha_1}{2} [\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^- \rangle + \langle \sigma | \mu^\pm | \pi^- \rangle] \\ &\quad + \frac{\beta_1}{\sqrt{2}} [\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^+ \rangle + \langle \sigma | \mu^\pm | \pi^+ \rangle] \\ &= (-\alpha_1 + \beta_1\sqrt{2}) \mu^{\sigma\pi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle {}^2\Sigma^+_0 | \mu^\pm | {}^1\Pi_1 \rangle &= \frac{\alpha_2}{\sqrt{2}} [\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^+ \rangle + \langle \sigma | \mu^\pm | \pi^+ \rangle] \\ &\quad - \frac{\beta_2}{\sqrt{2}} [\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^- \rangle + \langle \sigma | \mu^\pm | \pi^- \rangle] \\ &= (\alpha_2 - \beta_2\sqrt{2}) \mu^{\sigma\pi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle 2 \ ^1\Sigma^+_0 | \mu^\pm | \ ^1\Pi_{-1} \rangle &= -\frac{\alpha_2}{\sqrt{2}} [\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^- \rangle + \langle \sigma | \mu^\pm | \pi^- \rangle] \\
&+ \frac{\beta_2}{\sqrt{2}} [\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^+ \rangle + \langle \sigma | \mu^\pm | \pi^+ \rangle] \\
&= (-\alpha_2 + \beta_2\sqrt{2}) \mu^{\sigma\pi}
\end{aligned}$$

$$\langle \ ^1\Pi_1 | \mu^\pm | \ ^1\Delta_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle \sigma | \mu^\pm | \pi^- \rangle + \langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^- \rangle] = \sqrt{2} \mu^{\sigma\pi}$$

$$\langle \ ^1\Pi_{-1} | \mu^\pm | \ ^1\Delta_{-2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [-\langle \bar{\sigma} | \mu^\pm | \bar{\pi}^+ \rangle - \langle \sigma | \mu^\pm | \pi^+ \rangle] = -\sqrt{2} \mu^{\sigma\pi}$$

Le signe moins qui apparait à la fin du calcul dépend de la phase des orbitales moléculaires utilisées. De toutes façons, ceci n'a pas d'influence sur les intensités calculées puisque celles-ci sont proportionnelles au carré du moment de transition électronique.

Chapitre V

ETUDE AB INITIO DES PLUS BAS ETATS DE RYDBERG DE Si_2

V. 1. Article 4 :

The lowest-lying Rydberg states of Si_2 : an ab initio study.

Soumis pour publication dans la revue :

"CHEMICAL PHYSICS"

THE LOWEST-LYING RYDBERG STATES OF Si₂ :
AN AB INITIO STUDY

FOUAD L. SEFYANI and JOËL SCHAMPS

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique
Unité de Recherche Associée au CNRS n° 779
Université des Sciences et Technologies de Lille
UFR de Physique, Bâtiment P5
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Pages : 15
Tables : 2
Figures : 3

ABSTRACT

SCF-MRCI ab initio calculations of the potential curves of the lowest-lying Rydberg states (between 35 000 cm^{-1} and 55 000 cm^{-1}) have been carried out in order to complete the available theoretical data in Si_2 . This affords a consistent interpretation concerning the nature of the $\text{N}^3\Sigma^-_{\text{u}}$, $\text{O}^3\Sigma^-_{\text{u}}$ and $\text{P}^3\Pi_{\text{g}}$ states that had not been calculated previously. Some controversial bands previously assigned to Si_2 cannot be accounted for in the calculations. Spectral positions and intensities are predicted for some perpendicular transitions while it is shown that all parallel transitions with significant intensity seem to have been observed in the spectrum of this molecule.

I. INTRODUCTION

The Si_2 molecule is expected to have some astrophysical significance since silicon is known to be a constituent of cool carbon stars. This has motivated a large number of laboratory measurements and theoretical calculations devoted to this molecular species. Certainly the status of information about Si_2 is still less satisfactory than about the isovalent C_2 molecule for which practically all possible allowed electronic transitions are now exhaustively known, accurately analyzed and fully interpreted [1]. But the body of data on Si_2 is growing up in a fairly promising manner.

Up to now, twelve electronic states of Si_2 have been spectroscopically observed and at least partly rotationally analyzed. The experimental data are schematically summarized in figure 1. The first reported vibronic bands of Si_2 were assigned in 1955 by Douglas to two systems : $\text{H}^3\Sigma^-_u \rightarrow \text{X}^3\Sigma^-_g$ and $\text{L}^3\Pi_g \rightarrow \text{D}^3\Pi_u$ [2]. They appeared in emission in the visible around 24000 cm^{-1} and in the far ultraviolet region around 28000 cm^{-1} respectively. Eight years later, the $\text{H}^3\Sigma^-_u \rightarrow \text{X}^3\Sigma^-_g$ system was observed by Verma and Warsop in absorption together with two new systems that were labelled $\text{K}^3\Sigma^-_u \rightarrow \text{X}^3\Sigma^-_g$ around 30700 cm^{-1} and $\text{N}^3\Sigma^-_u \rightarrow \text{X}^3\Sigma^-_g$ around 46700 cm^{-1} [3]. This absorption study ascertained the $\text{X}^3\Sigma^-_g$ common lower state of these absorption transitions as the ground state of Si_2 . In 1970, two papers in which Si_2 was concerned were published independently. In the first one, Milligan and Jacox [4] observed numerous absorption bands in the photolysis of silanes isolated in an argon matrix. They tentatively assigned some of them to the above-mentioned $\text{H} \rightarrow \text{X}$ and $\text{K} \rightarrow \text{X}$ systems and four others to an intercombination transition between the X ground state and a $^3\Pi_u$ state lying almost 35000 cm^{-1} above that they believed to be the $\text{D}^3\Pi_u$ state previously found by Douglas [2]. This identification however seems to be wrong according to the second paper of 1970 in which Lagerqvist and Malmberg [5] reported the observation in absorption around 53000 cm^{-1} of a $\text{P}^3\Pi_g \leftarrow \text{D}^3\Pi_u$ band with $\text{D}^3\Pi_u$ as lower state. Simultaneously these authors observed several bands of a new $\text{O}^3\Sigma^-_u \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-_g$ transition in the same spectral region and they complemented the observations of Verma and Warsop [3] on the $\text{N} \leftarrow \text{X}$ system. In 1980, Dubois and Leclercq discovered the first singlet—singlet transition of the Si_2 molecule. This transition named $^1\Sigma^+_u$

$\leftarrow c^1\Sigma_g^+$ appeared as made of two weak absorption bands in the 28000 cm^{-1} spectral region. Lastly, in 1987, a second singlet—singlet transition labelled $d^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^1\Pi_u$ was discovered in emission in the infrared around 4900 cm^{-1} by Davis and Brault [6].

The first theoretical paper on Si_2 was an ab initio study published in 1980 by Bruna et al. [7] It was limited to the valence states of the molecule, i. e. those states mainly described by a configuration involving no higher-lying orbitals than the 3p–3p bonding orbital. Apart from determining the electronic configurations of the six low-lying valence states of Si_2 , these calculations showed that the $D^3\Pi_u$ state (configuration $\sigma_g^1\pi_u^3$) identified by Douglas [2] lies very close to the $X^3\Sigma_g^-$ ground state (configuration $\sigma_g^2\pi_u^2$) and they confirmed that the upper state of the system at 35000 cm^{-1} assigned to Si_2 by Milligan and Jacox cannot be the $D^3\Pi_u$ state. The other papers that came later and dealt also -at least partly- with the valence states of Si_2 confirmed the results of the first paper of Bruna et al. They are due to McLean et al. [8], Shim et al. [9], Nimlos et al. [10], Bauschlicher and Langhoff [11], Sax and Kalcher [12] and Sefyani and Schamps [13]. Recently, the present authors calculated the transition probabilities between the six valence states of Si_2 (and of SiC) and characterized their radiative properties [13].

Up to now, the only paper on Si_2 that treats states other than the six valence states is from Peyerimhoff and Buenker [14]. In this important paper, the potential energy curves and transition moments of all the singlet, triplet and quintet charge transfer states of Si_2 , i. e. those states whose main configuration involves a single excitation out of the valence state configuration into a 3p–3p antibonding orbital, have been determined through MRD-CI calculations. From their study, they were able to identify the configurations of the upper states of the $H^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$, $K^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ and $L^3\Pi_g \rightarrow D^3\Pi_u$ transitions. They showed them to be of what should be called charge-transfer nature according to Herzberg's denomination [15].

After all these studies, five transitions of Si_2 out of the nine spectroscopically reported ones have been plainly interpreted from ab initio calculations. The purpose of the present paper is to complete the interpretation of the observed spectrum. More precisely we are willing to understand the nature of the $N^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$, $O^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$, and $P^3\Pi_g \rightarrow D^3\Pi_u$ transitions and to attempt to clarify the situation about

the controverted $(D?)^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ system found by Milligan and Jacox [4] at 35000 cm^{-1} . Since it is highly likely that at least some of the upper states of these high-energy transitions have a Rydberg character, this implies new ab initio calculations including the use of basis sets able to reproduce Rydberg molecular orbitals.

2. COMPUTATIONAL METHODS

The energies and wavefunctions of the Rydberg electronic states of Si_2 were determined from self-consistent field ab initio calculations followed by multireference configuration interaction (SCF-MRCI). They were carried out at equally spaced (0.05 Å) internuclear separations ranging from 2.00 Å to 2.80 Å using the PSHF code [16], a modified version of the HONDO program [17] designed to accommodate the pseudo-potential method of Durand and Barthelat [18-21]. The pseudo-potential parameters have been determined previously [22] so as to reproduce the atomic energies and shapes of the valence atomic orbitals outside the core that can be obtained in all-electron Hartree-Fock calculations. The Si atom is then considered to have the $[\text{Ne}]3s^23p^2$ configuration in its ground state. The [] cores are represented by pseudo-potentials and the calculations are then reduced to an eight-electron problem. Cartesian gaussian atomic orbital basis sets of triple-zeta quality with polarization: (4s,4p,1d) bases on each center contracted to (3s,3p,1d) (see Table 1) were used. The d orbital exponents were determined by optimizing the equilibrium separation energy of the lowest-lying SCF state of Si_2 i. e., $(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^2)^3\Sigma_g^-$. Seven uncontracted diffuse gaussians centered in the middle of the Si-Si bond were then added so as to represent Rydberg molecular orbitals : 3 with $l=0$ (σ_g character), 3 with $l=1$ (σ_u and π_u character) and 1 with $l=2$ (σ_g , π_g and δ_g character). For the full description of the basis, see table 1.

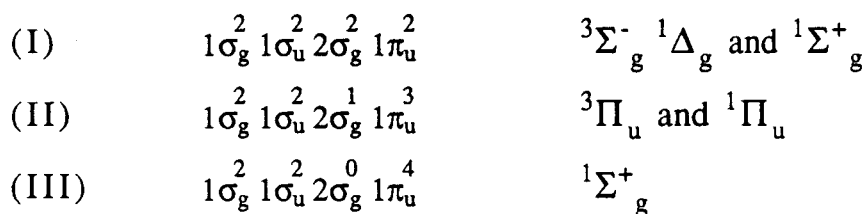
The CIPSI algorithm [23-24] in D_{2h} symmetry was used to perform the calculations. The CI problem is treated in two distinct steps. In the first step, a space denoted S of moderate size (typically between one thousand and two thousands determinants) is set up. The S space for Si_2 included all the determinants of the configurations for which at least one of the determinants participates in the wavefunction with a significant coefficient, say typically greater than $4 \cdot 10^{-2}$. Diagonalization

of the hamiltonian matrix built in the S space yielded the zeroth-order wavefunctions and energies. Then in a second step, a MRCI perturbative treatment was achieved by a diagrammatic method [25] using the determinants included in the S space as reference determinants. Perturbation was carried out up to second-order in the Moller-Plesset partition of the hamiltonian, thus leading to the final first-order MRCI wavefunctions. To retain as much as possible a similar quality for the different wavefunctions, it was decided to adjust the sizes of the corresponding S spaces so as to keep the perturbational norms as small as possible and nearly equal for all states. In the present paper, for practical reasons chiefly related to the requirement of using orthogonal orbitals in subsequent transition moment calculations, all the configuration interaction calculations were carried out in the molecular orbital basis generated by the SCF calculations of the $(\sigma_g^1 \pi_u^3)^3 \Pi_u$ state.

3. ELECTRONIC STATE PROPERTIES

3. 1. The "Rydberg" configurations

From elementary chemical arguments fully confirmed by recent calculations [7], the 2s valence orbitals of silicon combine in Si_2 to produce the inner $1\sigma_g$ and $1\sigma_u$ orbitals while the 2p orbitals yield the $2\sigma_g$ and $1\pi_u$ bonding orbitals and the $2\sigma_u$ and $1\pi_g$ antibonding orbitals. The valence configurations, built over only the first four molecular orbitals are :



The spectral terms of the corresponding six valence electronic states belonging to these configurations all lie lower than $10\ 000\ \text{cm}^{-1}$ [7].

Above the valence states comes the " π_g group" of charge-transfer states that Peyerimhoff and Buenker [14] have shown to lie over a wide range of energy between $10\ 000\ \text{cm}^{-1}$ and $30\ 000\ \text{cm}^{-1}$. These states are

those that belong to configurations that are derived from the valence configurations by promoting one valence electron into the 3p-3p antibonding $1\pi_g$ orbital. The charge transfer configurations are :

$$\begin{array}{ll}
 \text{(IV)} & 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^1 1\pi_g^1 \quad 3\Sigma_u^- \quad 3\Sigma_u^+ \quad 3\Delta_u \quad 1\Sigma_u^- \quad 1\Sigma_u^+ \quad \text{and} \quad 1\Delta_u \\
 \text{(V)} & 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^0 1\pi_u^3 1\pi_g^1 \quad 3\Sigma_u^- \quad 3\Sigma_u^+ \quad 3\Delta_u \quad 1\Sigma_u^- \quad 1\Sigma_u^+ \quad \text{and} \quad 1\Delta_u \\
 \text{(VI)} & 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^2 1\pi_g^1 \quad 5\Pi_g \quad 3\Pi_g \quad (4) \quad 3\phi_g \quad 1\Pi_g \quad (3) \quad \text{and} \quad 1\Phi_g
 \end{array}$$

Now, the next expected group of electronic states should be the " σ_u group" of charge transfer states that would be obtained by promoting one valence electron into the 3p-3p antibonding $2\sigma_u$ orbital. A few of the lowest potential curves of this group have also been tentatively determined by Peyerimhoff and Buenker [14] and, due to the strong antibonding character of $2\sigma_u$, they have been found to be quite weakly bonded or even dissociative. However these curves lay above 30 000 cm^{-1} and these authors noted that, in this range of energy, the occupation of the Rydberg orbitals should have been taken into account. Indeed, in the silicon atom, the lowest-lying Rydberg state (a $3P$ state with configuration $3s^2 3p^1 4s^1$) lies at an excitation energy equal to 39683 cm^{-1} [26]. We thus followed their suggestion and we included the possibility of accounting for Rydberg orbitals in our calculations (see section 2). According to the atomic situation, the lowest Rydberg molecular orbitals in the Si_2 molecule can be thought of as corresponding essentially to mixings of Rydberg orbitals ($4s$, $4p$, $3d$,...) centered on each atom, at least in a pseudo-diabatic picture. Finally, in the region just above 30 000 cm^{-1} the states that we effectively found as the lowest-lying ones belong to one of the following configurations :

$$\begin{array}{ll}
 \text{(VII)} & 1\sigma_g^2 1\sigma_u^1 2\sigma_g^1 1\pi_u^4 \quad 3\Sigma_u^+ \quad 1\Sigma_u^+ \\
 \text{(VIII)} & 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^2 2\sigma_u^1 \quad 5\Sigma_u^- \quad 3\Sigma_u^-(2) \quad 3\Sigma_u^+ \quad 3\Delta_u \quad 1\Sigma_u^- \quad 1\Sigma_u^+ \quad \text{and} \quad 1\Delta_u \\
 \text{(IX)} & 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^1 2\sigma_u^1 \quad 3\Pi_g \quad 1\Pi_g \\
 \text{(X)} & 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^2 3\sigma_g^1 \quad 5\Sigma_g^- \quad 3\Sigma_g^-(2) \quad 3\Sigma_g^+ \quad 3\Delta_g \quad 1\Sigma_g^- \quad 1\Sigma_g^+ \quad \text{and} \quad 1\Delta_g \\
 \text{(XI)} & 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^1 3\sigma_g^1 \quad 3\Pi_u \quad 1\Pi_u
 \end{array}$$

(XII)	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^2 2\pi_u^1$	${}^5\Pi_u \quad {}^3\Pi_u (4) \quad {}^3\phi_u \quad {}^1\Pi_u (3) \quad \text{and} \quad {}^1\Phi_u$
(XIII)	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^2 3\sigma_u^1$	${}^5\Sigma_u^- \quad {}^3\Sigma_u^- (2) \quad {}^3\Sigma_u^+ \quad {}^3\Delta_u \quad {}^1\Sigma_u^- \quad {}^1\Sigma_u^+ \quad \text{and} \quad {}^1\Delta_u$
(XIV)	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^2 2\pi_g^1$	${}^5\Pi_g \quad {}^3\Pi_g (4) \quad {}^3\phi_g \quad {}^1\Pi_g (3) \quad \text{and} \quad {}^1\Phi_g$

Obviously, it is out of the question to pretend to calculate the potential curves of the infinity of states converging towards the ionization limit. Only the lowest of these states can be accounted for within a reasonable accuracy. Moreover it was not useful to calculate the singlet state potential curves since selection rules do not allow to reach them in absorption from the two nearly degenerate lowest-lying states of Si_2 ($X^3\Sigma_g^-$ and $D^3\Pi_u$). This is fortunate because calculating singlet states would have been particularly difficult to achieve. Finally 19 "Rydberg" potential curves among the set of states of configurations (VII-XIV) were effectively calculated, seven of gerade symmetry, twelve of ungerade symmetry. These curves are given in figure 2 and the spectroscopic constants derived from them are reported in table 2.

3. 2. Gerade states

The lowest-lying adiabatic triplet states of gerade symmetry in the Rydberg region is a dissociative ${}^3\Pi_g$ state labelled $5^3\Pi_g$ (The prefix 5 means that it is the fifth state of this symmetry in energy order, coming above the four first ${}^3\Pi_g$ states that are the charge-transfer states calculated by Peyerimhoff and Buenker [14]). The wavefunction of the $5^3\Pi_g$ state changes strongly as the internuclear separation increases. In the region of equilibrium separations, $5^3\Pi_g$ is essentially a mixing of configurations IX and XIV. At short internuclear separations, it is described for the most part by configuration XIV involving the $2\pi_g$ Rydberg orbital while it becomes dominated by configuration IX of charge transfer type at large separations. The presence of the $2\sigma_u$ antibonding orbital at large distance, in configurations (IX) explains the dissociative nature of this $5^3\Pi_g$ state.

The lowest Rydberg state exhibiting a stable potential curve is the $2^3\Sigma_g^-$ state belonging to configuration (X) with a minimum at 39 970

cm⁻¹. Its equilibrium separation and vibrational constants are strikingly similar to that of the neutral ground state rather than that of the ion with the same core [27].

The next-lying triplet Rydberg states of g symmetry also belong to configuration (X) : $1^3\Delta_g, 3^3\Sigma_g^-, 1^3\Sigma_g^+$; their spectral terms are grouped between 44 800 and 46 600 cm⁻¹. The other states of g symmetry cannot be calculated with the same accuracy but they are found to lie above 50 000 cm⁻¹. Among those states, the $^3\Pi_g$ ones are of special importance in view of later comparison with experimental results. It should be mentioned that they appear in our calculations as the ninth and tenth roots of the configuration interaction matrix for this symmetry. This explains why they are not expected to be calculated with as good an accuracy as the states of other symmetries.

3. 3. Ungerade states

The lowest state of u symmetry, labelled $3^3\Sigma_u^+$ in figure 2 is essentially what we should call an excited valence state since its configuration at equilibrium, $1\sigma_g^2 1\sigma_u^1 2\sigma_g^1 1\pi_u^4$ (configuration VII), involves only valence orbitals. This configuration is the molecular analogue of the atomic (3s¹3p³) configuration that lies fairly low in silicon (its 3D state is only 48399 cm⁻¹ above the ground state [26]). Because of its π^4 occupation, the $3^3\Sigma_u^+$ state is strongly bonded; it has the shortest internuclear separation of all the states that have been calculated for Si₂ ($r_e = 2.136 \text{ \AA}$). It is represented in figure 2 for the sake of completeness. At large separations, it becomes described by configuration (VIII) that belongs to the σ_u charge-transfer group.

Configuration (VIII) is also the main configuration of the next-lying u states. With the $2\sigma_u$ orbital being occupied, these states are expected to have a propensity to be dissociative and indeed the $1^5\Sigma_u^-, 3^3\Delta_u, 3^3\Sigma_u^-$ states on figure 2 have this behaviour. However, other states of configuration (VIII) at small internuclear distance become stable via avoided crossing. Thus the $4^3\Sigma_u^+$ state is stabilized by an avoided crossing with the $3^3\Sigma_u^+$ one, discussed just above, whose configuration differs from its by two orbitals and gives the adiabatic $4^3\Sigma_u^+$ state an excited valence character at large separations of the

nuclei. It is worthwhile to notice that the stabilization of the $4^3\Sigma_u^+$ state, that keeps configuration (VIII) as main configuration over all R, takes rather place through a continuous change of the nature of the $2\sigma_u$ orbital as R increases. This is a typical case of Rydbergization of the state in the sense used by Mulliken [28] and by Lefebvre-Brion and Field [29] : the strongly 3p antibonding character of the $2\sigma_u$ orbital at small R changes continuously to become Rydberg at large R; alternatively this can be considered as resulting from the avoided crossing of two diabatic states having both the same configuration except for their outer σ_u orbital , one in which this external σ_u orbital is the 3p antibonding one over all R, the other in which it is the 4s Rydberg (polarized 4p) over all R.

A double phenomenon of Rydbergization is also observed in the isoconfigurational $3^3\Sigma_u^-$ and $4^3\Sigma_u^-$ states of configuration VIII. The $3^3\Sigma_u^-$ state is found to be dissociative while the $4^3\Sigma_u^-$ state is found to be stable. As R increases the $3^3\Sigma_u^-$ state passes from a Rydberg σ_u character to an antibonding σ_u character and conversely for the $4^3\Sigma_u^-$ state. In this latter case, the Rydberg character at large R stabilizes the $4^3\Sigma_u^-$ state.

4. TRANSITION MOMENTS

From the well-known selection rules of electric dipole transitions the symmetry-allowed transitions between one of the $X^3\Sigma_g^-$ and $D^3\Pi_u$ low-lying states towards excited states must belong to one of the following types : $^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$, $^3\Pi_u \leftarrow X^3\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_g^- \leftarrow D^3\Pi_u$, $^3\Sigma_g^+ \leftarrow D^3\Pi_u$ and $^3\Delta_g \leftarrow D^3\Pi_u$. In order to select which of these transitions can actually have enough intensity to be detectable, the electronic transition moments $R_e^{\Lambda'\Lambda''}(R)$ [30-32] were calculated :

$$R_e^{\Lambda'\Lambda''}(R) = \langle \Lambda' S' \Sigma' | \sum_j \frac{1}{\sqrt{2}} (x_j \pm i y_j) | \Lambda'' S'' \Sigma'' \rangle \delta(\Lambda' - \Lambda'' \pm 1) \delta(S' - S'') \delta(\Sigma' - \Sigma'')$$

The calculation of the electronic transition moments was carried out using the SCF-MRCI molecular orbitals determined as detailed in section 2. It has been found that among the lowest-lying Rydberg states reported in table 2, only seven have significant (say greater than 0.5 a. u.) transition moments with the $X^3\Sigma_g^-$ or $D^3\Pi_u$ states. The resulting

$R_e^{\Lambda'\Lambda''}(R)$ functions are given in figure 3. Contrarily to what was found in the case of valence-valence or charge transfer-valence transitions [14], some perpendicular ($\Delta\Lambda=\pm 1$) transitions can be expected to occur in the Rydberg-valence group. Two important $R_e^{\Lambda'\Lambda''}(R)$ curves have not been represented on figure 2 because it has been impossible to get regular results for them for reasons discussed at the end of section 3. 2. These are $6^3\Pi_g \leftarrow D^3\Pi_u$ and $7^3\Pi_g \leftarrow D^3\Pi_u$ transitions that have been calculated to have transition moments around 1 a. u. in the region of the curve minima. This should be kept in mind for the discussion of the next section.

5. CONCLUDING DISCUSSION

This calculation of the potential curves of the high-lying states of Si_2 in the region of equilibrium internuclear separations was an attempt to complete our knowledge about the excited electronic structure of this important molecule. In spite of the difficulty for getting accurate descriptions of these states that are generally not the lowest states of their symmetry, the results of the calculations give a fairly complete overview of the situation in that energy region where should lie the highest-lying observed states of Si_2 .

Calculations of absorption transition probabilities from the two lowest-lying states of Si_2 , $X^3\Sigma_g^-$ and $D^3\Pi_u$ enabled to identify the nature of the three states that remained to be interpreted. Thus, on view of both the calculated energy and transition moments, the following configurational assignments can be done :

(i) The $N^3\Sigma_u^-$ state, first observed by Verma in 1963 and Lagerqvist and Malmberg in 1970 [5] at $T_e = 46789 \text{ cm}^{-1}$, is the $4^3\Sigma_u^-$ of the $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^2 2\sigma_u^1$ (VIII) configuration calculated at $T_e = 45187 \text{ cm}^{-1}$. The absorption transition with the ground state corresponds to the observed valence-Rydberg transition of lowest energy (bonding valence $\sigma_g \rightarrow$ Rydbergized σ_u). Of course, the corresponding bonding valence $\sigma_g \rightarrow$ bonding Rydberg σ_g transition that would appear closer to the visible is forbidden because of the $g \leftrightarrow g$ selection rule.

(ii) The $O^3\Sigma_u^-$ state observed by Lagerqvist and Malmberg in 1970 at $T_e = 53395 \text{ cm}^{-1}$ is the $5^3\Sigma_u^-$ state of the $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^2 3\sigma_u^1$ (XIII) configuration calculated at $T_e = 53347 \text{ cm}^{-1}$. Its transition to the ground state is also of the valence-Rydberg type.

(iii) The $P^3\Pi_g$ state observed by Lagerqvist and Malmberg at $T_0 = 53219 \text{ cm}^{-1}$ is not the $^3\Pi_g$ of configuration IX that is dissociative. It is rather one of the two lowest triplet $^3\Pi_g$ states of configuration XIV : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^2 2\pi_g^1$ that is the configuration that gives the lowest-lying bonded $^3\Pi_g$ states. Our hesitation in the assignment is due to the poorer accuracy in the calculation of the energies and transition moments associated with these high-lying $^3\Pi_g$ states, as explained at the end of section 3. 2. Anyway, the observed $P^3\Pi_g \leftarrow D^3\Pi_u$ transition should result from an absorption process that excites a valence electron from the bonding π_u valence orbital into the first Rydberg π_g orbital.

(iv) These calculations re-open the question about some absorption bands observed around $35\,000 \text{ cm}^{-1}$ in a complex flash-photolysis spectrum of silanes and assigned to Si_2 by Milligan and Jacox [4]. As discussed in section 1, it has been shown both experimentally [5] and theoretically [7] that the upper state of this transition cannot be the $D^3\Pi_u$ state since this state is actually very low-lying (see table 2). Our calculations predict no stable $^3\Pi_u$ state with a spectral term close to 35000 cm^{-1} : the lowest $^3\Pi_u$ state in the Rydberg zone is calculated to lie at about 42200 cm^{-1} with an equilibrium separation much larger than that of the ground state, which would still displace the intensity maximum of transition towards larger energies according to the Franck-Condon principle. An error by more than 7000 cm^{-1} seems much larger than can be expected in our calculations. Even so the calculated vibrational constant of the $2^3\Pi_u$ state would not match at all with that of the state allegedly observed by Milligan and Jacox [4] ($35\,000 \text{ cm}^{-1}$). In our opinion, Milligan and Jacox's attribution of these bands to Si_2 should be disregarded as definitive until new experiments are done.

After these calculations, it appears that all the bound-bound parallel ($\Delta\Lambda=0$) absorption transitions of Si_2 below 53000 cm^{-1} with significant intensity have now been observed. The $3^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$

transition in which $3^3\Sigma_u^-$ is a dissociative though almost bonded state could give rise to an absorption continuum in the region of 42000 cm^{-1} that has not been reported anywhere however.

No perpendicular ($\Delta\Lambda=\pm 1$) transitions have been spectroscopically observed up to now in Si_2 . Our transition moment calculations predict that at least four such transitions should have enough intensity to be detectable in the U.V. These are the $2^3\Pi_u \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ transition at about 42200 cm^{-1} , the $1^3\Sigma_g^- \leftarrow D^3\Pi_u$ transition at about 40000 cm^{-1} , the $1^3\Delta_g \leftarrow D^3\Pi_u$ transition at about $44\ 600\text{ cm}^{-1}$ and the $1^3\Sigma_g^+ \leftarrow D^3\Pi_u$ transition at about 46400 cm^{-1} . Some spectroscopic search for these transitions should be worthwhile. It would provide a good experimental test concerning the predictive abilities of ab initio Rydberg state calculations using the present method.

References :

- [1] W. Weltner Jr. and R. J. Van Zee, *Chem. Phys.* 89 (1989) 1713.
- [2] A. E. Douglas, *Can. J. Phys.* 33 (1955) 801.
- [3] R. D. Verma and P. A. Warsop, *Can. J. Phys.* 41 (1963) 152.
- [4] D. E. Milligan and M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 2594.
- [5] A. Lagerqvist and C. Malmberg, *Phys. Scripta* 2 (1970) 45.
- [6] S. P. Davis and J. W. Brault, *J. Opt. Soc. Am.* 4 (1987) 20.
- [7] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5437.
- [8] A. D. MacLean, B. Liu and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5130.
- [9] I. Shim, H. M. Nagarathna-Naik and K. A. Gingerich, *Int. J. Quant. Chem.* 29 (1986) 975.
- [10] M. R. Nimlos, L. B. Harding and G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5116.
- [11] C. W. Bauschlicher Jr. and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2919.
- [12] A. F. Sax and J. Kalcher, *J. Mol. Struct.* 208 (1990) 123.
- [13] F. L. Sefyani and J. Schamps, *Astrophys. J.* (1994) in press.
- [14] S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker, *Chem. Phys.* 72 (1982) 111.
- [15] G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules", (Van Nostrand-Reinhold, New-York, 1967)
- [16] J. P. Daudey, (unpublished)
- [17] M. Dupuis, J. Rys and H. F. King, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 111. QCPE program 338
- [18] P. Durand and J. C. Barthelat, *Theoret. Chim. Acta.* 38 (1975) 283.
- [19] J. C. Barthelat, P. Durand and A. Serafini, *Mol. Phys.* 33 (1977) 159.
- [20] J. C. Barthelat and P. Durand, *Gazz. Chim. Ital.* 108 (1978) 225.
- [21] M. Pelissier and P. Durand, *Theoret. Chim. Acta.* 55 (1980) 43.
- [22] Y. Bouteiller, C. Mijoule, M. Nizam J. C. Barthelat, J. P. Daudey, M. Pelissier and B. Silvi, *Mol. Phys.* 65 (1988) 295.
- [23] B. Huron, P. Rancurel and J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5745.
- [24] S. Evangelisti, J. P. Daudey and J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* 75 (1983) 91.
- [25] R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1746.

- [26] C. E. Moore, Natl. Bur. Stand. (U. S.) Circ. (1949) 467.
- [27] P. J. Bruna, R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, J. Chem. Phys. 74 (1981) 4611.
- [28] R. S. Mulliken, Acc. Chem. Res. 9 (1976) 7.
- [29] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules", (Academic Press, 1986)
- [30] E. E. Whiting and R. W. Nicholls, Astrophys. J. Suppl. 27 (1974) 1.
- [31] E. E. Whiting, A. Schadee, J. B. Tatum, J. T. Hougen and R. W. Nicholls, J. Mol. Spectrosc. 80 (1980) 249.
- [32] M. Larsson, Astronom. Astrophys. 128 (1983) 291.

Atom/ Orbital Symmetry	Exponent	Contraction Coefficient
Si s	2.649877	0.202103
	1.637220	-0.429090
	0.236353	1.0
	0.087377	1.0
Si p	1.630182	-0.023793
	0.333686	0.390174
	0.122415	1.0
	0.047150	1.0
Si d	0.32	1.0
CM s	0.032	1.0
	0.012	1.0
	0.004	1.0
CM p	0.018	1.0
	0.007	1.0
	0.003	1.0
CM d	0.010	1.0
	0.004	1.0
	0.001	1.0

Table 1. Gaussian atomic basis set : (4s4p1d/3s3p1d) on each atomic center and (3s3p3d/3s3p3d) centred at the center of mass (CM).

Etats	T_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)	B_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	α_e (10 ⁻³ cm ⁻¹)
X $^3\Sigma_g^-$	0 (0) ^a	2.265 (2.246) ^a	0.2360 (0.2390) ^a	506 (511) ^a	2.29 (2.02) ^a	1.90 (1.30) ^a
D $^3\Pi_u$	224 -	2.182 (2.155) ^b	0.2530 (0.2596) ^b	543 (548) ^b	2.51 (2.43) ^b	1.26 (1.55) ^b
3 $^3\Sigma_u^+$	29176 -	2.136 -	0.2642 -	619 -	2.38 -	0.81 -
1 $^5\Sigma_g^-$	36865 -	2.270 -	0.2344 -	491 -	2.01 -	1.04 -
2 $^3\Sigma_g^-$	39970 -	2.283 -	0.2313 -	479 -	1.98 -	0.85 -
4 $^3\Sigma_u^+$	42017 -	2.593 -	0.1792 -	662 -	2.40 -	-1.07 -
2 $^3\Pi_u$	42208 -	2.428 -	0.2044 -	423 -	3.27 -	1.14 -
1 $^3\Delta_g$	44807 -	2.315 -	0.2252 -	445 -	2.48 -	1.48 -
1 $^5\Sigma_u^-$	45113 -	2.263 -	0.2355 -	476 -	2.63 -	1.32 -
4 $^3\Sigma_u^-$ (N $^3\Sigma_u^-$)	45187 (46789) ^c	2.406 (2.344) ^c	0.2389 (0.2193) ^c	453 (458.6) ^c	2.40 (4.80) ^c	-2.85 (2.5) ^c
3 $^3\Sigma_g^-$	45285 -	2.287 -	0.2306 -	470 -	2.01 -	1.06 -
1 $^3\Sigma_g^+$	46616 -	2.361 -	0.2161 -	413 -	4.04 -	1.46 -
2 $^5\Sigma_u^-$	47421 -	2.356 -	0.2160 -	457 -	2.74 -	0.62 -
5 $^3\Sigma_u^-$ (O $^3\Sigma_u^-$)	53347 (53395) ^c	2.345 (2.327) ^c	0.2511 (0.2225) ^c	384 (404.2) ^c	2.64 (3.0) ^c	2.10 (3.0) ^c
4 $^3\Delta_u$	54628 -	2.462 -	0.1988 -	368 -	3.39 -	-0.45 -
5 $^3\Sigma_u^+$	56772 -	2.514 -	0.1907 -	403 -	0.23 -	-0.97 -

a experimental values from Verma and Warsop (ref. 3)

b experimental values from Douglas (ref. 2)

c experimental values from Lagerqvist and Malmberg (ref. 5)

Table 2. Calculated spectroscopic constants for the low-lying Rydberg electronic states of Si₂.

Captions for Figures :

Figure 1. Diagram of the experimental spectral terms of Si_2 .

Figure 2. Potentials curves of the low-lying Rydberg electronic states of Si_2 as a function of internuclear separation R .

Figure 2-a : symmetry u; figure 2-b : symmetry g.

Figure 3. Calculated electronic transition moments (absolute values) for triplet-triplet systems of Si_2 .

Figure 3-a : parallel transition $\Delta\Lambda = 0$; figure 3-b : perpendicular transition $\Delta\Lambda = \pm 1$.

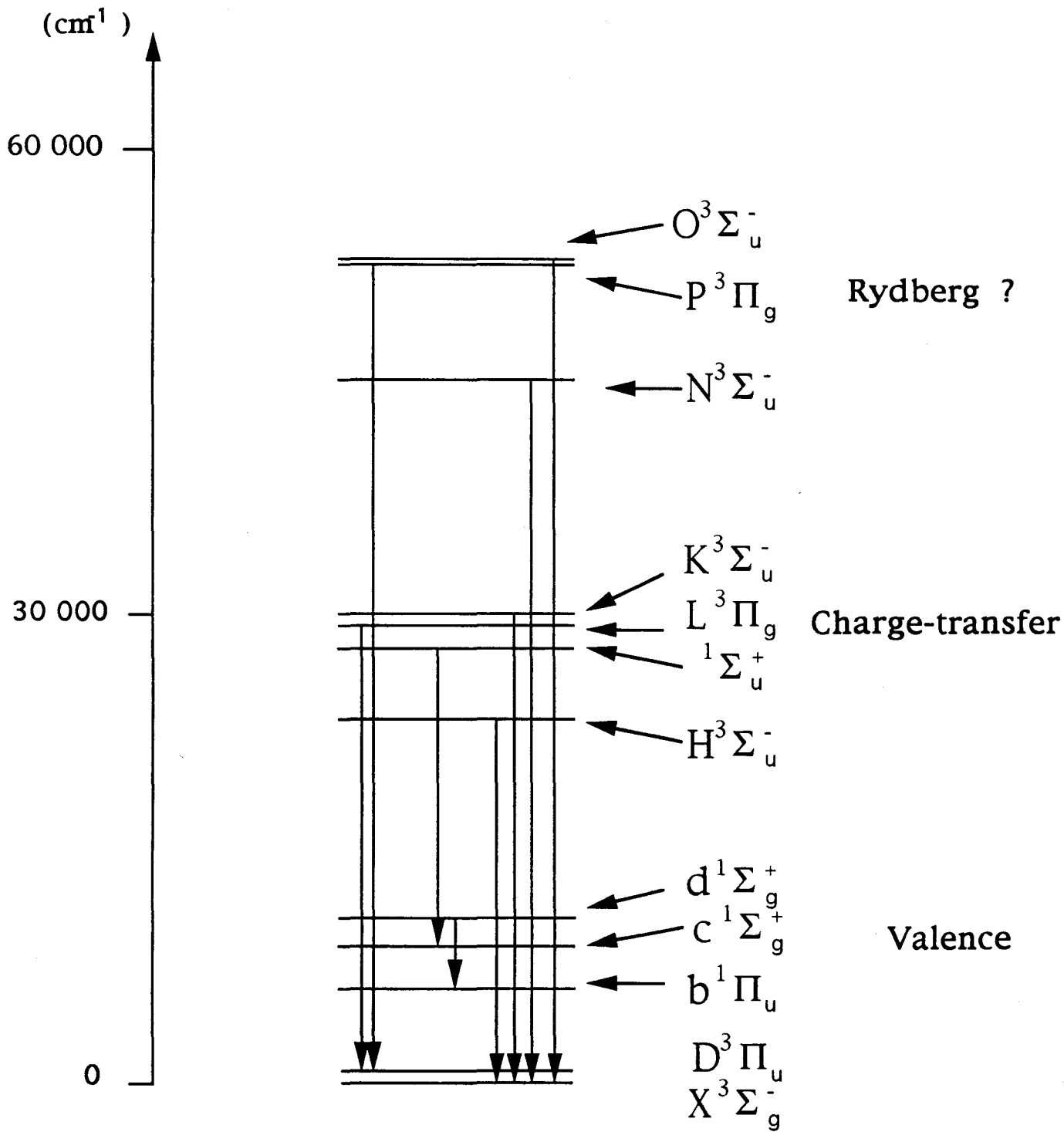


Fig 1





Figure 2-a

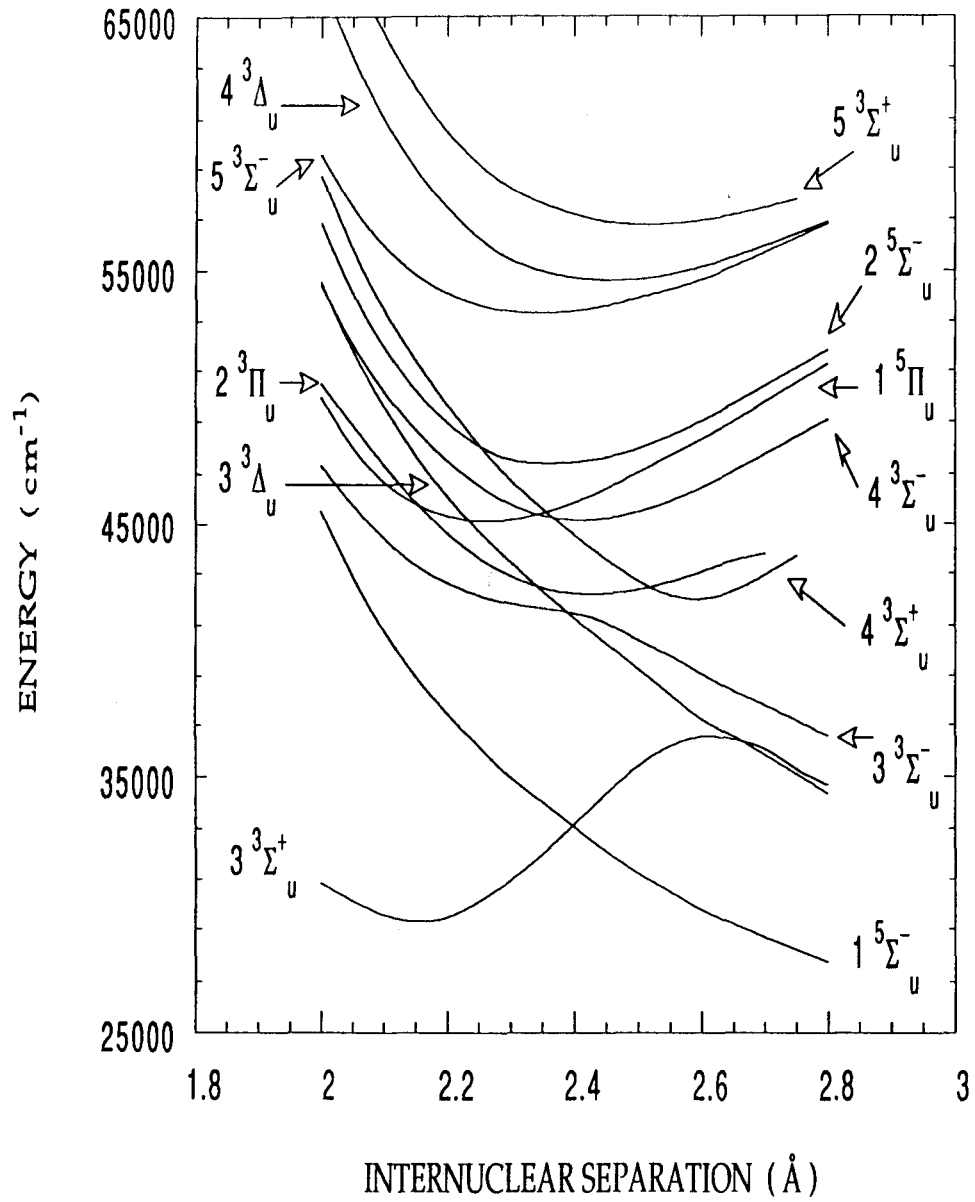


Figure 2-b

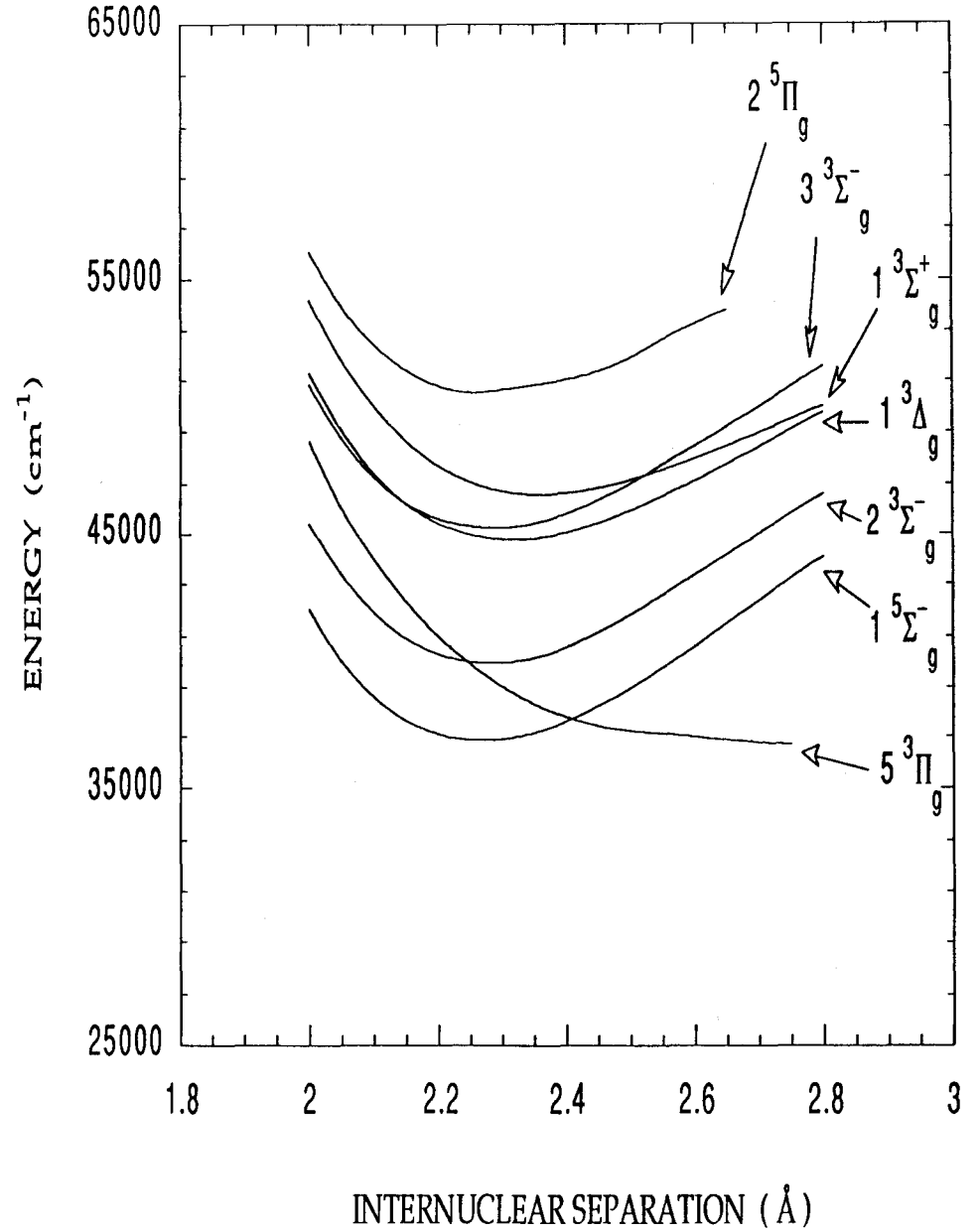


Figure 3-a

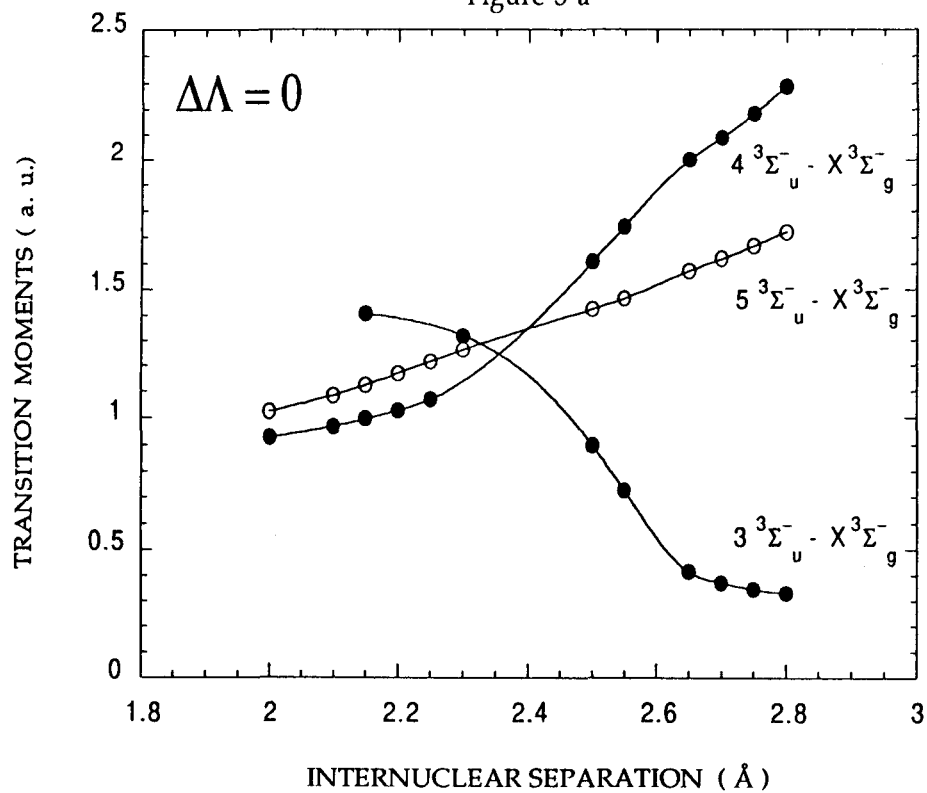
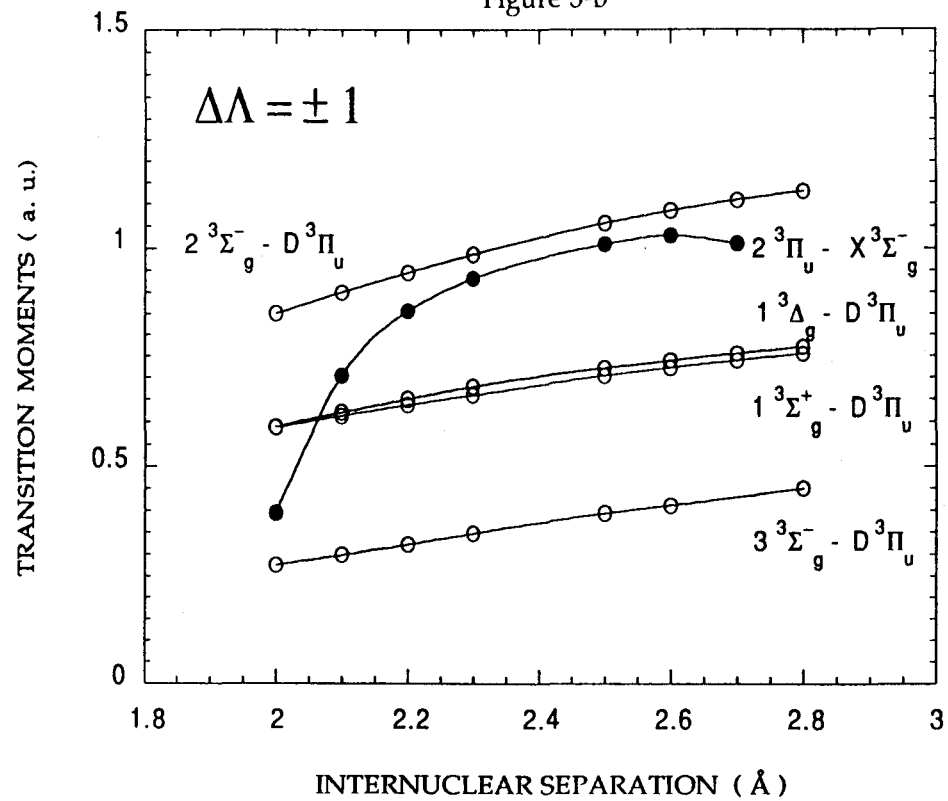


Figure 3-b



CONCLUSION

Sans doute, le chimiste moderne compte-il parmi ses ancêtres nombre de mystiques - ou de charlatans - mais dans un antre aussi sommaire quelque peu fantastique, ont parfois travaillé des hommes de génie, de véritables scientifiques.

E. PARNOV

Nous espérons que cette thèse aura montré l'intérêt des calculs de chimie quantique modernes pour la détermination des fréquences de transitions et des forces d'oscillateurs moléculaires. Ceux-ci pourront, par exemple, servir d'ingrédients quantitatifs dans les modèles développés par les astrophysiciens ou de guide pour la recherche de nouvelles transitions par les spectroscopistes.

Le calcul *ab initio* des fonctions d'ondes multi-références CI et des énergies électroniques effectué au cours de cette thèse a permis de prévoir la structure générale du spectre vibronique de la molécule GeSi. Il ressort des calculs que cette molécule n'est pas susceptible d'absorber dans le domaine du visible et que ses systèmes de bandes détectables sont à rechercher dans le proche ultraviolet. Compte-tenu de la nature triplet de l'état fondamental, ces transitions doivent être des transitions triplet-triplet, Elles proviennent de l'excitation d'un électron de l'orbitale π liante vers sa correspondante antiliante, c'est-à-dire qu'il s'agit de transitions de transfert de charge. L'extrême ressemblance entre le spectre prédit ici pour la molécule GeSi et celui, déjà connu, de la molécule Si₂ ne réside pas uniquement dans la position en énergie et la forme des courbes de potentiel mais elle se retrouve jusque dans la grandeur et la variation des moments de transition. Ainsi, les trois systèmes intenses escomptés dans GeSi, en l'occurrence le système $1^3\Sigma^- \rightarrow X^3\Sigma^-$ vers 400 nm, le système $2^3\Sigma^- \rightarrow X^3\Sigma^-$ vers 330 nm et le système $4^3\Pi \rightarrow X'^3\Pi$ vers 350 nm sont respectivement les analogues des systèmes H — X, K — X et L — D de Si₂, non seulement en position spectrale mais même aussi pour ce qui est de la répartition vibrationnelle de l'intensité dans ces systèmes.

Le chapitre suivant a été consacré à la détermination de la structure vibronique de valence de la molécule GeC à partir des calculs *ab initio*. Les courbes de potentiel des différents états électroniques de valence ont permis de déduire les différentes constantes spectroscopiques de la molécule GeC qui, elle aussi, n'a pas été observée expérimentalement. Le calcul des moments de transitions vibroniques, des coefficients d'Einstein d'émission spontanée et des forces d'oscillateurs ont permis de prédire deux systèmes dans l'infrarouge qui peuvent être considérés comme des systèmes caractéristiques en vue de la détection éventuelle de la molécule GeC. Il s'agit du système $2^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ et du système $A^3\Sigma^- \leftrightarrow X^3\Pi$. Cette étude sur les molécules isovalentes GeSi et GeC a révélé la similitude frappante entre les structures

électroniques de GeC et SiC d'une part et celles de Si₂, Ge₂ et GeSi d'autre part. Cette ressemblance se situe également au niveau de la nature des systèmes observés. On a pu en déduire que les atomes de silicium et de germanium se comportent chimiquement de la même façon au sein d'une molécule diatomique. L'atome de carbone, quant à lui, présente un comportement radicalement différent. Il est important de constater que les molécules Si₂, SiC et C₂ ont des états fondamentaux différents : $^3\Sigma^-$, $^3\Pi$ et $^1\Sigma^+$ respectivement. Ceci aura pour conséquence d'induire des propriétés physico-chimiques elle aussi très différentes. Par exemple le caractère diamagnétique ou paramagnétique d'une molécule est intimement lié à la valeur de son spin. La molécule C₂ est diamagnétique puisqu'elle se trouve dans un état électronique fondamental de spin nul, donc dépourvu de moment magnétique permanent, alors que Si₂ et SiC devraient plutôt être paramagnétiques.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'interprétation des spectres électronique d'émission dans l'infrarouge des molécules Si₂ et SiC. Les calculs ont permis de répondre à la question posée dans l'introduction relative à l'absence d'observation, dans Si₂ et SiC, de l'équivalent du système de Phillips de C₂. Ils ont révélé en particulier que les probabilités de transitions correspondantes sont en moyenne environ 100 fois plus faibles dans Si₂ et SiC que dans C₂. Les raisons de cette différence cruciale sont, d'une part, la diminution de la fréquence de transition (termes spectraux) et, d'autre part, un intéressant effet d'interférence quantique. Cet effet est dû à la présence d'un croisement évité entre les états diabatiques $^1\Sigma^+$ de configurations $\sigma^2\pi^2$ et π^4 juste dans la zone des minima de potentiels alors que l'effet similaire se produirait à beaucoup plus grande distance internucléaire dans C₂, hors des zones explorables spectroscopiquement. L'effet d'interférence quantique en question est un effet intrinsèque, c'est-à-dire déjà contenu dans l'approximation de Born-Oppenheimer, qui provoque l'annihilation totale du moment d'une des deux transitions et amplifie l'autre corrélativement.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons cherché à compléter la connaissance du spectre de la molécule Si₂ pour laquelle existaient déjà des calculs concernant les états de valence et les états de transfert de charge. Il restait donc à calculer les courbes de potentiel des états de haute énergie dans la zone de Rydberg et les moments de transition entre ces états excités et les deux états les plus bas $X^3\Sigma^-_g$, $D^3\Pi_u$. En

utilisant une base adaptée et une stratégie de calcul adéquate, nous avons pu comprendre la nature des trois derniers systèmes de Si_2 restant à interpréter et recommander la recherche de plusieurs transition valence-Rydberg que nos calculs prédisent dans la gamme de longueurs d'onde 200-250 nm. Ce travail a permis d'aboutir à une vue d'ensemble cohérente du spectre électronique de Si_2 .

Il nous semble ressortir de cette thèse la conclusion générale que les calculs ab initio modernes ont atteint un tel degré de précision qu'ils sont aujourd'hui capables de fournir des valeurs fiables des probabilités de transition absolues avec une précision qui est devenue comparable à celle qu'obtiennent dans ce domaine les techniques expérimentales. La puissance des calculs ab initio des moments de transitions est triple. D'abord, ils permettent de déterminer leur évolution sur n'importe quel domaine de la séparation internucléaire, contrairement aux expériences qui n'ont accès qu'à une zone de géométrie restreinte. En second lieu, ils s'appliquent à toutes les transitions d'une molécules même les moins intenses. Enfin, ils donnent une interprétation fine des valeurs expérimentale et théoriques et une vue d'ensemble du spectre qui peut s'avérer une aide précieuse pour les expérimentateurs.

