

503+6  
1995  
5

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

N° d'ordre : 1465

THESE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

par

Mohammed BENCHEÏKH

APPLICATION DE LA THEORIE DU CHAMP DE  
LIGAND EN SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE ET  
ETUDE CRITIQUE DE SES FONDEMENTS

Soutenue le 23 Janvier 1995 devant la commission d'examen :

Membres du Jury :

M. J. C. BARTHELAT	Professeur	Univ. de Toulouse	Président-Rapporteur
M. R. W. FIELD	Professeur	M.I.T. (U.S.A.)	Rapporteur
M. J. L. FÉMÉNIAS	Docteur ès Sciences	Université de Nice	Examinateur
M. M. BOGEY	Dir. de rech. CNRS	Université de Lille I	Examinateur
M. P. CARETTE	Professeur	Université d'Artois	Examinateur
M. J. SCHAMPS	Professeur	Université de Lille I	Directeur de Thèse

SCD LILLE 1



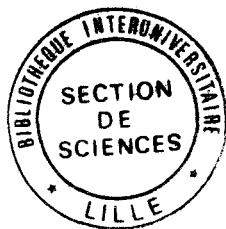
D 030 306041 4

50376  
1995  
5

50376  
1995  
5

50376  
1995  
5

# APPLICATION DE LA THEORIE DU CHAMP DE LIGAND EN SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE ET ETUDE CRITIQUE DE SES FONDEMENTS



Mohammed BENCHEÏKH

Toute cette thèse est dédiée à une femme d'exception qui, un jour, m'a laissé perplexe en me lançant dans un état de douce colère :

*"...mais à quoi sert-il d'étudier le mouvement de cet électron s'il tourne autour du noyau avec ou sans ton intervention ?!! ..."*

Hélas, je ne peux toujours pas te répondre maman chérie.

## ***Remerciements***

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

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Joël SCHAMPS, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et la disponibilité qui le caractérise. Nous avons souvent eu des problèmes à nous entendre sur des questions relatives à la théorie du champ de ligand, mais, en fin de compte, sa patience a eu raison de mon entêtement.

Messieurs Robert W. FIELD et Jean-Claude BARTHELAT ont bien voulu rapporter sur ce travail. Leurs visions différentes et complémentaires vis-à-vis de la théorie du champ de ligand et leurs critiques, parfois dures, m'ont beaucoup apporté pour améliorer la qualité de cette thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie également Messieurs Jean-Louis FÉMÉNIAS, Marcel BOGEY et Pierre CARETTE d'avoir examiné mon travail et accepté de faire partie de mon Jury de thèse. J'exprime ma reconnaissance, en particulier, à Pierre CARETTE qui m'a initié aux méthodes de calcul en théorie du champ de ligand.

Je tiens à remercier aussi Messieurs Jean-Pierre FLAMENT, Jean-Michel ROBBE et Didier LEMOINE pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la programmation informatique, sans oublier, bien sûr, tous les membres du LDMP, et en particulier Monsieur Bernard PINCHEMEL pour l'amitié qu'il m'a témoignée, surtout dans les périodes délicates, ainsi que Mesdames Marie-Thérèse LEDEE et Sandrine FLEMAL pour avoir effectué la frappe d'une grande partie de ce manuscrit.

Il m'est impossible de citer nommément tous ceux qui m'ont motivé à mener à bien et à bout ce travail. Sans eux cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Que tous ces *amis de l'ombre* trouvent ici l'expression de mes plus sincères remerciements.

# **SOMMAIRE**

<b>Introduction.....</b>	<b>p. 1</b>
<b>Chap. I - Reformulation de la théorie du champ de ligand.....</b>	<b>p. 3</b>
<b>Chap. II - Extension de la théorie du champ de ligand .....</b>	<b>p. 19</b>
<b>Chap. III - Formulation relativiste de la théorie et traitement de l'effet spin-orbite.....</b>	<b>p. 34</b>
<b>Références Chap. I, II, III.....</b>	<b>p. 51</b>
<b>Chap. IV - Application aux halogénures et pseudo-halogénures des alcalino-terreux.....</b>	<b>p. 53</b>
<b>Références Chap. IV.....</b>	<b>p. 83</b>
<b>Chap. V - Application au monoxyde de lanthane.....</b>	<b>p. 85</b>
<b>Références Chap. V.....</b>	<b>p. 133</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>p. 134</b>
<b>Appendices :.....</b>	<b>p. 137</b>
<b>I : Le modèle de Rittner</b>	
<b>II : Integrales à quatre fonctions harmoniques</b>	

**III : Eléments de matrice du potentiel de polarisation**

**IV : Eléments de matrice du potentiel de champ de ligand étendu**

**V : Le système d'équations de Dirac dans un champ central**

**VI : Cœfficients radiaux et fonctions d'onde moléculaires de certains composés**

**VII : Durées de vie radiatives des niveaux  $B^2\Sigma^+$  et  $C^2\Pi$  de LaO**

## **INTRODUCTION**

*Pourtant ils étaient amis du bien et désireux  
du vrai; mais.. ils ne poursuivaient pas le  
vrai par la voie requise.. ils cherchaient à le  
connaître par la voie des autorités.*

*"Haȳ Ibn Yaqd̄hān"*  
**IBN TOUFAÏL**

Depuis 1982, la théorie du champ de ligand (LFT) a permis l'interprétation des spectres observés des molécules diatomiques ainsi que la prévision d'états encore non observés. Elle a été appliquée avec beaucoup de succès à divers composés ioniques, en particulier les monoxydes et monohalogénures de terres rares et les halogénures d'alcalino-terreux.

Le principal objet de ce mémoire n'est pas d'élargir le champ d'application de la théorie, même si elle a remporté récemment de nouveaux succès dans l'étude des spectres de composés bimétalliques de transition non ioniques comme NiCu, Ni<sub>2</sub>, ... Notre objectif est de revoir en profondeur les bases de la théorie appliquée aux molécules ioniques, et pour ce faire nous avons emprunté deux voies complémentaires.

La première voie a consisté à partir du hamiltonien non relativiste exact d'une molécule diatomique et de dégager au fur et à mesure les approximations inhérentes à la théorie. Nous avons ensuite introduit l'effet de polarisation sur les énergies de transition moléculaires de façon exacte, corigeant ainsi la formulation la plus récente de cet effet. En faisant appel à la technique des pseudopotentiels, il est apparu naturel d'élargir la théorie à une distribution continue de charge, autrement dit à un ligand non ponctuel. Enfin, pour calculer les dédoublements spin-orbite, nous avons développé une version complètement relativiste de la LFT dans le but de minimiser le nombre de paramètres dont elle dépend. Ces différentes contributions sont présentées dans les trois premiers chapitres qui constituent l'ossature théorique de ce mémoire.

La deuxième voie, qui fera l'objet des deux derniers chapitres, a consisté à appliquer la théorie au calcul des énergies de transition et des dédoublements spin-orbite moléculaires des monohalogénures (F, Cl, Br et I) et pseudohalogénures (OH, SH et CN) d'alcalino-terreux ainsi qu'au monoxyde de lanthane. Dans ce dernier cas, les résultats LFT ont pu être confrontés à des calculs ab initio originaux qui ont montré les avantages et les limites des deux approches pour cette molécule assez particulière qu'est LaO.

Quoique cette thèse ait porté essentiellement sur un travail théorique, une brève étude expérimentale des durées de vie des états B<sup>2</sup> Σ<sup>+</sup> et C<sup>2</sup>Π de LaO y est reportée dans l'appendice VII.

# **I - REFORMULATION DE LA THEORIE STANDARD**

<b>1 - Les hypothèses de base</b>	<b>p. 5</b>
<b>2 - Le potentiel du champ de ligand</b>	<b>p. 7</b>
<b>3 - L'effet de polarisation du ligand</b>	<b>p. 9</b>
a) Modèles à déplacement de charges	p. 10
b) Modèles ligand-valence	p. 13
<b>4 - Calcul des éléments de matrice radiaux et angulaires</b>	<b>p. 16</b>

L'objet de ce premier chapitre est de réaliser une mise au point cohérente sur la théorie du champ de ligand telle qu'elle est actuellement utilisée dans la littérature, c'est à dire avec un ligand ponctuel et dans un cadre non relativiste.

A partir du hamiltonien électronique d'une molécule diatomique, nous définirons les bases de la théorie du champ de ligand en insistant au fur et à mesure sur les approximations qu'elle recouvre. Puis nous exposerons plus en détail comment l'effet de polarisation peut être pris en compte en commençant d'abord par présenter les méthodes usuellement utilisées avant d'élaborer une méthode mathématiquement plus explicite.

## 1 - Les hypothèses de base :

Le modèle du champ de ligand (dans sa version standard) appliqué aux molécules MX les divise en trois sous-systèmes en interaction électrostatique : deux ions à couches fermées,  $M^{(Z_M-N_1)}$  et  $X^{(Z_X-N_2)}$ , entourés d'un nuage électronique formé de N électrons de valence.  $N_1$  et  $N_2$  sont les nombres d'électrons contenus dans les deux cœurs ( $N=Z_M+Z_X-N_1-N_2$ ) et  $Z_M$  et  $Z_X$  sont les charges nucléaires respectives de M et X.

Le modèle est basé fondamentalement sur l'hypothèse principale que la structure électronique de valence de la molécule MX provient de celle de l'ion  $M^{(Z_M+N-N_1)}$  perturbé électrostatiquement par l'ion  $X^{(Z_X-N_2)}$  appelé "*ligand*".

Le hamiltonien non relativiste décrivant le système total est :

$$H = H_{\text{coeur}} + \sum_{i=1}^N T_i + \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{Z_M}{r_{Mi}} + \sum_{j=1}^{N_1} \frac{1}{r_{ij}} \right\} + \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{Z_X}{r_{Xi}} + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{1}{r_{ij}} \right\} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-1})$$

où  $H_{\text{coeur}}$  regroupe tous les termes d'énergie cinétique et de potentiel n'impliquant pas les électrons de valence. Les  $T_i$  sont les opérateurs énergie cinétique pour les électrons de valence. Les troisième et quatrième termes sont les énergies potentielles d'interaction électrostatique entre les électrons de valence et chacun des deux cœurs; le dernier terme représente les répulsions biélectroniques entre les électrons de valence.

Dans la formulation primitive du modèle [1,2], le ligand est une charge ponctuelle sans structure interne. Cette approximation sera dite monopolaire. Donc, dans (I-1), N représente simplement le nombre d'électrons de valence de l'ion métallique. De plus, on remplace la troisième somme par un opérateur effectif monoélectronique :

$$\sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{Z_X}{r_{Xi}} + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{1}{r_{ij}} \right\} \cong \sum_{i=1}^N \frac{\delta}{r_{Xi}} \quad (\text{I-2})$$

où  $\delta$  est la valence de l'atome X (  $\delta=1$  pour les halogènes et 2 pour l'oxygène ) et  $N_1$  sera égal à  $(Z_M - N - \delta)$ . Le hamiltonien (I-1) devient donc :

$$H = H_{\text{coeur}} + \sum_{i=1}^N T_i + \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{Z_M}{r_{Mi}} + \sum_{j=1}^{Z_M - N - \delta} \frac{1}{r_{ij}} \right\} + \sum_{i=1}^N \frac{\delta}{r_{Xi}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

En outre, on suppose que les ions  $M^{(N+\delta)+}$  et  $X^{\delta-}$  sont parfaitement séparés et que les électrons de valence ne peuvent pénétrer dans le cœur métallique. Ceci entraîne que les énergies d'échange et de corrélation cœur-valence sont négligées. Les cœurs sont supposés insensibles au mouvement des électrons de valence, d'où  $H_{\text{coeur}}$  est pris constant pour une distance internucléaire donnée. Tous les ions métalliques considérés dans ce travail possèdent un seul électron de valence situé à la distance  $r$  du noyau de M, donc  $N=1$  et l'équation d'onde pour les états moléculaires de valence s'écrit :

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + \left\{ -\frac{Z_M}{r} + \sum_{j=1}^{Z_M - \delta - 1} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \right\} + \frac{\delta}{|\vec{R}_e - \vec{r}|} \right] |\psi^e\rangle = E^e |\psi^e\rangle \quad (\text{I-3})$$

où  $R_e$  est la distance d'équilibre de la molécule et  $E^e$  et  $|\psi^e\rangle$  sont l'énergie et la fonction d'onde de l'état moléculaire considéré.

Les deux premiers termes dans (I-3) correspondent au hamiltonien de l'électron de valence de l'ion libre  $M^{\delta+}$ . Il est donc intéressant de les définir formellement à partir du spectre de valence de cet ion.

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + \left\{ -\frac{Z_M}{r} + \sum_{j=1}^{Z_M - \delta - 1} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \right\} \right] = \sum_{i=1}^{\text{ndim}} E_{0i}^e |\psi_{0i}^e\rangle \langle \psi_{0i}^e| \quad (\text{I-4})$$

les états  $|\psi_{0i}^e\rangle$  étant supposés former une base complète de dimension  $\text{ndim}$  (idéalement  $\text{ndim}$  doit être infinie).

Dans ce problème où l'électron de valence est celui de l'ion métallique, il est logique de penser qu'une base bien adaptée au développement de la fonction d'onde moléculaire  $|\psi^e\rangle$  est la base des fonctions propres  $|\psi_{0i}^e\rangle$  du hamiltonien de cet ion libre. On écrira alors :

$$|\psi^e\rangle = \sum_{i=1}^{ndim} C_i |\psi_{0i}^e\rangle \quad (I-5)$$

et reportant (I-4) et (I-5) dans (I-3), puis multipliant à gauche l'équation obtenue par  $\langle\psi_0^e|$ , on obtient le système linéaire et homogène :

$$\sum_{i=1}^{ndim} \langle\psi_0^e| \left( \frac{\delta}{r'} - (\hat{E}_0^e - \hat{E}^e) \right) |\psi_{0i}^e\rangle C_i = 0 \quad (I-6)$$

où  $r' = |\vec{R}_e - \vec{r}|$ .  $\hat{E}_0^e$  et  $\hat{E}^e$  sont des matrices diagonales;  $\hat{E}_0^e$  a pour éléments les niveaux d'énergie de valence de l'ion  $M^{\delta+}$ . En imposant à (I-6) d'avoir des solutions non triviales, on aboutit à l'équation séculaire :

$$\det \left( \left[ \frac{\delta}{r'} \right] + \hat{E}_0^e - \hat{E}^e \right) = 0 \quad (I-7)$$

$[\delta/r']$  désigne la matrice correspondant au potentiel d'interaction entre l'électron de valence de  $M^{\delta+}$  et le ligand. Ce potentiel sera appelé désormais "*potentiel du champ de ligand*" et noté  $V_{CL}$ .

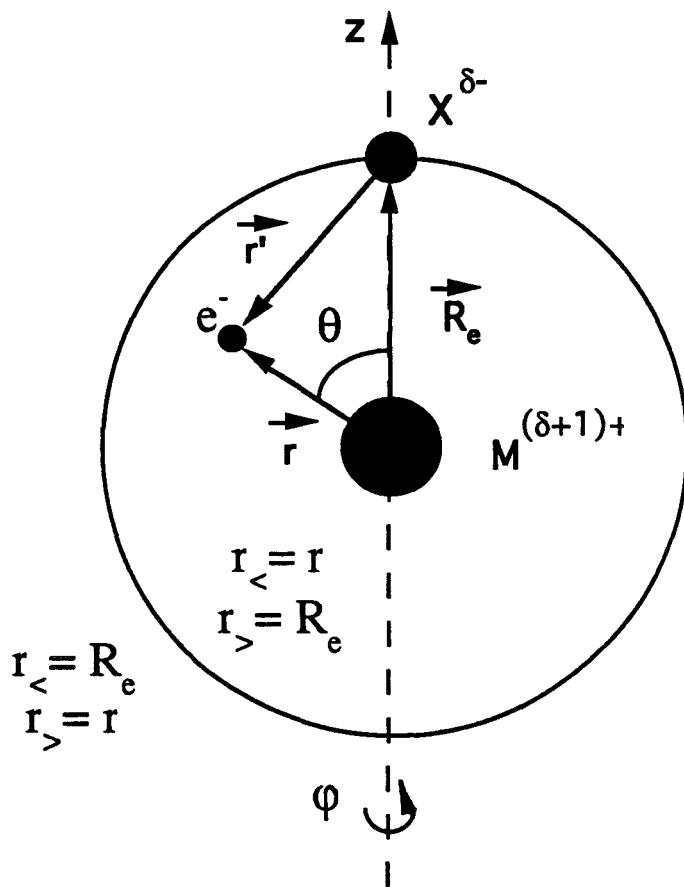
## 2 - Le potentiel du champ de ligand :

Pour la commodité des calculs, l'ion métallique sera placé à l'origine d'un système de coordonnées sphériques comme l'indique la figure (I-1). Le champ électrique créé par  $M^{(\delta+1)+}$  est dirigé le long de l'axe moléculaire vers le ligand. Comme les fonctions d'onde de l'ion libre sont exprimées en fonction de  $r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$ , il est préférable d'en faire autant pour  $V_{CL}$  :

$$V_{CL}(r') = \frac{\delta}{r_s} \left( 1 - 2 \frac{r_-}{r_s} \cos \theta + \frac{r_-^2}{r_s^2} \right)^{-1/2} \quad (I-8)$$

avec  $r_- = \min(r, R_e)$  et  $r_s = \text{Max}(r, R_e)$

Le domaine géométrique entourant le centre métallique est donc divisé en deux régions, l'intérieur de la sphère de rayon  $R_e$  et son extérieur. Dans l'expression (I-8) on reconnaît la fonction génératrice des polynômes de Legendre :



*fig. I-1*  
*Schéma classique de la molécule  $MX$*   
*dans l'approximation ionique*

$$\left( 1 - 2 \frac{r_{\leq}}{r_{>}} \cos \theta + \frac{r_{\leq}^2}{r_{>}^2} \right)^{-1/2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \theta)$$

d'où l'on a :

$$V_{CL}(\vec{r}) = \delta \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \theta) \quad (I-9)$$

et utilisant la définition du tenseur sphérique  $C_q^{(k)}$  [3] :

$$C_q^{(k)} = (-1)^q \sqrt{\frac{(k-q)!}{(k+q)!}} P_q^k(\cos \theta) e^{iq\phi} \quad (I-10)$$

on obtient l'expression tensorielle de  $V_{CL}$  :

$$V_{CL} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^{(k)} \quad (I-11)$$

où

$$B_q^k = (-1)^q \delta e^{iq\phi} \sqrt{\frac{(k+q)!}{(k-q)!}} \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} \quad (I-12)$$

sont les coefficients radiaux. Dans le cas des molécules diatomiques, la symétrie cylindrique du problème annule toutes les composantes sauf la composante axiale  $q = 0$ . Donc :

$$V_{CL} = \sum_k B_0^k C_0^{(k)} \quad (I-13)$$

### **3 - L'effet de polarisation :**

Jusqu'ici, on n'a considéré dans l'interaction électrostatique entre les ions  $M^{\delta+}$  et  $X^{\delta-}$  que le terme monopolaire. Le modèle peut être amélioré en y incluant les effets dipolaires, dénommés effets de polarisation.

Les modèles traitant de la polarisation dans un composé ionique peuvent être classés en deux catégories :

- a) modèles à déplacement de charges
- b) modèles ligand-valence

Les premiers considèrent la déformation globale du nuage de valence par suite de la répulsion du ligand, alors que les derniers tiennent compte de l'interaction de chaque électron de valence avec le ligand. Dans les deux cas on superpose les actions induites sur le ligand par le cœur et la valence de l'ion métallique.

### a) Modèles à déplacement de charges

Ils trouvent leur origine dans le travail de Rittner [4] sur les halogénures d'alcalins. Rittner suppose que la liaison halogène-alcalin est purement ionique, considère les ions comme des distributions de charge sphériques polarisables et néglige toutes les interactions supérieures aux termes dipolaires. Il s'ensuit que ce modèle (voir appendice I) n'est applicable que si  $R_e^6 \gg 4\alpha^+\alpha^-$ , où les  $\alpha$  sont les polarisabilités diélectriques des ions mis en jeu. Cependant les ions alcalino-terreux sont beaucoup plus polarisables que les ions alcalins et les distances d'équilibre de leurs halogénures sont plus faibles que dans les halogénures des alcalins, si bien que l'inégalité précédente n'est pas vérifiée. La table (I-1) donne la valeur du rapport  $R_e^6 / 4\alpha^+\alpha^-$  pour quelques molécules. Le modèle de Rittner n'est donc pas applicable aux halogénures des alcalino-terreux, ni d'ailleurs aux monoxydes de la colonne III de la table périodique.

Les écarts énergétiques entre les niveaux s-p-d des ions alcalino-terreux libres permettent de penser que la polarisation du nuage de valence par le ligand crée une hybridation s-p-d qui contribue aux énergies de transition des molécules résultant de l'association de cet ion libre avec un ligand.

Törring et ses collaborateurs [7,8] ont proposé une autre version de ce modèle. Pour illustrer leur méthode, considérons une molécule ionique MX consistant en deux cœurs fermés  $M^{(\delta+1)+}$  et  $X^{\delta-}$  et un électron de valence.

Espèce	$R_e^6 / 4\alpha^+\alpha^-$	Espèce	$R_e^6 / 4\alpha^+\alpha^-$	Espèce	$R_e^6 / 4\alpha^+\alpha^-$
KF	30,67	CaF	2,59	ScO	2,69
KCl	23,01	CaCl	2,12	YO	1,70
KBr	22,72	CaBr	2,20	LaO	1,48
KI	23,53	CaI	2,39	LuO	1,64
RbF	26,99	SrF	2,73		
RbCl	20,12	SrCl	2,16		
RbBr	19,60	SrBr	2,20		
RbI	20,31	SrI	2,35		
CsF	28,90	BaF	2,25		
CsCl	15,36	BaCl	1,78		
CsBr	15,06	BaBr	1,80		
CsI	15,59	BaI	1,89		

**Table I-1**  
*Critère d'applicabilité du modèle de Rittner \**

\* Les polarisabilités sont tirées des références [5,6]

Le barycentre des charges de  $M^{\delta+}$  sera déplacé vers l'extérieur sur l'axe moléculaire (fig. I-2). Cette déformation réduit de façon considérable l'écran entre les deux cœurs et éloigne en moyenne l'électron de valence du centre du ligand. Cet électron ressentira donc moins que l'ion  $M^{(\delta+1)+}$  l'effet du champ électrique de  $X^{\delta-}$ .

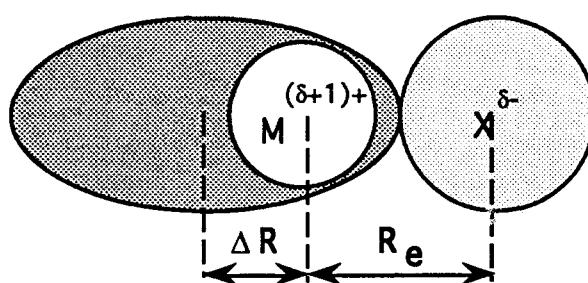
Les champs dus aux électrons de cœur et de valence de  $M^{\delta+}$  induisent sur le ligand un dipôle de moment  $\mu^-$  qui, à son tour, agit sur le barycentre des charges de l'ion métallique en y induisant un dipôle de moment  $\mu^+$ , donnés tous deux par :

$$\mu^- = \alpha^- \left( \frac{\delta+1}{R_e^2} - \frac{1}{(R_e + \Delta R)^2} \right)$$

$$\mu^+ = \alpha^+ \left( \frac{\delta}{(R_e + \Delta R)^2} + \frac{2\mu^-}{(R_e + \Delta R)^3} \right)$$

et le potentiel de polarisation s'écrit :

$$V_{\text{pol}} = -\frac{\alpha^-}{2} \left( \frac{\delta+1}{R_e^2} - \frac{1}{(R_e + \Delta R)^2} \right)^2 \quad (\text{I-14})$$



*fig. I-2  
Le modèle à déplacement de charge*

Il est à noter que, dans le modèle du champ de ligand, on ne prend pas en compte explicitement la polarisation du cœur métallique par sa valence car on suppose que l'énergie correspondante est incluse dans le spectre de  $M^{\delta+}$ . En général,  $\Delta R$  se déduit du moment dipolaire de l'état moléculaire considéré s'il est connu :

$$\mu = \delta \cdot R_e - \Delta R - \mu^- \quad (I-15)$$

sinon, il est estimé en moyennant  $z = r \cos\theta$  pour chaque état moléculaire [9,10] puis on ajoute l'énergie correspondante à l'énergie de transition de cet état.

### b) Modèles ligand-valence

Dans les modèles ligand-valence, l'électron est considéré réellement en tant que particule ponctuelle en mouvement et non plus comme une charge fixe placée au barycentre de sa densité.

Ainsi Rice, Martin et Field [2] considèrent que le moment  $\mu^-$  induit sur le ligand est dû à la charge de l'ion  $M^{\delta+}$  ( cœur + électron de valence ) comme il est indiqué sur la figure (I-3). Ce moment est donc constant et vaut dans cette hypothèse :

$$\mu^- = \frac{\alpha^- \delta}{R_e^2}$$

L'énergie électronique de polarisation se définit alors comme l'énergie d'interaction entre ce moment et l'électron de valence en mouvement :

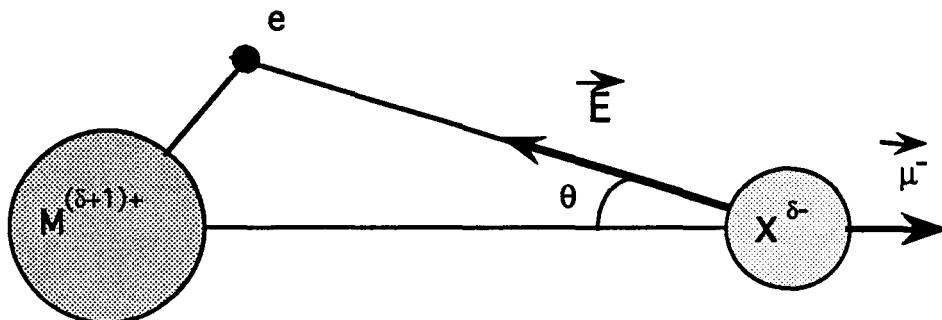
$$V_{pol} = - \vec{\mu}^- \cdot \vec{E} + \frac{\mu^-^2}{2\alpha^-}$$

$$\text{avec } \vec{E} = \frac{\vec{\nabla} V_{CL}}{\delta}.$$

ou encore :

$$V_{\text{pol}} = - \frac{\alpha^-}{\delta R_e^2} \left( \frac{\partial V_{\text{CL}}}{\partial R} \right)_{R=R_e} + \frac{\mu^-^2}{2\alpha^-} \quad (\text{I-16})$$

En réalité, cette manière de traiter la polarisation du ligand est insuffisante. En effet, le champ électrique engendré par l'ion métallique au niveau du ligand



*fig. I-3  
Le modèle ligand-valence  
de Rice-Martin-Field*

n'est pas un champ statique car l'électron de valence de  $M^{\delta+}$  est mobile. Une formulation tenant compte de ce fait a été élaborée récemment par Carette, Dufour et Pinchemel [11]. Néanmoins, soucieux sans doute de conserver la symétrie cylindrique du problème, ils ont omis dans leurs calculs la composante orthoradiale du champ de l'électron de valence en moyennant sur toutes les positions de cet électron par rapport au ligand. Ils prennent alors :

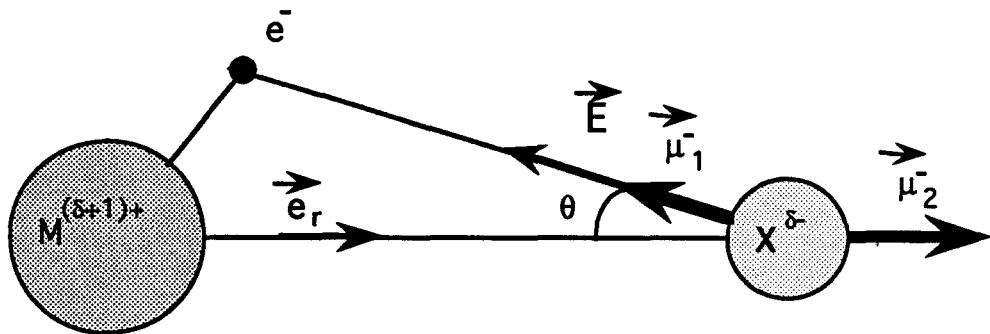
$$V_{\text{pol}} = - \frac{\alpha^-}{2 \delta^2} \left| \frac{\partial V_{\text{CL}}}{\partial R} \right|^2_{R_e} \quad (\text{I-17})$$

En analysant cette méthode, on trouve qu'elle est tout simplement une version plus élaborée du modèle de Törring et coll. exposé précédemment, mais en prenant pour le champ de l'électron de valence celui donné par la théorie du champ de ligand.

Notre façon de procéder consiste à traiter l'électron de valence comme une particule en mouvement et non comme un nuage moyen. La figure (I-4) montre les deux composantes du moment dipolaire induit sur le ligand et le champ électrique qui y est engendré par l'électron de valence. Le potentiel de polarisation s'écrit alors :

$$V_{\text{pol}} = -\alpha \cdot \left( \frac{\delta+1}{R_e^2} \vec{e}_r + \frac{\vec{\nabla} V_{\text{CL}}}{\delta} \right) \cdot \left( \frac{\vec{\nabla} V_{\text{CL}}}{\delta} \right) + \frac{\mu^2}{2\alpha}$$

avec  $\vec{\mu} = \alpha \cdot \left( \frac{\delta+1}{R_e^2} \vec{e}_r + \frac{\vec{\nabla} V_{\text{CL}}}{\delta} \right)$



*fig. I-4  
Le modèle  
ligand-valence modifié*

d'où

$$V_{\text{pol}} = -\frac{\alpha}{2\delta^2} \left( \vec{\nabla} V_{\text{CL}} \right)^2 \quad (\text{I-18})$$

En développant le gradient dans le repère lié au centre métallique et en utilisant l'expression (I-9) de  $V_{\text{CL}}$  on obtient finalement, après quelques calculs longs mais sans grande difficulté ( Appendice III) :

$$V_{\text{pol}} = -\frac{\alpha}{2} \sum_{k,k'} \frac{4\pi}{\sqrt{[k,k']}} \left\{ \frac{(k+i)(k'+i)}{r_>} \left( \frac{r_-}{r_>} \right)^{k+k'-2(1-i)} Y_{k0} Y_{k'0}^* + \frac{\sqrt{kk'(k+1)(k'+1)}}{r_-^2 r_>^2} \left( \frac{r_-}{r_>} \right)^{k+k'} Y_{k1} Y_{k'1}^* \right\} \quad (\text{I-19})$$

où

$$i = \begin{cases} 0 & \text{si } r < R_e \\ 1 & \text{si } r > R_e \end{cases}$$

et où la notation  $[a, b, \dots]$  remplace le produit  $(2a+1).(2b+1)\dots$ . On remarquera que, dans cette formulation, la symétrie cylindrique est, bien entendu, conservée.

#### **4 - Calcul des éléments de matrice radiaux et angulaires :**

La résolution de l'équation séculaire (I-7) suppose au préalable le choix d'une base atomique de fonctions d'onde.

Toutes les molécules traitées dans ce travail sont bien connues expérimentalement. Pour certaines d'entre elles, les écarts entre les différents niveaux électroniques sont beaucoup plus importants que leurs écarts spin-orbite. Les moments angulaires orbital et de spin ainsi que leurs projections sur l'axe moléculaire sont donc de bons nombres quantiques et la base de Russel-Saunders (couplage L.S.) est adéquate pour le calcul. L'interaction spin-orbite peut alors être traitée, dans ces cas, comme une perturbation au potentiel du champ de ligand. Un traitement détaillé de cette interaction fine sera exposé au chapitre III.

La notation standard des vecteurs de base du couplage LS est  $|n\ell s \lambda\sigma\rangle$ . Comme  $V_{\text{CL}}$  n'agit pas sur le spin électronique, on notera ces vecteurs  $|n\ell \lambda\rangle$  où  $n$ ,  $\ell$  et  $\lambda$  désignent respectivement les nombres quantiques principal, orbital et azimutal. La projection de ces vecteurs dans l'espace de configuration sera notée

$$\langle r\theta\phi | n\ell\lambda \rangle = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (I-20)$$

où  $Y_{\ell m}$  est une harmonique sphérique représentant la partie angulaire de la fonction d'onde.

D'après la forme tensorielle (I-13) de  $V_{CL}$ , les éléments de matrice radiaux et angulaires peuvent être calculés séparément. On a :

$$\langle n'\ell'\lambda' | V_{CL} | n\ell\lambda \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \langle n'\ell' | B_0^k | n\ell \rangle \langle \ell'\lambda' | C_0^{(k)} | \ell\lambda \rangle \quad (I-21)$$

où les paramètres radiaux sont donnés par :

$$\langle n'\ell' | B_0^k | n\ell \rangle = \delta \int_0^{\infty} R_{n'\ell'} R_{n\ell} \frac{r^2 r'_<}{r'_>} dr \quad (I-22)$$

et les paramètres angulaires par :

$$\langle \ell'\lambda' | C_0^{(k)} | \ell\lambda \rangle = (-)^{\lambda} \sqrt{[\ell, \ell']} \begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{-\lambda' 0 \lambda} \quad (I-23)$$

Des propriétés des symboles 3j, il s'ensuit que :

- a)  $V_{CL}$  est diagonal en  $\lambda$
- b) les niveaux  $\lambda$  et  $-\lambda$  sont dégénérés
- c) le nombre de termes dans la formule (I-21) est fini

Les termes sphériques ( $k=0$ ) dans (I-21) sont les plus importants et leur prise en compte est cruciale dans l'application de la théorie du champ de ligand aux molécules diatomiques comme l'a noté C.K. Jørgensen dans son travail initiateur sur les composés de transition [12]. Ces termes ont souvent été utilisés pour estimer les configurations atomiques dominantes dans un état moléculaire donné (configurations nominales).

Les éléments de matrice radiaux (I-22) dépendent de la base de fonctions d'onde utilisée. Ils peuvent être traités comme des paramètres ajustables (d'où le

nom utilisé pour ces éléments par abus de langage), mais ceci nécessite la connaissance d'une somme importante de données empiriques [13,14]. Dans notre travail, comme dans [2,9,10,15], ces éléments garderont leur caractère formel et se calculeront à partir de (I-22).

## **II - EXTENSION DE LA THEORIE DU CHAMP DE LIGAND**

- |  |       |
|--|-------|
| <b>1 - Aperçu sur les méthodes de<br/>pseudopotentiel</b>                          | p. 21 |
| <b>2 - Extension de la théorie du champ<br/>de ligand à un ligand non ponctuel</b> | p. 24 |
| <b>3 - Analyse des approximations de la<br/>théorie</b>                            | p. 30 |

Ce deuxième chapitre a pour but d'étendre la théorie standard du champ de ligand à un ligand non ponctuel représenté par une distribution de charges sphérique autour du point  $z = R_e$  par rapport à l'ion métallique. Pour ce faire, nous commencerons par rappeler les principes de base de la technique des pseudopotentiels. A partir de là, l'extension de la théorie standard apparaît comme naturelle, mais la formulation mathématique devient lourde. Comme c'était le cas pour le potentiel de polarisation, au premier chapitre, on met, ici aussi, l'accent sur une amélioration de l'aspect formel de la théorie sans se préoccuper de savoir si l'on va dans le sens d'un meilleur accord avec l'expérience.

En dernier lieu, nous examinerons les approximations communes aux théories du champ de ligand ponctuel et non ponctuel.

## **1 - Aperçu sur les méthodes de pseudopotentiel :**

La résolution des problèmes atomiques et moléculaires a toujours posé des difficultés de calcul à cause de la complexité de la structure des nuages électroniques. Plus le nombre d'électrons est grand et plus le calcul devient difficile, voire impraticable. Pour cette raison, les physico-chimistes ont depuis longtemps été tentés par des méthodes simplificatrices. Les tentatives qui se sont avérées les plus fructueuses sont celles qui modélisent la structure du nuage électronique autour du noyau.

La plus ancienne et la plus simple parmi ces méthodes est celle de Thomas et Fermi [16] où le nuage est assimilé à un gaz d'électrons dégénéré (à température absolue nulle). Cette méthode et ses variantes ignorent complètement la structure en couches mais, de façon surprenante, elles reproduisent très bien les niveaux d'énergie des couches internes des atomes et des ions [17,18]. Les niveaux d'énergie non occupés à l'état fondamental sont par contre mal rendus.

Des approches plus perfectionnées ont été élaborées en partant du calcul des fonctions d'onde pour construire des potentiels modèles. Celle de Klapisch [19] part de la forme asymptotique des fonctions d'onde pour construire la densité de charge autour du noyau. Les potentiels correspondants sont bien reproduits par des formes analytiques semi-locales du type :

$$V_\ell(r) = -\frac{1}{r} \left[ (Z - N_c) + N_c e^{-\alpha_1 r} + \alpha_2^\ell r e^{-\alpha_3 r} \right] \quad (\text{II-1})$$

où  $Z$  et  $N_c$  sont respectivement le numéro atomique de l'atome et le nombre d'électrons formant son cœur. Les paramètres  $\alpha_i^\ell$  sont ajustés afin de reproduire les niveaux d'énergie expérimentaux. Vue son origine, cette forme ne permet pas de reproduire les propriétés atomiques liées au comportement des fonctions d'onde au voisinage du noyau comme les effets spin-orbite [31]. Néanmoins, avec un effort supplémentaire, les  $\alpha_i^\ell$  peuvent être ajustés sur les écarts spin-orbite atomiques en plus des énergies de transition expérimentales [32].

La méthode des pseudopotentiels (MPP) connaît actuellement un grand essor dans beaucoup de domaines de la physique et de la chimie [20]. A la différence de celle de Klapisch, qui n'est efficace que pour les problèmes liés à la forme asymptotique des fonctions d'onde comme les collisions, la MPP prend

comme références les fonctions d'onde Hartree-Fock globales. En vue d'utiliser les pseudopotentiels pour, d'une part, calculer les fonctions de base nécessaires au calcul des paramètres radiaux, et d'autre part, reformuler la théorie du champ de ligand dans l'approximation ionique, nous allons présenter un aperçu sur les principes de base de la MPP.

Les propriétés physico-chimiques des atomes et des molécules étant liées seulement aux électrons de "valence", la MPP consiste à remplacer l'action des régions internes (chimiquement inertes) dites de "cœur" sur la valence par un potentiel effectif. Les orbitales de cœur sont déduites d'un calcul Hartree-Fock (H.F.) incluant tous les électrons; ensuite elles sont gelées lors du calcul des orbitales de valence. Bien sûr, cette approximation, dite du "cœur gelé", suppose que la distribution de charge du cœur en présence des électrons de valence est la même que celle du cœur isolé. On peut donc écrire pour la fonction d'onde totale [21] :

$$\psi = \mathcal{A} (\phi^c \cdot \phi^v) \quad (II-2)$$

où  $\mathcal{A}$  est un antisymétriseur partiel qui permet de sélectionner la symétrie de l'état  $\psi$ .  $\phi^c$  et  $\phi^v$  sont respectivement les fonctions d'onde du cœur et de la valence.

Dans notre travail, tous les nuages de valence se réduisent à un seul électron. L'équation H.F. pour ce dernier s'écrit donc :

$$\left( -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} + V_{n\ell}^{\text{HF}} \right) |\phi_{n\ell}^v\rangle = \epsilon_{n\ell} |\phi_{n\ell}^v\rangle \quad (II-3)$$

où  $V_{n\ell}^{\text{HF}}$  (coulomb + échange) est non-local (il dépend des nombres quantiques  $n$  et  $\ell$ ). On peut en déduire formellement un opérateur local :

$$U^{\text{HF}} = \frac{V_{n\ell}^{\text{HF}} |\phi_{n\ell}^v\rangle}{|\phi_{n\ell}^v\rangle} \quad (II-4)$$

d'où  $\left( -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} + U^{\text{HF}} \right) |\phi_{n\ell}^v\rangle = \epsilon_{n\ell} |\phi_{n\ell}^v\rangle$  (II-5)

Si  $U^{HF}$  est ajusté sur l'énergie expérimentale de l'état de valence le plus bas, (II-5) pourra être utilisée pour générer les orbitales des états excités. D'après (II-4),  $U^{HF}$  présente des singularités aux nœuds de  $\phi_{n\ell}^v$  qui sont nécessaires pour que celle-ci soit orthogonale aux orbitales du cœur. Phillips et Kleinmann [22] ont été les premiers à résoudre ce problème en prenant anodale l'état de valence le plus bas de chaque symétrie (d'où le nom "pseudo-orbitale") et à remplacer l'orthogonalité cœur-valence par un pseudo-potentiel  $V_{n\ell}^{pp}$ . Au lieu de (II-4), on a le potentiel semi-local (il ne reste que la dépendance en  $\ell$ ) :

$$U_{\ell}^{pp} = \frac{(V_{n\ell}^{pp} + V_{n\ell}^{HF}) |\phi_{n\ell}^v\rangle}{|\phi_{n\ell}^v\rangle}$$

avec  $V_{n\ell}^{pp} = \sum_c (\epsilon_{n\ell} - E_c) |\phi^c\rangle \langle \phi^c|$

$\phi^c$  et  $E_c$  représentent respectivement les fonctions d'onde du cœur et leurs énergies orbitales. Le comptage des nœuds commence donc à partir de l'état de valence le plus bas de chaque symétrie. En pratique, si l'on connaît les fonctions anodales, on peut déduire le potentiel effectif par inversion de (II-5) [23] :

$$U_{\ell}^{pp} = \epsilon_{n\ell} + \frac{Z}{r} + \frac{1}{2} \frac{\Delta\phi_{n\ell}^v}{\phi_{n\ell}^v} \quad (II-6)$$

Les pseudo-orbitales calculées à partir des pseudopotentiels disponibles [24] donnent des résultats satisfaisants pour les énergies de transition moléculaires des halogénures des alcalino-terreux. Dans le cas des monoxydes des éléments de la colonne III, le calcul est moins satisfaisant.

Une autre technique de pseudopotentiel a été proposée par S. Huzinaga et ses collaborateurs [25]. A la différence de la précédente, cette méthode permet d'obtenir des orbitales de valence ayant le bon nombre de nœuds. Le hamiltonien total de l'atome s'écrit donc :

$$H = \left( -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} \right) + \sum_{i=1}^{N_c} \left( -\frac{\Delta_i}{2} - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right) + \sum_{i=1}^{N_c} \frac{1}{r_{iv}} \quad (II-7)$$

les trois termes représentant successivement les hamiltoniens de valence, cœur-cœur et cœur-valence.

A l'aide de (II-2), l'énergie totale  $\langle \psi | H | \psi \rangle$  se réduit à la somme directe des énergies du cœur  $E_C$  et de valence  $\langle \phi^v | H^v | \phi^v \rangle$  avec

$$H^v = -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} + \sum_{i=1}^{N_c} (2J_i(1) - K_i(1)) \quad (\text{II-8})$$

$J_i(1)$  et  $K_i(1)$  étant respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange et la somme qui leur est liée représente l'ensemble des actions électrostatiques du cœur sur l'électron de valence. Le terme  $\left(H^v + \frac{\Delta}{2}\right)$  est disponible dans la littérature sous une forme sphérique et locale [26] :

$$H^v + \frac{\Delta}{2} = -\frac{Z - N_c}{r} \left[ 1 + \sum_{\mu} A_{\mu} e^{-\alpha_{\mu} r^2} + \sum_{v} B_v r e^{-\beta_v r^2} \right] \quad (\text{II-9})$$

En réalité, l'opérateur d'échange est non-local, mais étant faible devant le terme de Coulomb, il est ajusté sur une fonction analytique locale.

## 2 - Extension de la théorie du champ de ligand à un ligand non ponctuel :

Considérons une molécule diatomique MX formée de deux cœurs,  $M^{(\delta+1)+}$  et  $X^{\delta-}$  distants de  $R_e$ , et d'un nuage monoélecttronique de valence. Comme précédemment, les deux cœurs ne s'interpénètrent pas.

En suivant la démarche d'Huzinaga [27], le hamiltonien de valence peut s'écrire dans le repère centré sur l'ion métallique et dans l'approximation de Hartree-Fock sous la forme :

$$H^v = -\frac{\Delta}{2} + \left( -\frac{Z_M}{r} + \sum_{i=1}^{z_{M-\delta-1}} (2 J_i^M(1) - K_i^M(1)) \right) + \left( -\frac{Z_X}{r'} + \sum_{i=1}^{z_{X+\delta}} (2 J_i^X(1) - K_i^X(1)) \right) \quad (\text{II-10})$$

les deuxième et troisième termes représentant l'action des deux cœurs sur l'électron de valence. Ainsi donc les deux cœurs apparaissent comme des

distributions de charge écrantant l'action des deux noyaux. En définissant les charges effectives de ces derniers par :

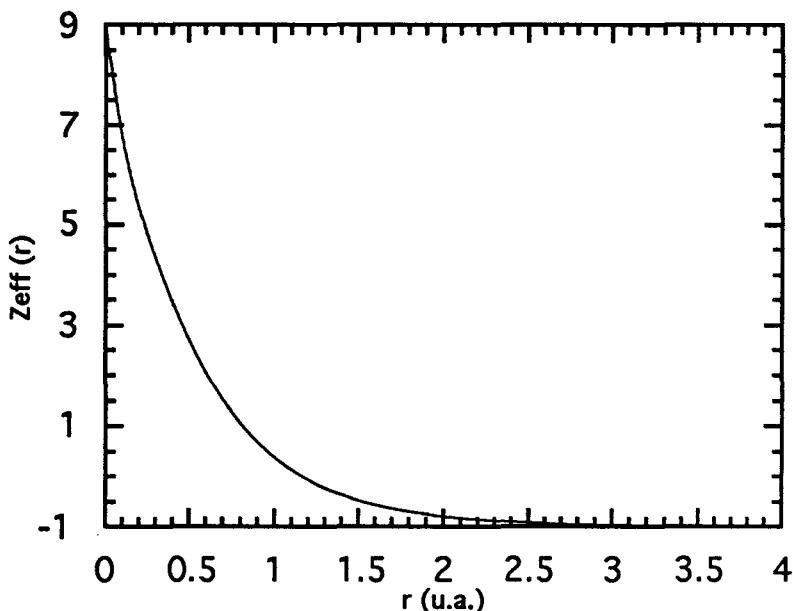
$$Z_M^*(r) = Z_M - r \sum_{i=1}^{Z_M-\delta-1} (2 J_i^M(1) - K_i^M(1)) \quad (\text{II-11})$$

$$Z_X^*(r') = Z_X - r' \sum_{i=1}^{Z_X+\delta} (2 J_i^X(1) - K_i^X(1)) \quad (\text{II-12})$$

le hamiltonien de valence (II-10) devient :

$$H^V = -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_M^*(r)}{r} - \frac{Z_X^*(r')}{r'} \quad (\text{II-13})$$

où  $r'$  représente la position de l'électron de valence de l'ion métallique par rapport au centre du ligand.  $Z_X^*(r')$  est donc la charge du ligand vue par cet électron au point  $r'$ .



*fig. II-1*  
*Charge effective de  $F^-$*

Dans la théorie standard du champ de ligand, la charge effective de l'ion  $X^\delta-$  est prise égale à sa charge nette ( $-\delta$ ) (voir Eq. I-2). Une extension naturelle

du modèle consiste à traiter le ligand comme une densité de charge  $\rho(r')$  étendue dans l'espace et créant un champ d'environnement centré en  $z = R_e$ . Contrairement au cas des ions métalliques, les charges effectives des ligands (qui sont négativement chargés) ne sont pas disponibles. On peut toutefois les estimer à partir de la forme intégrale du théorème de Poisson [28] :

$$Z_X^*(r') = Z_X - 4\pi \left[ \int_0^{r'} \rho(u) u^2 du + r' \int_{r'}^{\infty} \rho(u) u du \right] \quad (\text{II-14})$$

avec  $\rho = \sum_i n_i |\phi_i|^2$  (II-15)

où  $n_i$  est le nombre d'occupation de l'orbitale atomique  $\phi_i$  de  $X^{\delta^-}$ . Les figures II-(1-5) représentent les charges effectives des ligands simples  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  et  $O^{2-}$  calculées en utilisant les fonctions d'onde de Clementi et Roetti [33].

Pour la commodité de la formulation mathématique ultérieure, il serait intéressant d'ajuster  $Z_X^*(r')$  sur une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes du type :

$$Z_X^*(r') = -\delta + \sum_{\mu} A_{\mu} e^{-\alpha_{\mu} r'^2} \quad (\text{II-16})$$

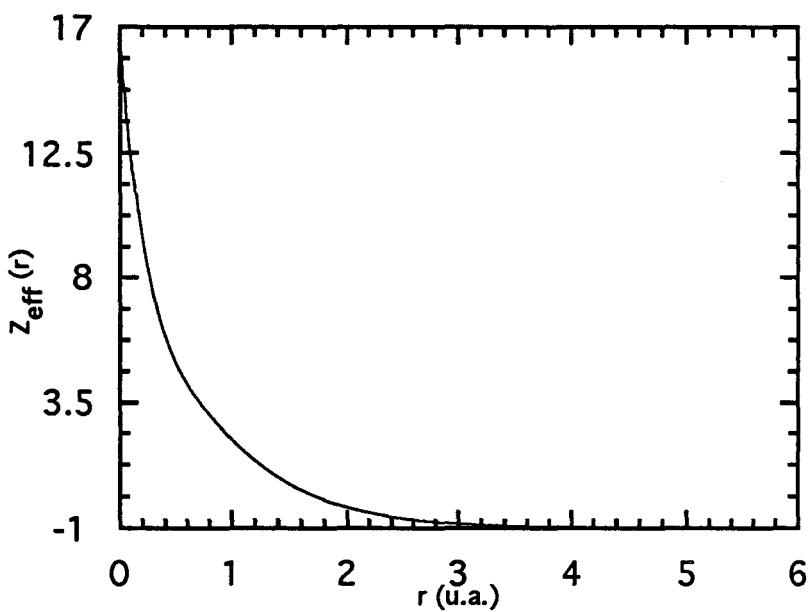
Le premier terme ( $-\delta$ ) représente donc la charge nette du ligand alors que la somme modélise tous les termes multipolaires. Avec les notations de la figure (I-1) on a :

$$Z_X^*(r') = -\delta + \sum_{\mu} A_{\mu} e^{-\alpha_{\mu} r'^2} e^{-\alpha_{\mu} R_e^2} \left( \sum_v \frac{(2 \alpha_{\mu} R_e)^v}{v!} r'^v (\cos \theta)^v \right)$$

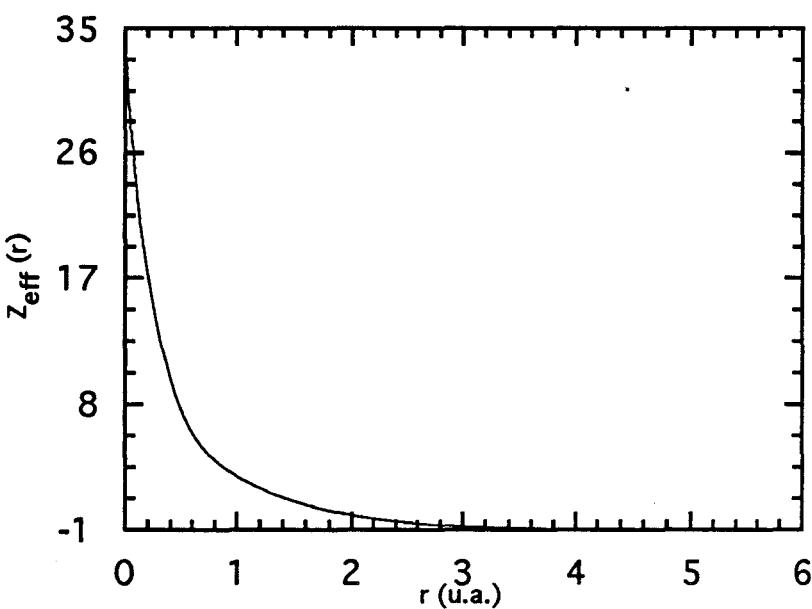
et le potentiel du champ de ligand devient :

$$\tilde{V}_{CL}(\vec{r}') = V_{CL}(\vec{r}') - \sum_{\kappa, \mu, v} \frac{A_{\mu} e^{-\alpha_{\mu} R_e^2} (2 \alpha_{\mu} R_e)^v}{v!} \frac{r'^v r_{<}^k e^{-\alpha_{\mu} r'^2}}{r_{>}^{k+1}} x^v P_k(x) \quad (\text{II-17})$$

où  $x = \cos \theta$  et les  $P_k$  sont les polynômes de Legendre d'ordre  $k$ .  $V_{CL}(\vec{r}')$  est donné par (I-9).



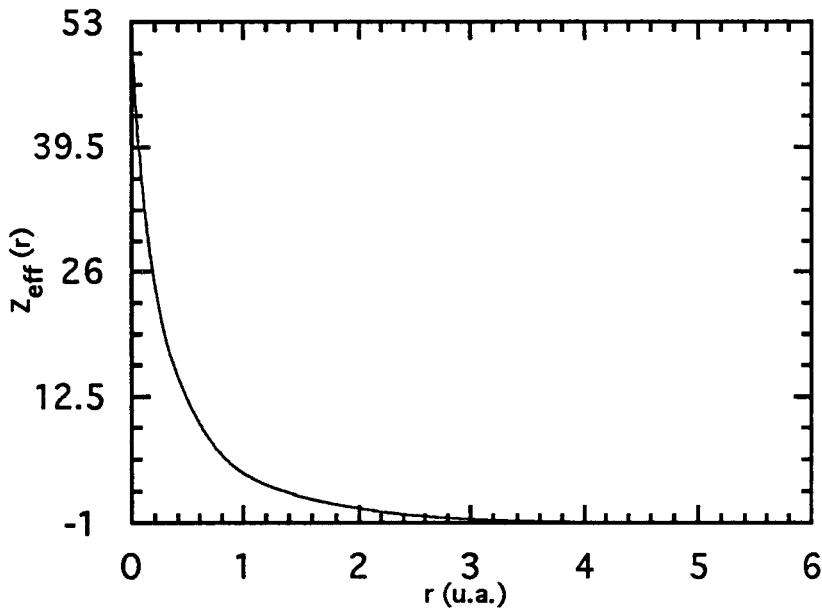
*fig. II-2*  
Charge effective de  $\text{Cl}^-$



*fig. II-3*  
Charge effective de  $\text{Br}^-$

En développant  $(\cos \theta)^v$  en série de polynômes de Legendre, les éléments de matrice de VCL font intervenir, comme dans le calcul des effets de

polarisation au chapitre précédent, des intégrales à quatre polynômes de Legendre (Appendice II). Dans la base de Russel-Saunders on obtient :



*fig. II-4  
Charge effective de I'*

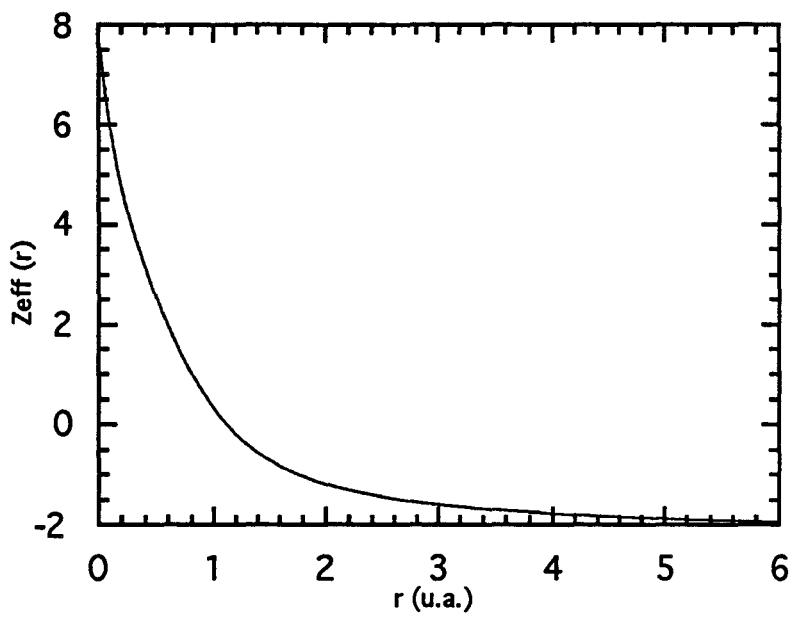
$$\langle n'l'm' | \tilde{V}_{CL} | n\ell m \rangle = \langle n'l'm' | V_{CL} | n\ell m \rangle -$$

$$\sum_{k,\mu,v,q} \xi_{\mu\nu} \left\langle n'l' \left| \frac{r^v r^k e^{-\alpha_\mu r^2}}{r^{k+1}} \right| n\ell \right\rangle \begin{pmatrix} q & \ell & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q & \ell & \ell' \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} \delta_{mm'}$$

$$\left[ \frac{2r+1}{v+r+1} \begin{pmatrix} q & k & r \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 + \sum_s (4s+2r+1) \right]$$

$$\frac{2^{2s} (p/2)_! (v+r)_! (s+(v+r)/2)_!}{((p/2)-s)_! (v+r+2s+1)_! ((v+r)/2)_!} \begin{pmatrix} q & k & 2s+r \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (II-18)$$

où  $\langle n'l'm' | V_{CL} | n\ell m \rangle$  est donné par (I-21). Les différents indices et le paramètre  $\xi_{\mu\nu}$  sont définis dans l'appendice IV ainsi que le détail du calcul aboutissant à cette formule. Dans la table (II-1) nous reportons les paramètres  $A_\mu$  et  $\alpha_\mu$  des fonctions d'ajustement des charges effectives des différents ligands simples. Dans ce mémoire nous nous limiterons à cette formulation mathématique que nous mettrons en application dans un travail ultérieur.



*fig. II-5*  
Charge effective de  $O^{2-}$

	F-	Cl-	Br-	I-	$O^{2-}$
$A_\mu$	1.79845	2.33637	4.76553	5.01703	1.40445
	2.23306	3.42928	8.84339	9.75248	1.87953
	4.08881	5.20135	13.0309	15.4220	3.28466
	1.54337	4.53742	5.17153	14.3512	2.35508
		2.01496	3.05568	5.53562	0.72423
$\alpha_\mu$	200.120	658.236	970.762	2649.83	243.432
	16.8062	53.5773	71.9674	212.045	23.0671
	2.29156	9.6504	7.91289	28.0080	2.49601
	0.48277	1.01025	1.17578	3.67674	0.55024
		0.2715	0.27518	0.68814	0.06785
				0.19421	

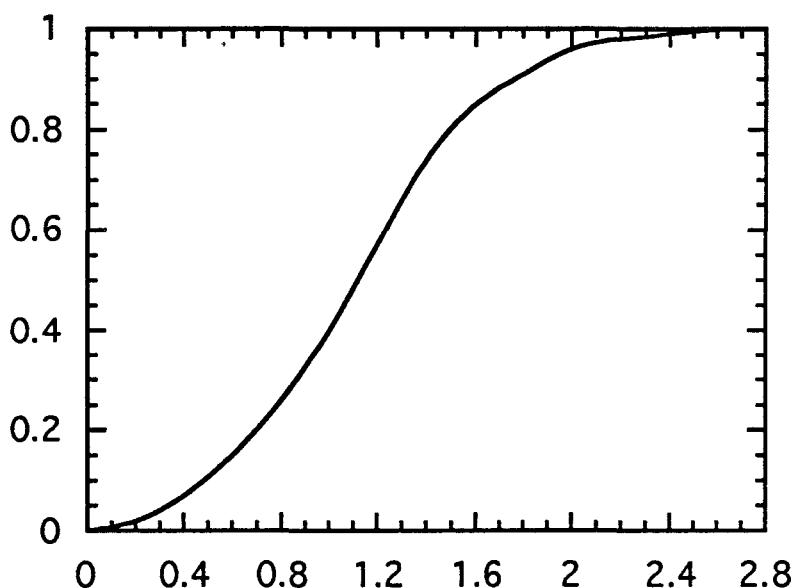
*Table II-1*  
Paramètres d'ajustement des charges effectives

### **3 - Analyse des approximations de la théorie :**

La théorie du champ de ligand appliquée aux molécules diatomiques ne pouvait que séduire les chimistes désirant se passer des calculs lourds tout en espérant avoir des estimations fiables de certaines grandeurs moléculaires.

On sait que la liaison purement ionique dans une molécule diatomique est une vision simpliste d'un problème compliqué. Il existe toujours un pourcentage de liaison covalente dont la prise en compte nécessite un calcul exact des recouvrements des nuages électroniques des deux atomes de la molécule.

La figure (II-6) [29] donne l'évolution du caractère ionique (grandeur sans unité et variant de 0 à 1) d'une molécule diatomique MX en fonction de la différence des électro-négativités des atomes M et X. Connaissant les électronégativités des halogènes et des alcalino-terreux, on peut donner une estimation du caractère ionique  $x$  des liaisons dans les halogénures des alcalino-terreux (table II-2).

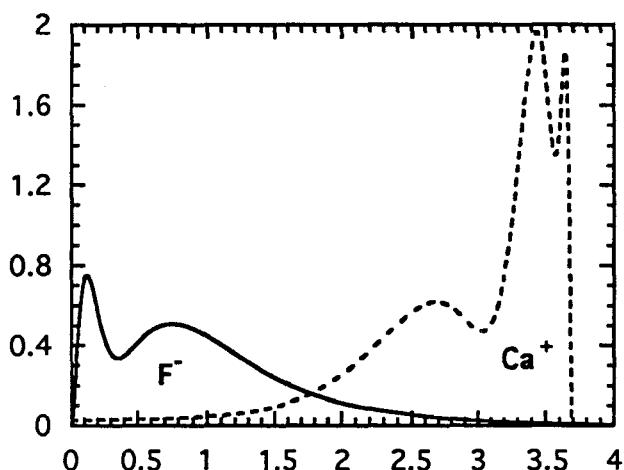


*fig. II-6  
Evolution du caractère ionique avec  
la différence d'électronégativité*

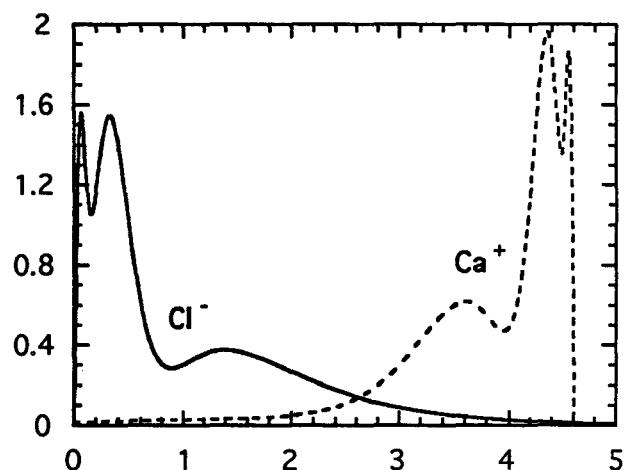
Molécule	$x \approx$	Molécule	$x \approx$	Molécule	$x \approx$
CaF	1	SrF	1	BaF	1
CaCl	0.98	SrCl	0.98	BaCl	0.99
CaBr	0.96	SrBr	0.96	BaBr	0.97
CaI	0.86	SrI	0.86	BaI	0.88

**Table II-2**  
*Caractère ionique des monohalogénures d'alcalino-terreux*

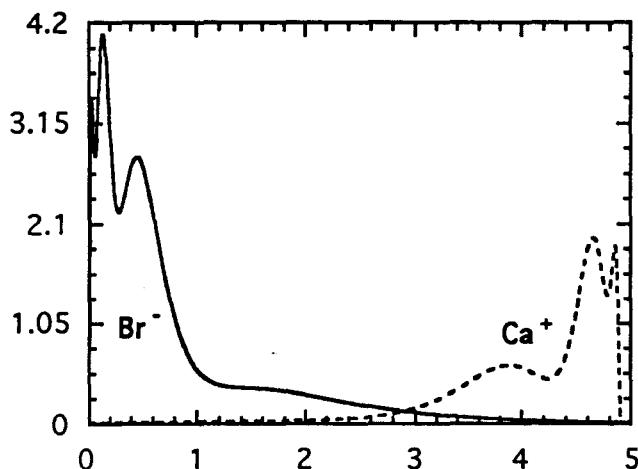
On comprend d'après cette table pourquoi la théorie du champ de ligand a pu être appliquée avec succès à ces molécules. Il n'y a que dans les iodures que la contribution de la covalence devrait être relativement importante.



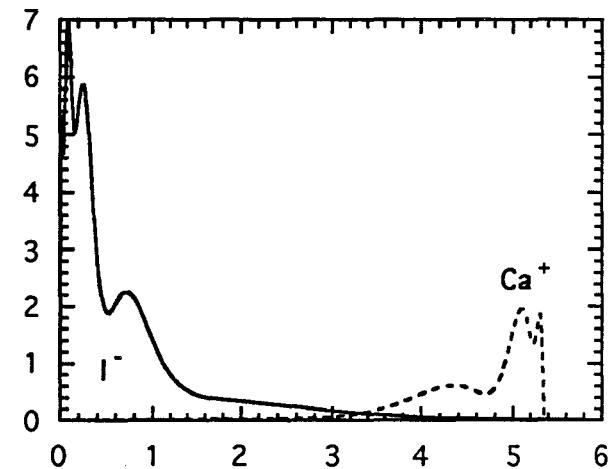
*fig. II-7*



*fig. II-8*



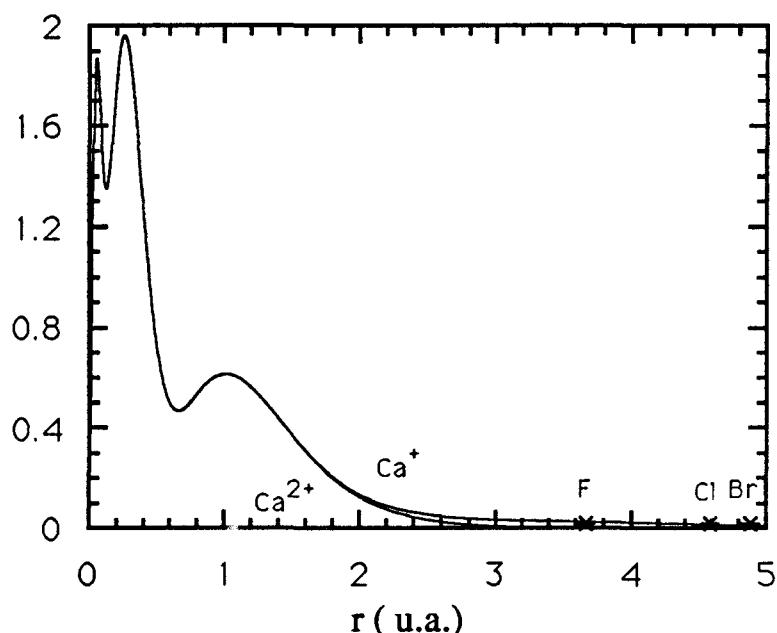
*fig. II-9*



*fig. II-10*

La similitude qui existe entre les halogénures de calcium vis-à-vis de la théorie du champ de ligand peut se voir aisément en traçant les densités de charges radiales des nuages électroniques de  $\text{Ca}^+$  et  $\text{X}^-$  sur l'axe internucléaire (fig. II-7-10). On constate notamment que les recouvrements sont du même ordre pour tous ces halogénures ( à noter la différence d'échelle sur les axes verticaux ). La croissance de l'étendue radiale des nuages de  $\text{X}^-$ , quand la masse de  $\text{X}$  augmente, est compensée par celle des longueurs de liaison de  $\text{CaX}$ . Notons que, dans les figures II (7-10), les densités de charges des deux ions de la molécule sont centrées à des distances correspondant aux distances internucléaires d'équilibre. La prise en compte de ces recouvrements dans le calcul pourrait améliorer les résultats concernant certains paramètres spectroscopiques comme les constantes spin-orbite ( voir chapitre IV ).

Dans la figure (II-11), nous avons reporté l'évolution, sur l'axe moléculaire, des densités radiales de  $\text{Ca}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Les deux courbes se superposent pour  $R$  inférieur 2 u.a. On remarque en particulier que la densité radiale de  $\text{Ca}^{2+}$  est nulle au niveau des ligands ( qui sont représentés aux distances d'équilibre des différentes molécules  $\text{CaX}$  ). Ainsi, l'approximation du non-recouvrement entre  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{X}^-$  sera, elle aussi, justifiée.



*fig. II-11*  
Densités de charge radiales de  $\text{Ca}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$

La discussion précédente vaut également pour les halogénures de strontium et pour ceux du baryum, quoique pour ces derniers les effets relativistes soient susceptibles de jouer un rôle.

### **III - FORMULATION RELATIVISTE DE LA THEORIE DU CHAMP DE LIGAND ET TRAITEMENT DE L'EFFET SPIN-ORBITE**

- |   |       |
|---|-------|
| <b>1 - Effets relativistes en physique<br/>atomique et moléculaire</b>                | p. 36 |
| <b>2 - Le hamiltonien atomique<br/>relativiste</b>                                    | p. 38 |
| <b>3 - Calcul semi-empirique des<br/>constantes spin-orbites<br/>moléculaires</b>     | p. 42 |
| <b>4 - Formulation relativiste des<br/>éléments de matrice de <math>V_{CL}</math></b> | p. 48 |

La théorie du champ de ligand, telle que nous l'avons formulée jusqu'à présent, est une théorie totalement non-relativiste. Elle ne permet donc pas de prendre en considération les effets importants que produisent les interactions spin-orbite sans inclure les constantes spin-orbite atomiques comme des paramètres supplémentaires dans le calcul. L'objet de ce troisième et dernier chapitre théorique sera justement de combler cette lacune en présentant d'une part le mode de traitement semi-empirique habituel de ces effets, puis en développant une formulation totalement relativiste de la LFT ( RLFT ).

# **1 - Effets relativistes en physique atomique et moléculaire**

La physique du monde classique suppose infinie la vitesse de la lumière et négligeables les interactions de cette dernière avec la matière. Les lois gouvernant ce monde sont dites *newtoniennes* et forment la mécanique classique. En mécanique quantique non-relativiste, la vitesse de la lumière est toujours supposée infinie, mais le principe de Heisenberg tient compte, implicitement, de l'interaction lumière-matière. La prise en compte de la valeur finie de la vitesse de la lumière conduit à la mécanique quantique relativiste. Ainsi, on appelle communément *effets relativistes* en mécanique quantique les effets liés à la finitude de la vitesse de la lumière.

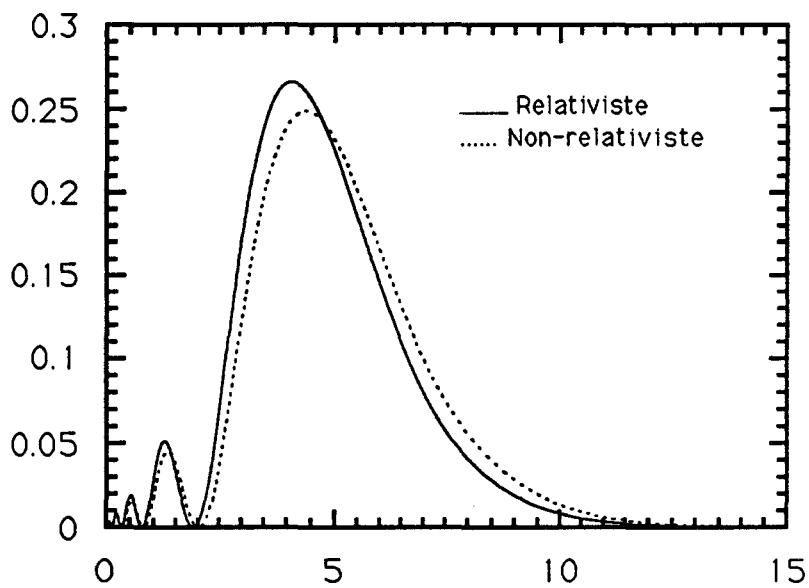
Les effets relativistes peuvent être classés en catégories comme l'effet de masse, l'effet de Darwin, l'effet spin-orbite, l'effet spin-spin, l'interaction de Breit, etc.... La correction de masse est à apporter à l'énergie cinétique de l'électron et est due à la variation de sa masse avec la vitesse. L'effet spin-orbite provient du couplage du spin de l'électron avec son moment angulaire orbital. L'interaction de Breit est tout simplement un effet spin-orbite biélectronique. La correction de Darwin est un terme provenant directement de l'équation de Dirac et ne peut être expliquée par une image simple [34]. Parmi tous ces effets, celui qui intéresse les spectroscopistes, et sur lequel nous nous focaliserons, est l'effet spin-orbite, le seul à produire des levées de dégénérescence intra-configurationnelles.

Les corrections relativistes ont une importance significative dans le calcul des propriétés électroniques des atomes lourds et des molécules les contenant. Elles sont d'autant plus importantes que les électrons considérés sont internes, puisque ceux-ci, pour éviter l'effondrement sur le noyau, doivent se mouvoir plus rapidement. Ceci n'exclut pas l'influence de la relativité sur les électrons de valence puisque toute correction apportée aux orbitales internes entraîne, par orthogonalité, une modification des orbitales de valence. Il s'ensuit une contraction de ces dernières [35] et une augmentation (en valeur absolue) de leurs énergies orbitalaires [36] et par conséquent des énergies d'ionisation des atomes [6].

La contraction lanthanide (diminution brusque du rayon atomique en passant du baryum au lanthane) est généralement attribuée à un écrantage

incomplet de la couche 4f [37]. Les calculs ab-initio montrent, cependant, que la relativité contribue pour environ 30 % dans cette contraction [38]. Enfin, notons que la contraction des nuages électroniques est plus marquée pour les orbitales pénétrantes (s et p), et s'atténue avec l'accroissement de  $\ell$  (figs. III-1,2).

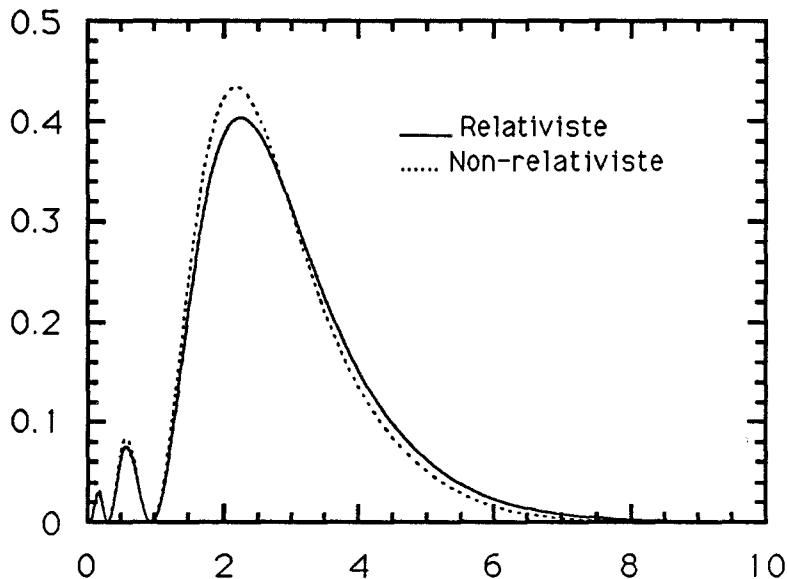
Dans le cas des molécules, les effets relativistes trouvent leur origine dans les atomes qui les constituent. En effet, puisque la liaison chimique est due au recouvrement des orbitales atomiques, la contraction relativiste de ces dernières conduit inéluctablement à la diminution des longueurs de liaison [39]. Les effets relativistes dus à la forme du potentiel d'interaction sont dits *effets relativistes indirects*, contrairement aux *effets relativistes directs* liés à l'énergie cinétique [40]. Quand les effets indirects sont négligeables, la contraction de la liaison entraîne une augmentation de son énergie de dissociation, mais quand ils sont dominants c'est l'inverse qui se produit [41]. Enfin, quand ces deux effets sont comparables, l'énergie de dissociation diminue avec la contraction de la longueur de liaison [42].



*fig. III-1*  
Densité radiale 6s de La( $^2F$ )

L'interaction spin-orbite contribue de façon significative aux propriétés spectroscopiques des molécules contenant des atomes lourds. Même si l'état fondamental est à couches fermées, les états excités peuvent provenir de configurations à couches ouvertes, et ces états électroniques purs sont donc non seulement "éclatés" en multiplets par l'effet spin-orbite mais aussi ils se trouvent

mélangés avec d'autres états de même symétrie  $\Omega$ . Ceci produit un certain nombre de caractéristiques intéressantes dans les courbes d'énergie potentielle comme les doubles puits ou les barrières par suite des règles de sélection relativistes [43-45].



*fig. III-2*  
Densité radiale 5d de La ( $^2D$ )

## 2 - Le hamiltonien atomique relativiste :

Les molécules traitées dans notre travail ont l'avantage d'être monovalentes et nos calculs se réduisent donc à la résolution d'équations d'onde monoélectroniques avec des potentiels modèles variés. Le hamiltonien de Dirac pour un système monoélecttronique est donné par :

$$H_D = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta c^2 + V(r) \quad (\text{III-1})$$

où  $\vec{\alpha}$  et  $\beta$  sont des matrices d'ordre quatre définies dans la représentation standard [46] par :

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (\text{III-2})$$

les  $\vec{\sigma}$  étant les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

et  $V(r)$  est le potentiel central où se meut l'électron. L'équation de Dirac mono-électronique s'écrit :

$$H_D |\psi\rangle = E_D |\psi\rangle \quad (\text{III-3})$$

où, compte tenu de la forme (III-2) des matrices  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\Psi$  est une fonction d'onde à quatre composantes ( bispineur ) qui s'écrit :

$$\Psi_{n\kappa m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) \Omega_{km}(\theta, \varphi) \\ i Q_{n\kappa}(r) \Omega_{-km}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (\text{III-4})$$

$n$  est le nombre quantique principal,  $\kappa$  l'équivalent relativiste du nombre quantique  $\ell$ , et  $m$  est la projection, sur l'axe z, du moment cinétique total  $j$ .  $P_{n\kappa}$  et  $Q_{n\kappa}$  sont dites respectivement composantes large et étroite de la fonction d'onde  $\Psi$ .  $\Omega_{km}$  est un spinor angulaire défini par :

$$\Omega_{km}(\theta, \varphi) = \sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} (-)^{\ell+m-1/2} [j]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & 1 \\ m - m_s & \frac{1}{2} \\ m_s & -m \end{pmatrix} Y_{\ell, m-m_s}(\theta, \varphi) \Phi^{m_s} \quad (\text{III-5})$$

avec les fonctions de spin :

$$\Phi^{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \Phi^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Le nombre quantique  $\kappa$  est défini par :

$$\kappa = \begin{cases} -\ell & \text{si } j = \ell - 1/2 \\ \ell + 1 & \text{si } j = \ell + 1/2 \end{cases}$$

En reportant (III-1), (III-4) et (III-5) dans (III-3) on obtient un système de deux équations couplées pour les composantes  $P_{n\kappa}$  et  $Q_{n\kappa}$  ( on utilise les unités atomiques où  $c = 137.036$  ) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d P_{n\kappa}}{d r} = \frac{\kappa}{r} P_{n\kappa} + \frac{2 c}{B_{n\kappa}} Q_{n\kappa} \\ \frac{d Q_{n\kappa}}{d r} = - \frac{\kappa}{r} Q_{n\kappa} - \frac{(E_{n\kappa} - V(r))}{c} P_{n\kappa} \end{array} \right. \quad (III-6)$$

avec  $B_{n\kappa} = \left[ 1 + \frac{1}{2 c^2} (E_{n\kappa} - V(r)) \right]^{-1}$  et  $E_{n\kappa} = E_D - c^2$ .

Le développement du calcul aboutissant à ce système est présenté dans l'appendice V. Notons que dans la limite non-relativiste (ie.  $c$  infinie) on a :

$$\frac{d^2 P_{n\kappa}}{d r^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} P_{n\kappa} + 2(E_{n\kappa} - V(r)) P_{n\kappa} = 0 (1/c^2) \quad (III-7)$$

et  $Q_{n\kappa} \approx \frac{1}{2 c} \left( \frac{d}{d r} - \frac{\kappa}{r} \right) P_{n\kappa} \quad (III-8)$

Ainsi,  $P_{n\kappa}$  tend vers la fonction d'onde de Schrödinger et  $Q_{n\kappa}$  vers zéro [47]. Il faut noter que  $Q_{n\kappa}$  est négligeable par rapport à  $P_{n\kappa}$  sauf aux courtes distances où elle domine. Cette caractéristique de la composante étroite aux courtes distances évite à la solution de l'équation de Dirac d'être singulière à cause de la forte décroissance de la composante large pour le potentiel coulombien. La contraction relativiste des orbitales atomiques, qui entraîne une contraction du nuage électronique, est plus marquée pour les orbitales pénétrantes ( $|\kappa| = 1$ ) [35]. Le nombre de nœuds de  $P_{n\kappa}$  est, comme dans la limite non-relativiste, ( $n - \ell - 1$ ) mais, pour  $Q_{n\kappa}$ , il dépend de  $\kappa$  et vaut ( $n - |\kappa|$ ). Bien sûr, dans le cas d'un pseudopotentiel, le comptage des nœuds commence à partir du premier état de valence pour chaque symétrie  $\ell$ .

Pour simplifier la résolution du système (III-6), on a choisi d'en déduire une forme soluble par la méthode simple de Numerov-Johnson [48]. En éliminant  $Q_{n\kappa}$  de la première des deux équations du système (III-6) on obtient :

$$\left\{ \left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2 r^2} - (E_{n\kappa} - V(r)) \right] - \frac{1}{2 c^2} (E_{n\kappa} - V(r))^2 - \frac{B_{n\kappa}}{4 c^2} \left( \frac{1-\kappa}{r} \right) \frac{dV}{dr} - \frac{B_{n\kappa}}{4 c^2} \frac{dV}{dr} \left( \frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) \right\} P_{n\kappa} = 0 \quad (III-9)$$

Le terme entre crochets correspond à la limite non-relativiste. Les termes suivants, qui sont tous d'ordre  $c^2$  par rapport à la limite classique, représentent respectivement l'effet de masse, l'effet spin-orbite et l'effet de Darwin. Des formalismes simplificateurs permettent de se passer de la composante étroite [49-51]. Dans la formulation de Barthelat, Pelissier et Durand [49] que nous adopterons, l'équation d'onde obtenue est exacte dans le cas monoélectronique et s'écrit :

$$\left\{ \left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - (E_{nk} - V(r)) \right] - \frac{1}{2c^2} (E_{nk} - V(r))^2 + \frac{\kappa}{2Z} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{Z^2}{\kappa^2 c^2}} \right) \frac{dV}{dr} \right\} P_{nk} = 0 \quad (\text{III-10})$$

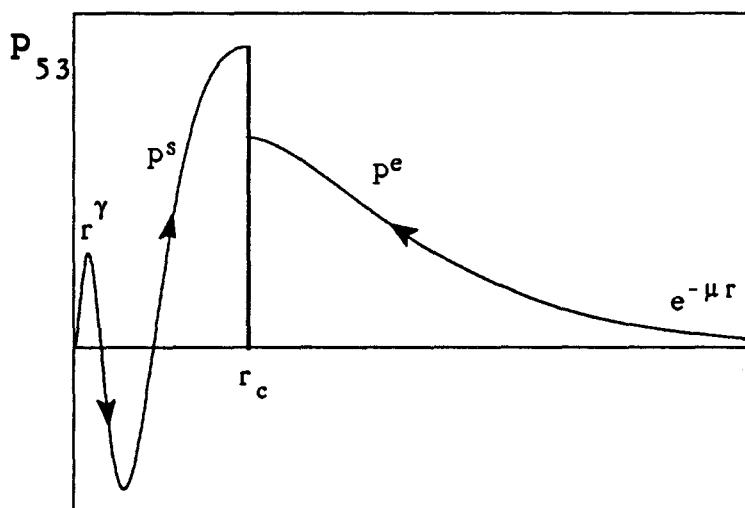
Pour résoudre (III-10) on procède comme suit : On prend  $P_{nk}$  égale à  $r^\gamma$  pour quelques points voisins de l'origine ( $\gamma = \sqrt{\kappa^2 - Z^2/c^2}$ ). On lance ensuite la procédure de Numerov-Johnson en comptant le nombre de nœuds de  $P_{nk}$ . Après le dernier nœud, on arrête l'intégration sortante quand  $dP_{nk}^s/dr$  s'annule, soit en  $r_{c1}$ . On choisit ensuite un point  $r_t$  suffisamment loin de l'origine et à partir duquel on prend la forme asymptotique  $e^{-\mu r}$  de  $P_{nk}$  ( $\mu = \sqrt{-E_{nk}(2 - E_{nk}/c^2)}$ ). On relance enfin la procédure de Numerov-Johnson à partir de  $r_t$  avec un pas négatif jusqu'à ce que  $dP_{nk}^e/dr$  s'annule, soit en  $r_{c2}$ . On itère ces étapes sur l'énergie jusqu'à ce que  $r_{c1} = r_{c2} = r_c$ . Pour connecter les parties entrante et sortante de la solution, on écrit :

$$P_{nk}(r) = \begin{cases} \frac{P_{nk}^s(r)}{P_{nk}^s(r_c)} & \text{si } r \leq r_c \\ \frac{P_{nk}^e(r)}{P_{nk}^e(r_c)} & \text{si } r \geq r_c \end{cases} \quad (\text{III-11})$$

et on normalise la solution finale en la divisant par le facteur  $\mathcal{N}$  défini par :

$$\mathcal{N}^2 = \int_0^\infty P_{nk}^2 dr \quad (\text{III-12})$$

Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, ayant négligé les effets de corrélation et d'échange différentiels cœur-valence, les états de valence des ions métalliques dont nous avons besoin peuvent être assez bien décrits par des fonctions d'onde monoélectroniques données par (III-4) avec ( $Q = 0$ ), solutions de (III-10), en prenant pour  $V(r)$  un pseudopotentiel représentant l'action du cœur fermé. A l'aide de ces fonctions d'onde, supposées former une base complète, on effectue le calcul des éléments de matrice du potentiel du champ de ligand  $V_{CL}$  pour déduire, après diagonalisation, les énergies de transition des molécules MX. Ceci nécessitera une formulation relativiste de ces éléments de matrice qui, à cause de la forme (III-4) des fonctions d'onde, diffèrera de la formulation classique (§ I-4).



*fig. III-3  
Schéma de la procédure Numerov-Johnson*

Avant de développer, pour la première fois, cette formulation complètement relativiste de la théorie du champ de ligand, nous allons montrer comment ce problème a été jusqu'ici abordé semi-empiriquement.

### 3 - Le calcul semi-empirique des constantes spin-orbite :

L'application de la théorie du champ de ligand aux molécules diatomiques s'est trouvée confrontée, à ses débuts, au problème posé par la non-disponibilité des fonctions d'onde de valence de l'ion métallique [2,15]. Récemment, Allouche, Wannous et Aubert-Frécon [9] ont déterminé ces fonctions d'onde,

pour les ions alcalino-terreux, à l'aide d'un potentiel de type Klapisch [31,32] qui, même ajusté pour reproduire les constantes spin-orbite, ne donne pas le bon comportement à l'origine.

Pour remédier à ce problème, on ajoute à la liste des données empiriques nécessaires au calcul, les écarts spin-orbite expérimentaux. Néanmoins, les éléments de matrice hors-diagonale du hamiltonien spin-orbite  $H_{SO}$  ne sont pas disponibles expérimentalement et ne peuvent être calculés à cause des défauts des fonctions d'onde utilisées.

Le hamiltonien spin-orbite monoélectronique s'écrit en unités atomiques [55] :

$$H_{SO} = a(r) \left( \ell_z s_z + \frac{1}{2} (\ell^+ s^- + \ell^- s^+) \right) \quad (III-13)$$

où  $a(r) = \frac{1}{2 c^2 r} \frac{dV}{dr}$  (III-14)

$H_{SO}$  est diagonal en  $\ell$ . Ses éléments de matrice entre les états moléculaires (I-5) résultant de la théorie du champ de ligand s'écrivent :

$$\langle \psi^e | H_{SO} | \psi^e \rangle = \sum_{n,n',\ell} C_{n,\ell} C_{n',\ell} \zeta_{n,n',\ell} \left( \lambda m_s + \frac{1}{2} \langle \lambda' m' | \ell^+ s^- + \ell^- s^+ | \lambda m_s \rangle \right) \quad (III-15)$$

Les coefficients  $C$  donnent la composition atomique des orbitales moléculaires et les constantes diagonales  $\zeta_{n\ell}$  sont déduites de la règle de Landé [52] :

$$\zeta_{n\ell} = \frac{2 \Delta E_{SO}}{2\ell + 1} \quad (III-16)$$

Les calculs de Rice-Martin-Field [56] sur CaF ont donné :

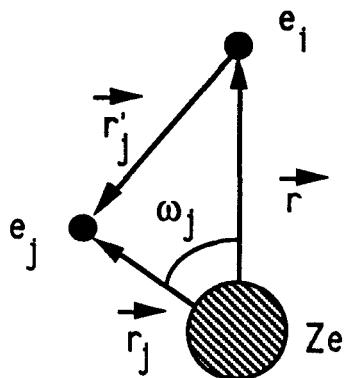
$$|C_{4p}|^2 = .69 \quad |C_{3d}|^2 = .24 \quad |C_{5p}|^2 = .07$$

En se limitant à  $\Delta\lambda = 0$  et en négligeant les termes hors-diagonale, ils obtiennent pour la constante spin-orbite de l'état  $A^2\Pi$  :

$$A = |C_{4p}|^2 \zeta_{4p} + |C_{3d}|^2 \zeta_{3d} + |C_{5p}|^2 \zeta_{5p} = 112 \text{ cm}^{-1}$$

à comparer avec la valeur expérimentale  $71 \text{ cm}^{-1}$ . Or le terme négligé vaut, en valeur absolue,  $38 \text{ cm}^{-1}$  si on prend pour le terme croisé  $\zeta_{4p5p}$  la moyenne géométrique de  $\zeta_{4p}$  et  $\zeta_{5p}$ . Un calcul ab-initio de Ross et Pitzer a montré que cet élément  $\zeta_{4p5p}$  est négatif pour un choix de phase où les orbitales ont toutes leur lobe le plus interne de même signe. Ceci a pour effet de réduire sensiblement la valeur calculée de  $A$  et de la ramener à  $74 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est très proche de la valeur expérimentale. Jakubek et Field [57] ont étendu ce calcul à l'état  $\tilde{C}^2\Delta$  de CaOH et CaOD et aux états  $A^2\Pi$ ,  $A'^2\Delta$ ,  $C^2\Pi$  et  $E^2\Pi$  de BaF [58]. Vue la similitude qui existe entre les halogénures CaX, SrX et BaX, nous utiliserons pour les fonctions d'onde de  $\text{Ba}^+$  et  $\text{Sr}^+$  la même convention de phase que pour celles de  $\text{Ca}^+$ .

Pour exprimer plus formellement les constantes spin-orbite hors-diagonale nous avons tenté de modéliser le potentiel de cœur agissant sur l'électron de valence de l'ion métallique.



*fig. III-4  
Coordonnées des électrons de cœur*

Soit  $\Psi_j$  la fonction d'onde d'un électron  $j$  du cœur de l'ion métallique. Le potentiel ressenti par l'électron de valence s'écrit en négligeant l'interaction d'échange :

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_j \iiint \Psi_j^2 \frac{d^3 r_j}{r_j}$$

où  $r$ ,  $r_j$  et  $r'_j$  sont spécifiés dans la figure (III-4). En développant  $r'_j$  en série de polynômes de Legendre on a :

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_k \sum_j \int \int Y_{l,m_j}^k P_k(\cos \omega_j) d\omega_j \int \frac{r_j^k r_j^2}{r_j^{k+1}} R_{n,l_i}^2 dr_j \quad (\text{III-17})$$

avec  $r_< = \min(r, r_j)$  et  $r_> = \max(r, r_j)$ . Les termes correspondant aux valeurs non nulles de  $k$  représentent la non-sphéricité de  $V(r)$ , mais pour des raisons de symétrie, leur valeur moyenne sur  $m_j$  est nulle [53]. Donc :

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_j \left[ \frac{1}{r} \int_0^r R_{n,l_i}^2 r_j^2 dr_j + \int_r^\infty R_{n,l_i}^2 r_j dr_j \right] \quad (\text{III-18})$$

d'où, d'après (III-14), :

$$a(r) = \frac{1}{2 c^2} \frac{1}{r^3} \left( Z - \sum_j \int_0^r R_{n,l_i}^2 r_j^2 dr_j \right) \quad (\text{III-19})$$

On retrouve ainsi la forme hydrogénoid de  $a(r)$  :

$$a(r) = \frac{1}{2 c^2} \frac{Z^*(r)}{r^3} \quad (\text{III-20})$$

où  $Z^*(r)$  est la charge effective du cœur vue par l'électron de valence à la distance  $r$  du noyau. A une distance infinie on retrouve la valeur usuelle ( $Z - N_c$ ) [37]. Notons que l'expression de  $Z^*(r)$  exprime tout simplement que le champ, en un point  $r$ , dû à une distribution de charge sphérique est déterminé par la charge totale à l'intérieur de la sphère de rayon  $r$ . Les constantes spin-orbite croisées s'écrivent finalement :

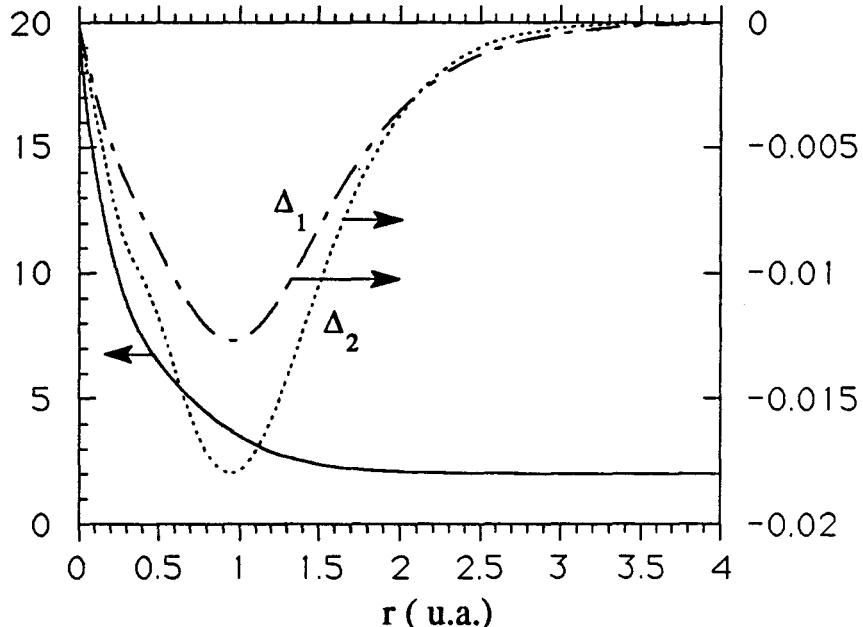
$$\zeta_{nn'l} = \frac{1}{2 c^2} \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l} \frac{Z^*(r)}{r} dr \quad (\text{III-21})$$

Notons que dans l'approximation du cœur gelé, le calcul de la charge effective du cœur dépend peu de l'état électronique du nuage de valence. Ceci

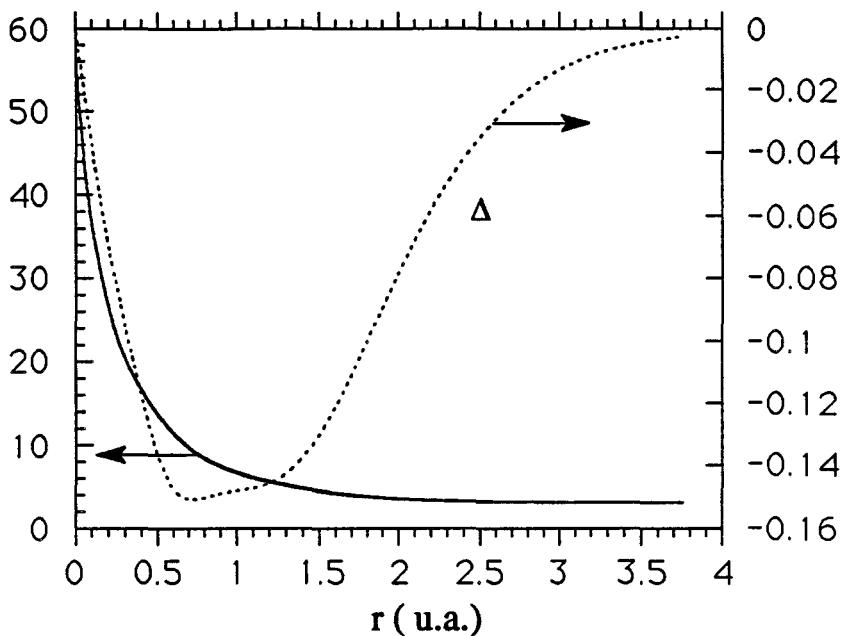
est bien illustré par la figure (III-5) où l'on a représenté la charge effective de  $\text{Ca}^{2+}$  dans trois cas différents (isolé, dans  $\text{Ca}^+$  ( ${}^2\text{S}$ ) et dans  $\text{Ca}$  ( ${}^2\text{S}$ )), ainsi que les différences entre ces différentes courbes ( $\Delta_1 = \text{Ca}^{2+} - \text{Ca}^+$ ,  $\Delta_2 = \text{Ca}^{2+} - \text{Ca}$ ). La figure (III-6) donne les charges effectives de  $\text{La}^{3+}$  dans  $\text{La}({}^2\text{F})$  et dans  $\text{La}({}^2\text{D})$  et leur différence  $\Delta$ . On note que dans les deux figures, l'axe vertical de droite est celui de  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta$ .

Malheureusement, les résultats obtenus avec cette procédure simple et explicite sont erronés. L'origine physique de ceci est que les fonctions d'onde calculées avec le potentiel (III-18) n'ont pas le bon comportement à l'origine du fait que les électrons correspondants ne sont pas admis à pénétrer dans le cœur.

Signalons enfin qu'un calcul récent, par Berg et ses collaborateurs, sur les états de Rydberg de  $\text{CaF}$  [30] traite du spin-orbite de façon astucieuse. En partant de l'analogie entre les orbitales de Rydberg atomiques et moléculaires, les auteurs écrivent les constantes spin-orbite (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des états moléculaires sous une forme similaire à celle de Landé [59] pour les atomes :



*fig. III-5*  
Charge effective de  $\text{Ca}^{2+}$  dans trois cas (isolé, dans  $\text{Ca}^+$  et dans  $\text{Ca}$ )



*fig. III-6*  
*Charge effective de  $\text{La}^{3+}$*   
*dans  $\text{La}$  ( $^2\text{F}$  et  $^2\text{D}$ )*

$$A_{\text{so}} = C \frac{Z_o^2 Z_i^2 (\ell)}{n^*{}^3}$$

où  $C = 5,8437 \text{ cm}^{-1}$ .  $n^*$  est un nombre quantique effectif défini pour chaque état de Rydberg par :

$$E = E_{\text{IP}} - \frac{\mathcal{R}_{\text{CaF}}}{n^*{}^2}$$

Le défaut quantique  $\mu = (n - n^*)$  est presque constant à l'intérieur de chaque série de Rydberg.  $\mathcal{R}_{\text{CaF}}$  est la constante de Rydberg moléculaire ( $\mathcal{R}_{\text{CaF}} = 109736,3 \text{ cm}^{-1}$ ).  $Z_o$  et  $Z_i$  sont respectivement la charge nette de  $\text{CaF}^+$  ( $Z_o \approx 1$ ) et sa charge effective vue dans la région du cœur par les électrons pénétrants. Cette dernière dépend du nombre quantique  $\ell$  de l'état nominal composant l'état moléculaire considéré. Malheureusement, cette démarche suréstime les écarts spin-orbite des états de valence qui sont considérés comme les "terminus" de séries de Rydberg.

## 4 - Formulation relativiste des éléments de matrice de $V_{CL}$ :

Notre motivation dans la formulation relativiste est double. Comme les effets relativistes ne déplacent pas identiquement les états atomiques [36], il devrait en être le cas aussi pour les états moléculaires résultant d'un calcul de champ de ligand, puisque celui-ci est un traitement pseudo-atomique du problème moléculaire. D'autre part, le calcul des écarts spin-orbite moléculaires prendra en compte, de manière exacte, les écarts spin-orbite de l'ion métallique sans que le problème des éléments croisés  $\zeta_{nn'l}$  se pose explicitement.

Dans la suite, nous utiliserons la notation  $|n\ell jm\rangle$  pour les vecteurs de base dans l'espace des états de l'ion métallique libre. Leurs projections dans l'espace de configuration :

$$\langle \vec{r} | n\ell jm \rangle = \psi_{nkm}(\vec{r})$$

sont données en (III-4). S'inspirant de la notation de Bethe et Salpeter [34, p.64], nous écrirons :

$$\langle \vec{r} | n\ell jm \rangle = \begin{pmatrix} \langle \vec{r} | n\ell jm,g \rangle \\ \langle \vec{r} | n\ell jm,e \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle r | n\ell j,g \rangle \times \theta\phi | \ell jm,g \rangle \\ \langle r | n\ell j,e \rangle \times \theta\phi | \ell jm,e \rangle \end{pmatrix} \quad (III-22)$$

où  $\ell = j - \frac{1}{2} \text{sgn}(\kappa)$  pour la composante large (g) et  $\ell = j + \frac{1}{2} \text{sgn}(\kappa)$  pour la composante étroite (e).

Les éléments de matrice de  $V_{CL}$ , donné par (I-13), dans la base  $\{|n\ell jm\rangle\}$  s'écrivent symboliquement :

$$\begin{aligned} & \langle n' \ell' j' m' | V_{CL} | n \ell j m \rangle = \\ & \sum_k \sum_{\eta=g,e} \langle n' \ell' j', \eta | B_0^k | n \ell j, \eta \rangle \langle \ell' j' m', \eta | C_0^{(k)} | \ell j m, \eta \rangle \quad (III-23) \end{aligned}$$

En utilisant l'algèbre tensorielle exposée dans [3,54], on peut expliciter (III-23) analytiquement. Le théorème de Wigner-Eckart donne :

$$\langle \ell' j' m', n | C_0^{(k)} | \ell j m, n \rangle = (-)^{j'-m'} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \langle \ell' j' , n || C_0^{(k)} || \ell j , n \rangle \quad (\text{III-24})$$

où les doubles barres désignent l'élément de matrice réduit. Comme le tenseur  $C^{(k)}$  n'agit que sur la partie orbitale des spin-orbitales  $|n \ell j m\rangle$ , son élément de matrice réduit s'écrira :

$$\langle \ell' j' , n || C_0^{(k)} || \ell j , n \rangle = \langle \ell' , n || C^{(k)} || \ell , n \rangle (-)^{\ell'+j+k+1/2}$$

$$\left\{ \begin{matrix} j & j' & k \\ \ell & \ell' & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \sqrt{[j,j']}$$

où  $\{ \}$  désigne un symbole 6j. Enfin, en utilisant, dans (III-24), une expression reliant les symboles 3j et 6j :

$$\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = -\sqrt{[\ell,\ell']} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j & j' & k \\ \ell & \ell & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \quad (\text{III-25})$$

et l'expression des éléments réduits de  $C^{(k)}$  :

$$\langle \ell' , n || C^{(k)} || \ell , n \rangle = (-)^{\ell'} \sqrt{[\ell,\ell']} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

on obtient :

$$\langle \ell' j' m', n | C_0^{(k)} | \ell j m, n \rangle = (-)^{m'+1/2} \sqrt{[j,j']} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j & k & j' \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \quad (\text{III-26})$$

Et finalement (III-23) devient :

$$\langle n' \ell' j' m' | V_{CL} | n \ell j m \rangle = \sum_k (-)^{m'+1/2} \sqrt{[j,j']} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j & k & j' \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \langle n' \ell' j' | B_0^k | n \ell j \rangle \quad (\text{III-27})$$

où

$$\langle n' \ell' j' | B_0^k | n \ell j \rangle = \delta \int_0^{\infty} (P_{n'k'} P_{nk} + Q_{n'k'} Q_{nk}) \frac{r^k}{r^{k+1}} dr \quad (\text{III-28})$$

sont les paramètres radiaux relativistes. Le passage au formalisme relativiste à deux composantes se fait en annulant la composante étroite. La limite de la sommation dans (III-27) est directement liée aux règles de sélection des symboles 3j de la formule (III-25) :

$$| j - j' | \leq k \leq j + j' \quad (\text{III-29})$$

$$(j + j' + k) \text{ est } \begin{cases} \text{pair si } \kappa\kappa' < 0 \\ \text{impair si } \kappa\kappa' > 0 \end{cases}$$

Notons enfin que  $V_{CL}$  est diagonal en  $m$ , nombre quantique magnétique total, et que l'expression (III-27) de ses éléments de matrice présente une grande similitude avec le cas classique :

$$\langle n' \ell' \lambda' | V_{CL} | n \ell \lambda \rangle = \sum_k (-)^k \sqrt{[\ell, \ell']} \begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ -\lambda' & 0 & \lambda \end{pmatrix} \langle n' \ell' | B_0^k | n \ell \rangle \quad (\text{III-30})$$

Le calcul du champ de ligand se fait comme dans le cas classique. Pour chaque valeur de  $m = \lambda + m_s$ , on calcule les éléments (III-27) en tenant compte des règles de sélection (III-29), puis on diagonalise la matrice correspondante. Les énergies obtenues correspondent aux états  $\Sigma_{1/2}$  et  $\Pi_{1/2}$  pour  $m = 1/2$ ,  $\Pi_{3/2}$  et  $\Delta_{3/2}$  pour  $m = 3/2$ , et ainsi de suite. Ainsi, les écarts spin-orbite sont directement donnés par les différences ( $\Pi_{3/2} - \Pi_{1/2}$ ), ( $\Delta_{5/2} - \Delta_{3/2}$ ), ... Il faut noter cependant que dans cette méthode, les deux composantes spin-orbite de chaque état sont calculées de façons totalement indépendantes.

## REFERENCES

- 1) R.W. FIELD, *Ber. Bunsengs. Phys. Chem.* **86**, 771 (1982)
- 2) S.F. RICE, H. MARTIN et R.W. FIELD, *J. Chem. Phys.* **82**, 5023 (1985)
- 3) A.R. EDMONDS, "Angular Momentum in Quantum Mechanics" Princeton Univ. Press (1974)
- 4) E.S. RITTNER, *J. Chem. Phys.* **19**, 1030 (1951)
- 5) J.R. TESSMAN, A.H. KAHN et W. SHOCKLEY, *Phys. Rev.* **92**, 890 (1953)
- 6) S. FRAGA, J. KARWOWSKI et K.M.S. SAXENA, "Handbook of Atomic Data" Elsevier Scientific Publishing Compa (1976)
- 7) T. TORRING, W.E. ERNST et S. KINTDT, *J. Chem. Phys.* **81**, 4614 (1984)
- 8) T. TORRING, W.E. ERNST et J. KANDLER, *J. Chem. Phys.* **90**, 4927 (1989)
- 9) A.R. ALLOUCHE, G. WANNOUS et M. AUBERT-FRECON, *Chem. Phys.* **170**, 11 (1993)
- 10) A.R. ALLOUCHE et M. AUBERT-FRECON, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 599 (1994)
- 11) P. CARETTE, C. DUFOUR et B. PINCHEMEL, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 323 (1993)
- 12) C.K. JORGENSEN, *Mol. Phys.* **Z**, 417 (1964)
- 13) M. DULICK, *Ph.D Thesis, MIT* (1982)
- 14) M. GERLOCH et R.C. SLADE, "Ligand Field Parameters" Cambridge Univ. Press (1973)
- 15) P. CARETTE, *Thèse d'Etat, Univ. de Lille I* (1987)
- 16) E.H. LIEB, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 603 (1981) pour une revue générale de la Théorie de Thomas-Fermi et ses extensions.
- 17) R. LATTER, *Phys. Rev.* **99**, 510 (1951)
- 18) K. YONEI, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 93 (1985)
- 19) M. KЛАPISCH, *C.R. Acad. Sc. Paris* **B265**, 914 (1967)
- 20) L. SZASZ, "Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules" Wiley-Interscience Publ. (1985)
- 21) S. HUZINAGA et A.A. CANTU, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543 (1971)
- 22) J.C. PHILLIPS et L. KLEINMANN, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959)
- 23) W..A. GODDARD, *Phys. Rev.* **174**, 659 (1968)
- 24) P.J. HAY et W.R. WADT, *J. Chem. Phys.* **82**, a) 270, b) 284, c) 299 (1985)
- 25) V. BONIFACIC et S. HUZINAGA, *J. Chem. Phys.* **60**, 2779 (1974)
- 26) Y. SAKAI et S. HUZINAGA, *J. Chem. Phys.* **76**, 2537 (1982)
- 27) S. HUZINAGA, *J. Molec. Structure (Théoc.)* **234**, 51 (1991)
- 28) S. KATSUKI et H. TAKETA, *Solid State Comm.* **54**, 669 (1985)
- 29) C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW, "Microwave Spectroscopy" Dover Publ. (1975)
- 30) J.M. BERG, J.E. MURPHY, N.A. HARRIS et R.W. FIELD, *Phys. Rev.* **A48**, 3012 (1993)
- 31) M. AYMAR et M. TELMINI, *J. Phys.* **B24**, 4935 (1991)
- 32) C.H. GREENE et M. AYMAR, *Phys. Rev.* **A44**, 1773 (1991)

- 33) E. Clementi et C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974)
- 34) M.A. BETHE et E.E. SALPETER "Quantum Theory of One and two Electrons Atoms",  
*Springer-Verlag* (1957)
- 35) V.M. BURKE et I.P. GRANT, *Proc. Phys. Soc.* **90**, 297 (1967)
- 36) J.P. DESCLAUX, *At. Data Nucl. Data Tables* **12**, 311 (1973)
- 37) B. G. WYBOURNE "Spectroscopic Properties of Rare Earth", *Interscience Publishers, New York* (1965)
- 38) P.S. BAGUS, Y. LEE et K.S. PITZER, *Chem. Phys. Lett.* **33**, 408 (1975)
- 39) P. PYYKKO et J.P. DESCLAUX, *Acc. Chem. Res.* **12**, 276 (1979)
- 40) S. J. ROSE, I.P. GRANT et N. C. PYPER, *J. Phys. B11*, 1171 (1978)
- 41) W.H.E. SCHWARZ, S.Y. CHU et F. HARK, *Mol. Phys.* **50**, 603 (1983)
- 42) P.J. HAY, W.R. WADT, L.R KAHN et F.W. BOBROWICZ, *J. Chem. Phys.* **69**, 984 (1978)
- 43) K. BASASUBRAMANIAN, *Chem. Phys. Lett.* **114**, 201 (1985)
- 44) K. BALASUBRAMANIAN, *J. Phys. Chem.* **90**, 1037 (1986)
- 45) K. BALASUBRAMANIAN, *J. Mol. Spectrosc.* **115**, 258 (1986)
- 46) A.S. DAVYDOV, "Quatnum Mechanics" *Pergamon Press* 1965, p. 221
- 47) A. MESSIAH "Quantum Mechanics" *Tome II, John Willey & Sons* 1962
- 48) B.R. JOHNSON, *J. Chem. Phys.* **69**, 4678 (1978)
- 49) J.C. BARTHELAT, M. PELISSIER et Ph. DURAND, *Phys. Rev. A21*, 1773 (1980)
- 50) R.D. COWAN et D.C. GRIFFIN, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 1010 (1976)
- 51) Ph. DURAND, *Int.J. Quantum Chem.* **29**, 915 (1986)
- 52) A. LANDE, *Z. Phys.* **35**, 46 (1924)
- 53) C. SLATER "Quantum Theory of Atomic Structure" vol. II *Mc Graw-Hill, New York* 1960
- 54) B. JUDD "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy" *Mc Graw-Hill, New York* 1963
- 55) CONDON et SHORTLEY "The Theory of Atomic Spectra" *Cambridge Univ. Press, New York* 1935
- 56) Les informations sur CaF citées dans ce paragraphe nous ont été communiquées par R.W. FIELD
- 57) Z.J. JAKUBEK et R.W. FIELD, *J. Chem. Phys.* **98**, 6574 (1993)
- 58) Z.J. JAKUBEK, *Communication privée*
- 59) B. EDLÉN, *dans Encyclopedia of Physics Vol. 27, p. 107 ( Springer-Verlag, Berlin 1964 )*

## **IV - APPLICATION AUX HALOGENURES ET PSEUDO-HALOGENURES DES ALCALINO- TERREUX**

<b>1 - Les critères d'ionicité</b>	p. 55
<b>2 - Détermination des orbitales de base des ions alcalino-terreux</b>	p. 58
<b>3 - Résultats des calculs de champ de ligand sur les halogénures</b>	p. 62
a) Energies de transition et effets de la polarisation	p. 62
b) Analyse des fonctions d'onde moléculaires	p. 68
<b>4 - Le dédoublement spin-orbite</b>	p. 72
<b>5 - Application aux composés tri- atomiques du calcium</b>	p. 78
<b>6- Conclusion</b>	p. 82
<b>Références</b>	p. 83

Dans ce chapitre, nous appliquerons les notions des chapitres précédents aux monohalogénures des alcalino-terreux. Ces composés ont souvent servi dans le passé de composés-tests pour les modèles ioniques, dont la LFT. Nous nous sommes restreints dans notre étude au calcul des énergies de transition et aux écarts spin-orbite; nous n'avons considéré ni les moments permanents ni les moments de transition dipolaires. Nos résultats sont de qualité très performante. Pour les CaX en particulier, il sont même en meilleur accord avec l'expérience que tous les calculs LFT antérieurs.

Nous appliquerons également la théorie du champ de ligand aux composés triatomiques du calcium, notamment aux cyanures et hydrosulfures qui sont réputés être très ioniques et n'ont pourtant jamais été étudiés par cette méthode.

## **1 - Les critères d'ionicité :**

Outre leur grand intérêt astrophysique [1], les monohalogénures des alcalino-terreux, notés MX, constituent une classe de molécules idéales pour tester les modèles ioniques [2-7].

L'ionicité d'une molécule diatomique a toujours posé un problème quant à sa définition. C'est la raison pour laquelle la plupart des critères d'ionicité d'une liaison dans une molécule diatomique se réfèrent au concept de covalence qui est beaucoup moins ambigu du point de vue formel.

Dans ce contexte, Pauling [8] admet que l'énergie de dissociation d'une molécule MX, si sa liaison est totalement covalente, est donnée par la moyenne algébrique des énergies de dissociation de M<sub>2</sub> et X<sub>2</sub>. Il considère que l'écart par rapport à la valeur expérimentale est entièrement dû à l'interaction de cet état covalent avec l'état ionique M<sup>+</sup>X<sup>-</sup> le plus bas: "*La valeur de cet écart est une mesure de l'ionicité*".

Un autre critère, dû au même auteur, suppose que "*le moment dipolaire  $\mu$  est une mesure de l'ionicité*". En effet, si la liaison est ionique, la valeur du moment dipolaire ne doit pas être éloignée de celle calculée à partir d'un modèle purement électrostatique :

$$\mu_{\text{elec}} = R_e \cdot (\mu^+ + \mu^-) \quad (\text{IV-1})$$

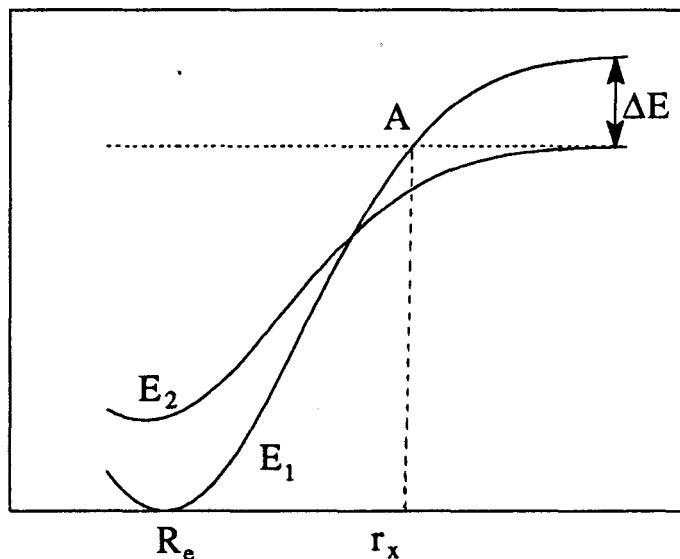
où  $\mu^+$  et  $\mu^-$  sont les moments dipolaires induits respectivement sur M<sup>+</sup> et X<sup>-</sup>. Avec le modèle ionique de Törring, Ernst et Kindt (T.E.K.) [7], ce critère est assez fiable pour les halogénures des alcalino-terreux. Le seul point critiquable concernant ce dernier modèle est qu'il utilise, pour les ions halogénures, des polarisabilités effectives au lieu des valeurs expérimentales.

Herzberg [10] utilise un critère plus "spectroscopique" que les deux précédents basé sur les courbes de potentiel des états moléculaires. La courbe de potentiel E<sub>2</sub> (fig. IV-1) correspondant à l'état corrélant avec (M+X) se situe en pratique, dans la région asymptotique, en-dessous de E<sub>1</sub> donnant (M<sup>+</sup>+X<sup>-</sup>). La différence en énergie correspond à :

$$\Delta E = IP(M) - EA(X)$$

(IV-2)

où IP est le potentiel d'ionisation de M et EA est l'affinité électronique de X (dans quelques cas rares comme CsF, cette différence est négative). L'interaction de Van der Waals étant faible devant celle de Coulomb,  $E_2$  est au dessus de  $E_1$  dans la région intermédiaire. On a donc un croisement des deux courbes. Ainsi, si les plus bas états correspondant à  $E_1$  et  $E_2$  sont de même symétrie, ce qui est le cas en général, la règle de non-croisement oblige l'état fondamental à se dissocier en  $(M+X)$  et non en  $(M^++X^-)$ . Cet état ne serait donc pas ionique. Si, par contre,  $\Delta E$  est faible, l'intersection s'effectuera à une grande distance  $r_x$ ; dans cette région, M et X (ou  $M^+$  et  $X^-$ ) peuvent être supposés séparés et la connexion de  $E_1$  et  $E_2$  équivaut au passage d'un électron de l'atome M à l'atome éloigné X. Dans ce cas, les deux courbes ne changent de forme qu'au voisinage immédiat de  $r_x$  (résonances), et par conséquent, les caractéristiques de l'état fondamental (fonction d'onde, constantes spectroscopiques) gardent leur caractère ionique. On peut donc dire que "*la liaison est d'autant plus ionique que  $\Delta E$  est faible*".



*fig. IV-1  
Le critère de Herzberg*

Pour rendre ce critère plus quantitatif, on considère le point A de croisement entre l'asymptote de la courbe de potentiel de l'état fondamental  $E_1$  et la

courbe de potentiel d'interaction purement coulombienne entre les ions  $M^+$  et  $X^-$  assimilés à des charges ponctuelles. Si IP et EA sont donnés en  $\text{cm}^{-1}$ , on a :

$$r_x(\text{\AA}) = \frac{116150}{\Delta E} \quad (\text{IV-3})$$

Quantitativement, Herzberg propose le critère "*la liaison est ionique si le point de croisement se situe au-delà de  $2R_e$* ". La table (IV-1) donne les valeurs du rapport  $r_x/R_e$  pour tous les halogénures des alcalino-terreux. On constate notamment qu'en allant vers les halogènes légers et les métaux lourds, le rapport  $r_x/R_e$  et donc l'ionicité de la liaison augmentent.

	F	Cl	Br	I
B <sub>e</sub>	1.79	1.40	1.24	1.06
Mg	1.94	1.63	1.43	-
Ca	2.72	2.37	2.02	1.67
Sr	3.03	2.69	2.26	1.84
Ba	3.68	3.37	2.74	2.17

*Table IV-1  
Le critère d'ionicité de Herzberg*

Un autre critère permettant de caractériser l'ionicité d'une molécule est la structure hyperfine [11]. Le spin nucléaire de l'atome X permet de sonder la densité de l'électron non apparié de  $M^+$  au niveau de X [12]. Pour les molécules diatomiques ou polyatomiques linéaires, les effets hyperfins dépendent principalement de quatre constantes de couplage [13] notées a, b, c et d. A partir des constantes b et c, on définit une constante isotrope (terme de contact de Fermi):

$$b_{iso} = b + \frac{c}{3} = \frac{16\pi}{3} g_I \mu_e \mu_N |\psi(0)|^2 \quad (\text{IV-4})$$

où  $g_I$  est le moment magnétique nucléaire de X,  $\mu_e$  et  $\mu_N$  sont les magnétions électronique (de Bohr) et nucléaire respectivement et  $|\psi(0)|^2$  est la densité de

présence de l'électron non apparié de  $M^+$  sur le noyau de  $X^-$ . Il est à noter que  $b_{iso}$  n'est nul que s'il n'y a aucune contribution d'orbitales s dans  $\psi$ . Dans ce cas on a :

$$b = -c/3$$

Par contre si  $\psi$  est purement sphérique, alors :

$$c = 0 \quad \text{et} \quad b_{iso} = b$$

Ainsi donc, dans le cas des halogénures d'alcalino-terreux, qui ont tous un état fondamental  $2\Sigma^+$ , la connaissance des constantes  $b$  et  $c$  de chaque état permet d'avoir la contribution du caractère sphérique s dans  $\psi$  et la confronter à celle donnée par un calcul de champ de ligand. Cette procédure a été appliquée avec succès par Bernath, Pinchemel et Field sur  $CaX$  [14] et par Ernst et coll. [60,61] et Ryzlewicz et coll. [62] sur  $BaX$ .

## **2 - Détermination des orbitales de base des ions alcalino-terreux :**

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe (I-4), la résolution de l'équation séculaire (I-7) suppose au préalable la connaissance des fonctions d'onde des états de valence et de Rydberg de  $Ca^+$ ,  $Sr^+$  et  $Ba^+$ .

Dans l'approximation du champ central, la fonction d'onde non relativiste peut s'écrire :

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (IV-5)$$

où  $P_{nl}$  est la solution de l'équation :

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) P_{nl}(r) = \epsilon_{nl} P_{nl}(r) \quad (IV-6)$$

$V_\rho(r)$  est un potentiel central (en général non local) qui représente toutes les interactions électron-électron et électron-noyau.

Pour nos calculs, nous avons utilisé les pseudopotentiels de Wadt et Hay [15]. Ils ne sont pas adaptés au calcul des constantes spin-orbite mais nous laisserons ce point pour plus tard (voir § 4). Nous reportons dans la table (IV-2) les énergies de transition (en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenues pour les trois ions et les écarts relatifs par rapport aux valeurs expérimentales [16-17].

Mis à part l'ion  $\text{Ca}^+$ , les pseudopotentiels représentant les cœurs de  $\text{Sr}^+$  et  $\text{Ba}^+$  ont été obtenus par un calcul relativiste sans spin-orbite par la méthode de Cowan et Griffin [18]. La même procédure de Numérov [19] pour résoudre (IV-6) a été utilisée pour les trois pseudopotentiels en faisant attention au comportement de  $P_{n\ell}$  près du noyau.

	<b><math>\text{Ca}^+ (n = 4)</math></b>		<b><math>\text{Sr}^+ (n = 5)</math></b>		<b><math>\text{Ba}^+ (n = 6)</math></b>	
<b>ns</b>	0.0	-	0.0	-	0.0	-
<b>(n+1)s</b>	48461	7%	43517.	9%	37788	11%
<b>(n+2)s</b>	6627.4	6%	60009	8%	52632	9%
<b>np</b>	23329	8%	21981	9%	18909	12%
<b>(n+1)p</b>	56576	7%	51483	8%	44944	10%
<b>(n+2)p</b>	70032	6%	63769	7%	56146	9%
<b>(n-1)d</b>	17349	21%	15822	7%	6405	20%
<b>nd</b>	53443	6%	49038	8%	41331	10%
<b>(n+1)d</b>	68431	6%	62568	7%	54415	9%
<b>4f</b>	63481	7%	56098	8%	46567	4%
<b>5f</b>	73251	6%	65875	7%	56302	2%

**Table IV-2**  
*Energies de transition avec les pseudopotentiels de Wadt et Hay.*

En ce qui concerne la polarisation des cœurs métalliques, qui n'est pas prise en compte dans les pseudopotentiels utilisés, Laskowski et Stallcop [20] ont montré que l'on peut modéliser son effet par un potentiel du type Norcross [21] en ne gardant que l'effet dipolaire :

$$V_{\text{pol}}(r) = - \frac{\alpha_d}{2 r^4} \left( 1 - \exp \left( - \left[ \frac{r}{r_c} \right]^6 \right) \right) \quad (\text{IV-7})$$

où  $\alpha_d$  est la polarisabilité dipolaire du cœur métallique  $M^{2+}$  et  $r_c$  un rayon de coupure qui dépend de la symétrie de l'orbitale atomique  $P_{n\ell}$ . Notons que cette forme de  $V_{\text{pol}}$  reproduit les bons comportements à l'origine et à l'infini et modélise l'interaction non locale entre l'électron de valence et le cœur due à la partie échange de la corrélation intercouches [22]. Les valeurs utilisées pour  $\alpha_d$  sont tirées de [23].

	Ca <sup>+</sup> (n = 4)			Sr <sup>+</sup> (n = 5)			Ba <sup>+</sup> (n = 6)		
	$\varepsilon$ (cm <sup>-1</sup> )	$\delta\varepsilon$	$r_c$ (u.a.)	$\varepsilon$ (cm <sup>-1</sup> )	$\delta\varepsilon$	$r_c$ (u.a.)	$\varepsilon$ (cm <sup>-1</sup> )	$\delta\varepsilon$	$r_c$ (u.a.)
ns	0.0	-	1.85	0.0	-	2.44	0.0	-	2.54
(n+1)s	52000	3 %	"	47577	3 %	"	41995	8 %	"
(n+2)s	70560	2 %	"	64906	1 %	"	57804	4 %	"
np	25342	2 %	1.7	24279	1 %	2.35	21380	0.4 %	2.2
(n+1)p	60487	2 %	"	55937	0.4 %	"	49628	4 %	"
(n+2)p	74437	1 %	"	68752	0.1 %	"	61435	.02 %	"
(n-1)d	13644	3 %	1.951	14786	4 %	2.62	5380	5 %	2.91
nd	57031	3 %	"	53424	1 %	"	46124	0.8 %	"
(n+1)d	72783	1 %	"	67630	1 %	"	59874	0.3 %	"
4f	68001	1 %	0.6	61011	0.3 %	2.20	48359	0.6 %	2.107
5f	77890	2 %	"	71018	0.7 %	"	58150	1 %	"

**Table IV-3**  
*Energies de transition avec les pseudopotentiels  
de Wadt et Hay corrigés par l'effet de polarisation du cœur.*

		$\alpha_1$	$\xi_1$	$\alpha_2$	$\xi_2$	$\alpha_3$	$\xi_3$
4f	Ca <sup>+</sup>	1	0.514245				
	Sr <sup>+</sup>	1	0.522699				
	Ba <sup>+</sup>	1	0.754515				
5f	Ba <sup>+</sup>	0.521642	1.73365	-0.836704	0.433178		
(n-1)d	Ca <sup>+</sup>	1	1.53245				
	Sr <sup>+</sup>	1	1.53127				
	Ba <sup>+</sup>	1	1.39655				
nd	Ca <sup>+</sup>	0.374664	1.93678	-0.983085	0.614747		
	Sr <sup>+</sup>	0.380468	1.89210	-0.983329	0.558969		
	Ba <sup>+</sup>	0.351660	2.16468	-0.976556	0.752747		
(n+1)d	Ca <sup>+</sup>	3.58124	0.393946	-3.39243	0.612095	0.160809	4.22299
	Sr <sup>+</sup>	2.50955	0.411620	-2.24369	0.650584	0.215446	3.07483
	Ba <sup>+</sup>	1.57890	0.428265	-1.23780	0.763398	0.221167	3.08938
np	Ca <sup>+</sup>	1	1.02070				
	Sr <sup>+</sup>	1	1.12696				
	Ba <sup>+</sup>	1	1.20751				
(n+1)p	Ca <sup>+</sup>	0.685961	1.05763	-1.18174	0.636439		
	Sr <sup>+</sup>	0.57143	1.26588	-1.06883	0.67047		
	Ba <sup>+</sup>	0.522273	1.43704	-1.01564	0.703626		
(n+2)p	Ca <sup>+</sup>	4.64679	0.424193	-4.52388	0.591180	0.262637	1.77883
	Sr <sup>+</sup>	2.79672	0.435804	-2.58512	0.637418	0.327962	1.91842
	Ba <sup>+</sup>	1.86775	0.444398	-1.58955	0.70030	0.33515	2.00198
ns	Ca <sup>+</sup>	1	1.24490				
	Sr <sup>+</sup>	1	1.40130				
	Ba <sup>+</sup>	1	1.49633				
(n+1)s	Ca <sup>+</sup>	0.619667	1.30135	-1.14455	0.745456		
	Sr <sup>+</sup>	0.515937	1.58865	-1.04745	0.796650		
	Ba <sup>+</sup>	0.476601	1.78272	-1.00517	0.837107		
(n+2)s	Ca <sup>+</sup>	0.348738	1.38735	1.56341	0.474703	-1.33399	0.87072
	Sr <sup>+</sup>	0.314813	1.66250	1.31711	0.502625	-1.00847	0.96224
	Ba <sup>+</sup>	0.304297	1.85048	1.19588	0.527836	-0.846138	1.03181

**Table IV-4**  
*Développement des fonctions d'onde atomiques suivant (IV-9)*

Dans la table (IV-3) nous reportons les énergies de transition calculées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour les trois ions métalliques ainsi que leurs écarts relatifs par rapport à l'expérience ( $\delta\varepsilon = |\varepsilon_{\text{exp}} - \varepsilon| / \varepsilon_{\text{exp}}$ ) et les valeurs du rayon de coupure optimisées pour l'état de valence le plus bas de chaque symétrie atomique de telle façon à minimiser l'écart :

$$\chi^2 = \left( \varepsilon_{n\ell} - \varepsilon_{n\ell}^{\text{exp}} \right)^2 \quad (\text{IV-8})$$

La partie radiale réduite,  $P_{n\ell}$ , de la fonction d'onde (IV-5) sera ajustée sur une forme analytique simple de Slater :

$$P_{n\ell}(r) = \sum_{i=1}^k C_i N_i r^{n+i-k} e^{-\xi_i r} \quad (\text{IV-9})$$

$$\text{avec } N_i = \frac{(2\xi_i)^{n+i-k+1/2}}{\sqrt{[2(n+i-k)]!}}$$

où les coefficients  $C_i$  et  $\xi_i$  sont reportés dans la table (IV-4). Soulignons que les calculs effectués ultérieurement n'utiliseront pas ces formes analytiques. Celles-ci seront utilisées seulement pour estimer le recouvrement entre le ligand et l'ion métallique.

### 3 - Résultats des calculs de champ de ligand sur les halogénures :

#### a) Energies de transition et effets de la polarisation

Les calculs ont été effectués pour les quatre premiers états excités pour chaque halogénure de Ca, Sr et Ba aux distances d'équilibre  $R_e$  de leur état fondamental  $X^2\Sigma^+$  (les distances d'équilibre des premiers états excités étant peu différentes de  $R_e$ ).

Comme nous l'avons vu au chapitre I, dans le modèle de Carette et coll. [24], le moment dipolaire de la molécule MX s'écrit :

$$\mu = R_e - (\mu^+ + \mu^-) \quad (IV-10)$$

où

$$\mu^+ = \alpha^+ \left( \frac{1}{R_e^2} + \frac{2\mu^-}{R_e^3} \right) \quad \text{et} \quad \mu^- = \alpha^- \left( \frac{2}{R_e^2} + \frac{\partial V_{CL}}{\partial R} \Big|_{R_e} \right) \quad (IV-11)$$

$\alpha^+$  et  $\alpha^-$  étant les polarisabilités électriques de  $M^+$  et  $X^-$  respectivement. Pour  $\alpha$  nous avons utilisé les valeurs de Pauling [25]. Dans le cas de  $CaX$ , mis à part les états  $C^2\Pi$ , les résultats obtenus sans prise en compte de la polarisation sont relativement bons puisque l'écart par rapport à l'expérience atteint, dans le pire des cas,  $1309 \text{ cm}^{-1}$  (voir Tables IV-5,6,7). L'état  $C^2\Pi$  est singulier car, contrairement à l'état  $A^2\Pi$ , l'orbitale correspondante (centrée sur l'ion métallique) est polarisée vers le ligand en ce sens que la densité de probabilité de présence de l'électron non apparié est importante dans la région internucléaire (fig. IV-2) [26]. La densité de charge correspondante devrait donc recouvrir partiellement celle du ligand et par conséquent l'interaction d'échange devrait être importante. Le modèle du champ de ligand, même corrigé par l'effet de polarisation, ne prend pas en compte l'effet d'échange entre le métal et le ligand, d'où l'écart observé en énergie pour l'état  $C^2\Pi$ .

Les deux modèles de polarisation surestiment celle-ci dans les états excités par rapport au fondamental. Mais à la différence de celui de Carette et coll., notre modèle reproduit le bon ordre des niveaux, notamment ceux qui sont dans la même zone spectrale. Cet effet d'inversement des niveaux apparaîtrait pour les halogénures autres que  $CaF$  et  $SrF$  à cause de la grande valeur de la polarisabilité des ions  $X^-$ , laquelle passe de  $1.04 \text{ \AA}^3$  pour  $F^-$ , à  $3.66 \text{ \AA}^3$  ( $Cl^-$ ),  $4.77 \text{ \AA}^3$  ( $Br^-$ ) et  $7.10 \text{ \AA}^3$  ( $I^-$ ). Ceci explique en partie le succès des calculs effectués sur  $NiF$  [24,27]. Notons enfin que, même si nos résultats sur les énergies de transition sans polarisation, concordent mieux avec l'expérience que ceux obtenus par les calculs ab initio [28], la supériorité de ces derniers n'est pas mise en cause. Quoi qu'on dise, la LFT est une théorie paramétrée.

	<b>CaF</b>	<b>CaCl</b>	<b>CaBr</b>	<b>CaI</b>
<b>A<sup>2</sup>Π</b>	<b>16889</b>	<b>16626</b>	<b>16463</b>	<b>16184</b>
	<b>16530</b>	<b>16130</b>	<b>15950</b>	<b>15620</b>
	15221	12231	11523	10316
	16592	15177	14741	13985
	17712	-	-	-
<b>B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup></b>	<b>20039</b>	<b>18216</b>	<b>17689</b>	<b>16999</b>
	<b>18841</b>	<b>16850</b>	<b>16380</b>	<b>15715</b>
	17413	13133	12336	11126
	17893	14610	14116	13349
	20069	-	-	-
<b>B'<sup>2</sup>Δ</b>	<b>22684</b>	<b>19412</b>	<b>18604</b>	<b>17597</b>
	<b>21544</b>	-	-	-
	18339	12743	11828	10491
	21316	17779	17098	16239
	24851	-	-	-
<b>C<sup>2</sup>Π</b>	<b>32320</b>	<b>29678</b>	<b>28892</b>	<b>27925</b>
	<b>30216</b>	<b>26540</b>	<b>25430</b>	<b>23730</b>
	27754	22458	21746	20697
	28802	24095	23507	22779
	32765	-	-	-

**Table IV-5**  
*Energies de transition de CaX*

<b>LFT</b>
<b>EXP</b>
<b>LFT+pol (Eq. I-19)</b>
<b>LFT+pol (Eq. I-17)</b>
<b>AB INITIO [28]</b>

	SrF	SrCl	SrBr	SrI
<b>A<sup>2</sup>Π</b>	<b>15210</b>	<b>15683</b>	<b>15664</b>	<b>15619</b>
	<b>15631</b>	<b>14970</b>	<b>14850</b>	<b>14590</b>
	14329	12286	11760	10657
	15431	14970	14796	14404
<b>B<sup>2</sup>Σ+</b>	<b>18192</b>	<b>17159</b>	<b>16866</b>	<b>16482</b>
	<b>17270</b>	<b>15720</b>	<b>15350</b>	<b>14815</b>
	16382	13395	12810	11901
	16735	14615	14296	13777
<b>(1)<sup>2</sup>Δ</b>	<b>20901</b>	<b>18837</b>	<b>18300</b>	<b>17606</b>
	-	-	-	-
	17664	13331	12587	11476
	20138	17868	17394	16781
<b>C<sup>2</sup>Π</b>	<b>30913</b>	<b>29505</b>	<b>28928</b>	<b>28095</b>
	<b>27420</b>	<b>25320</b>	<b>24500</b>	<b>22940</b>
	27636	23186	22393	21001
	28661	25511	23725	22680

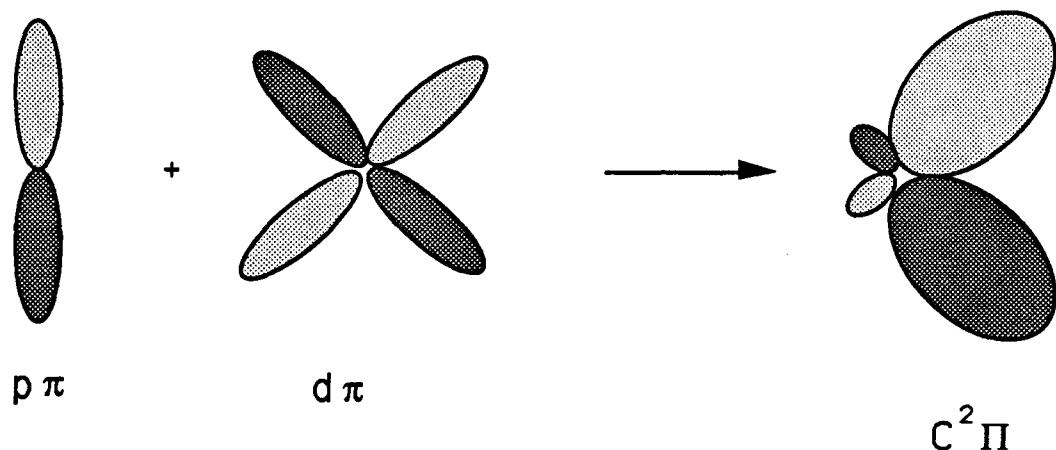
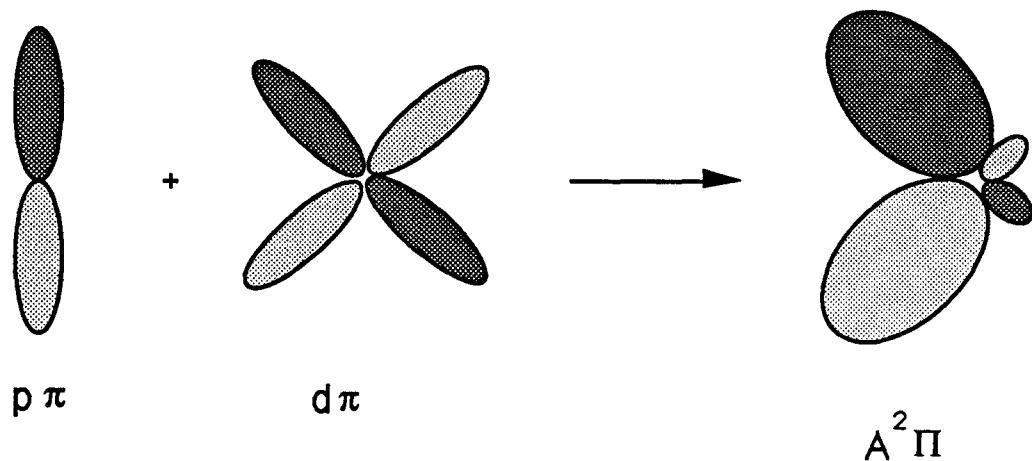
*Table IV-6*  
*Energies de transition de SrX*

<b>LFT</b>
<b>EXP</b>
<b>LFT+pol (Eq. I-19)</b>
<b>LFT+pol (Eq. I-17)</b>

	BaF	BaCl	BaBr	BaI
A <sup>2</sup> $\Pi$	<b>10151</b>	<b>9191</b>	<b>8893</b>	<b>8470</b>
	<b>11963</b>	<b>10680</b>	<b>10290</b>	<b>9590</b>
	8701	5785	5053	3459
	9387	7482	7048	6354
B <sup>2</sup> $\Sigma^+$	<b>11428</b>	<b>9860</b>	<b>9438</b>	<b>8881</b>
	<b>14062</b>	<b>11880</b>	<b>11325</b>	<b>10420</b>
	9916	6823	6150	5143
	10070	7429	6955	6240
A' <sup>2</sup> $\Delta$	<b>11649</b>	<b>9598</b>	<b>9085</b>	<b>8428</b>
	<b>10940</b>	<b>9501</b>	-	-
	9076	5262	4561	3515
	11064	8972	8539	7994
C <sup>2</sup> $\Pi$	<b>23463</b>	<b>22939</b>	<b>22748</b>	<b>22479</b>
	<b>20098</b>	<b>19257</b>	<b>18920</b>	<b>18190</b>
	21789	19736	19318	18661
	22432	20959	20636	20140

*Table IV-7*  
*Energies de transition de BaX*

LFT
EXP
LFT+pol (Eq. I-19)
LFT+pol (Eq. I-17)



*fig. IV-2  
Nature des états  $^2\Pi$  des halogénures*

*Les différents grisés représentent les phases des orbitales moléculaires. Par convention nous adoptons le signe (+) pour le gris foncé et (-) pour le gris clair. Les orbitales  $p\pi$  et  $d\pi$  sont toutes deux centrées sur lion métallique.*

Le calcul sur BaX est décevant, d'autant plus que, d'après le critère de Herzberg (Table IV-1), on était en droit d'espérer des résultats meilleurs que sur CaX et SrX. Nous tentons d'expliquer ce désaccord comme suit :

- Tout d'abord, le pseudopotentiel utilisé gèle complètement le cœur  $\text{Ba}^{2+}$  qui possède 54 électrons (pour Ca et Sr on gelait 18 et 36 électrons respectivement). Cette approche est critiquable car, comme l'ont montré Seijo et coll. [29] ainsi que Miyaki et Sakai [30] sur  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ), les électrons  $4p(\text{Sr})$  et  $5p(\text{Ba})$  participent activement à la liaison  $\text{Sr-X}$  et  $\text{Ba-X}$  contrairement à ce qui se produit dans  $\text{CaF}_2$  où les électrons  $3p$  de  $\text{Ca}^+$  restent confinés dans  $\text{Ca}^{2+}$ .
- Un calcul ab initio de Westin et Rosen [31] sur  $\text{BaF}$  et  $\text{BaCl}$  nous apporte peu en ce qui concerne les analyses de population des différents états. Mais le travail de Ma et Dai [32] montre clairement sur le cas de  $\text{BaCl}$  que l'état fondamental est contaminé par l'orbitale  $3p\sigma$  de  $\text{Cl}^-$ .

Nous constatons néanmoins sur la table (IV-7) que les états  $A^2\Pi$  et  $A'^2\Delta$  sont relativement bien rendus dans l'ensemble des  $\text{BaX}$ . L'ordre de ces deux états est inversé par rapport à  $\text{CaX}$  et probablement  $\text{SrX}$  (dont l'état  $^2\Delta$  est inconnu à l'heure actuelle). Ceci, comme l'ont montré les calculs de Ma et Dai, est dû au fait que l'orbitale  $5d\pi$  qui donne l'état  $A^2\Pi$  est antiliante et donc décale cet état vers les hautes énergies.

### b) Analyse des fonctions d'onde moléculaires

Dans la table (IV-8) nous avons reporté les compositions atomiques des cinq premiers états de  $\text{CaX}(n=4)$ ,  $\text{SrX}(n=5)$  et  $\text{BaX}(n=6)$ . On constate que, dans tous ces composés, l'état fondamental est de type  $ns$ . Ce caractère s'affirme d'autant plus que l'halogène est lourd et est quasiment indépendant de l'ion alcalino-terreux. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de Ma et Dai ainsi que ceux de Törring-Ernst-Kindt [7]. En effet, dans le modèle ionique T.E.K., le barycentre de la distribution de charge de l'état fondamental est déplacé vers l'extérieur de la région internucléaire de  $\Delta r$  mais, pour chaque métal, cette distorsion est d'autant plus faible que l'halogène est lourd. Elle passe de 0.97 Å dans  $\text{CaF}$  à 0.80 Å dans  $\text{CaI}$  et de 1.2 Å dans  $\text{BaF}$  à 1.0 Å dans  $\text{BaI}$ . Ainsi, le nuage de charge est d'autant plus sphérique (caractère  $s$ ) que l'halogène est lourd.

L'état  $^2\Delta$  provient essentiellement de l'orbitale  $(n-1)d\delta$  de l'ion métallique. Ce caractère est confirmé par les calculs de Ma et Dai sur  $\text{BaCl}$  et ceux de

Westin et Rosen [31] sur BaF et BaCl. Pour tous les composés traités, cet état provient de l'éclatement par effet Stark inhomogène de la configuration (n-1)d de l'ion métallique. Les deux états  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$  ont tendance à former un complexe np, mais un calcul simple de pure précession montre qu'ils sont contaminés par le caractère (n-1)d. En effet, dans l'hypothèse d'une pure précession entre ces deux états on a :

$$\gamma \left( B^2\Sigma^+ \right) \approx p \left( A^2\Pi \right) = \frac{2 A B \ell^*(\ell^* + 1)}{\Delta v_{\Sigma-\Pi_{1/2}}} \quad (\text{IV-13})$$

où  $\gamma$  est la constante spin-rotation de  $B^2\Sigma^+$  et  $p$  la constante du dédoublement  $\Lambda$  de  $A^2\Pi$ .  $A$  est la constante spin-orbite de  $A^2\Pi$ ,  $B$  la moyenne des constantes de rotation des deux états, et  $\ell^*$  un nombre quantique "*effectif*" de moment orbital.

Les valeurs de  $\ell^*$ , déduites de l'application de (IV-13) aux données expérimentales, (Table IV-9) sont comprises entre 1 et 2. Ceci montre le caractère hybride (np, (n-1)d) des deux états  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$  pour l'ensemble des halogénures. On pourrait donc dire que les trois premiers états excités ( $2\Sigma$ ,  $2\Pi$ ,  $2\Delta$ ) proviennent simultanément de l'interaction des configurations np et (n-1)d entre elles et de l'interaction avec le champ électrique du ligand (fig. IV-3). Remarquons enfin que dans le cas de CaX et SrX, le caractère d augmente avec la taille de l'halogène contrairement au cas de BaX. Nos résultats, Table (IV-8), ne reproduisent pas le comportement de ces derniers composés. Nous considérons que ceci constitue une limitation à l'applicabilité de la théorie du champ de ligand. En tout cas, ceci n'est pas dû à une mauvaise qualité de nos fonctions d'onde de Ba<sup>+</sup> puisque des résultats similaires ont été trouvés par Allouche et coll. [33] avec des fonctions d'onde meilleures.

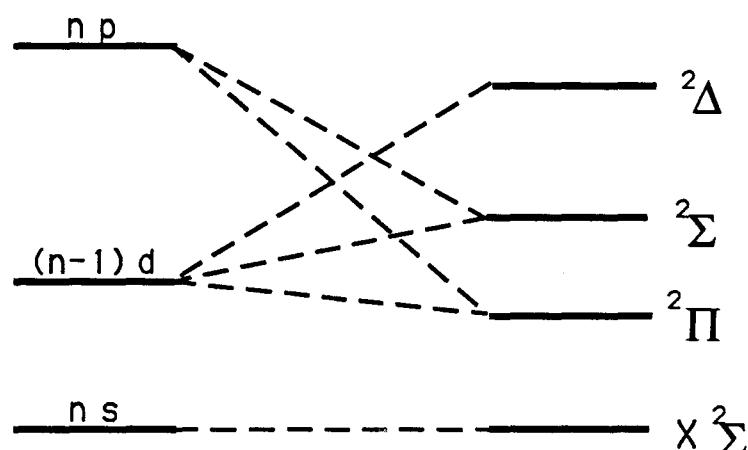
		F				Cl				Br				I			
		ns	np	(n-l)d	Ryd	ns	np	(n-l)d	Ryd	ns	np	(n-l)d	Ryd	ns	np	(n-l)d	Ryd
Ca	$X^2\Sigma^+$	79	19	0	2	83	16	0	1	85	14	0	1	86	13	0	1
	$A^2\Pi$	61	32	7		46	50		4	41	56	3		34	64	2	
	$B^2\Sigma^+$	7	29	55	9	4	23	69		3	22	72	3	2	19	76	3
	$B'^2\Delta$			94	6			98	2			99	1			100	0
	$C^2\Pi$			23	52	25(5p)		45	45	10(5p)		50	41	9	59	34	7
Sr	$X^2\Sigma^+$	79	19	0	2	82	16	0	2	85	14	0	1	86	13	0	1
	$A^2\Pi$	59	35	6		49	71		1	45	52	3		40	58	2	
	$B^2\Sigma^+$	7	29	53	11	4	26	64		4	25	67	4	3	24	71	2
	$B'^2\Delta$			92	8			98	2			98	2			98	2
	$C^2\Pi$			25	42	33(6p)		42	44	14(6p)		46	42	14(6p)	53	38	9
Ba	$X^2\Sigma^+$	77	20	0	3	81	17	0	2	83	16	0	1	85	14	0	1
	$A'^2\Delta$			94	6			96	4			98	2			98	2
	$A^2\Pi$	36	58	6		25	71		4	22	74	4		18	79	3	
	$B^2\Sigma^+$	5	20	66	9	3	18	74	5	2	17	77	4	1	15	79	5
	$C^2\Pi$			48	28	24(7p)		64	21	15(7p)		69	18	13(7p)	74	16	10(7p)

**Table IV-8**  
*Composition atomique des fonctions d'onde moléculaires*

**Note :** Quand la contribution des orbitales de Rydberg dépasse 10%, nous reportons entre parenthèses celle qui domine.

	$\gamma(B^2\Sigma^+)$	$p(A^2\Pi)$	$2A(A^2\Pi)$	$\Delta v$	$B_{moy}$	$\ell^*$
CaF	-0.0458	-	142.9	2354.7	.346	1.06
CaCl	-0.0653	-0.0642	139.	755.7	.154	1.10
CaBr	-0.0688	-0.0668	11.84	457.5	.0961	1.24
CaI	-0.1401	-	118.8	129.	-	-
SrF	-	-0.130	562.9	2170.8	.253	1.00
SrCl	-0.1333	-	588.4	901.1	.0989	1.02
SrBr	-0.1013	-	602.6	652.6	.050	1.06
SrI	-	-	652.2	393.2	-	-
BaF	-0.263	-0.257	1262.6	2415.6	.210	1.13
BaCl	-0.159	-0.162	1264.6	1517.	.0810	1.11
BaBr	-0.0824	-0.0817	1289.6	1349.4	.0401	1.05
BaI	-	-	1306.	1149.	-	-

**Table IV-9**  
**évolution de  $\ell^*$  dans chaque série d'halogénures**



**fig. IV-3**  
**Diagramme de corrélation des premiers états excités de MX.**

## **4 - Le dédoublement spin-orbite des états de CaX :**

Les pseudopotentiels de Wadt et Hay que nous avons utilisés ne sont pas adaptés au calcul purement relativiste de la structure fine. Quoiqu'ils modélisent les cœurs métalliques  $M^{2+}$  et leurs interactions avec les électrons de valence, ces derniers ne sont pas admis à pénétrer les régions de cœur et leurs fonctions d'onde n'ont donc pas le bon comportement au voisinage du noyau.

La méthode semi-empirique de Ishiguro-Kobori [59] est très utilisée par les tenants des modèles ioniques car elle utilise les constantes spin-orbite atomiques et les combine avec les coefficients de la composition atomique de chaque état moléculaire. Elle permet donc de s'affranchir de la nécessité d'un bon comportement des fonctions d'onde atomiques près du noyau. On écrit alors :

$$A_{SO} = \sum_i C_i^2 \xi_{n_i \ell_i} + \sum_{i,j} \frac{C_i C_j}{\sqrt{1 - S^2}} \langle n_i \ell_i | \xi | n_j \ell_j \rangle \quad (IV-14)$$

avec  $\xi_{n_i \ell_i}$  donnés par la règle de Landé (III-16). La deuxième somme fait intervenir des éléments de matrice de  $\xi(r)$  entre configurations différentes. Ne connaissant pas  $\xi(r)$ , ces éléments ont été calculés en utilisant la moyenne algébrique [35] ou géométrique [36] de  $\xi_{n_i \ell_i}$ .

Vue la polarisation des états  $C^2\Pi$ , leurs constantes spin-orbite sont sûrement affectées par celles des couches externes np du ligand  $X^-$ . La correction apportée consiste à tenir compte du recouvrement de cet état avec l'état  $|\pi_{np}\rangle$  de  $X^-$  [37] :

$$\left| \overline{C^2\Pi} \right\rangle = \frac{\left| C^2\Pi \right\rangle - S \left| \pi_{np} \right\rangle}{\sqrt{1 - S^2}} \quad (IV-15)$$

où S est l'intégrale de recouvrement entre les états  $|C^2\Pi\rangle$  et  $|\pi_{np}\rangle$  et est évaluée à l'aide des tables de Boudreux et coll. [38] en utilisant les fonctions d'onde de Clementi-Roetti [39] pour les ions  $X^-$  et les développements de la table (IV-4)

pour les ions métalliques. Avec cette correction et en négligeant toutes les intégrales à deux centres autres que S, la constante spin-orbite corrigée s'écrira :

$$A_{SO} \left( \widetilde{C^2\Pi} \right) = \frac{A_{SO} \left( C^2\Pi \right) + S^2 \xi_{np}(x^-)}{1 - S^2} \quad (IV-16)$$

où  $\xi_{np}(x^-)$  sera estimée à partir de  $\xi_{np}(x)$  et  $\xi_{np}(x^+)$  [40] en admettant que :

$$\xi_{np}(x) \approx \sqrt{\xi_{np}(x^-)\xi_{np}(x^+)} \quad (IV-17)$$

Les résultats de nos calculs sont comparés aux valeurs expérimentales dans la table (IV-10).

		S	$\xi_{np}(X^-)$	$A_{SO}$	$\tilde{A}_{SO}$	$A_{SO}^{exp}$
<b>A<sup>2</sup>Pi</b>	F			78.1		71.45
	Cl			71.1		67
	Br			66.4		59
<b>B'<sup>2</sup>D</b>	F			16.9		12.4
	Cl			20.6		-
	Br			20.8		-
<b>C<sup>2</sup>Pi</b>	F	0.21	221.7	18.2	29.3	29.32
	Cl	0.28	519.5	48.9	97.3	76
	Br	0.282	2358	58.2	267.2	223

**Table IV-10**  
*Constantes spin-orbite des états A, B' et C de CaX*

La surestimation des constantes spin-orbite de C<sup>2</sup>Pi dans CaCl et CaBr est due en partie à l'approximation (IV-18) pour déduire  $\xi_{np}(x^-)$ . La prise en compte des recouvrements entre  $\pi_{np}(x^-)$  et l'orbitale 5p de Ca<sup>+</sup> ne modifie pas

significativement les résultats à cause des signes opposés des coefficients de 5p (Table IV-4). On a par exemple une contribution de seulement (-10<sup>-3</sup>) dans le cas de CaCl.

L'approche suivie jusqu'ici pour calculer  $\tilde{A}_{SO}$  est une approche perturbative au 1<sup>er</sup> ordre qui utilise pour les orbitales moléculaires les compositions atomiques obtenues avec des fonctions d'onde atomiques non relativistes. Ceci pourrait influer sur la valeur de  $A_{SO}$ . Une approche plus justifiée théoriquement consiste à utiliser des fonctions d'onde relativistes de Ca<sup>+</sup> pour calculer les énergies de transition de CaX, d'en déduire ensuite  $A_{SO}$  et enfin de corriger le dédoublement spin-orbite de l'état C<sup>2</sup>Π par l'effet de recouvrement. On se heurte néanmoins au problème des pseudopotentiels utilisés dans nos calculs qui simulent certes l'effet du cœur sur les électrons de valence suivant leurs symétries orbitales mais ne distinguent nullement leurs états de spin.

En négligeant les effets d'échange et de corrélation entre les électrons de valence et le cœur en première approximation, on peut distinguer les états de spin seulement par le potentiel de polarisation (IV-7) en faisant dépendre  $r_c$  du nombre quantique  $j = \ell \pm 1/2$ . Cette dépendance sensible sur  $j$  et la quasi-indépendance par rapport à  $n$  nous facilitent énormément les calculs puisque les fonctions d'onde calculées sont automatiquement orthogonales :

$$\int_0^\infty P_{n\kappa} P_{n'\kappa'} dr = \delta_{nn'} \quad (IV-18)$$

Ces fonctions d'onde sont solutions de l'équation de Dirac du second ordre [41] :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - (E_{n\kappa} - V(r, r_c)) - \frac{1}{2c^2} (E_{n\kappa} - V(r, r_c))^2 + \frac{\kappa}{2Z} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{\kappa^2}} \right) \frac{dV}{dr} \right\} P_{n\kappa} = 0 \quad (IV-19)$$

$n\ell$	$r_C(j = \ell - 1/2)$ (u.a.)	$r_C(j = \ell + 1/2)$ (u.a.)	$\Delta\varepsilon_{SO}$ (cm $^{-1}$ )	$\Delta\varepsilon_{SO}^{\text{exp}}$ (cm $^{-1}$ )
4f	0.6	0.6	2.2	0.
3d	1.9598	1.952	61	60.689
4d	"	"	22	19.202
5d	"	"	8	8.66
4p	1.525	1.715	228	222.886
5p	"	"	97	78.2
6p	"	"	50	35.9

**Table IV-11**  
*Ajustement des rayons de coupure  
en fonction du nombre quantique j  
pour l'ion Ca<sup>+</sup>*

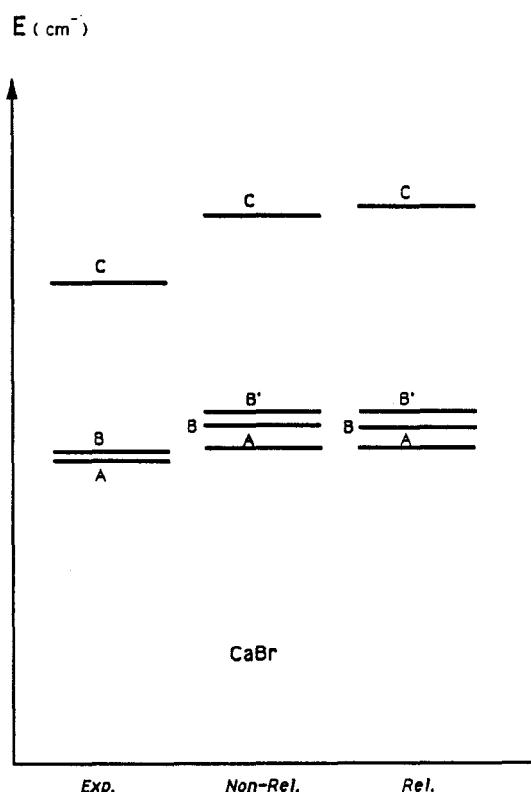
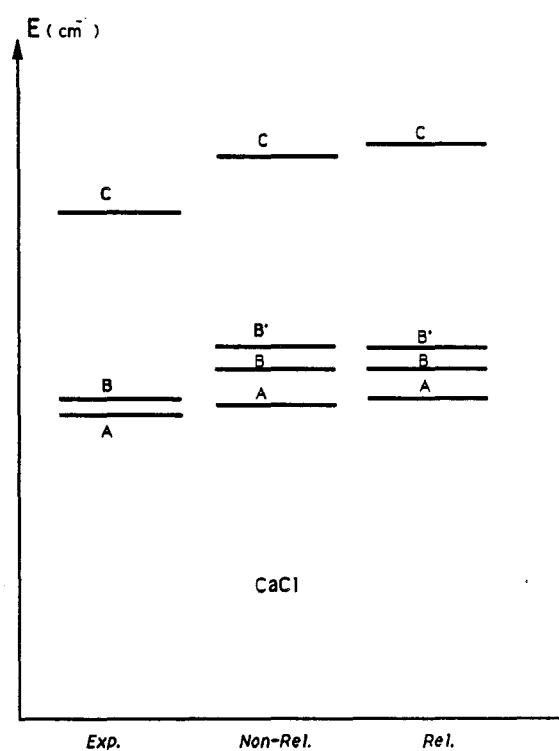
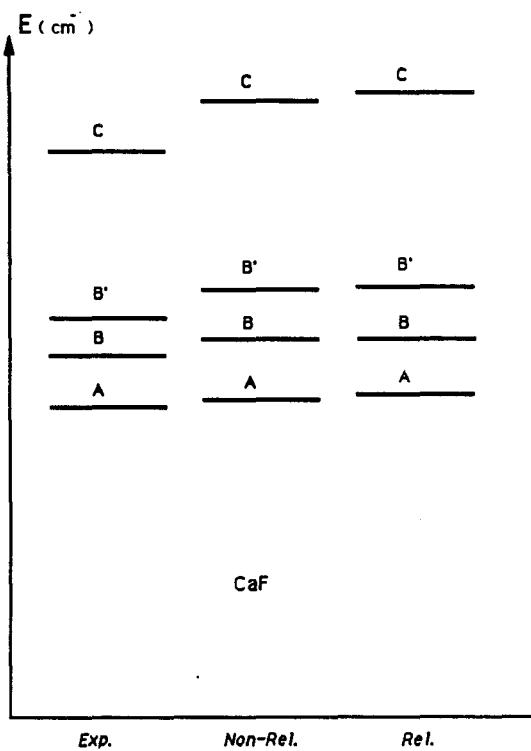
Les différents termes de (IV-20) ont été explicités au chapitre III. Nos résultats concernant les écarts spin-orbite de Ca<sup>+</sup> sont reportés dans la table (IV-11). Dans la table (IV-12) nous avons réuni, dans la deuxième colonne, les énergies calculées des composantes spin-orbite des quatre premiers états excités de CaF, CaCl et CaBr suivant leur valeur de  $\Omega$  ( voir aussi Appendice VI ). La figure (IV-4) illustre les écarts des calculs relativiste et non relativiste par rapport à l'expérience.

Dans la dernière colonne de la table (IV-12), nous donnons la valeur expérimentale de la constante spin-orbite. Dans les deux colonnes précédentes figurent les dédoublements spin-orbite, calculés à partir de la différence (  $\Delta\Lambda$  ) entre les énergies des composantes  $\Omega = \Lambda + 1/2$  et  $\Omega = \Lambda - 1/2$  de chaque état électronique, calculées, rappelons-le, de façon indépendante, par la méthode présentée au chapitre III.

Pour le calcul de  $\tilde{\Lambda}_{SO}$  on a utilisé les intégrales de recouvrement reportées dans la table (IV-10). Nous constatons malheureusement que, bien que le calcul relativiste réduise les constantes spin-orbite des états C<sup>2</sup> $\Pi$ , il a tendance à augmenter celles des états A<sup>2</sup> $\Pi$  par rapport au calcul non relativiste. Ceci est sûrement dû au fait que la façon dont le recouvrement entre le ligand et le métal est pris en compte ne simule pas correctement la corrélation et l'échange entre l'électron de valence et le nuage du ligand.

	Etats	E (cm <sup>-1</sup> )	A <sub>SO</sub> (cm <sup>-1</sup> )	$\tilde{A}_{SO}$ (cm <sup>-1</sup> )	A <sub>SO</sub> <sup>exp</sup> (cm <sup>-1</sup> )
CaF	A <sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$	17112	79		71.45
	A <sup>2</sup> $\Pi_{3/2}$	17191			
	B <sup>2</sup> $\Sigma^{+}_{1/2}$	20149			
	B' <sup>2</sup> $\Delta_{3/2}$	22718	16.5		12.4
	B' <sup>2</sup> $\Delta_{5/2}$	22751			
	C <sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$	33091	13	23.8	29.32
CaCl	C <sup>2</sup> $\Pi_{3/2}$	33104			
	A <sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$	16674	75		67
	A <sup>2</sup> $\Pi_{3/2}$	16749			
	B <sup>2</sup> $\Sigma^{+}_{1/2}$	18218			
	B' <sup>2</sup> $\Delta_{3/2}$	19425	20		-
	B' <sup>2</sup> $\Delta_{5/2}$	19465			
CaBr	C <sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$	30219	39	86.5	76
	C <sup>2</sup> $\Pi_{3/2}$	30258			
	A <sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$	16476	72		59
	A <sup>2</sup> $\Pi_{3/2}$	16548			
	B <sup>2</sup> $\Sigma^{+}_{1/2}$	17675			
	B' <sup>2</sup> $\Delta_{3/2}$	18611	20.5		-
	B' <sup>2</sup> $\Delta_{5/2}$	18652			
	C <sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$	29398	49	257	223
	C <sup>2</sup> $\Pi_{3/2}$	29447			

**Table IV-12**  
*Constantes spin-orbite des états A, B' et C de CaF  
 déduites du calcul relativiste*



*fig. IV-4*  
*Positions relatives des états des halogénures de Calcium.*

## **5 - Application aux composés triatomiques du Calcium :**

Du point de vue LFT, les halogènes F, Cl, Br et I utilisés dans ce chapitre sont intéressants en raison de leurs grandes électronégativités. Combinés avec les métaux alcalino-terreux, ils donnent des composés diatomiques qui peuvent être décrits dans leurs états bas par la structure  $M^+X^-$ .

Des études récentes ont montré que dans les hydroxydes métalliques MOH, l'ion OH<sup>-</sup> se comporte comme les ions halogènes et que la structure globale de ces composés est très proche de  $M^+OH^-$  [36,42-45]. Ce fait a encouragé Allouche et Aubert-Frécon [46] à reproduire les états doublets de CaOH, SrOH et BaOH par la théorie du champ de ligand en supposant la charge négative de OH<sup>-</sup> centrée en son barycentre. La seule différence avec les halogénures est que l'ion OH<sup>-</sup>, contrairement aux ions X<sup>-</sup>, possède un moment dipolaire permanent et dont il faut tenir compte dans le calcul du moment dipolaire total de la molécule:

$$\mu = R_e - (\mu^+ + \mu^-) - \mu_{OH^-} \quad (IV-21)$$

Dans la table (IV-13) nous reportons les énergies de transition que nous avons obtenues pour les premiers états excités de CaOH et SrOH comparées à celles de [46] et aux valeurs expérimentales. Notons que, sauf pour l'état  $B'^2\Delta$  de CaOH, nos résultats sont en meilleur accord avec l'expérience que ceux de Allouche et Aubert-Frécon [46]. Les résultats concernant les compositions atomiques des fonctions d'onde moléculaires sont reportés dans l'appendice VI.

Des études ab-initio des ions SH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> et N<sub>3</sub><sup>-</sup> [47,52] ont montré qu'ils se comportent comme OH<sup>-</sup>. Nous nous proposons alors de reproduire ici les énergies de transition des niveaux bas de CaNC et CaSH ainsi que leurs écarts spin-orbite comme nous l'avons fait pour les halogénures de calcium.

Avec les valeurs des potentiels d'ionisation de CN<sup>-</sup> et SH<sup>-</sup> (3.82 eV et 3.70 eV respectivement [47]), la relation (IV-3) donne  $r_x = 6.2832 \text{ \AA}$  pour CaNC et  $r_x = 5.9704 \text{ \AA}$  pour CaSH. Vues les distances d'équilibre (2.8118 Å pour CaNC [53] et 2.6166 Å pour CaSH [54]), le critère de Herzberg prévoit donc une structure ionique pour ces deux molécules à l'état fondamental. Une étude

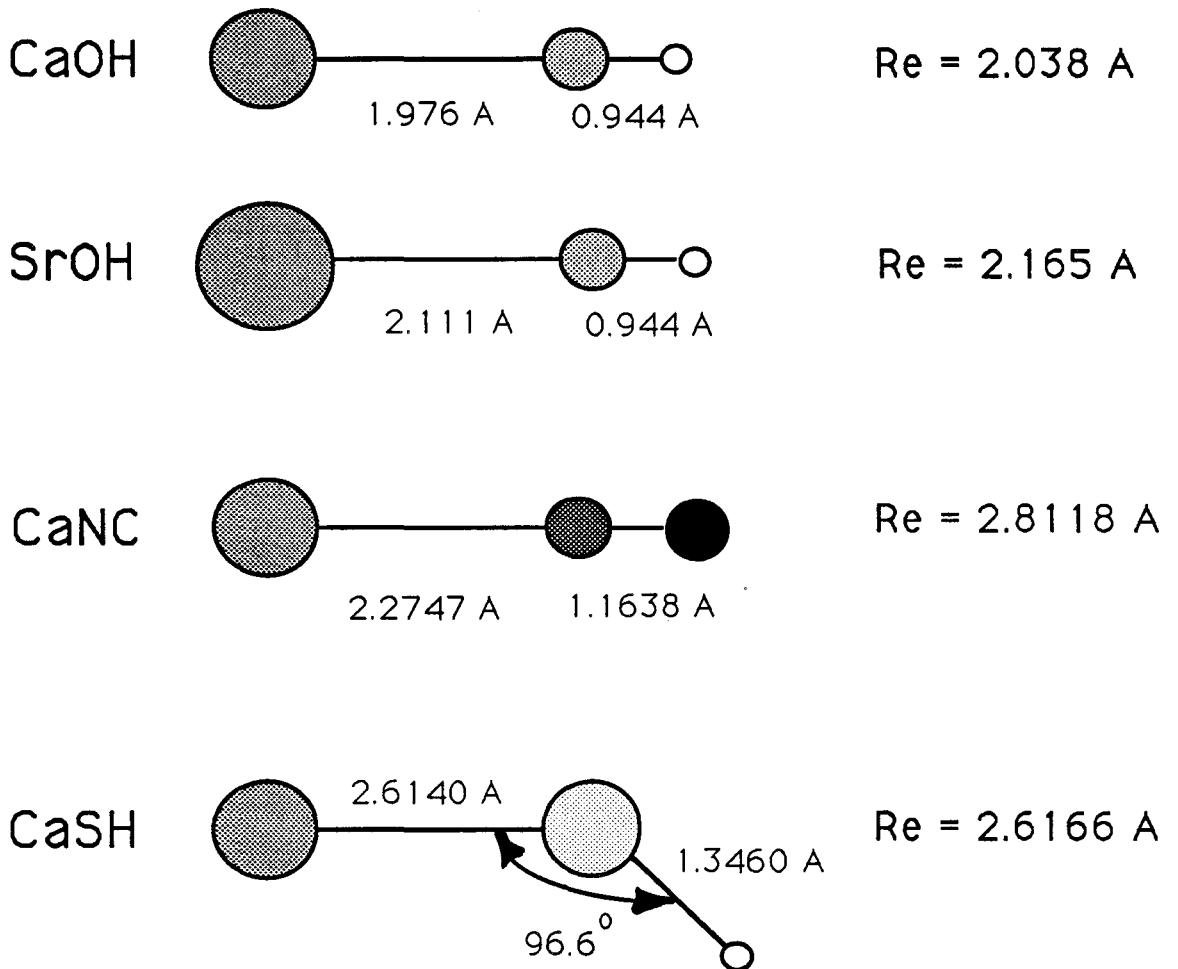
expérimentale basée sur les techniques de spectroscopie de masse à haute pression appuyée par des calculs ab initio [49] a prouvé que l'ion cyanure possède un comportement quasi-isotrope vis-à-vis de son environnement et agit comme un ion sphérique de taille légèrement supérieure à celle de Cl<sup>-</sup>.

Etat	CaOH	SrOH
A <sup>2</sup> $\Pi$	17096. <sup>a</sup>	15657.
	18160. <sup>b</sup>	16540.
	15997.8715 <sup>c</sup>	14674.332
B <sup>2</sup> $\Sigma^+$	19795.	18006.
	21095.	19075.
	18022.263	16377.505
B' <sup>2</sup> $\Delta$	22064.	20497.
	21897.	20175.
	21907.128	-

**Table IV-13**  
*Energies de transition de CaOH et SrOH*

<sup>a</sup> Nos résultats, <sup>b</sup> Réf. [46], <sup>c</sup> Exp. reportées dans [46]

Alors que la molécule CaNC est linéaire [53], CaSH est triangulaire [54], dans l'état fondamental, avec un angle Ca-S-H de 96,6°. Mais grâce à la différence de masse entre S et H, le barycentre où la charge sera localisée est très proche de S de telle sorte que cette molécule pourra être assimilée à une molécule quasiment linéaire. En utilisant les distances d'équilibre de la figure (IV-5), nous avons calculé les énergies de transition ( en cm<sup>-1</sup> ) des trois premiers états excités de CaNC et CaSH en supposant que les structures des états excités sont aussi linéaires ou quasiment linéaires ( table IV-14 ).



*fig. IV-5*  
*Géometries de CaOH, SrOH, CaNC et CaSH*

Douay et Bernath [56] ont trouvé expérimentalement que les transitions  $\tilde{\text{A}}^2\Pi - \tilde{\text{X}}^2\Sigma^+$  et  $\tilde{\text{B}}^2\Sigma^+ - \tilde{\text{X}}^2\Sigma^+$  de CaNC se recouvrent complètement. Vues les approximations du modèle de champ de ligand, cette observation conforte nos résultats de la table (IV-14). A propos de CaSH, l'écart relatif entre la théorie et l'expérience pour l'état  $\tilde{\text{A}}^2\text{A}'$  n'est pas trop étonnant vue la grande extension spatiale de  $\text{SH}^-$  [47]. La constante spin-orbite de l'état  $\tilde{\text{A}}^2\Pi$  de CaNC (Table IV-15) s'écarte de 20% de sa valeur expérimentale. Cet écart ne peut être dû à un effet de recouvrement entre cet état et l'orbitale externe de  $\text{CN}^-$ . En effet, en utilisant

Etat	CaNC	CaSH
$\tilde{A}$	16222	16484
	16229.5 <sup>a</sup>	15380.28 <sup>b</sup>
$\tilde{B}$	17017	17600
$\tilde{B}'$	17684	18522

*Table IV-14*

*Energies de transition de CaNC et CaSH*

<sup>a</sup> Valeur expérimentale [55], <sup>b</sup> Valeur expérimentale [54]

		ASO ( $\text{cm}^{-1}$ )	$A_{\text{SO}}^{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$
CaNC	$\tilde{A}^2\Pi$	61.29	77.
	$\tilde{B}'^2\Delta$	21.98	-
CaSH	$\tilde{A}^2A'$	64.73	63.
	$\tilde{B}'^2A'$	21.10	-

*Table IV-15*

*Constantes spin-orbite de CaNC et CaSH*

l'analyse de population de  $\text{CN}^-$  publiée par Bonaccorsi et coll. [57] et les constantes spin-orbite de  $\text{C}(2p^2)$  et  $\text{N}^-(2p^4)$ , on estime  $A_{\text{CN}^-}$  à  $77 \text{ cm}^{-1}$ . Or ceci nécessite un recouvrement S de 0.32, alors que nous trouvons avec la fonction d'onde moléculaire de  $\text{CN}^-$  calculée dans HCN par McLean et Yoshimine [58],  $S = 0.005$ . L'état  $\tilde{A}^2\Pi$  ne se recouvre donc pas avec le ligand  $\text{CN}^-$  et serait de même nature que les états  $A^2\Pi$  des halogénures de calcium (fig. III-2). L'écart constaté ne peut donc être attribué qu'aux fonctions d'onde utilisées et aux approximations inhérentes au modèle du champ de ligand.

## **6 - Conclusion :**

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons dire que la théorie du champ de ligand permet de reproduire relativement bien les énergies de transition électronique des premiers états excités des halogénures et pseudohalogénures des alcalino-terreux car la structure électronique de tous ces composés est bien modélisée par l'évolution d'un électron célibataire (l'électron de valence de l'ion métallique  $M^+$ ) hors des deux cœurs fermés  $M^{2+}$  et  $X^-$  ou  $XY^-$ . Nous avons néanmoins noté comme limitation du modèle du champ de ligand le fait que l'évolution de la composition atomique des états  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$  de  $BaX$  ne reproduit pas la décroissance du caractère d comme l'indique la table (IV-9).

La nature de l'état  $C^2\Pi$  des halogénures de calcium nous a obligés à tenir compte du recouvrement entre l'ion métallique et le ligand pour corriger la constante spin-orbite de cet état. Un calcul de champ de ligand complètement relativiste apporte peu aux énergies de transition par rapport au calcul non relativiste (fig. IV-4). Les constantes spin-orbite des états  $C^2\Pi$  (Table IV-12) ont tendance à décroître, mais les fonctions d'onde relativistes  $3d_j$  et  $4p_j$  de  $Ca^+$  ne se contractent pas suffisamment pour réduire l'intégrale  $S$  et par conséquent réduire l'apport du spin-orbite du ligand  $X^-$ . L'avantage principal du calcul relativiste est de rendre la détermination des constantes spin-orbite moléculaires indépendante des paramètres atomiques non diagonaux.

Enfin, l'analyse des constantes spin-orbite calculées pour l'état  $\tilde{A}^2\Pi$  de  $CaNC$  nous pousse à croire que cet état est de même nature que les états  $A^2\Pi$  des halogénures de calcium.

## REFERENCES

- 1) R. Clegg et S. Wyckoff, *Mon. Not. R. Astr. Soc.* **179**, 417 (1977).
- 2) D.L. Hildenbrand, *J. Chem. Phys.* **48**, 3657 (1968).
- 3) L.B. Knight, W.C. Easley, W. Weltner et M. Wilson, *J. Chem. Phys.* **54**, 322 (1971).
- 4) P.J. Dagdigian, H.W. Cruse et R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **60**, 233a (1974).
- 5) L. Klynning et H. Martin, *Phys. Scr.* **22**, 221 (1980).
- 6) L. Klynning et H. Martin, *Phys. Scr.* **24**, 33 (1981).
- 7) T. Töring, W.E. Ernst et S. Kindt, *J. Chem. Phys.* **81**, 4614 (1984).
- 8) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 2nd Ed. (Cornell University Press, 1941).
- 9) H. Lefebvre-Brion, "Structure and Spectroscopy of Molecules". Proceedings of the Fifth Physics Summer School. Australia 1992.
- 10) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" I. Spectra of Diatomic Molecules, 2nd Ed. (Van Nostrand, Princeton, N.J., 1950).
- 11) W.J. Childs, *Comments At. Mol. Phys.* **13**, 37 (1983).
- 12) A.J. Freeman et R.E. Watson, *Phys. Rev.* **131**, 2566 (1963).
- 13) T. M. Dunn, "Molecular Spectroscopy. Modern Research" Edited by K. N. Rao and C. W. Mathews, Academic Press 1972.
- 14) P.F. Bernath, B. Pinchemel et R.W. Field, *J. Chem. Phys.* **74**, 5508 (1981).
- 15) W.R. Wadt et P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
- 16) C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", C.N.B. S476, I (1949) and II (1952).
- 17) R.A. Raig et J. Tondello, *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 829 (1975).
- 18) R.D. Cowan et D.C. Griffin, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 1010 (1976).
- 19) B.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **67**, 4086 (1977).
- 20) B. Laskowski et J.R. Stallcop, *J. Chem. Phys.* **74**, 4883 (1981).
- 21) D.W. Norcross, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 192 (1974).
- 22) W. Müller, J. Flesch et W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **80**, 3297 (1984).
- 23) A.R. Allouche, *Thèse de Doctorat* (1993). Univ. Lyon I.
- 24) P. Carette, C. Dufour et B. Pinchemel, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 323 (1993).
- 25) L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. London A114*, 191 (1927).
- 26) W.E. Ernst et J. Kändler, *Phys. Rev. A39*, 1575 (1989).
- 27) C. Dufour, I. Hikmet et B. Pinchemel, *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 398 (1994)
- 28) P. Bündgen, B. Engels et S.D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 407 (1991).
- 29) L. Seijo, Z. Barandiaran et S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **94**, 3762 (1991).
- 30) K. Miyake et Y. Sakai, *J. Mol. Struct. (Théoch.)* **311**, 123 (1994).
- 31) E. Westin et A. Rosen, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 239 (1988).
- 32) Z. Ma et S. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 404 (1990).

- 33) A.R. Allouche, G. Wannous et M. Aubert-Frécon, *Chem. Phys.* **170**, 11 (1993).
- 34) P.J. Hay et W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- 35) S.F. Rice, H. Martin et R.W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, 5023 (1985).
- 36) Z.J. Jakubek et R.W. Field, *J. Chem. Phys.* **98**, 6574 (1993).
- 37) J.M. Berg, J.E. Murphy, N.A. Harris et R.W. Field, *Phys. Rev.* **A48**, 3012 (1993).
- 38) E.A. Boudreax, L.C. Cusachs et L.D. Dureau, "Numerical Tables of Two-Center Overlap Integrals" (Benjamin, N-Y, 1970).
- 39) E. Clementi et C. Roetti, *At. Data Nucl. Data tables* **14**, 177 (1974).
- 40) H. Lefebvre-Brion et R.W. Field, "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules" (Academic Press, 1986).
- 41) J.C. Barthelat, M. Pélassier et Ph. Durand, *Phys. Rev.* **A21**, 1773 (1980).
- 42) C.W. Bauschlicher, S.R. Langhoff, T.C. Steinle et J.E. Shirley, *J. Chem. Phys.* **93**, 4179 (1990).
- 43) W.T.M.L. Fernando, M. Douay et P.F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **144**, 344 (1990).
- 44) C.N. Jarman et P.F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **97**, 1711 (1992).
- 45) R.D. Brown, P.D. Godfrey, B. Kleibömer et D. McNaughton, *J. Mol. Structure* **327**, 99 (1994).
- 46) A.R. Allouche et M. Aubert-Frécon, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 599 (1994).
- 47) C.M. Kao et P.E. Cade, *J. Chem. Phys.* **80**, 3234 (1984).
- 48) P.W. Fowler et G.H.F. Diercksen, *Chem. Phys.; Lett.* **167**, 105 (1990).
- 49) M. Mautner, S.M. Cybulski, S. Scheiner et J.F. Liebman, *J. Phys. Chem.* **92**, 2738 (1988).
- 50) L.M. Tack, N.H. Rosenbaum, J.C. Owrtusky et R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **85**, 4222 (1986).
- 51) M. Gruebele, M. Polak et R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **87**, 1448 (1987).
- 52) K.M. Ervin et W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* **95**, 1167 (1991).
- 53) C.W. Bauschlicher, S.R. Langhoff et H. Partridge, *Chem. Phys.; Lett.* **115**, 124 (1985).
- 54) C.N. Jarman et P.F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **98**, 6697 (1993).
- 55) C.J. Whitham, B. Soep, J.P. Visticot et A. Keller, *J. Chem. Phys.* **93**, 991 (1990).
- 56) M. Douay et P.F. Bernath, *Chem. Phys. Lett.* **174**, 230 (1990).
- 57) R. Bonaccorsi, C. Petrongolo, E. Scrocco et J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **48**, 1500 (1968)
- 58) A. D. McLean et M. Yoshimine "Tables of linear Molecule wave functions" IBM Journal of Research and Development (supplement 1967).
- 59) E. Ishiguro et M. Kobori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 263 (1967)
- 60) W. E. Ernst, J. Kändler et T. Törring, *J. Chem. Phys.* **84**, 4769 (1986)
- 61) W. E. Ernst, J. Kändler, C. Noda, J. McKillop et R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **85**, 3735 (1986)
- 62) Ch. Ryzlewicz, H. U. Schütze-Pahlmann, J. Höft et T. Törring, *Chem. Phys.* **71**, 389 (1982)

## **IV - APPLICATION AU MONOXYDE DE LANTHANE**

<b>1 - Introduction</b>	p. 86
<b>2 - Calcul LFT des premiers états doublets excités de LaO</b>	p. 88
<b>3 - Analyse de la structure La<sup>+</sup>O<sup>-</sup></b>	p. 98
<b>4 - Calcul ab initio de LaO</b>	p. 100
<b>Références</b>	p. 133

## **1 - Introduction :**

De manière générale, on peut dire que la LFT a été appliquée avec succès aux monohalogénures des alcalino-terreux ( Chap. IV ) et aux monoxydes de terres rares [1-7]. Dans le premier cas, l'accord des résultats LFT avec l'expérience est certainement dû au fait que la structure ionique  $M^+X^-$  supposée par la LFT est très proche de la structure réelle, du moins pour l'état fondamental et les trois premiers états excités. Dans le cas des monoxydes de terres rares, les états observés ne corréleront pas toujours avec la structure  $Ln^{2+}O^{2-}$  [5]. Néanmoins les états bas sont bien reproduits par ce modèle. Ce point sera discuté au §4 sur le cas de LaO.

La molécule LaO est singulière dans la série des monoxydes de terres rares  $LnO$ . En particulier, la petitesse de son moment dipolaire ( $\approx 2D$ ) [8] atteste de l'importance de la polarisation qui réduit considérablement son moment primaire ( $\approx 18D$ ). En effet, un calcul électrostatique simple, utilisant pour les polarisabilités des ions  $La^{2+}$  et  $O^{2-}$  les valeurs respectives  $1.95\text{\AA}^3$  [9] et  $3.26\text{\AA}^3$  [10] et pour la distance d'équilibre celle de l'état fondamental  $1.825\text{\AA}$ , donne :

$$\langle \mu \rangle = 2R_e - 2(\alpha^+ + \alpha^-) / R_e^2 \approx 2.5 D \quad (V-1)$$

Néanmoins, il faut noter que  $\langle \mu \rangle$  donné par (V-1) varie sensiblement avec les polarisabilités dont les valeurs utilisées ici ne sont qu'un choix parmi beaucoup d'autres. Si l'on prend, par exemple,  $\alpha^- = 3.88\text{\AA}^3$  [11] on obtient 9 D. La prise en compte du terme en  $R_e^{-5}$  ( voir appendice I ) conduit à une valeur largement négative ( -9.6 D ).

Un calcul ab initio très récent [12] donne une valeur de 8.2078 D. Dans de tels calculs, l'écart par rapport à la valeur primaire ( $\approx 18D$ ) est en fait dû au recouvrement des nuages de  $La^{2+}$  et  $O^{2-}$  qui induit une correction non négligeable dans les valeurs des polarisabilités. Ces corrections dites *d'échange* ont été mises en évidence par Brumer et Karplus dans le cas des halogénures d'alcalins [13].

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord un calcul LFT de LaO qui ne considère que le modèle  $La^{2+}O^{2-}$ . Ensuite, nous discuterons la nature des états inobservés qui pourraient corrélérer avec la structure  $La^+O^-$  avant de présenter le calcul ab initio qui ne suppose aucune structure préalable. Les deux calculs sont

présentés sous formes d'articles dont le premier vient d'être soumis au Journal of Molecular Spectroscopy et le second le sera prochainement au Journal of Chemical Physics.

# **IONIC LOW-LYING DOUBLET STATES OF LaO VIA LIGAND FIELD THEORY**

M. Bencheikh\*, P. Carette<sup>†</sup> and J. Schamps\*

\* *Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique  
URA CNRS 779 - Université de Lille I  
U.F.R. de Physique - Bât P5  
59655 VILLENEUVE D'ASCQ Cedex - FRANCE*

<sup>†</sup> *Laboratoire de Photonique  
Université d'Artois  
Faculté des Sciences Jean Perrin  
rue Jean Souvraz  
62307 LENS - FRANCE*

The Ligand Field Theory (LFT) as applied to electronic structure of diatomic molecules has been initiated by Field (1) and Rice et al. (2). Since these works, LFT has been widely used in spectroscopic calculations on monoxides and monohalides of metals (3 - 10). The basic assumption of LFT consists in neglecting the overlap of the electronic cloud between the metal ion and the ligand (i.e. the negative ion) and, consequently, it is only designed to reproduce those states which arise from totally ionic configurations (i.e. no chemical bonding between metal and ligand).

The present note aims at reporting results of LFT applied to the low-lying doublet states of the LaO molecule, the first member of the rare-earth oxide series. In this case, the LFT model assumes a  $\text{La}^{2+}$   $\text{O}^{2-}$  ionicity so as to fill the ligand outer shell. The ingredients of the model are the experimental spectrum of the  $\text{La}^{2+}$  ion (11) and the experimental equilibrium separation of LaO.

Ackermann et al. (12) have compared the dissociation energies of lanthanide monoxides  $\text{LnO}$ , derived from thermochemical data, with those derived from an electrostatic point-charge model involving  $\text{Ln}^{2+}$  and  $\text{O}^{2-}$  ionicities. With their model, they obtained good agreement for all oxides but LaO; they attributed the failure for LaO to the limited spectroscopic data available at that time.

Herzberg's ionicity criterion (13) can be used to estimate the ionicity of the ground state of LaO from spectroscopic data. This requires calculating the crossing point  $r_x$  between the pure Coulomb curve (interaction between  $\text{La}^{2+}$  and  $\text{O}^{2-}$  point charges) and the asymptote of the neutral curve (potential curve which correlates with the neutral atoms La and O) using the formula :

$$r_x (\text{\AA}) = \frac{57.6}{\text{IP(La)} + \text{IP}(\text{La}^+) - \text{EA(O)} - \text{EA}(\text{O}^-)} \quad (1)$$

where IP and EA are respectively the ionization potentials and electron affinities of the species in parenthesis ( all in eV ). Using  $\text{IP(La)} = 5.577$  eV (11),  $\text{IP}(\text{La}^+) = 11.06$  eV (11),  $\text{EA(O)} = 1.465$  eV (14) and  $\text{EA}(\text{O}^-) = 4.53$  eV (15), we obtain a  $r_x/\text{R}_e$  ratio larger than two ( $r_x/\text{R}_e \approx 2.97$ ) so that the bonding may be considered as ionic :  $\text{La}^{2+}$   $\text{O}^{2-}$ .

To carry out the calculations, the wavefunctions of  $\text{La}^{2+}$ , which are not tabulated in the literature, are needed. We have therefore constructed these wavefunctions semi-empirically by solving the Schrödinger equation with the potential (in a.u.) :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{S(r)}{r} - 2 \kappa_a \rho^{1/3}(r) & \text{if } r \leq r_0 \\ -\frac{3}{r} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2-a)$$

where  $\kappa_a = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$

and  $S(r) = 2 + 4 \pi \left( \int_r^\infty \rho(u) du - r \int_r^\infty \frac{\rho(u)}{u} du \right) \quad (2-b)$

$\rho(r)$  is the radial density of charge of  $\text{La}^{2+}$  (16). The term  $2\kappa_a \rho^{1/3}$  is the exchange potential of Slater (17) and is usually introduced to cancel, at least partially, the self-interaction of the relevant electron. In order to correct the potential  $V(r)$  in the outer region of the  $\text{La}^{2+}$  ion we use the so-called Latter cut-off (18). In our calculations,  $\{r V(r)\}$  has been fitted on the following analytical form :

$$r V(r) = -S(r) \approx -3 - \sum_{\mu=1}^8 A_\mu e^{-\alpha_\mu r^2} \quad (3)$$

where the resulting coefficients  $A_\mu$  and  $\alpha_\mu$  are reported in table I. To make the eigenvalues of the Schrödinger equation as close as possible to the valence excitation energies of  $\text{La}^{2+}$ , the screening function  $S(r)$  have been scaled by multiplying the radial variable  $r$  by an adjustable parameter  $\eta$  (note that  $S(r)$  in Eq. (2-b) is different from  $S(r)$  in Eq. (3)). This corresponds to a dilatation ( $\eta < 1$ ) of the electron cloud which will compensate partially for the approximations of the Thomas-Fermi-Dirac-Weiszacker (TFDW) model (19).  $\eta$  has been found to have a relatively strong dependence on the quantum number  $\ell$  only, while the dependence on  $n$  is weaker (except for 5f and 4f functions because of the contraction of the latter).

$A_\mu$	$\alpha_\mu$
0.67688	281516.
1.79959	15197.7
3.77223	1893.78
6.64939	330.442
9.82742	70.9918
12.0423	17.1885
11.5197	4.26070
7.71249	0.907661

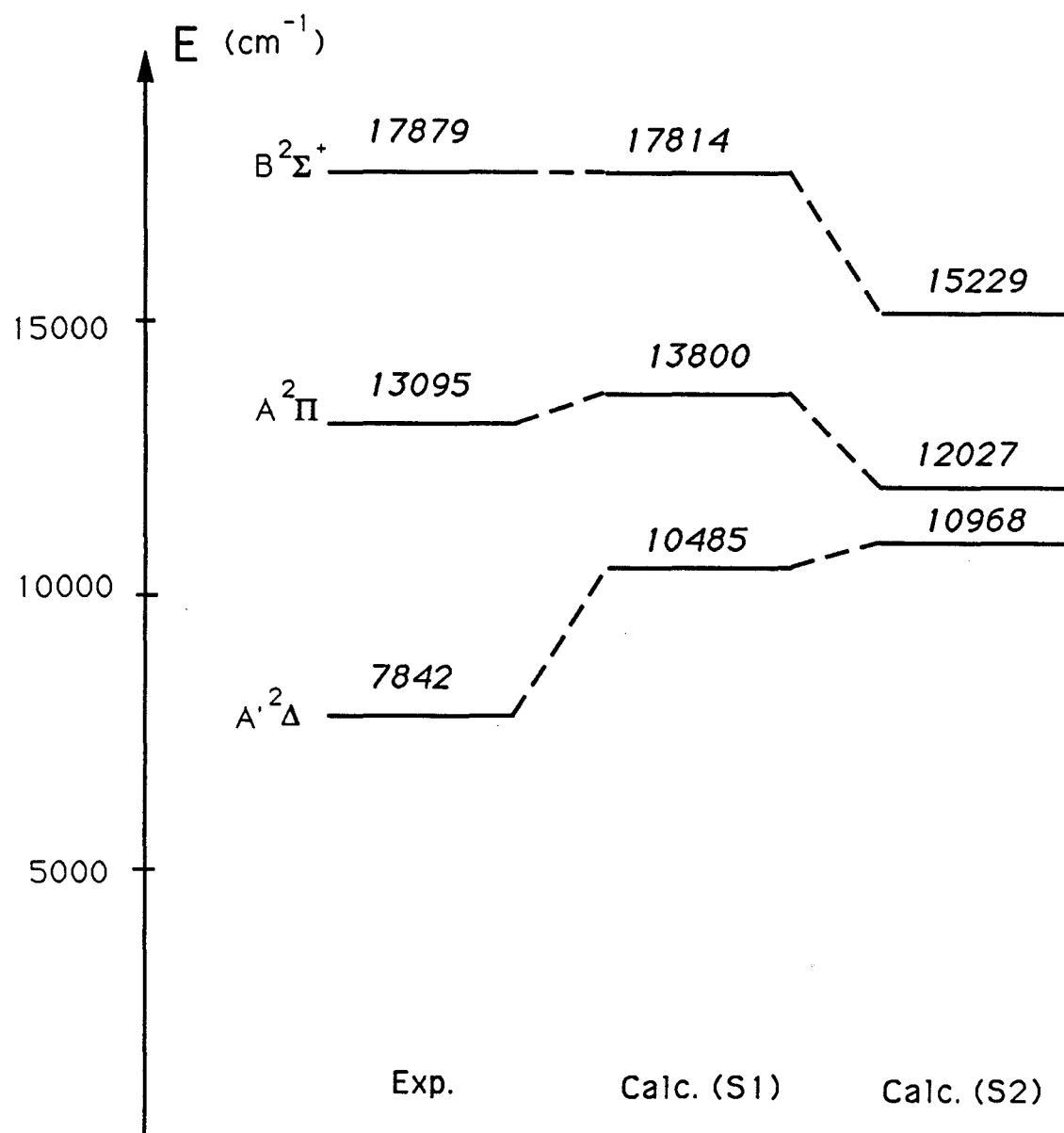
**Table I**  
Parameters  $A_\mu$  and  $\alpha_\mu$  of the TFDW potential of  $\text{La}^{2+}$  ( Eq. 3).

Two basis sets of the  $\text{La}^{2+}$  free ion have been used in our LFT calculation. The first, referred to hereafter as  $S_1$ , includes only the radial functions of the lowest state of each orbital symmetry s, p, d and f. The second, referred to as  $S_2$ , includes the radial functions of the three lowest s, p and d states and those of the two lowest f states. The following results and conclusions were obtained.

### a) Transition energies

The ligand field energy calculations were performed for the three first excited electronic states (  $A'^2\Delta$ ,  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  ) of LaO at the experimental internuclear separation  $R_e = 1.825 \text{ \AA}$  of the ground state. Comparison with experimental energies are visualized in figure 1.

For the  $A^2\Pi$  state, the agreement between calculated and experimental energies is fairly good in both  $S_1$  and  $S_2$  basis sets, while for the  $B^2\Sigma^+$  state, the  $S_2$  extended basis gives less good agreement than the smaller one. The  $A'^2\Delta$  state keeps approximately the same large deviation from the experimental value.



**fig. I**  
 Calculated and observed transition energies  
 of the three first excited doublet states of LaO

A comparison with the isoelectronic BaF molecule is interesting. In BaF the states have the same energy ordering as in LaO (20) and LFT yields a very good agreement with experiment regarding the excitation energies for all three low-lying  $A'^2\Delta$ ,  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  excited states (9). In the case of LaO, the agreement is clearly better for the  $A^2\Pi$  excitation energy than for the  $A'^2\Delta$  and  $B^2\Sigma^+$  ones. This could be an indirect indication that the ionic model is more convenient for the  $A^2\Pi$  state than for the  $B^2\Sigma^+$  and  $A'^2\Delta$  ones, i.e. these latter states could be less ionic than the  $A^2\Pi$  one. The important question of the ionicity in LaO will be investigated into more details in a forthcoming paper in the frame of a comparison with ab initio calculations (21).

### b) Analysis of the molecular wavefunctions

In table II, we have reported the orbital mixing percentages of the molecular wavefunctions. We find approximately the same compositions using either  $S_1$  or  $S_2$  bases. The  $A'^2\Delta$  state is concentrated on the  $5d\delta$  orbital and the  $^2\Sigma^+$  ground state on the  $6s\sigma$  orbital. The  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states are produced, within LFT scheme, by a p-d-f hybridization with a dominant 5d character. However applying the pure precession model (22) to experimental data leads to an effective orbital quantum number very close to 1 as though the  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states were arising from a 6p parent

State		6s	6p	5d	4f	Rydberg
$X^2\Sigma^+$	$S_1$	74.	27.	0.	0.	-
	$S_2$	66.	30.	0.	0.	4.
$A'^2\Delta$	$S_1$	-	-	86.	13.	-
	$S_2$	-	-	85.	1.	4.
$A^2\Pi$	$S_1$	-	17.	62.	22.	-
	$S_2$	-	22.	55.	12.	11.
$B^2\Sigma^+$	$S_1$	1.	7.	55.	36.	-
	$S_2$	6.	7.	55.	19.	13.

**Table II**  
Molecular wavefunctions : Orbital mixing percentages

configuration rather than from a 5d one. But this apparent contradiction has been solved by Kaledin et al. (7) who estimated semiempirically the radial parameters  $B_0^0$  and concluded that the orbital character of these  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states in LaO is definitely 5d as it is in BaF rather than 6p.

### c) Spin-orbit splittings

The potential used to calculate the radial wavefunctions of  $\text{La}^{2+}$  is of the Thomas-Fermi type so that it does not describe conveniently their behaviour in the core region. Thus it was not adequate to use these wavefunctions to calculate directly the atomic or the molecular spin-orbit interactions. We have therefore calculated the spin-orbit splittings by extrapolating to lanthanum monoxide the analysis of Jakubek and Field (23) relating to calcium monohalides. The same phase convention as for  $\text{Ca}^+$  has been adopted for  $\text{La}^{2+}$  wavefunctions and their semi-empirical procedure has been applied to calculate the spin-orbit constants for a chosen molecular state  $|\psi\rangle$ ; writing :

$$\langle \psi | H_{\text{SO}} | \psi \rangle = \sum_{n_1} \sum_{n_2} C_{n_1 \ell} C_{n_2 \ell} \xi_{n_1 n_2 \ell} \quad (4)$$

where the  $C_{n_i \ell}$ 's are the coefficients of the development of  $|\psi\rangle$  in terms of the atomic wavefunctions and the  $\xi_{n_1 n_2 \ell}$  are the generalized atomic spin-orbit parameters defined by :

$$\xi_{n_1 n_2 \ell} = \sqrt{\xi_{n_1 \ell} \xi_{n_2 \ell}} \quad (5)$$

$$\text{with } \xi_{n_1 \ell} = \frac{2 \Delta E_{n_1 \ell}^{\text{SO}}}{2\ell + 1}$$

the calculated spin-orbit splittings of the  $A'^2\Delta$  and  $A^2\Pi$  states are given in table III. Note that the extension of the basis from  $S_1$  to  $S_2$  decreases the spin-orbit constants of both states but acts in opposite directions on the deviation from the observed values. It is clear that this deviation is too large to be due to a possible overlapping between the  $A^2\Pi$  orbital and the  $O^{2-}$

valence cloud. Fitting the 5d and 6p wavefunctions by double-dzeta functions and using Clementi's and McLean's development for 2p(O<sup>2-</sup>) (24), we obtain a value of 0.04 for the overlap integral between the A<sup>2</sup>Π and 2p(O<sup>2-</sup>) orbitals. This value is far lower than that of about 0.50 that would be necessary to adjust the A<sub>SO</sub>(A<sup>2</sup>Π) constant at its experimental value A<sub>SO</sub><sup>exp</sup> using the expression (25) :

$$A_{SO}^{exp} \approx \frac{A_{SO}(A^2\Pi) + S^2 \xi_{2p}(O^{2-})}{1 - S^2} \quad (10)$$

where we have taken for the O<sup>2-</sup>(2p<sup>6</sup>) spin-orbit parameter a value of 91 cm<sup>-1</sup> following the semi-empirical extrapolation  $\xi_{2p}(O^{2-}) \approx 2\xi_{2p}(O^-) - \xi_{2p}(O)$  (26). Note that, even if one extends the S<sub>2</sub> basis set by adding 9p, 8d, 9d, 6f, 7f and 8f functions, the calculated spin-orbit constants do not change significantly and stay at about 600 cm<sup>-1</sup> for A<sup>2</sup>Π and 450 cm<sup>-1</sup> for A'2Δ .

	A <sup>2</sup> Π	A'2Δ
S <sub>1</sub>	793.	610.
S <sub>2</sub>	630.	461.
Exp	861.9	349.8

**Table III**  
Spin-orbit constants of LaO.

## REFERENCES

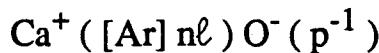
1. R.W. Field, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 86, 771 (1982).
2. S.F. Rice, H. Martin and R.W. Field, J. Chem. Phys. 82, 5023 (1985).
3. H. Schall, J.A. Gray, M. Dulick and R.W. Field, J. Chem. Phys. 85, 751 (1986).
4. P. Carette and A. Hocquet, J. Mol. Spectrosc. 131, 301 (1988).
5. P. Carette, J. Mol. Spectrosc. 140, 269 (1990).
6. S.A. Mc Donald, S.F. Rice and R.W. Field, J. Chem. Phys. 93, 7676 (1990).
7. L.A. Kaledin, J.E. Mc Cord and M.C. Heaven, J. Mol. Spectrosc. 158, 40 (1993).
8. L.A. Kaledin, M.G. Erickson and M.C. Heaven, J. Mol. Spectrosc. 165, 323 (1994).
9. A.R. Allouche, G. Wannous and M. Aubert-Frécon, Chem. Phys. 170, 11 (1993).
10. Z.J. Jakubek and R.W. Field, J. Chem. Phys. 98, 6574 (1993).
11. W.C. Martin, R. Zaluas and L. Hagan, "Atomic energy Levels - The rare earth elements" N.S.R.D.S.-N.B.S. 60 (1978).
12. R.J. Ackermann, E.G. Ranh and R.J. Thorn, J. Chem. Phys. 65, 1027 (1976).
13. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules", 2nd Ed. (Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1950).
14. H. Hotop and W.C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data 4, 539 (1975).
15. D.P. Baldwin, E.J. Hill and R.W. Field, J. Am. Chem. Soc. 112, 9156 (1990).
16. The radial density function  $\rho(r)$  has been kindly communicated by Professor K. Yonei of Okayama University ( Japan ).
17. J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
18. R. Latter, Phys. Rev. 99, 510 (1955).
19. J.C. Stewart and M. Rotenberg, Phys. Rev. A140, 1508 (1965).
20. a) C. Effantin, A. Bernard, J. D'Incan, G. Wannous, J. Vergès and R.F. Barrow, Mol. Phys. 70, 735 (1990).  
b) A. Bernard, C. Effantin, J. D'Incan, J. Vergès and R.F. Barrow, Mol. Phys. 70, 747 (1990).

- c) A. Bernard, C. Effantin, E. Adrianavalona, J. Vergès and R.F. Barrow, *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 174 (1992).
21. J. Schamps, M. Bencheikh, J.C. Barthelat and R.W. Field (to be published).
22. R. S. Mulliken and A. Christy, *Phys. Rev.* **38**, 87 (1931).
23. Z.J. Jakubek and R.W. Field, *J. Chem. Phys.* **98**, 6574 (1993).
24. E. Clementi and A.D. McLean, *Phys. Rev.* **A133**, 419 (1964).
25. J.M. Berg, J.E. Murphy, N.A. Harris and R.W. Field, *Phys. Rev.* **A48**, 3012 (1993).
26. H. Lefebvre-Brion and R.W. Field, "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules" (Acad. Press, N-Y, 1986).

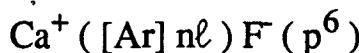
### 3 - Analyse de la structure $\text{La}^+\text{O}^-$ :

Nous pouvons maintenant nous poser la question de l'existence d'états doublets et quadruplets corrélant avec la structure  $\text{La}^+\text{O}^-$ . Notre calcul ab initio répondra par l'affirmative, mais au niveau LFT, comment aborder le problème ?

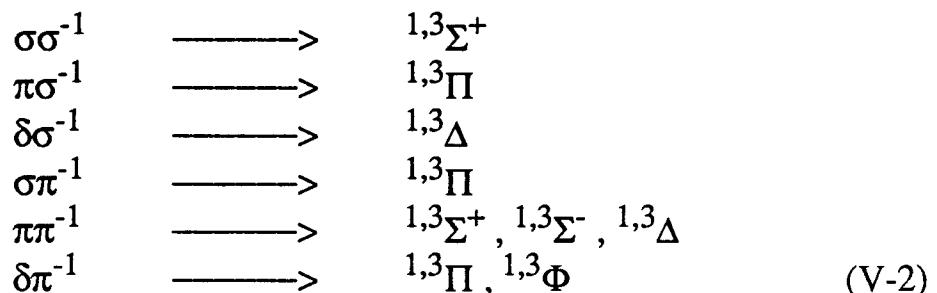
Dans une série d'articles, Field et son équipe [14,15] ont étudié expérimentalement et théoriquement la structure de la molécule CaO. Ils ont montré notamment qu'à l'exception de l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$ , qui provient de la structure  $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$ , tous les états excités ( $T_e < 29000 \text{ cm}^{-1}$ ) corrèlent avec la structure  $\text{Ca}^+\text{O}^-$ . Leur approche théorique est très astucieuse car au lieu de traiter le problème compliqué à deux centres électron-trou :



ils considèrent que le seul effet notable du trou  $p^{-1}(\text{O}^-)$  est de coupler les orbitales  $\sigma^{-1}$  et  $\pi^{-1}$  ( provenant de la levée de la dégénérescence de  $p^{-1}$  par le champ électrique d'une charge unité centrée sur  $\text{Ca}^+$  ) avec les orbitales  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $\delta$  provenant de la structure :



Les différents couplages donnent les états excités singulets et triplets de CaO suivant les schémas :



On peut appliquer la même méthode sur LaO en partant des états de LaF que l'on perturbe par le trou  $p^{-1}(\text{O}^-)$ . Les premiers niveaux observés de LaF situés à des énergies inférieures à  $10000 \text{ cm}^{-1}$  sont  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Delta$  et  $^1\Delta$  [16]. Le calcul LFT montre que l'état fondamental provient de la configuration  $6s^2$  de  $\text{La}^+$  et les deux états  $\Delta$  de la configuration  $5d6s$  [17]. On peut donc considérer, comme dans le cas de CaO, que la structure  $\text{La}^+ ([\text{Xe}] n\ell n'\ell') \text{O}^- (p^5)$  provient

des configurations  $\sigma^2$ ,  $\sigma\sigma$ ,  $\sigma\pi$  et  $\sigma\delta$  dont les couplages avec les orbitales  $\sigma^{-1}$  et  $\pi^{-1}$  de  $p^{-1}$  ( $O^-$ ) donnent :

$\sigma^2\sigma^{-1}$	$\longrightarrow$	$^2\Sigma^+$
$\sigma^2\pi^{-1}$	$\longrightarrow$	$^2\Pi$
$\sigma\pi\sigma^{-1}$	$\longrightarrow$	$^4\Pi, ^2\Pi(2)$
$\sigma\pi\pi^{-1}$	$\longrightarrow$	$^2\Sigma^+(2), ^2\Sigma^-(2), ^4\Sigma^+, ^4\Sigma^-, ^2\Delta(2), ^4\Delta$
$\sigma\delta\sigma^{-1}$	$\longrightarrow$	$^2\Delta(2), ^4\Delta$
$\sigma\delta\pi^{-1}$	$\longrightarrow$	$^4\Pi, ^2\Pi(2), ^4\Phi, ^2\Phi(2),$
$\sigma\sigma\sigma^{-1}$	$\longrightarrow$	$^2\Sigma^+(2), ^4\Sigma^+$
$\sigma\sigma\pi^{-1}$	$\longrightarrow$	$^4\Pi, ^2\Pi(2)$

(V-3)

Ces états, n'étant pas observés jusqu'ici en dessous de  $25000 \text{ cm}^{-1}$ , on peut avancer deux hypothèses : ou bien ils sont à des énergies élevées comme dans  $YbO$  [5], ou bien leurs moments de transition vers l'état fondamental, et par conséquent les intensités des raies correspondantes, sont faibles.

Le calcul ab initio qui va suivre tente de situer quelques uns de ces états (V-3) par rapport à l'état fondamental. Il a également pour rôle d'essayer de mieux comprendre la nature de l'approximation LFT.

# **The electronic structure of LaO : Ligand Field vs. *ab initio* calculations**

J. Schamps\*, M. Bencheikh\*, J.C. Barthelat# and R.W. Field†

\*Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA CNRS n° 779

Université des Sciences et Technologies de Lille, UFR de Physique, Bâtiment P5

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex - FRANCE

#Laboratoire de Physique Quantique - I.R.S.A.M.C. Université Paul Sabatier

118 Route de Narbonne - 31062 Toulouse Cedex - FRANCE

†Department of Chemistry, Room 6 - 219 - Massachusetts Institute of Technology

Cambridge - MA 02139 - U.S.A.

**Running title : Electronic structure of LaO**

## ABSTRACT

The potentially pathological example of LaO has been chosen to test the application of ligand field theory (LFT) to metal monoxides. The test consists of a comparison of closed-shell ligand LFT (CSLLFT) results (in which a  $2^+/2^-$  ionic  $M^{2+}O^{2-}$  model is *a priori* postulated with a point-charge ligand) against *ab initio* MCSCF-MRCI results (in which no ionicity is assumed *a priori* and an internal structure is allowed for the ligand). Special care has been devoted to the determination of a  $La^{3+}$  pseudopotential and its associated atomic basis set in order to keep the *ab initio* model close to the LFT one yet at the same time capable of exhibiting clearly the consequences and the importance of the restrictions imposed in the CSLLFT model. The *ab initio* calculations reveal that the effective (Mulliken) ionicity in LaO is not  $La^{2+}O^{2-}$  but quite close to  $La^+O^-$ . Despite this, the  $(2^+/2^-)$  ionic CSLLFT model leads to the correct orbital occupations in the ground state but this model cannot account for the significant covalency contribution via the nominal  $2p\pi$  oxygen orbital. The CSLLFT calculations reproduce correctly the excitation energies of the four lowest-lying observed states of LaO, these states are calculated to within  $2000\text{ cm}^{-1}$  and globally better than via *ab initio* calculations. However the  $(2^+/2^-)$  ionic CSLLFT model is shown to ignore the existence of a manifold of low-lying quartet (and doublet) states of  $(1^+/1^-)$  ionicity that might be relevant for interpreting features of the spectrum. This result exemplifies the need for developing, beyond the first attempts made in this direction, a computationally manageable open-shell ligand theory (OSLLFT) for the frequently encountered case of predominant ionic structures with an open-shell ligand.

## I. INTRODUCTION

The successful application of ligand-field theory (LFT) to the interpretation of spectroscopic data of ionic diatomic molecules in the gas phase dates back to the early 80's, after its analytical background was elaborated by one of us (RWF), thus allowing quantitative treatment.<sup>1</sup>

In its simplest version,<sup>1,2</sup> LFT is a semi-empirical method designed to calculate the relative positions of the energy levels (and, hopefully, other properties) of highly ionic diatomic molecules composed of a metal ion and a closed-shell ligand, essentially a halogen ( $X^-$ ) or an oxygen ( $O^{2-}$ ) ion. LFT assumes that the relative energies of the electronic states of such molecules can be deduced from the excitation energies in the free atomic metal ion simply by calculating the vertical energy shifts due to Coulombic electrostatic interactions alone. These interactions are those experienced by the valence electron(s) of the metal ion in the potential created by the closed-shell metal core and that of the ligand treated as a closed-shell, nonpolarizable, point-charge. Fairly early, Rice et al.<sup>3</sup> introduced several refinements in the primitive LFT model in order to account for polarization effects and spin-orbit splittings in the specific case of the calcium monohalides.

Since 1982, LFT has achieved its most impressive successes when applied to the alkaline-earth halides and hydroxides<sup>4-6</sup> and to the rare-earth halides and oxides.<sup>7-21</sup> In the former case, the agreement between LFT results and experiment can certainly be ascribed to the fact that LFT postulates a  $M^{+1}X^{-1}$  structure that is close to the actual charge separation in these compounds.<sup>22-26</sup> In the latter case, the excellent results provided by LFT are obviously due to the extremely compact or "internal" character of the 4f shell, which prevents it from being involved in covalent bonding, thereby

retaining almost unchanged its atomic properties. The internal (environment independent) character of 4f orbital properties is illustrated by the invariance of 4f spin-orbit properties for  $M^+ f^N s$  vs  $M^{2+} f^N$  atomic configurations.

In view of these successes, the question arises whether LFT would be capable of calculating electronic properties for molecules corresponding to less favourable situations, such as those in which the ligand has a non-closed-shell structure. Several attempts, of semi-quantitative nature, have been made in the recent years to generalize the primitive "closed-shell-ligand" LFT (CSLLFT) to the case of monoxide structures exhibiting an open-shell oxygen  $O^-$  ligand (with  $s^{-1}$  and  $p^{-1}$  holes). For example, the  $Ca^+O^-$  structure has been treated by combining the separate, atom-localized structures of  $Ca^+$  in  $CaF$  and  $O^-$  in  $NaO$ .<sup>27</sup> LFT Integer charge model treatments of  $ThO$  and  $UO$ <sup>28</sup> provide other examples of this potentially rich "open-shell-ligand" LFT (OSLLFT) picture. The present paper aims at examining the strengths and weaknesses of CSLLFT in a potentially pathological case, namely that of an oxide,  $LaO$ , the first member in the rare-earth oxide series, and at exemplifying the need for developing a quantitative theory of OSLLFT calculations. Our choice of treating  $LaO$  is particularly suitable from a computational point of view :  $LaO$  is rather simple to deal with, having only one active valence electron (at least in the primitive CSLLFT  $2^+/2^-$  picture). In lanthanum, the 4f shell is occupied in the ground state of neither the atom nor its first ions,  $La^+$  and  $La^{2+}$ , and the 5d shell is not sufficiently contracted to be unavailable for covalent bonding with a ligand. Moreover, it is interesting to see whether *ab initio* electron densities agree with the high ionicity postulated in CSLLFT when dealing with an oxygen ligand compelled to bear a 2-electronic charge. The assignments of the  $LaO$  excited states to definite configurations have previously been briefly discussed in a very convincing manner by Kaledin et al.<sup>18</sup> Their conclusions stem from justified estimates of the radial energy parameters for the first members of the rare-earth series. It is gratifying to notice that *both* our LFT and *ab initio* results to be presented in the

following confirm their semi-empirical assignments for the four lowest-lying states considered here.

The purpose of the present paper is to attempt to provide more insight into LFT by a comparison between LFT and *ab initio* results. Note that this is not the first time *ab initio* results are compared to LFT ones : in a series of papers on rare-earth compounds,<sup>29</sup> Dolg et al. link their *ab initio* results with those of LFT. They find that LFT is essentially equivalent to a metal-ion pseudopotential calculation in the field of a point charge. This point of view is adopted here. Indeed, to control as much as possible the reliability of the comparison, the present *ab initio* calculations are performed in the spirit of LFT, i.e. using a pseudopotential to represent the La<sup>3+</sup> closed-shell core. This means that, here, in contrast to what would probably have to be done in fully *ab initio* calculations, the 5s and 5p electrons are included the core. Conversely, the LFT calculations are restricted to use basis functions generated by atomic Hartree-Fock computations. Ultimately the results of both methods will be compared to experimental ones.

Of course, this procedure should not be considered as presupposing that *ab initio* results are better than LFT ones. On the contrary, we will show that our LFT excitation energies are globally closer to experiment than our *ab initio* ones. Nevertheless, as the restrictions imposed in LFT calculations are more severe than in *ab initio* ones, several effects that are assumed to be forbidden in LFT can be expected to be revealed in *ab initio* calculations. It is in this spirit that the present "testing" of LFT in the light of *ab initio* calculations should be understood.

More precisely the questions that will be addressed here are :

- (i) What is the actual ionicity in LaO ? How close is the electronic charge distribution to La<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup> as postulated in CSLLFT ?

(ii) What is the orbital structure of the ground state ? Is the bonding totally ionic as postulated in CSLLFT or are there also some covalent contributions. Which orbitals are most important for the covalent interactions ?

(iii) What is the accuracy of the calculated excitation energies ? Are LFT and *ab initio* methods able to provide the correct order of the excited states and to reproduce correctly the excitation energies ?

(iv) What are the consequences of allowing for an orbital structure in the oxygen atom ? Does this add important features or modifications with respect to the LFT results, that are obtained postulating a simple point charge character of the ligand ?

## II. LIGAND FIELD CALCULATIONS

In the frame of CSLLFT, the LaO molecule is considered to be composed of two closed-shell atomic-ion cores,  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{O}^{2-}$ , with one valence electron (labelled i) centered on  $\text{La}^{3+}$  and perturbed in its motion by the presence of the  $\text{O}^{2-}$  ligand. If we group under the name  $H_{\text{core}}$  all the terms that do not involve the valence electron (labelled i), the nonrelativistic Hamiltonian that describes the total system is expressed, in atomic units, by :

$$H = H_{\text{core}} + T_i + \left( -\frac{Z_{\text{La}}}{r_{i\text{La}}} + \sum_{j \in \text{La}^{3+}} \frac{1}{r_{ij}} \right) + \left( -\frac{Z_0}{r'_{i0}} + \sum_{j \in \text{O}^{2-}} \frac{1}{r'_{ij}} \right) \quad (1)$$

where the summations bear are all the electrons of the  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{O}^{2-}$  closed-shell cores,  $T_i$  is the kinetic energy of the valence electron (i), the two terms in parentheses are the electrostatic potential energies between the electron and the two cores, and  $r$  and  $r'$  are radial coordinates in La- and O-centered frames respectively. In the standard formulation of LFT, the  $\text{O}^{2-}$  closed-shell core is simply replaced by a point charge

equal to that of two electrons so that the last term in parentheses in eq.(1) becomes  $2/r'iO$ . Moreover, the charge distributions of the two cores are assumed to be insensitive to perturbation by the motion of the valence electron, so that  $H_{core}$  can be taken as a constant for a given internuclear separation (held fixed at the experimental equilibrium separation in the molecule,  $r_e = 1.825 \text{ \AA}$ ). Since we are interested in energy differences only, this constant  $H_{core}$  term can be omitted in the calculation of the molecular energies and associated valence electron wavefunctions (labelled  $\ell$ ) that are the solutions of the Schrödinger equation :

$$\left( \left[ -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_{La}}{r_{iLa}} + \sum_{j \in La^{3+}} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \frac{2}{r'iO} \right) |\psi_e^\ell\rangle = E_e^\ell |\psi_e^\ell\rangle \quad (2)$$

The term in square-brackets is the Hamiltonian of the valence electron in the  $La^{3+}$  ion potential. It is interesting to define this atomic term explicitly using the valence spectrum of the  $La^{2+}$  ion (single-electron wavefunctions  $|\phi_v^0\rangle$  and energies  $\epsilon_v^0$ ) :

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_{La}}{r_{iLa}} + \sum_{j \in La^{3+}} \frac{1}{r_{ij}} \right] = \sum_v \epsilon_v^0 |\phi_v^0\rangle \langle \phi_v^0| \quad (3)$$

In principle, the  $|\phi_v^0\rangle$ 's span a complete single-electron basis of infinite dimension, in which the molecular wavefunctions  $|\psi_e^\ell\rangle$  can be expanded as :

$$|\psi_e^\ell\rangle = \sum_v c_v^\ell |\phi_v^0\rangle \quad (4)$$

Inserting Eqs. (3) and (4) in Eq. (2) leads then to the homogeneous linear system :

$$\sum_v \langle \phi_v^0 | \left[ \frac{2}{r'iO} + (\hat{\epsilon}^0 - E_e \hat{I}) \right] |\phi_v^0\rangle c_v^\ell = 0, \quad (5)$$

$\hat{\epsilon}^0$  is a diagonal matrix, the elements of which are the valence energy levels of the free  $La^{2+}$  ion,  $\hat{I}$  is the square unit matrix. Moreover, the matrix of the  $(2/r'iO)$  operator in the

$|\phi_V^0\rangle$  basis is called the Ligand-Field matrix and is designated by  $\hat{H}_{LF}$ . Finally, the LFT energies  $E'_e$  of the molecular states are the non-trivial solutions of :

$$\det(\hat{H}_{LF} + \hat{\epsilon}^0 - E_e \hat{I}) = 0 \quad (6)$$

In practice, the basis is truncated to keep the computation manageable. Here we focus on the very lowest molecular levels and drastically truncate the basis, keeping only one function per value of the orbital angular momentum in order to examine the power of LFT in an extreme case. With such an extreme choice, it is mandatory to use for these functions very accurate representations of the valence orbitals. These orbitals, listed in Table I, were obtained using an all-electron relativistic Hartree-Fock calculation with a large Slater-Type Orbital basis set.

The results of the LFT calculations are given in the second column of Fig. 1. The agreement with experiment is more than satisfactory taking into account the above mentioned restrictions. As expected after Kaledin et al's discussion,<sup>18</sup> the  $X^2\Sigma^+$  ground state is found to have a dominant 6s character while the three lowest-lying excited states, i.e.  $A'^2\Delta$ ,  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$ , are essentially the three LF-split components of the 5d atomic orbital.

### III. AB INITIO CALCULATIONS

The aim of the *ab initio* calculations carried out for this study was to get more insight into the significance of the LFT results. Therefore we decided to use an *ab initio* model that had basic similarities with that used in LFT. Since one of the foundations of LFT is to use a  $\text{La}^{3+}$  closed-shell core, we replaced the nucleus and the sub-shells of lanthanum up to and including 5p by a non-empirical relativistic pseudopotential especially designed for our calculations. This pseudopotential has been determined according to the standard procedure developed by Durand et al.<sup>30-33</sup> The

pseudopotential parameters in semi-local representation are listed in Table II. They were extracted from all-electron relativistic Hartree-Fock calculations on various states of the single-valence electron La<sup>2+</sup> ion (...5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> n<sup>l</sup>) with n = 6 for l = s,p ; n = 5 for l = d and n = 4 for l = f).

Core polarization and core-valence correlation were included by means of core-polarization potentials using the formulation recently given by Foucault et al.<sup>34</sup> The effective core-polarization potential is expressed as :

$$V_{CPP} = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda} \vec{f}_{\lambda} \cdot \vec{f}_{\lambda}$$

where  $\alpha_{\lambda}$  is the dipole polarizability of the core  $\lambda$ , and  $f_{\lambda}$  is the electric field at core  $\lambda$  produced by the valence electrons and all other core. Here the only significantly polarizable core is La<sup>3+</sup>. The  $R_c$  cut-off radii needed to compute matrix elements were determined for La<sup>2+</sup> by fitting the experimental spectrum, namely the 6s<sup>1</sup>, 6p<sup>1</sup>, 5d<sup>1</sup>, 4f<sup>1</sup> levels from which spin-orbit coupling was removed. The value of the core polarizability of lanthanum used in this work is that of Fraga et al.<sup>35</sup> (9.516  $a_0^3$ ). The corresponding cut-off radii  $R_c$  are listed in Table III.

It must be emphasized that better *ab initio* results would certainly be obtained using a less restricted pseudopotential, for instance excluding the 5s and 5p electrons from the core region in order to represent the strongly R-dependent core-valence correlation effects due to these n = 5 sub-shells. This is an usual procedure for accurate *ab initio* pseudo-potential calculations that aim at producing potential curves.<sup>36</sup> However, this would go against previously stated decision of keeping the model close to the LFT one. As we are concerned here with calculations at a single internuclear separation (the experimental  $r_e$ ), this restriction on the pseudopotential is less important and our model of the La<sup>3+</sup> pseudopotential seems quite acceptable. The lanthanum basis

set used in the *ab initio* calculations consisted of a (5s5p5d7f) Cartesian Gaussian set contracted to (4s4p4d4f). It is listed in Table IV.

For oxygen, CSLLFT uses a simple point charge of  $2e^-$ . Accordingly some *ab initio* calculations were carried out with such a model, minimizing the SCF energy of the system composed of a  $\text{La}^{2+}$  ion plus a  $2e^-$  charge located a distance  $r_e$  away : the energy separations between the  $A'^2\Delta$ ,  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states resulting from the ligand-field splitting of the 5d orbital were found to deviate by less than  $2000 \text{ cm}^{-1}$  from their experimental counterparts.<sup>37</sup> However, for an unexplained reason, perhaps because of an incomplete treatment of *intra-atomic correlation*, the (6p-polarized) 6s state ( $X^2\Sigma^+$ ) was significantly ( $\approx 5000 \text{ cm}^{-1}$ ) too high relative to the three 5d states.

However we soon realized that using a simple point charge for the oxygen ion (even corrected by adding some polarization effects) in the *ab initio* calculations was not the appropriate way to test LFT. Much more interesting was to examine the consequences of removing the point-charge-ligand restriction inherent to LFT. This was easy to do by introducing a structured oxygen atom in the *ab initio* calculations. Therefore only the 1s shell of oxygen was replaced by a pseudopotential, while the 2s and 2p shells were allowed to enter as orbitals into the bonding. The corresponding Cartesian Gaussian type orbital basis set for oxygen is listed in Table IV.

Owing to the use of pseudopotentials, schematically labelled [PP] in the following, and with 3 electrons thus left active on the lanthanum center plus 6 electrons on the oxygen center, the 65 electron all-electron problem of LaO is reduced to a 9 electron form. As discussed later, the reference configuration for the molecule (that will prove to be the one that dominates the ground state wavefunction, both in *ab initio* and LFT calculations) is formally the  $[\text{PP}]1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^1$  configuration ([PP] stands for the two atomic core pseudopotentials). The nature of the orbitals, especially their degree of covalency, will be accurately determined by the *ab initio* calculations. Note that, in the

CSLLFT treatment the eight electrons occupying the  $1\sigma$ ,  $2\sigma$  and  $1\pi$  orbitals (active in the *ab initio* model) are de facto confined in the O<sup>2-</sup> point charge. Hence no covalency is rigorously excluded in the LFT model.

The first step in the *ab initio* calculations was to determine a set of single electron wavefunctions that could be used as a suitable molecular orbital (MO) basis set for the configuration interaction (CI) calculations on LaO. The SCF orbitals of the [PP]1 $\sigma^2$ 2 $\sigma^2$ 1 $\pi^4$ 3 $\sigma^1$  reference configuration were initially determined for that purpose, using the PSHF code<sup>38</sup> that includes the non-empirical relativistic electron core potential method of Durand et al.<sup>30-33</sup> However, it was immediately evident that the CI expansions in this MO basis set converged very slowly.

To remedy this defect, a more adequate MO basis set was determined from a simple two-states MCSCF calculation generated from the previously mentioned reference configuration and from the state deduced from it by exchanging the occupation numbers in the  $2\sigma$  and  $3\sigma$  orbitals. Despite the fact that the weight (squared mixing coefficient) of the second configuration of the ground state MCSCF wavefunction was found to be quite small (1%), the energy improvement it yielded was essential to make the MCSCF orbitals a significantly better initial MO basis set for the CI calculations. The CI calculations were therefore performed in this MCSCF MO set, which resulted in a quite satisfactory convergence of the CI expansions of the molecular states of interest. These CI calculations were carried out in the three-class version<sup>39</sup> of the CIPSI algorithm.<sup>40</sup> The multireference space (S) was constructed iteratively to include the 200 most important determinants participating in the wavefunction of the ground state. This multiconfigurational reference space generated about 4 million determinants in the corresponding perturbational space (P) through the second-order multireference Möller-Plesset (MP2) CIPSI scheme. Next, a subset of P, called the intermediate space (M), was used to obtain a better variational estimate of the energy, and its MP2 contribution was subtracted from that already calculated for P. In the

present work, the variational space (S+M) contained all the determinants having MP2 coefficients larger than 0.0008. This threshold produced 27 295 determinants to be treated variationally.

It is important for the discussion to stress here again that the [PP] $1\sigma^22\sigma^21\pi^43\sigma^1$  determinant, expressed in terms of the MCSCF orbitals, is quite a good approximation of the correlated wavefunction of the ground state, since its weight in the final CI wavefunction is more than 95%. In view of this, in the following discussions of Sec. IV it will be rather safe, and certainly more instructive, to think of the ground state *ab initio* wavefunction, which is in principle a large CI expansion of several million determinants, in terms of the single reference determinant that dominates this wavefunction. Note that this point of view is not necessarily valid for certain of the excited states. The final results of the MCSCF-MRCI energy calculations are reported in Fig. 1. This figure also contains the LFT results and the experimentally observed states. In Table V, The *ab initio* configurations are compared with the LFT ones. Fig. 1 and Table V will be the focal points for the discussion that follows.

## IV. DISCUSSION

From the comparison between the LFT, *ab initio* and experimental results, a number of points clearly emerge that answer the four questions posed in the introduction. We have chosen to present these conclusions in the original order of the questions.

### A. The ionicity in LaO

This was the point of departure for the present work : [we questioned about the influence of the CSLLFT postulate of a  $\text{La}^{2+}\text{O}^{2-}$  structure that could seemed more ionic

than *a priori* expected]. However the concept of ionicity is essentially empirical and it is difficult to propose a rigorous quantitative definition that is appropriate for both LFT and *ab initio* calculation. The molecule is a unified entity and, to a certain extent, the way in which its charge distribution is partitioned onto individual atoms is a matter of taste. As an example, let us consider a valence orbital nominally localized on O<sup>2-</sup>. When the molecule is being formed as the internuclear distance decreases from infinity to Re, this orbital distorts and polarizes; The orbital can become so large that it engulfs the La<sup>2+</sup> ion. From this point of view, in which atomic ion orbitals are allowed to distort, the moving point-charge valence electron in this orbital should be entirely assigned to oxygen, even when the electron passes closer to or even behind the La<sup>2+</sup> ion. The total ionicity calculated in this way is necessarily integer (La<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup> for instance). This point of view, that corresponds well with the LFT picture, can be called integer-valence or LF ionicity. In contrast one could prefer looking at the average charge density of the electronic cloud and to characterize it through its overlap with the *undistorted* atomic-ion orbitals. In this point of view, the electron considered above should be shared between the two ions in proportion to the probability it has to be "near" each atom. This second point of view is closer to that of *ab initio* calculations. The partitioning of valence electrons takes on some arbitrariness depending on the numerical criterion chosen to specify it. Here we use standard Mulliken population analysis<sup>41</sup> as a computationally simple and usually appropriate procedure to estimate this partitioning. The total ionicity calculated in this way can be called Mulliken ionicity.

From a Mulliken population analysis of the MCSCF orbitals, the actual global ionicity in the ground state of LaO is found to be much closer to an effective 1+/1- (La<sup>1+</sup>O<sup>1-</sup>) charge distribution than to the 2+/2- (La<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>) one. Thus, the net charge on lanthanum is calculated to be +0.953 which is actually slightly smaller than that of a 1+/1- charge distribution. In fact it is so close to this limit that, for the sake of simplicity in the discussions to come, we will assume an exact 1+/1- global charge distribution.

At first sight, the fact that the basic CSLLFT hypothesis of a  $2^+/2^-$  structure is not fulfilled could cast doubts upon the reliability of CSLLFT calculations in LaO as well as in all other metal monoxides. The situation, favourable to LFT, that would be analogous to that found in halides, i.e. that of a rare gas structure for the ligand, requires for oxides a charge transfer of two electrons from the metal to the ligand. Yet it will be shown in Sec.C that this does not prevent LFT from providing quite satisfactory excitation energies in the case of LaO.

## B. Orbital structure of the ground state

In spite of the remarkably different ionicities of LFT and *ab initio* points of view, it is striking that both methods lead to the same dominant configuration for the ground state of LaO, namely  $[PP]1\sigma^22\sigma^21\pi^43\sigma^1$ . Therefore there is clearly a need to understand how this apparently divergent aspect can be reconciled. The explanation that is presented below relies on the fact that one of the actual orbitals is not totally localized on a given atom, as assumed in LFT, but that it has an important covalent component (i.e. a Mulliken population significantly shared on both centers) that contributes non-negligibly to the bonding of the LaO molecule. More precisely, the three  $\sigma$  orbitals are localized on atoms in both the LFT and *ab initio* pictures, but the  $1\pi$  orbital, which is assumed to be perfectly localized on oxygen in LFT, acquires a significant lanthanum character, ( $\approx 25\%$  in terms of Mulliken population), specifically a  $(5d\pi+6p\pi)$  hybridization which is polarized toward oxygen, leading to bonding in spite of the by the  $O^-$  electrostatic repulsion. Since the  $1\pi$  orbital accommodates four electrons, the total contribution of the  $1\pi$  orbital to the electronic charge located on oxygen is not  $4e^-$  as postulated in LFT but only about  $75\%$  of  $4e^-$ , i.e.  $3e^-$ , the rest being on lanthanum. As a consequence, although the molecular orbital electron occupations in the ground state are the same in the LFT and *ab initio* calculations, the effective overall electronic charge on oxygen decreases from  $2e^-$  in the integer-valence LFT model to

only about 1e<sup>-</sup> in the Mulliken population analysis that forms the basis of the *ab initio* effective electronic structure point of view.

## C. Excitation energies

Seven electronic states, all of doublet spin-character, have been spectroscopically reported for the LaO molecule.<sup>37</sup> The lowest-lying of them is the ground state,  $X^2\Sigma^+$ , which is taken as the zero of energy. The six known excited states are  $A'^2\Delta$  ( $T_e = 7\ 842\ \text{cm}^{-1}$ ),  $A^2\Pi$  ( $T_e = 13\ 094\ \text{cm}^{-1}$ ),  $B^2\Sigma^+$  ( $T_e = 17\ 838\ \text{cm}^{-1}$ ),  $C^2\Pi$  ( $T_e = 22\ 740\ \text{cm}^{-1}$ ),  $D^2\Sigma^+$  ( $T_e = 26\ 959\ \text{cm}^{-1}$ ) and  $F^2\Sigma^+$  ( $T_e = 28\ 015\ \text{cm}^{-1}$ ). In the following, the  $T_e$  spectral terms will be referred to as excitation energies.

The third question in the introduction concerned the relative accuracy of LFT and *ab initio* methods regarding calculation of excitation energies in LaO. This is known to be the major strength of LFT since LFT is especially designed for that purpose.<sup>1</sup> In terms of excitation energies, in most previous studies, LFT competes successfully, or at worst comparatively with the ab-initio method. This has recently motivated quantum chemists to use LFT to compute the energies of the 4f-shell electronic components of configurations or super-configurations for which only the average energy was calculated *ab initio*.<sup>29d,e</sup> Thus, they have combined the advantages of both LFT and *ab initio* schemes : on the one hand, is known to give the fine structure splittings very accurately, for a group of states belonging to the same superconfiguration (e.g.  $4f^N6s^1$ ) or core-configuration (e.g.  $4f^N(L_c,S_c)6s^1$ ) ; on the other, *ab initio* calculations can give accurate values of the center of gravity of such super- or core-configurations.

To a large extent, the usual success of LFT in the calculation of excitation energies is repeated in the case of LaO, even though the reliability of CSLLFT was *a priori* less obvious for oxydes than for halides. This can be seen by looking at Fig. 1 where the LFT results are compared to *ab initio* and experimental ones. In fact, our *ab initio* calculations were found to account reliably only for the four lowest observed states, namely  $X^2\Sigma^+$ ,  $A'^2\Delta$ ,  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$ . The highest-lying observed states, that lie

experimentally above 20 000 cm<sup>-1</sup>, correspond, in our configuration interaction diagonalizations, to higher energy roots that cannot be expected to be reliable representations of real molecular states. Therefore we restrict our excitation energy comparisons to the four observed lowest-lying doublet states.

As exhibited in Fig. 1, the LFT excitation energies of the three lowest observed excited states of LaO are reproduced in the correct energy order. Moreover, they are within 2000 cm<sup>-1</sup> of the spectroscopic values, in spite of the minimal size of the orbital set used ( see Sec. II ). The ab-initio calculations give better agreement with experiment than LFT for the B<sup>2</sup> $\Sigma^+$  state, poorer for the A'<sup>2</sup> $\Delta$  state and they are considerably worse for the A<sup>2</sup> $\Pi$  state (more than 3000 cm<sup>-1</sup> in error).

The fact that, despite the greater flexibility, *ab initio* excitation energies are no better, and indeed often poorer, than LFT ones deserves special comment. It is a well known deficiency of *ab initio* calculations that energy differences between valence electronic states are always more difficult to reproduce *ab initio* than by semi-empirical methods such as LFT. This is because *ab initio* excitation energies are calculated as small differences between two large calculated absolute energies while LFT calculates molecular excitation energies through a merely perturbative method, starting from experimentally determined relative atomic term values. In LFT, all the intra-atomic correlation energy effects that are involved in the experimentally measured molecular excitation energies are already taken into account before the calculations start, since the experimental atomic energy levels are used as inputs. On the contrary, especially for molecules containing heavy elements, *ab initio* calculations must first struggle in order to recover as much as they can of the large intra-atomic Coulombic, exchange and correlation energy differences before they can compete with LFT. The success of LFT is an indication that either inter-atomic exchange and correlation energy effects are more or less similar in all the valence states, so that they cancel in the differences, or even that they are very small so as to be negligible. This latter situation is quite possible

considering that the inter-atomic effects are expected to take place in the very large internuclear region where overlap is significant but in which orbital density is much lower than near the atom's own nucleus.

It must be noted that the rather good values obtained via CSLLFT for the excitation energies of the three low-lying doublet excited states should not automatically imply that the associated wavefunctions are highly reliable. The *ab initio* calculations, show that the CSLLFT structures, i.e. those with a  $2p^6$  closed-shell structure on the ligand, do not describe accurately the wavefunctions of the  $A'^2\Delta$  and  $B^2\Sigma^+$  states. For example, we have found (see Table V) that the  $B^2\Sigma^+$  wavefunction contains up to 20% of the ligand-open-shell  $\text{La}^+[6s^2]\text{O}^-[2p^5(\sigma^1\pi^4)]$  structure, and, even more importantly, that the  $A'^2\Delta$  wavefunction is practically a fifty-fifty mixture of the  $2p^6$  closed-shell LFT structure, i.e.  $\text{La}^{2+}[5d\pi]\text{O}^2-[2p^6(\sigma^2\pi^4)]$ , and of the triply open-shell  $\text{La}^+[6s5d\delta]\text{O}^-[2p^5(\sigma^1\pi^4)]$  structure. In contrast to these severely mixed states, the  $A^2\Pi$  state is well described (up to 95%) by the single  $2p^6$  closed-shell LFT configuration, i.e.  $\text{La}^{2+}[5d\pi]\text{O}^2-[2p^6(\sigma^2\pi^4)]$ , with the qualification (see Sec. B) that the  $\text{La}^{2+}$   $5d\sigma$  and  $5d\pi$  orbitals are strongly 6p-hybridized, both in CSLLFT and in *ab initio* calculations, and that the nominal oxygen  $2p\pi$  orbital contains, in the *ab initio* picture, significant covalent character (25 % on lanthanum).

#### D. The $\text{La}^+\text{O}^-$ configurations

The fourth and final question in the introduction relates to the features that can arise by allowing the oxygen ligand to have more realistic internal electronic structure from a 2-point charge. Obviously, the new features to be expected are those related to the fact that an open-shell structure on oxygen can now be involved in the  $\text{La}-\text{O}$  bond, which was not possible in CSLLFT where only the  $\text{O}^{2-}$  closed-shell structure is allowed. From this point of view, each of the previous subsections has some connection

with the answer to this important question : without removing the  $2e^-$  point-charge hypothesis for the ligand, the ionicity of LaO cannot be different from ( $2^+/2^-$ ), the partial covalency in the oxygen  $2p\pi$  orbital cannot appear, and the above mentioned configurational mixings in the  $A'^2\Delta$  and  $B^2\Sigma^+$  states would be impossible to account for. This reemphasizes the importance of developing OSLLFT for monoxides, with an open-shell  $O^-$  ligand.

Taking the oxygen atom internal structure into account has another important consequence, namely the possibility of a large number of additional low-lying states that could be of spectroscopic relevance. The states that are missing in CSLLFT are those ( $1^+/1^-$ ) states whose dominant configuration contains an open-shell molecular orbital centered on oxygen, namely configurations with a  $\sigma$ -hole  $2p^5(\sigma^1\pi^4)$  or  $\pi$ -hole  $2p^5(\sigma^2\pi^3)$  occupation. In contrast to the ( $2^+/2^-$ ) LFT configurations, that have a single unpaired electron (located on lanthanum) and thus can yield only doublet states, the ( $1^+/1^-$ ) configurations are in general configurations with three open shells in which can yield not only doublet states but also quartet states. In principle, many of the doublet states which belong to a ( $1^+/1^-$ ) configuration should be connected to the ground state via charge-transfer transitions (in Mulliken's and Herzberg's early designation<sup>42,43</sup>). The magnitudes of their transition moments are not known, but it is likely that these are not large in the present case with molecular orbitals so strongly atom-localized. Moreover most of these ( $1^+/1^-$ ) doublet states are expected to lie fairly high : as shown in Fig. 1, only one of them (a  $La^+(6s5d\delta)O^-(\sigma^-1) 2\Delta$  state) is calculated to lie lower than  $20\ 000\ cm^{-1}$  (except for the peculiar low-lying  $A'^2\Delta$  state that is a mixture of ( $1^+/1^-$ )/( $2^+/2^-$ ) structure). The possibility that one or more of the high-lying observed C, D and F states could be one of these ( $1^+/1^-$ ) states should be considered . However, if these states had significant ( $1^+/1^-$ ) character, one would expect for them very much greater  $\omega_e$  and  $B_e$  values from those of  $X^2\Sigma^+$ . Since this is not so, Kaledin's et al's interpretation<sup>18</sup>, stating that they belong to the same ( $2^+/2^-$ ) LFT picture as the ground state remains most plausible.

Undoubtedly, one of the main consequences of allowing for (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) configurations, through assigning an internal orbital structure to oxygen, is the possibility of a number of low-lying quartet states. Their *ab initio* excitation energies and configurations are given in Fig. 1. The fact that none of these quartet states has been observed in radiative transitions into one of the lowest-lying states is not surprising. In addition to the  $\Delta S = 0$  propensity rule, which probably is virtually wiped out here because of the strong isoconfigurational doublet-quartet spin-orbit mixing, ( $s5d = 641.3 \text{ cm}^{-1}$  for  $\text{La}^{2+}$ ) a configurational selection rule seems to exist that precludes transitions from these (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) quartets to the (2<sup>+</sup>/2<sup>-</sup>) low-lying states : even the (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) isoconfigurational doublets, discussed above, from which the (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) quantity could borrow some intensity to produce normally spin-forbidden transitions, seem themselves not to have been observed. However, the presence these (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) states in the energy region where they are calculated to lie could be betrayed by spin-orbit perturbations<sup>44</sup> in the observed doublet state rovibronic structures.

According to our *ab initio* calculations in the MCSCF molecular orbital basis, the lowest-lying quartet states of LaO should be the  $^4\Pi$  and  $^4\Phi$  states belonging to the  $\text{La}^+[6s5d\delta]\text{O}^-[2p^5(\sigma^2\pi^3)]$  configuration : they should lie only about  $10\ 000 \text{ cm}^{-1}$  above the ground state. Thus, they would be the second and third excited states of the molecule, lying just above the  $A'^2\Delta$  state. Of course, there is a large uncertainty (that of the present *ab initio* calculations is  $\approx 5\ 000 \text{ cm}^{-1}$ ) in their experimental location, but it can be definitely stated that these two quartet states are low-lying stable states of the LaO molecule. The same can be said of the  $\text{La}^+[6s5d\delta]\text{O}^-[2p^5(\sigma^1\pi^4)]$   $^4\Delta$  state that is predicted to lie at about  $T_e = 14\ 000 \text{ cm}^{-1}$ . It is worthwhile noting that the configuration of this  $^4\Delta$  state differs from that of the  $^4\Pi$  and  $^4\Phi$  states by a  $2p\sigma \rightarrow 2p\pi$  electron exchange on oxygen. This situation in the (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) states of LaO can be understood in terms of the  $\sigma$ -hole and  $\pi$ -hole structures of O<sup>-</sup>. In this respect, the (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) states of LaO have an interesting relationship with that found in the CaO (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) states : the LaO

quartets are special because they force the pure  $\text{La}^+\text{O}^-$  picture, just as all non- ${}^1\Sigma^+$  states in  $\text{CaO}$  force the pure  $\text{Ca}^+\text{O}^-$  picture.<sup>27d</sup> We shall not go further into the discussion of the other predicted low-lying quartet states, except that they will be found along with their twice-as-numerous associated doublet states, above 16 000 cm<sup>-1</sup> and that they belong, as expected, to the combination of the  $\text{La}^+[6s5d\pi]$  and  $\text{La}^+[6s5d\sigma]$  structures with the  $\pi$ -hole  $\text{O}^-[2p^5(\sigma^2\pi^3)]$  and  $\sigma$ -hole  $\text{O}^-[2p^5(\sigma^1\pi^4)]$  structures.

## V. CONCLUSION

From this comparison between LFT and *ab initio* calculations it is now possible to draw a number of conclusions, some of which go beyond the particular case of  $\text{LaO}$  and can be expected to apply more widely to most of the metal oxides.

The first of these conclusions is highly positive. It has been found, in the present case for  $\text{LaO}$  but also previously for the alkaline-earth halides and rare-earth halides and oxides, that LFT is an excellent tool for calculating excitation energies and that it competes successfully in this field with more sophisticated and much more computationally intensive *ab initio* methods. This is one of the strengths of LFT : it provides a simple method to predict and interpret spectroscopic data. Such a success is in fact contained in the essence of the LFT method. LFT frees itself from the need to compute *ab initio* intra-atomic exchange and correlation energy differences between states because atomic ion energy levels (determined for the analysis of atomic spectral) are used directly as input data. Of course, when such atomic energy levels are partly unavailable and when, in addition, molecular equilibrium geometries are unknown, for example in the case of polyatomic metal-containing molecules, LFT methods may become ineffective. However it is the fate of every semi-empirical method to be dependent on previously determined quantities.

Apart from this expected success in the area of excitation energies, LFT is known also to have been also successful in many cases in producing reliable values of many other electronic properties such as spin-orbit, electric dipole moments and transition moments.<sup>3</sup> *A priori* the physical basis for these good results is less secure than for excitation energies : LFT may produce correct *relative* energies but it does not pretend to produce good *absolute* energies : LFT is not a variational method and it is thus expected to yield intrinsically poorer wavefunctions than variational *ab initio* calculations. However, LFT takes advantage of its efficient semi-empirical nature to compensate for deficiencies in the wavefunctions and, here again, it is after able to give as reliable results as *ab initio* calculations except when fine second-order details in the electronic wavefunctions are required, for instance in the case of configuration - interaction - induced transition moments.

In the present case of LaO, the *ab initio* calculations have shown that the Mulliken ionicity of the ground state is close to La<sup>+</sup>O<sup>-</sup>. However this is not in contradiction with the CSLLFT basic assumption of a (2+/2-) model because the La<sup>+</sup>O<sup>-</sup> Mulliken ionicity comes from a 25% covalent character in the CSLLFT nominal O<sup>2-</sup> 2p $\pi$  orbital. Owing to this, the CSLLFT and *ab initio* calculations both lead to the same formal configuration for the ground state of LaO, namely [PP]1 $\sigma^2$ 2 $\sigma^2$ 1 $\pi^4$ 3 $\sigma^1$  with 3 $\sigma$  being a lanthanum polarized 6s orbital. The main advantage of *ab initio* calculations was to allow a finer interpretation of the wavefunction through introducing the possibility of covalent effects associated with two-center overlap. Indeed, such an effect was found to occur in the lowest energy valence  $\pi$  orbital. This stresses the need to treat the spatially extended valence orbitals (i.e. those with mean radius comparable to  $r_e/2$ ) in a way that explicitly focuses on two-center overlap in LFT models.

Finally, the present comparison between our CSLLFT and *ab initio* calculations shows that the (2+/2-) assumption of CSLLFT is able to account for the observed A'<sup>2</sup> $\Delta$ , A<sup>2</sup> $\Pi$  and B<sup>2</sup> $\Sigma^+$  excitation energies. However it is unable to generate the low-lying

quartet and associated doublet states that arise in the *ab initio* calculations from a  $\sigma$ -hole or  $\pi$ -hole on O<sup>-</sup>. These suggest the use of a (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) LFT model. Such a result would complement others<sup>15,27,28</sup> which stress the need to consider (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) models in monoxides on the same footing as (2<sup>+</sup>/2<sup>-</sup>) ones. In a few cases, for instance in CuO,<sup>45,46</sup> the ground state even corresponds to the (1<sup>+</sup>/1<sup>-</sup>) OSLLFT structure. As a continuation of recent semi-quantitative considerations relating to this type of structure, it is important to fully develop a theory that would permit the simplicity of OSLLFT to be exploited in an *ab initio* or semi-empirical approach to monoxides and other molecules with a non-closed-shell ligand. In this respect, Spain's and Morse's recent two-center LFT calculations on bi-metallic molecules<sup>47</sup> constitute a promising first step in a direction that opens the way towards a new generation of LFT computations extended to a wide rich and new class of compounds.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> R.W. Field, Ber Bunsenges. Phys. Chem. **86**, 771 (1982).
- <sup>2</sup> M. Dulick, Ph. D. Thesis, MIT (1982).
- <sup>3</sup> S.F. Rice, H. Martin and R.W. Field, J. Chem. Phys. **82**, 5023 (1985).
- <sup>4</sup> A.R. Allouche, G. Wannous and M. Aubert-Frécon, Chem. Phys. **170**, 11 (1993).
- <sup>5</sup> Z.J. Jakubek and R.W. Field, J. Chem. Phys. **98**, 6574 (1993).
- <sup>6</sup> A.R. Allouche and M. Aubert-Frécon, J. Mol. Spectrosc. **163**, 599 (1994).
- <sup>7</sup> C. Linton, M. Dulick, R.W. Field, P. Carette, P.C. Leyland, and R.F. Barrow, J. Mol. Spectrosc. **102**, 441 (1983).
- <sup>8</sup> M. Dulick and R.W. Field, J. Mol. Spectrosc. **113**, 105 (1985).
- <sup>9</sup> H. Schall, J.A. Gray, M. Dulick and R.W. Field, J. Chem. Phys. **85**, 751 (1986).
- <sup>10</sup> C. Linton, D.M. Gaudet and H. Schall, J. Mol. Spectrosc. **115**, 58 (1986).
- <sup>11</sup> H. Schall, M. Dulick and R.W. Field, J. Chem. Phys. **87**, 2898 (1987).
- <sup>12</sup> P. Carette, A. Hocquet, M. Douay and B. Pinchemel, J. Mol. Spectrosc. **124**, 243 (1987).
- <sup>13</sup> P. Carette and A. Hocquet, J. Mol. Spectrosc. **131**, 301 (1988).
- <sup>14</sup> L.V. Gurvich, Y.N. Dmitriev, L.A. Kaledin, A.I. Kobylansky, A.N. Kulikov and E.A. Shenyavskaya, Bull. Acad. Sci. URSS Ser. Phys. **53**, 75 (1989).
- <sup>15</sup> S.A. McDonald, S.F. Rice, R.W. Field and C. Linton, J. Chem. Phys. **93**, 7676 (1990).
- <sup>16</sup> L.A. Kaledin, C. Linton, T.E. Clarke and R.W. Field, J. Mol. Spectrosc. **154**, 417 (1992).
- <sup>17</sup> R. Holbrook, L.A. Kaledin and J.A. Kunc, Phys. Rev. E**47**, 1285 (1993).
- <sup>18</sup> L.A. Kaledin, J.E. McCord and M.C. Heaven, J. Mol. Spectrosc. **158**, 40 (1993).
- <sup>19</sup> L.A. Kaledin, J.E. McCord and M.C. Heaven, J. Opt. Soc. Am. B**11**, 219 (1994).
- <sup>20</sup> L.A. Kaledin, M.G. Erickson and M.C. Heaven, J. Mol. Spectrosc. **165**, 323 (1994).
- <sup>21</sup> L.A. Kaledin, J.C. Bloch, M.C. McCarthy, L.V. Gurvich and R.W. Field, Mol. Phys. **83**, 881 (1994).
- <sup>22</sup> N. Honjou, G.F. Adams and D.R. Yarkony, J. Chem. Phys. **79**, 4376 (1983).

- <sup>23</sup> S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher Jr., H. Partridge and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **84**, 5025 (1986).
- <sup>24</sup> E. Westin and A. Rosen, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 239 (1988).
- <sup>25</sup> Z. Ma and S. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 404 (1990).
- <sup>26</sup> P. Bündgen, B. Engels and S.D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 407 (1991).
- <sup>27</sup> (a) J.B. Norman, K.J. Cross, H.S. Schweda, M. Polak and R.W. Field, *Mol. Phys.* **66**, 235 (1989); (b) D.P. Baldwin, J.B. Norman, R.A. Soltz, A. Sur and R.W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 39 (1990); (c) D.P. Baldwin and R.W. Field, *ibid* **139**, 68 (1990); (d) D.P. Baldwin, E.J. Hill and R.W. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9156 (1990).
- <sup>28</sup> L.A. Kaledin, J.E. McCord and M.C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **164**, 27 (1994).
- <sup>29</sup> (a) M. Dolg and H. Stoll, *Theor. Chim. Acta* **75**, 369 (1989); (b) M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys.* **148**, 219 (1990); (c) M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *J. Mol. Struct.* **231**, 243 (1991); (d) M. Dolg, H. Stoll, H.J. Flad and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **97**, 1162 (1992); (e) M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **85**, 441 (1993).
- <sup>30</sup> Ph. Durand and J.C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
- <sup>31</sup> J.C. Barthelat, Ph. Durand and A. Serafini, *Mol. Phys.* **33**, 179 (1977).
- <sup>32</sup> J.C. Barthelat and Ph. Durand, *Gazz. Chim. Ital.* **108**, 225 (1978).
- <sup>33</sup> M. Péliissier and Ph. Durand, *Theor. Chim. Acta* **55**, 43 (1980).
- <sup>34</sup> M. Foucraut, Ph. Millie and J.P. Daudey, *J. Chem. Phys.* **96**, 1257 (1992).
- <sup>35</sup> S. Fraga, J. Karwowski and K.M.S. Saxena, *Handbook of Atomic Data* (Elsevier Scient. Publ. Company, N-Y 1976).
- <sup>36</sup> M. Dolg, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1989).
- <sup>37</sup> K.P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, N-Y 1979).
- <sup>38</sup> PSHF pseudopotential program written by J.P. Daudey, based on the original Hondo code of M. Dupuis, J. Rys and H.F. King, *J. Chem. Phys.* **65**, 111 (1976) and QCPE program n° 338 (1977).
- <sup>39</sup> S. Evangelisti, J.P. Daudey and J.P. Malrieu, *Chem. Phys.* **75**, 91 (1983).

- 40 B. Huron, P. Rancurel and J.P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973).
- 41 R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- 42 R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **7**, 14 (1939), *ibid.* **20** (1939).
- 43 G. Herzberg, *The Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, N-Y 1951).
- 44 H. Lefebvre-Brion and R.W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic Press, Orlando, 1986).
- 45 J. Schamps, B. Pinchemel, Y. Lefebvre and G. Raseev, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 344 (1983).
- 46 R.W. Field D.P. Baldwin, E.J. Hill, M. Li and M.C. McCarthy, *Spectrochim. Acta, Supp.* **45**, 75 (1989)
- 47 E.M. Spain and M.D. Morse, *J. Chem. Phys.* **97**, 4633 (1992).

## **Figure caption**

**FIG. 1.** Excitation energies of the electronic states of LaO below 20 000 cm<sup>-1</sup>.

Table I. Slater type expansion of the outer relativistic all electron Hartree-Fock orbitals used as basis functions in the CSLFT calculations

6s		6p		5d		4f	
	exponents		exponents		exponents		exponents
1s	1537.828000	0.000020	2p	51.538752	0.001020	3d	26.572686
1s	335.576900	0.000160	2p	32.725375	0.005550	3d	18.110562
1s	102.623139	0.001118	2p	20.779513	0.055256	3d	12.343218
1s	57.0000000	0.001282	2p	13.194292	-0.055039	3d	8.412496
1s	31.659527	0.024871	3p	12.343218	-0.074819	4d	7.600317
2s	32.725375	-0.018389	3p	8.412496	0.015452	4d	5.421115
2s	20.779513	-0.084296	4p	7.600317	0.141819	4d	3.866744
2s	13.194292	0.051449	4p	5.421115	0.096612	5d	3.441748
3s	12.343218	0.177018	4p	3.866744	-0.166106	5d	2.535724
3s	8.421496	-0.117283	5p	3.441748	-0.182034	5d	1.868206
4s	7.600317	-0.167446	5p	2.535724	-0.148902	5d	1.376410
4s	5.421114	-0.136485	5p	1.868206	0.103085	5d	1.014076
4s	3.866744	0.409177	6p	1.651698	0.484884		
5s	3.441748	0.129195	6p	1.247159	0.518537		
5s	2.535724	0.130902	6p	0.941701	0.018273		
5s	1.868206	-0.518312	6p	0.711057	-0.000290		
6s	1.651698	-0.469771					
6s	1.247159	-0.231242					
6s	0.941701	0.042837					
6s	0.711057	-0.014372					
6s	0.536902	0.003161					

Table V. LFT and ab initio configurations of the electronic states of LaO.

State	<u>Configurations</u>	
	LFT	Ab initio
$X^2\Sigma^+$	$\text{La}^{2+} [6s] \text{O}^{2-} [2p^6 (\sigma^2\pi^4)]$	$\text{La}^{2+} [6s] \text{O}^{2-} [2p^6 (\sigma^2\pi^4)]$
$A^2\Delta$	$\text{La}^{2+} [5d\delta] \text{O}^{2-} [2p^6 (\sigma^2\pi^4)]$	50% $\text{La}^{2+} [5d\delta] \text{O}^{2-} [2p^6 (\sigma^2\pi^4)]$ + 50% $\text{La}^+ [6s5d\delta] \text{O}^- [2p^5 (\sigma^1\pi^4)]$
$A^2\Pi$	$\text{La}^{2+} [5d\pi] \text{O}^{2-} [2p^6 (\sigma^2\pi^4)]$	$\text{La}^{2+} [5d\pi] \text{O}^{2-} [2p^6 (\sigma^2\pi^4)]$
$1^4\Pi$	...	$\text{La}^+ [6s5d\delta] \text{O}^- [2p^5 (\sigma^2\pi^3)]$
$1^4\Phi$	...	$\text{La}^+ [6s5d\delta] \text{O}^- [2p^5 (\sigma^2\pi^3)]$
$1^4\Delta$	...	$\text{La}^+ [6s5d\delta] \text{O}^- [2p^5 (\sigma^1\pi^4)]$
$2^4\Pi$	...	$\text{La}^+ [6s5d\pi] \text{O}^- [2p^5 (\sigma^1\pi^4)]$
$B^2\Sigma^+$	$\text{La}^{2+} [5d\sigma] \text{O}^{2-} [2p^6 (\sigma^2\pi^4)]$	80% $\text{La}^{2+} [5d\sigma] \text{O}^{2-} [2p^6 (\sigma^2\pi^4)]$ + 20% $\text{La}^+ [6s^2] \text{O}^- [2p^5 (\sigma^1\pi^4)]$
$2^2\Delta$	...	$\text{La}^+ [6s5d\delta] \text{O}^- [2p^5 (\sigma^1\pi^4)]$

Table II. Parameters for semi-local pseudopotentials of La :  $W_1 = e^{-\alpha r^2} \sum_i c_i r^{n_i}$ .

$i$	$\alpha$	$c_i$	$n_i$
0	0.520329	8.214944	0
1	0.497408	1.992296	0
		2.009043	2
2	0.365603	2.166544	- 2
		- 2.295986	0
3	1.325074	- 2.408645	- 2
		- 13.723413	- 1
		21.843406	1
		- 21.615233	2

**Table III.** Cut off radii for lanthanum (a. u.).

1	$R_c$
0	2.4301
1	2.4398
2	2.4674
3	2.4674

Table IV. Gaussian basis sets used in the ab initio calculations.

Atom	Orbital	Exponent	Contraction Coefficients
La	s	0.573848	0.134154
		0.286334	- 0.477931
		0.058166	1.0
		0.030970	1.0
		0.016240	1.0
	p	0.509492	0.074578
		0.289310	- 0.218050
		0.073855	1.0
		0.034863	1.0
		0.016305	1.0
	d	2.093694	- 0.012069
		0.625540	0.168076
		0.302260	1.0
		0.125066	1.0
		0.046601	1.0
	f	25.781300	0.051300
		10.313000	0.159590
		4.125000	0.314300
		1.650000	0.412080
		0.660000	0.321110
		0.264000	1.0
		0.105600	1.0
O	s	5.799125	- 0.137734
		1.298338	0.292953
		0.547297	1.0
		0.226132	1.0
		0.108151	1.0
	p	12.655163	0.068201
		2.953693	0.274403
		0.886188	1.0
		0.259961	1.0
		0.070214	1.0
	d	0.85	1.0

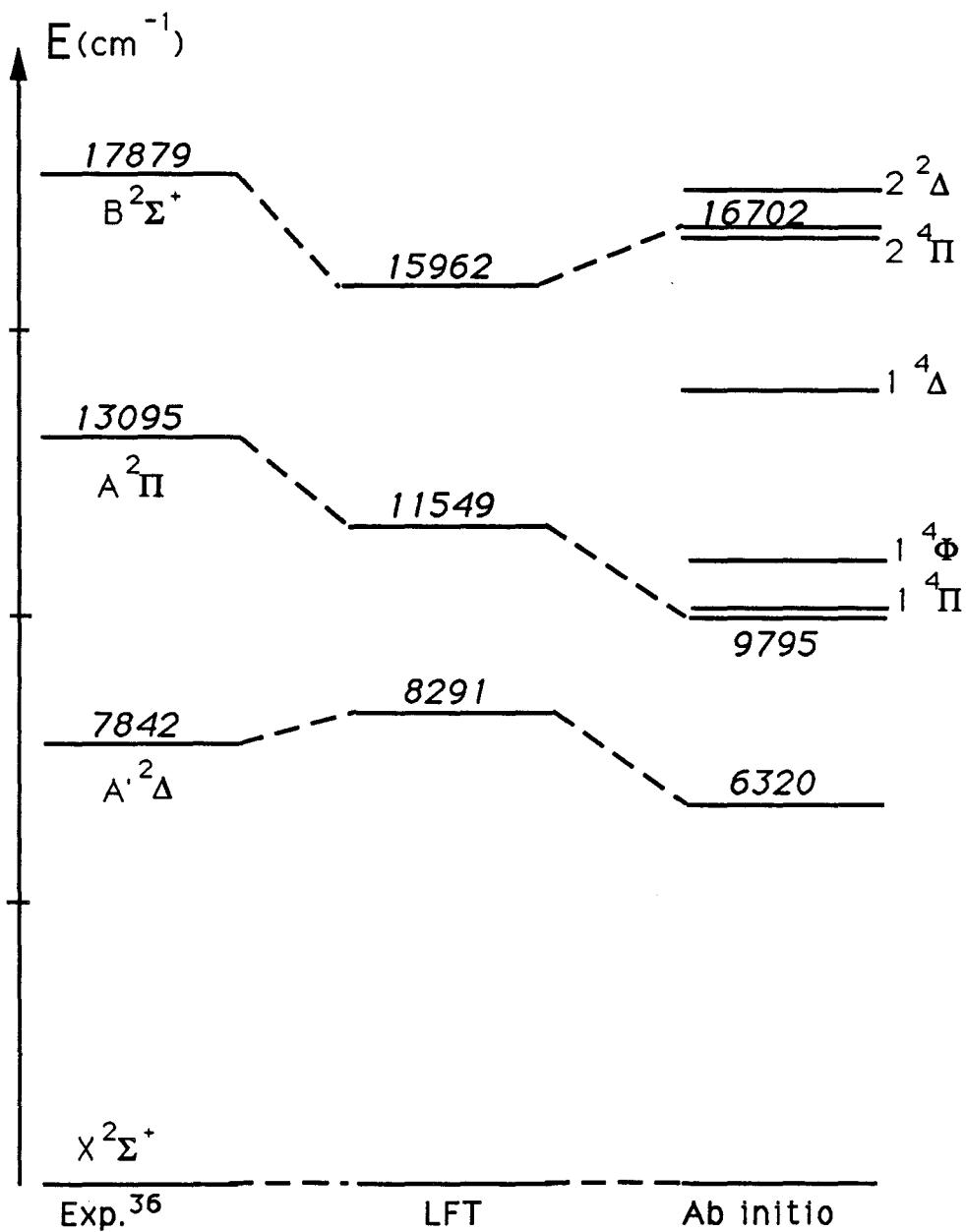


FIG. 1

## REFERENCES

- 1) M. Dulick et R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **113**, 105 (1985).
- 2) H. Schall, J. A. Gray, M. Dulick et R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **85**, 751 (1986).
- 3) P. Carette et A. Hocquet, *J. Mol. Spectrosc.* **131**, 301 (1988).
- 4) P. Carette, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 269 (1990).
- 5) S. A. Mc Donald, S. F. Rice et R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **93**, 7676 (1990).
- 6) L. A. Kaledin, J. E. Mc Cord et M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 40 (1993).
- 7) L. A. Kaledin, M. G. Erickson et M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 323 (1994).
- 8) T. Törning, K. Zimmermann et J. Höft, *Chem. Phys. Lett.* **151**, 520 (1988).
- 9) S. Fraga, J. Karwowski et K. M. S. Saxena, "Handbook of Atomic Data", Elsevier Scientific Publishing Comp. (1976)
- 10) J. R. Tessman, A. H. Kahn et W. Shockley, *Phys. Rev.* **92**, 890 (1953).
- 11) L. Pauling, "The nature of the chemical bond", Cornell University Press, 1941
- 12) A. Márquez, M. J. Capitán, J. A. Odriozola et J. F. Sanz, *Int. J. Quantum Chem.* **52**, 1329 (1994)
- 13) P. Brumer et M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **58**, 3903 (1973).
- 14) D. P. Baldwin, E. J. Hill et R. W. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9156 (1990)
- 15) J. B. Norman, K. J. Cross, H. S. Schweda, M. Polak et R. W. Field, *Mol. Phys.* **66**, 235 (1989); D. P. Baldwin et R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 90 (1989);  
D. P. Baldwin, J. B. Norman, R. A. Soltz, A. Sur et R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 39 (1990); D. P. Baldwin et R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 68,77 (1990)
- 16) H. Schall, C. Linton et R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **100**, 437 (1983).
- 17) H. Schall, M. Dulick et R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **87**, 2898 (1987).

## Conclusion générale

Chacun des deux chapitres d'application de la LFT ( Chap. IV et V ) a fait l'objet d'une conclusion spécifique que nous ne reproduirons pas ici. Nous conclurons simplement ce mémoire d'une façon plus globale en disant que, dans l'ensemble, la LFT reproduit relativement bien les énergies de transition des molécules considérées ici, en l'occurrence les halogénures et pseudohalogénures d'alcalino-terreux ainsi que le monoxyde de lanthane. Le succès de la LFT réside dans sa nature semi-empirique.

Les calculs sur les halogénures des alcalino-terreux ont permis de reproduire assez bien les énergies de transition moléculaires. Le seul cas qui nous a posé problème est celui du baryum; Il aurait été mieux de calculer les fonctions d'onde de  $\text{Ba}^+$  en incluant les électrons 5s et 5p dans l'espace de valence. Néanmoins, malgré cette imperfection, nous avons pu confronter l'évolution du caractère orbital d de certains états avec les données expérimentales ( dans l'approximation de la pure précession ); nous avons constaté que les composés du baryum se comportent différemment de ceux du calcium et du strontium. Cette exception n'est pas due à la nature de nos fonctions d'onde, mais il s'agit sans doute plutôt d'une des rares limitations du modèle LFT que nous avons pu relever dans les halogénures.

Du point de vue théorique, nous soulignons deux apports essentiels dans ce mémoire. Tout d'abord, l'effet de la polarisation induite au niveau du ligand est calculé de façon exacte, contrairement au modèle de Carette-Dufour-Pinchemel. Les deux modèles surestiment cet effet, certes, mais le notre a l'avantage de reproduire correctement l'ordre des états pour les halogénures autres que les fluorures. Le second apport est la formulation relativiste de la LFT ( RLFT ) qui permet le calcul des dédoublements spin-orbite moléculaires en s'affranchissant de l'évaluation semi-empirique des paramètres spin-orbite atomiques non diagonaux. Le tableau suivant compare les deux démarches.

	<b>LFT</b>	<b>RLFT</b>
<b>Hamiltonien</b>	$H = H_O + V_{CL}$	$H = H_O + H_R + V_{CL}$ $H_R = H_{mass} + H_{Darwin} + H_{SO}$
<b>Fonctions d'onde</b>	$H_O  \phi_{n\ell}\rangle = E_{n\ell}  \phi_{n\ell}\rangle$	$(H_O + H_R)  \psi_{nj}\rangle = E_{nj}  \psi_{nj}\rangle$
<b>éléments de matrice de champ de ligand</b>	$\langle \phi_{n'\ell'}   V_{CL}   \phi_{n\ell} \rangle$	$\langle \psi_{n'j'}   V_{CL}   \psi_{nj} \rangle$
<b>Constantes spin-orbite</b>	Par perturbation : Rice-Martin-Field (1985)	Par différence des énergies relativistes des états moléculaires

Parmi les composés triatomiques des alcalino-terreux, seuls les hydroxydes ont été traités jusqu'ici par la LFT. Après avoir recalculé les énergies de transition et les dédoublements spin-orbites de ces composés et constaté le bon accord théorie-expérience, nous avons effectué une étude similaire pour l'isocyanure et l'hydrosulfure de calcium ( CaNC et CaSH ) et obtenu, là aussi, un très bon accord avec l'expérience.

Pour LaO, nous avons mené, en parallèle, un calcul LFT et un calcul ab initio original destinés à mieux cerner les particularités des deux approches, leurs points forts et leurs faiblesses. Ici encore, nous avons mis en évidence l'efficacité de la méthode LFT quand il s'agit de reproduire les énergies de transition moléculaires. Cette efficacité peut qualitativement s'expliquer en remarquant que la base atomique utilisée, en particulier lorsqu'elle est formée d'orbitales issues d'un calcul Hartree-Fock, est très proche de la meilleure base possible dans l'approximation des particules indépendantes. La corrélation inter-électronique, qui est essentiellement de nature intra-atomique, modifie fortement les énergies Hartree-Fock relatives des états du système. Mais la force de la LFT est justement de s'affranchir de cette déficience de l'approximation des particules indépendantes, qui est si difficile à corriger dans les calculs ab initio, en introduisant semi-empiriquement les énergies relatives des niveaux atomiques comme données de départ.

L'ionicité de LaO trouvée par le calcul ab initio n'est pas en contradiction avec la LFT ( modèle  $\text{La}^{2+}\text{O}^{2-}$  ). En effet l'orbitale  $2p\pi$  de

l'oxygène est covalente à 25% dans le schéma de Mulliken alors qu'elle est purement oxygène mais polarisée vers le métal dans le modèle  $\text{La}^{2+}\text{O}^{2-}$ .

Parmi les voies qui seront explorées dans un proche avenir, la LFT à deux centres paraît la plus prometteuse. Elle permettra de refaire entièrement le calcul de  $\text{LaO}$  en tenant compte de la structure  $\text{La}^+\text{O}^-$ . Dans ce cas, on aura à traiter simultanément l'évolution de deux électrons dans le champ d'une charge négative (-1) et d'un trou dans le champ d'une charge positive (+1). Ceci nous permettra d'entamer l'étude des monoxydes des éléments de transition comme  $\text{FeO}$  dont les états ne proviennent manifestement pas de la structure simple  $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}$ .

## **APPENDICES**

## **APPENDICE I**

### **LE MODELE DE RITTNER**

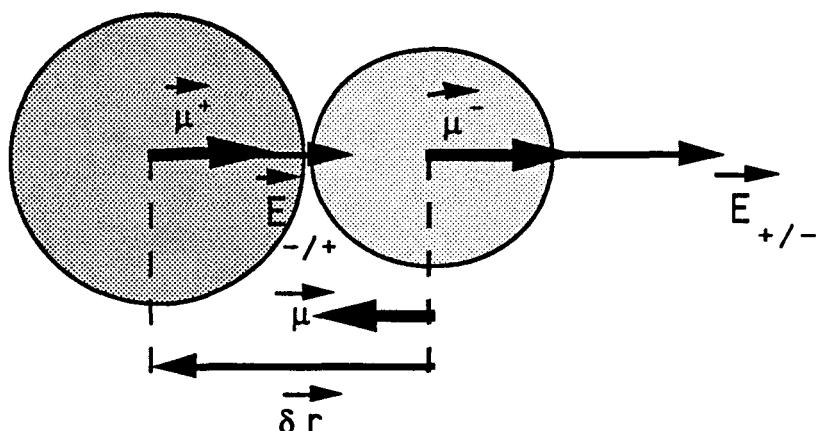
La forme *généralement* utilisée du potentiel semi-classique d'un composé ionique est :

$$V(r) = A e^{-r/\rho} - \frac{C}{r^6} + V_e(r) \quad (1)$$

où les deux premiers termes représentent respectivement les interactions à courte et à longue distances, et le dernier terme l'interaction électrostatique entre les différents ions. Les modèles ioniques diffèrent essentiellement par la forme de  $V_e$  et les façons de calculer la constante de Van der Waals  $C$  et la constante  $\rho$  modélisant le recouvrement des charges.

Dans le modèle de Rittner, les différents partenaires ioniques sont traités comme des distributions de charge sphériques et polarisables. Le terme  $V_e$  dans (1) contient donc les énergies d'interaction charge-charge, charge-dipôle, dipôle-dipôle et les énergies quasi-élastiques stockées dans les dipôles induits :

$$V_e(r) = -\frac{\delta^2}{r} - \frac{\delta(\mu^+ + \mu^-)}{r^2} - \frac{2\mu^+\mu^-}{r^3} + \frac{\mu^{+2}}{2\alpha^+} + \frac{\mu^{-2}}{2\alpha^-} \quad (2)$$



A cause des moments induits  $\mu^+$  et  $\mu^-$ , le moment primaire de la molécule se trouve réduit :

$$\mu = \delta \cdot r - (\mu^+ + \mu^-)$$

Le moment dipolaire induit sur chaque ion est donné par le produit de sa polarisabilité par le champ électrique induit en lui par l'autre ion. Avec les notations de la figure ci-dessus on a :

$$\begin{aligned}\mu^+ &= \alpha^+ E_{-/+} = \alpha^+ \left( \frac{\delta}{r^2} + \frac{2\mu^-}{r^3} \right) \\ \mu^- &= \alpha^- E_{+/ -} = \alpha^- \left( \frac{\delta}{r^2} + \frac{2\mu^+}{r^3} \right)\end{aligned}$$

ou encore

$$\begin{aligned}\mu^+ &= \delta \frac{\alpha^+ r^4 + 2 \alpha^+ \alpha^- r}{r^6 - 4 \alpha^+ \alpha^-} \\ \mu^- &= \delta \frac{\alpha^- r^4 + 2 \alpha^+ \alpha^- r}{r^6 - 4 \alpha^+ \alpha^-}\end{aligned}$$

et dans la limite  $r^6 \gg 4 \alpha^+ \alpha^-$  dont on note qu'elle est indépendante de  $\delta$ , on trouve

$$\begin{aligned}\mu^+ &\approx \delta \frac{\alpha^+}{r^2} + 2 \delta \frac{\alpha^+ \alpha^-}{r^5} \\ \mu^- &\approx \delta \frac{\alpha^-}{r^2} + 2 \delta \frac{\alpha^+ \alpha^-}{r^5}\end{aligned}$$

Finalement,  $V_e$  s'écrit

$$V_e(r) = -\frac{\delta^2}{r} - \frac{\delta^2(\alpha^+ + \alpha^-)}{2r^4} - \frac{2\delta^2\alpha^+\alpha^-}{r^7} \quad (3)$$

où les deux derniers termes correspondent à l'énergie de polarisation totale des deux ions.

## APPENDICE II

### *INTEGRALES A QUATRE FONCTIONS HARMONIQUES.*

Les calculs faisant intervenir la polarisation du ligand ( notre modèle ) ou son extension spatiale font intervenir des intégrales du type

$$I = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi Y_{\ell_1 m_1}(\theta, \phi) Y_{\ell_2 m_2}(\theta, \phi) Y_{\ell_3 m_3}(\theta, \phi) Y_{\ell_4 m_4}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta \quad (1)$$

En utilisant les relations

$$Y_{\ell_1 m_1}(\theta, \phi) Y_{\ell_2 m_2}(\theta, \phi) = \sum_{\ell, m} (-)^m \sqrt{\frac{[\ell, \ell_1, \ell_2]}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell & \ell_1 & \ell_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell_1 & \ell_2 \\ m & m_1 & m_2 \end{pmatrix} Y_{\ell - m}(\theta, \phi)$$

et

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi Y_{\ell - m}(\theta, \phi) Y_{\ell_3 m_3}(\theta, \phi) Y_{\ell_4 m_4}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta = \sqrt{\frac{[\ell, \ell_3, \ell_4]}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell & \ell_3 & \ell_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell_3 & \ell_4 \\ -m & m_3 & m_4 \end{pmatrix}$$

on obtient

$$I = \sum_{\ell, m} (-)^m \sqrt{[\ell_1, \ell_2, \ell_3, \ell_4]} \begin{pmatrix} \ell & \ell_1 & \ell_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell_3 & \ell_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell_1 & \ell_2 \\ m & m_1 & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell_3 & \ell_4 \\ -m & m_3 & m_4 \end{pmatrix} \quad (2)$$

avec  $m = m_3 + m_4 = -(m_1 + m_2)$  et  $L_{\min} \leq \ell \leq L_{\max}$  où

$$L_{\min} = \max(|\ell_1 - \ell_2|, |\ell_3 - \ell_4|)$$

$$L_{\max} = \min(\ell_1 + \ell_2, \ell_3 + \ell_4)$$

## APPENDICE III

### **ELEMENTS DE MATRICE DU POTENTIEL DE POLARISATION**

Notre but ici est de calculer les éléments de matrice du potentiel de polarisation  $V_{\text{pol}}$  donné par (I-19) dans la base  $\{|n \ell m\rangle\}$ :

$$\langle n' \ell' m' | V_{\text{pol}} | n \ell m \rangle = -\frac{\alpha}{2} \sum_{k,k'} \left\{ B_{n \ell n' \ell'}^1 \int \int Y_{\ell' m'}^* Y_{\ell m} Y_{k0} Y_{k'0} d\Omega - B_{n \ell n' \ell'}^2 \int \int Y_{\ell' m'}^* Y_{\ell m} Y_{k1} Y_{k'-1} d\Omega \right\}$$

avec

$$B_{n \ell n' \ell'}^1 = (k+i)(k'+i) \left\langle n' \ell' \left| \frac{1}{r_s^4} \left( \frac{r_s}{r} \right)^{(k+k'-2+2i)} \right| n \ell \right\rangle$$

et

$$B_{n \ell n' \ell'}^2 = \sqrt{k k' (k+1)(k'+1)} \left\langle n' \ell' \left| \frac{1}{r^2 r_s^2} \left( \frac{r_s}{r} \right)^{(k+k')} \right| n \ell \right\rangle$$

or, de l'appendice (II) on déduit que

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{\sqrt{[k,k']}} \int \int Y_{\ell' m'}^* Y_{\ell m} Y_{k0} Y_{k'0} d\Omega &= \\ \sum_j (-)^m[j] \sqrt{[\ell,\ell']} &\binom{\ell \ell' j}{0 0 0} \binom{\ell \ell' j}{-m m 0} \binom{j k k'}{0 0 0}^2 \delta_{mm'} \end{aligned}$$

et

$$\frac{4\pi}{\sqrt{[k,k']}} \int \int Y_{\ell'm}^* Y_{\ell'm} Y_{k1} Y_{k'-1} d\Omega =$$

$$\sum_j (-)^m [j] \sqrt{[\ell,\ell']} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & j \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & k' \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & k' \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \delta_{mm'}$$

d'où l'équation initiale devient

$$\langle n'\ell'm' | V_{pol} | n\ell m \rangle =$$

$$-\frac{\alpha}{2} \sum_{k,k',j} (-)^m [j] \sqrt{[\ell,\ell']} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & j \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & k' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \delta_{mm'}$$

$$\left\{ B_{n\ell n'\ell'}^1 \begin{pmatrix} j & k & k' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - B_{n\ell n'\ell'}^2 \begin{pmatrix} j & k & k' \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \right\}$$

Les règles de sélection déduites des propriétés des symboles  $3j$  sont les suivantes :

$$|\ell - \ell'| \leq j \leq \ell + \ell' \quad \text{avec} \quad j + \ell + \ell' = 2g \quad g \in \mathbb{N}$$

$$\text{et} \quad k \leq \ell, \quad k' \leq \ell'$$

## APPENDICE IV

### **ELEMENTS DE MATRICE DU POTENTIEL DU CHAMP DE LIGAND ETENDU.**

Nous présentons dans cet appendice le calcul des éléments de matrice de  $V_{CL} - \tilde{V}_{CL}$  donné par (II-17) dans la base  $\{|n\ell m\rangle\}$ :

$$\langle n\ell'm' | V_{CL} - \tilde{V}_{CL} | n\ell m \rangle =$$

$$\sum_{k,\mu,v} \xi_{\mu v} \left\langle n\ell' \left| \frac{r^v r^k e^{-\alpha_\mu r^2}}{r^{k+1}} \right| n\ell \right\rangle \langle \ell'm' | (\cos \theta)^v P_k(\cos \theta) | \ell m \rangle \quad (1)$$

avec

$$\xi_{\mu v} = \frac{A_{\mu v} \left( 2 \alpha_\mu R_e \right)^v e^{-\alpha_\mu R_e^2}}{v!}$$

La fonction  $(\cos \theta)^v$  peut-être développée en série de polynômes de Legendre \* :

$$(\cos \theta)^v = \frac{2r+1}{v+r+1} P_r(\cos \theta) + \sum_{s \geq 1} (4s+2r+1)$$

$$\frac{2^{2s} (p/2)! (v+r)! (s+(v+r)/2)!}{((p/2)-s)! (v+r+2s+1)! ((v+r)/2)!!} P_{2s+r}(\cos \theta)$$

où  $p$  est la partie paire de  $v$  et  $r$  le reste de la division de  $v$  par 2.

Les coefficients  $\langle \ell'm' | (\cos \theta)^v P_k(\cos \theta) | \ell m \rangle$  feront donc intervenir des intégrales à quatre fonctions harmoniques

$$\frac{4\pi}{\sqrt{[k,k']}} \int \int Y_{\ell m}^* Y_{\ell' m'} Y_{k0} Y_{t0} d\Omega =$$

$$\sum_q (-)^m [q] \sqrt{[\ell, \ell']} \begin{pmatrix} q & k & t \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} q & \ell & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q & \ell & \ell' \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} \delta_{mm'}$$

d'où l'équation (1) devient

$$\langle n' \ell' m' | V_{CL} - \tilde{V}_{CL} | n \ell m \rangle =$$

$$\sum_{k, \mu, v, q} \xi_{\mu v} \left\langle n' \ell' \left| \frac{r^v r^k e^{-\alpha_\mu r^2}}{r^{k+1}} \right| n \ell \right\rangle \begin{pmatrix} q & \ell & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q & \ell & \ell' \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} \delta_{mm'}$$

$$\left[ \frac{2r+1}{v+r+1} \begin{pmatrix} q & k & r \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 + \sum_s (4s+2r+1) \right]$$

$$\frac{2^{2s} (p/2)! (v+r)! (s+(v+r)/2)!}{((p/2)-s)! (v+r+2s+1)! ((v+r)/2)!} \begin{pmatrix} q & k & 2s+r \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad ]$$

Les indices de sommation sont limités par les règles de sélection des symboles 3j

$$|\ell - \ell'| \leq q \leq \ell + \ell' \quad \text{et} \quad s \leq \text{Int}(v/2)$$

$$\text{et} \quad (q + \ell + \ell') = 2g \quad g \in \mathbb{N}$$

\*) I. S. GRADSHTEYN & I. M. RYSHIK : "Table of Integrals, Series and Products" Academic Press (1980) p. 1027

## APPENDICE V

### **LE SYSTEME D'EQUATIONS DE DIRAC DANS UN POTENTIEL CENTRAL (\*).**

Le hamiltonien momnoélectronique de Dirac s'écrit en unités atomiques ( c=137.036 ) :

$$H_D = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta c^2 + V(r) \quad (1)$$

où  $\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$  et  $\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$

$H_D$  étant invariant sous la rotation et la reflexion, on a

$$[ H_D, \vec{J} ] = [ H_D, \tilde{P} ] = 0$$

où  $\vec{J} = \vec{l} + \vec{\sigma}/2$  est l'opérateur moment angulaire total et  $\tilde{P} = \beta P$  est l'équivalent relativiste de l'opérateur de parité ordinaire P. Il s'ensuit que les solutions de l'équation de Dirac sont des états propres de  $J^2$ ,  $J_z$  et  $\tilde{P}$ . Comme la représentation matricielle de  $H_D$  est d'ordre quatre, ses fonctions propres sont des bispineurs. En utilisant l'algèbre vectorielle en coordonnées sphériques, on a :

$$\vec{\alpha} \cdot \vec{p} = \frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{r}}{i r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\vec{\alpha} \cdot (\vec{r} \times \vec{l})}{r^2}$$

Pour la commodité du calcul, on définit une matrice  $\gamma_5$

$$\gamma_5 = \begin{pmatrix} 0 & -I \\ -I & 0 \end{pmatrix}$$

qui nous permet de relier les matrices  $\vec{\alpha}$  et  $\vec{\sigma}$  :

$$\vec{\alpha} = -\vec{\sigma} \gamma_5 \quad \text{et} \quad \vec{\sigma} = -\vec{\alpha} \gamma_5$$

d'où

$$\vec{\alpha} \cdot \vec{p} = \frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{r}}{i r} \frac{\partial}{\partial r} + \gamma_5 \frac{\vec{\alpha} (\vec{r} \times \vec{l})}{r^2}$$

ce qui peut encore s'écrire sous la forme :

$$\vec{\alpha} \cdot \vec{p} = \frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{r}}{i r} \frac{\partial}{\partial r} + i \frac{\vec{\alpha} (\vec{\sigma} \cdot \vec{l})}{r^2} \quad (2)$$

Combinant (1) et (2), l'équation de Dirac monoélectronique s'écrit :

$$\left\{ c \left[ \frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{r}}{i r} \frac{\partial}{\partial r} + i \frac{\vec{\alpha} (\vec{\sigma} \cdot \vec{l})}{r^2} \right] + \beta c^2 + V(r) - E_D \right\} \Psi = 0 \quad (3)$$

Dans le cas non-relativiste, les harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$  sont fonctions propres communes à  $\ell^2$  et  $\ell_z$ . Leurs équivalents relativistes sont les spin-orbitales (spineurs angulaires) :

$$\Omega_{km}(\theta, \phi) = \sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} (-)^{\ell+m-1/2} [j]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & 1 \\ m - m_s & \frac{1}{2} \\ m_s & -m \end{pmatrix} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \Phi^m,$$

$$\text{où} \quad \Phi^{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \Phi^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Ces spin-orbitales sont non seulement fonctions propres de  $J^2$ ,  $\ell^2$ ,  $s^2$  et  $J_z$ , mais aussi de l'opérateur  $(I + \vec{\sigma} \cdot \vec{l})$  avec la valeur propre  $\kappa$ . Il est donc intéressant d'exprimer les fonctions d'onde  $\Psi$  à l'aide des  $\Omega_{km}$  puisque l'opérateur  $\vec{\sigma} \cdot \vec{l}$  apparaît aussi dans (3). En définissant l'opérateur  $K = \beta(I + \vec{\sigma} \cdot \vec{l})$ , l'équation (3) devient :

$$\left\{ c \left[ \frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{r}}{i r} \frac{\partial}{\partial r} + i \frac{\vec{\alpha} (\beta K - I)}{r^2} \right] + \beta c^2 + V(r) - E_D \right\} \Psi = 0 \quad (4)$$

Enfin, en posant :

$$\psi_{nkm}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{nk}(r) & \Omega_{km}(\theta, \phi) \\ i Q_{nk}(r) & \Omega_{-km}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (5)$$

où  $\Omega_{-km} = \gamma_5 \frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{r}}{r} \Omega_{km}$  et en l'insérant dans (4), on obtient un système différentiel couplé pour les composantes large P et étroite Q :

$$\begin{cases} \frac{dP_{nk}}{dr} = \frac{\kappa}{r} P_{nk} + 2c \left[ 1 + \frac{1}{2c^2} (E_{nk} - V(r)) \right] Q_{nk} \\ \frac{dQ_{nk}}{dr} = -\frac{\kappa}{r} Q_{nk} - \frac{(E_{nk} - V(r))}{c} P_{nk} \end{cases} \quad (6)$$

où l'on a remplacé  $E_D$  par  $(E_{nk} - c^2)$ , avec  $c^2$  l'énergie au repos de l'électron.

\*) A. MESSIAH : " Quantum Mechanics " North Holland, Amsterdam (1962) Vol. II

## APPENDICE VI

### *COEFFICIENTS RADIAUX, ENERGIES DE TRANSITION ET FONCTIONS D'ONDE MOLECULAIRES DE *CaF,CaCl, CaBr, CaOH, SrOH, CaNC ET CaSH.**

Dans ce qui suit, nous reportons les résultats des calculs relativistes sur CaF, CaCl et CaBr et des calculs non relativistes sur CaOH, SrOH, CaNC et CaSH. Dans la composition atomique des fonctions d'onde moléculaires, les nombres entre parenthèses renvoient aux niveaux d'énergie électroniques de l'ion métallique suivant les tables ci-dessous ( n vaut 4 pour Ca<sup>+</sup> et 5 pour Sr<sup>+</sup> ) :

<b>4f</b>	1
<b>(n-1) d</b>	2
<b>n d</b>	3
<b>(n+1) d</b>	4
<b>n p</b>	5
<b>(n+1) p</b>	6
<b>(n+2) p</b>	7
<b>n s</b>	8
<b>(n+1) s</b>	9
<b>(n+2) s</b>	10

<b>4f<sub>7/2</sub></b>	1
<b>4f<sub>5/2</sub></b>	2
<b>3d<sub>5/2</sub></b>	3
<b>4d<sub>5/2</sub></b>	4
<b>5d<sub>5/2</sub></b>	5
<b>3d<sub>3/2</sub></b>	6
<b>4d<sub>3/2</sub></b>	7
<b>5d<sub>3/2</sub></b>	8
<b>4p<sub>3/2</sub></b>	9
<b>5p<sub>3/2</sub></b>	10
<b>6p<sub>3/2</sub></b>	11
<b>4p<sub>1/2</sub></b>	12
<b>5p<sub>1/2</sub></b>	13
<b>6p<sub>1/2</sub></b>	14
<b>4s<sub>1/2</sub></b>	15
<b>5s<sub>1/2</sub></b>	16
<b>6s<sub>1/2</sub></b>	17

Dans la désignation de la symétrie des états moléculaires nous avons utilisé MT pour  $\Lambda$  et OMG pour  $\Omega$ .

=====

Calcul Relativiste de Caf

=====

-----  
COEFFICIENTS RADIAUX.  
-----

N1	L1	J1	N2	L2	J2	K	COEFFICIENTS RADIAUX
4	3	3.5	4	3	3.5	0	.28172784D+05
						2	.87834380D+04
						4	.40374595D+04
						6	.24151496D+04
4	3	3.5	4	3	2.5	0	.28174501D+05
						2	.87848335D+04
						4	.40383492D+04
						6	.24157595D+04
4	3	3.5	3	2	2.5	1	.98114632D+04
						3	.60187595D+04
						5	.42299241D+04
4	3	3.5	4	2	2.5	1	-.14768148D+05
						3	-.58886083D+04
						5	-.31061109D+04
4	3	3.5	5	2	2.5	1	-.32110216D+04
						3	-.31282735D+04
						5	-.21678050D+04
4	3	3.5	3	2	1.5	1	.97960275D+04
						3	.60094735D+04
						5	.42235486D+04
4	3	3.5	4	2	1.5	1	-.14781040D+05
						3	-.58995370D+04
						5	-.31144382D+04
4	3	3.5	5	2	1.5	1	-.32049305D+04
						3	-.31305296D+04
						5	-.21712049D+04
4	3	3.5	4	1	1.5	2	.13058339D+05
						4	.82748645D+04
4	3	3.5	5	1	1.5	2	-.98657643D+03
						4	.14181902D+04
4	3	3.5	6	1	1.5	2	-.32456324D+03
						4	.58262358D+03
4	3	3.5	4	1	.5	2	.13038761D+05
						4	.82701270D+04
4	3	3.5	5	1	.5	2	-.10573951D+04
						4	.13768770D+04
4	3	3.5	6	1	.5	2	-.36022197D+03
						4	.55248018D+03
4	3	3.5	4	0	.5	3	.95293964D+04
4	3	3.5	5	0	.5	3	-.21630894D+04
4	3	3.5	6	0	.5	3	-.11821368D+04
4	3	2.5	4	3	2.5	0	.28176220D+05
						2	.87862294D+04
						4	.40392392D+04
						6	.24163696D+04
4	3	2.5	3	2	2.5	1	.98143970D+04
						3	.60205173D+04
						5	.42311612D+04
4	3	2.5	4	2	2.5	1	-.14769857D+05

							3	- .58896919D+04
							5	- .31068110D+04
4	3	2.5	5	2	2.5		1	- .32128069D+04
							3	- .31291211D+04
							5	- .21683641D+04
4	3	2.5	3	2	1.5		1	.97989579D+04
							3	.60112289D+04
							5	.42247840D+04
4	3	2.5	4	2	1.5		1	- .14782755D+05
							3	- .59006239D+04
							5	- .31151407D+04
4	3	2.5	5	2	1.5		1	- .32067174D+04
							3	- .31313787D+04
							5	- .21717653D+04
4	3	2.5	4	1	1.5		2	.13061595D+05
							4	.82770840D+04
4	3	2.5	5	1	1.5		2	- .98577670D+03
							4	.14188356D+04
4	3	2.5	6	1	1.5		2	- .32440894D+03
							4	.58291623D+03
4	3	2.5	4	1	.5		2	.13042017D+05
							4	.82723473D+04
4	3	2.5	5	1	.5		2	- .10566107D+04
							4	.13775130D+04
4	3	2.5	6	1	.5		2	- .36008001D+03
							4	.55276492D+03
4	3	2.5	4	0	.5		3	.95320391D+04
4	3	2.5	5	0	.5		3	- .21630830D+04
4	3	2.5	6	0	.5		3	- .11823418D+04
3	2	2.5	3	2	2.5		0	.58023010D+05
							2	.21449280D+05
							4	.12212528D+05
3	2	2.5	4	2	2.5		0	.41018349D+04
							2	- .33762388D+04
							4	- .33853391D+04
3	2	2.5	5	2	2.5		0	.14481107D+04
							2	- .34082686D+04
							4	- .31935699D+04
3	2	2.5	3	2	1.5		0	.58026213D+05
							2	.21431908D+05
							4	.12198781D+05
3	2	2.5	4	2	1.5		0	.40607703D+04
							2	- .34060183D+04
							4	- .34059497D+04
3	2	2.5	5	2	1.5		0	.14224261D+04
							2	- .34259473D+04
							4	- .32057756D+04
3	2	2.5	4	1	1.5		1	.28474868D+05
							3	.18151637D+05
3	2	2.5	5	1	1.5		1	.11031700D+05
							3	.71871676D+04
3	2	2.5	6	1	1.5		1	.65801130D+04
							3	.41589062D+04
3	2	2.5	4	1	.5		1	.28615974D+05
							3	.18203705D+05
3	2	2.5	5	1	.5		1	.11035718D+05
							3	.71574083D+04
3	2	2.5	6	1	.5		1	.65734803D+04
							3	.41274299D+04
3	2	2.5	4	0	.5		2	.25176824D+05

3	2	2.5	5	0	.5	2	.56346855D+04
3	2	2.5	6	0	.5	2	.26529826D+04
4	2	2.5	4	2	2.5	0	.34071371D+05
						2	.11042821D+05
						4	.49373212D+04
4	2	2.5	5	2	2.5	0	.77194074D+04
						2	.49941985D+04
4	2	2.5	3	2	1.5	0	.30082437D+04
						2	.41370957D+04
4	2	2.5	4	2	1.5	0	-.33644112D+04
						2	-.33783382D+04
4	2	2.5	5	2	1.5	0	.34080949D+05
						2	.11052433D+05
						4	.49452398D+04
4	2	2.5	5	2	1.5	0	.76935918D+04
						2	.49905571D+04
						4	.30096103D+04
4	2	2.5	4	1	1.5	1	-.15251314D+05
						3	-.91609663D+04
4	2	2.5	5	1	1.5	1	.75017672D+04
						3	.45433690D+03
4	2	2.5	6	1	1.5	1	.39738071D+04
						3	.76253176D+03
4	2	2.5	4	1	.5	1	-.15149119D+05
						3	-.91289186D+04
4	2	2.5	5	1	.5	1	.76524054D+04
						3	.52610177D+03
4	2	2.5	6	1	.5	1	.40420259D+04
						3	.80935647D+03
4	2	2.5	4	0	.5	2	-.89252317D+04
4	2	2.5	5	0	.5	2	.73349171D+04
4	2	2.5	6	0	.5	2	.37139309D+04
5	2	2.5	5	2	2.5	0	.21057489D+05
						2	.47226072D+04
						4	.23195868D+04
5	2	2.5	3	2	1.5	0	.14695987D+04
						2	-.33997266D+04
5	2	2.5	4	2	1.5	0	.77433031D+04
						2	.50045679D+04
						4	.30155339D+04
5	2	2.5	5	2	1.5	0	.21061423D+05
						2	.47255795D+04
						4	.23224460D+04
5	2	2.5	4	1	1.5	1	-.99822880D+04
						3	-.70751086D+04
5	2	2.5	5	1	1.5	1	-.32630497D+04
						3	-.15588608D+04
5	2	2.5	6	1	1.5	1	.31807955D+04
						3	-.14751512D+03
5	2	2.5	4	1	.5	1	-.99435429D+04
						3	-.70623248D+04
5	2	2.5	5	1	.5	1	-.31578553D+04
						3	-.15114559D+04
5	2	2.5	6	1	.5	1	.32706428D+04
						3	-.10860630D+03
5	2	2.5	4	0	.5	2	-.73609456D+04
5	2	2.5	5	0	.5	2	.14882150D+04
5	2	2.5	6	0	.5	2	.29393702D+04
3	2	1.5	3	2	1.5	0	.58029536D+05

							2	.21414567D+05
							4	.12185054D+05
3	2	1.5	4	2	1.5	0	0	.40961093D+04
							2	-.33941536D+04
							4	-.33989222D+04
3	2	1.5	5	2	1.5	0	0	.14439443D+04
							2	-.34173883D+04
							4	-.32000889D+04
3	2	1.5	4	1	1.5	1	1	.28440519D+05
							3	.18127660D+05
3	2	1.5	5	1	1.5	1	1	.11024144D+05
							3	.71797017D+04
3	2	1.5	6	1	1.5	1	1	.65765583D+04
							3	.41550660D+04
3	2	1.5	4	1	.5	1	1	.28581638D+05
							3	.18179713D+05
3	2	1.5	5	1	.5	1	1	.11028320D+05
							3	.71500331D+04
3	2	1.5	6	1	.5	1	1	.65700444D+04
							3	.41236668D+04
3	2	1.5	4	0	.5	2	2	.25147927D+05
3	2	1.5	5	0	.5	2	2	.56335832D+04
3	2	1.5	6	0	.5	2	2	.26535956D+04
4	2	1.5	4	2	1.5	0	0	.34090627D+05
							2	.11062100D+05
							4	.49531969D+04
4	2	1.5	5	2	1.5	0	0	.77175511D+04
							2	.50009583D+04
							4	.30169225D+04
4	2	1.5	4	1	1.5	1	1	-.15298287D+05
							3	-.91942297D+04
4	2	1.5	5	1	1.5	1	1	.74801000D+04
							3	.44123312D+03
4	2	1.5	6	1	1.5	1	1	.39648377D+04
							3	.75562464D+03
4	2	1.5	4	1	.5	1	1	-.15196203D+05
							3	-.91622363D+04
4	2	1.5	5	1	.5	1	1	.76308645D+04
							3	.51309506D+03
4	2	1.5	6	1	.5	1	1	.40332026D+04
							3	.80254509D+03
4	2	1.5	4	0	.5	2	2	-.89674404D+04
4	2	1.5	5	0	.5	2	2	.73266310D+04
4	2	1.5	6	0	.5	2	2	.37125989D+04
5	2	1.5	5	2	1.5	0	0	.21065442D+05
							2	.47285810D+04
							4	.23253212D+04
5	2	1.5	4	1	1.5	1	1	-.10001345D+05
							3	-.70915006D+04
5	2	1.5	5	1	1.5	1	1	-.32875682D+04
							3	-.15697149D+04
5	2	1.5	6	1	1.5	1	1	.31677112D+04
							3	-.15387008D+03
5	2	1.5	4	1	.5	1	1	-.99627642D+04
							3	-.70787840D+04
5	2	1.5	5	1	.5	1	1	-.31824215D+04
							3	-.15223010D+04
5	2	1.5	6	1	.5	1	1	.32571237D+04
							3	-.11492689D+03
5	2	1.5	4	0	.5	2	2	-.73835694D+04

5	2	1.5	5	0	.5	2	.14742227D+04
5	2	1.5	6	0	.5	2	.29343505D+04
4	1	1.5	4	1	1.5	0	.49548651D+05
						2	.31392819D+05
4	1	1.5	5	1	1.5	0	.77822307D+04
4	1	1.5	6	1	1.5	0	.85895404D+04
4	1	1.5	4	1	.5	2	.38517105D+04
4	1	1.5	4	1	.5	0	.43057144D+04
4	1	1.5	6	1	.5	2	.49602849D+05
						0	.31421124D+05
4	1	1.5	5	1	.5	0	.76160531D+04
						2	.84768854D+04
4	1	1.5	6	1	.5	0	.37463865D+04
						2	.42148364D+04
4	1	1.5	4	0	.5	1	.39506077D+05
4	1	1.5	5	0	.5	1	-.74728357D+02
4	1	1.5	6	0	.5	1	-.99167270D+03
5	1	1.5	5	1	1.5	0	.28037635D+05
						2	.85864834D+04
5	1	1.5	6	1	1.5	0	.66170494D+04
						2	.42791737D+04
5	1	1.5	4	1	.5	0	.79383242D+04
						2	.86427683D+04
5	1	1.5	5	1	.5	0	.28075617D+05
						2	.85920037D+04
5	1	1.5	6	1	.5	0	.65143283D+04
						2	.42545434D+04
5	1	1.5	4	0	.5	1	.12752778D+05
5	1	1.5	5	0	.5	1	.13802584D+05
5	1	1.5	6	0	.5	1	.20283247D+04
6	1	1.5	6	1	1.5	0	.18002218D+05
						2	.35878326D+04
6	1	1.5	4	1	.5	0	.39476618D+04
						2	.43427613D+04
6	1	1.5	5	1	.5	0	.67325119D+04
						2	.42995036D+04
6	1	1.5	6	1	.5	0	.18026686D+05
						2	.35904728D+04
6	1	1.5	4	0	.5	1	.69841317D+04
6	1	1.5	5	0	.5	1	.71500451D+04
6	1	1.5	6	0	.5	1	.62368073D+04
4	1	.5	4	1	.5	0	.49659605D+05
						2	.31450236D+05
4	1	.5	5	1	.5	0	.77741579D+04
						2	.85307644D+04
4	1	.5	6	1	.5	0	.38433673D+04
						2	.42522482D+04
4	1	.5	4	0	.5	1	.39596930D+05
4	1	.5	5	0	.5	1	.45801924D+02
4	1	.5	6	0	.5	1	-.92720183D+03
5	1	.5	5	1	.5	0	.28116582D+05
						2	.85987173D+04
5	1	.5	6	1	.5	0	.66318978D+04
						2	.42757377D+04
5	1	.5	4	0	.5	1	.12663773D+05
5	1	.5	5	0	.5	1	.13902605D+05
5	1	.5	6	0	.5	1	.21182443D+04
6	1	.5	6	1	.5	0	.18053735D+05
						2	.35938965D+04
6	1	.5	4	0	.5	1	.69066819D+04

6	1	.5	5	0	.5	1	.71673096D+04
6	1	.5	6	0	.5	1	.63017423D+04
4	0	.5	4	0	.5	0	.54512308D+05
4	0	.5	5	0	.5	0	.62589967D+04
4	0	.5	6	0	.5	0	.27902372D+04
5	0	.5	5	0	.5	0	.31694400D+05
5	0	.5	6	0	.5	0	.67544190D+04
6	0	.5	6	0	.5	0	.20075708D+05

---

DISTANCE INTERNUCLEAIRE : 1.952 Å  
POLARISABILITE DU LIGAND : 0.0000

---

OMG = .5

---

	VALEURS PROPRES	VECTEURS PROPRES
33091.		.54( 6) .44( 3) .41(12) -.38(13) .29( 9) -.27(10) -.16( 2) -.14( 1) -.02( 7) -.02(14) -.01( 4) -.01(11) -.01( 8) -.01( 5) .00(16) .00(15) .00(17)
20149.		-.59( 3) .47( 6) .44( 9) -.29(12) .26(15) .21( 4) -.17( 7) -.08(10) .07( 1) -.06( 2) .05(13) .04( 5) -.03( 8) -.01(11) .01(16) .01(14) .00(17)
17112.		.63(12) -.47( 6) .44( 9) -.36( 3) .16( 7) .13( 4) -.09(13) -.06(10) .04( 2) .04( 8) .03( 1) .03( 5) -.02(14) -.01(11) -.01(15) .00(16) .00(17)
0.		.89(15) -.36( 9) .26(12) -.12(16) -.04(17) -.01( 4) .01( 7) -.01( 3) -.01(10) -.01(11) .00( 6) .00(13) .00(14) .00( 5) .00( 8) .00( 1) .00( 2)

---

OMG =1.5

---

	VALEURS PROPRES	VECTEURS PROPRES
33104.		.63( 3) .50( 9) -.46(10) -.31( 6) -.18( 1) .11( 2) -.02( 4) -.02(11) -.01( 5) .01( 7) .00( 8)
22718.		.87( 6) .43( 3) -.19( 7) -.10( 4) -.09( 2) -.06( 1) -.03( 8) -.01( 5) .00( 9) .00(10) .00(11)
17191.		.77( 9) -.53( 3) .27( 6) .19( 4) -.11(10) -.09( 7) .04( 1) .04( 5) -.03( 2) -.02(11) -.02( 8)

---

OMG =2.5

---

	VALEURS PROPRES	VECTEURS PROPRES
22751.		.97( 3) -.22( 4) -.10( 1) .04( 2) -.03( 5)

=====

Calcul Relativiste de CaCl

=====

-----  
COEFFICIENTS RADIAUX.  
-----

N1	L1	J1	N2	L2	J2	K	COEFFICIENTS RADIAUX
4	3	3.5	4	3	3.5	0	.27746559D+05
						2	.11845712D+05
						4	.66166966D+04
						6	.43997163D+04
4	3	3.5	4	3	2.5	0	.27748138D+05
						2	.11847322D+05
						4	.66179053D+04
						6	.44006283D+04
4	3	3.5	3	2	2.5	1	.88238130D+04
						3	.55467857D+04
						5	.39710299D+04
4	3	3.5	4	2	2.5	1	-.17823464D+05
						3	-.96216050D+04
						5	-.61944807D+04
4	3	3.5	5	2	2.5	1	-.33044590D+04
						3	-.42649233D+04
						5	-.35173678D+04
4	3	3.5	3	2	1.5	1	.88080440D+04
						3	.55363299D+04
						5	.39634428D+04
4	3	3.5	4	2	1.5	1	-.17834024D+05
						3	-.96316545D+04
						5	-.62027908D+04
4	3	3.5	5	2	1.5	1	-.32932895D+04
						3	-.42623643D+04
						5	-.35174060D+04
4	3	3.5	4	1	1.5	2	.14196502D+05
						4	.97852648D+04
4	3	3.5	5	1	1.5	2	-.42369823D+04
						4	-.91370927D+03
4	3	3.5	6	1	1.5	2	-.21043799D+04
						4	-.11095754D+04
4	3	3.5	4	1	.5	2	.14151148D+05
						4	.97565395D+04
4	3	3.5	5	1	.5	2	-.43353988D+04
						4	-.98662468D+03
4	3	3.5	6	1	.5	2	-.21468316D+04
						4	-.11551007D+04
4	3	3.5	4	0	.5	3	.95706332D+04
4	3	3.5	5	0	.5	3	-.63091493D+04
4	3	3.5	6	0	.5	3	-.31353660D+04
4	3	2.5	4	3	2.5	0	.27749717D+05
						2	.11848932D+05
						4	.66191143D+04
						6	.44015405D+04
4	3	2.5	3	2	2.5	1	.88261975D+04
						3	.55481740D+04
						5	.39720037D+04
4	3	2.5	4	2	2.5	1	-.17825498D+05

							3	-.96232318D+04
							5	-.61957105D+04
4	3	2.5	5	2	2.5		1	-.33065237D+04
							3	-.42660636D+04
							5	-.35181904D+04
4	3	2.5	3	2	1.5		1	.88104252D+04
							3	.55377160D+04
							5	.39644148D+04
4	3	2.5	4	2	1.5		1	-.17836063D+05
							3	-.96332842D+04
							5	-.62040228D+04
4	3	2.5	5	2	1.5		1	-.32953551D+04
							3	-.42635051D+04
							5	-.35182290D+04
4	3	2.5	4	1	1.5		2	.14199629D+05
							4	.97875000D+04
4	3	2.5	5	1	1.5		2	-.42366202D+04
							4	-.91351209D+03
4	3	2.5	6	1	1.5		2	-.21046733D+04
							4	-.11096711D+04
4	3	2.5	4	1	.5		2	.14154270D+05
							4	.97587701D+04
4	3	2.5	5	1	.5		2	-.43350580D+04
							4	-.98644316D+03
4	3	2.5	6	1	.5		2	-.21471411D+04
							4	-.11552082D+04
4	3	2.5	4	0	.5		3	.95729383D+04
4	3	2.5	5	0	.5		3	-.63098704D+04
4	3	2.5	6	0	.5		3	-.31360863D+04
3	2	2.5	3	2	2.5		0	.47261182D+05
							2	.13288784D+05
							4	.65763983D+04
3	2	2.5	4	2	2.5		0	.18096574D+04
							2	-.53166773D+04
							4	-.47354121D+04
3	2	2.5	5	2	2.5		0	.37666702D+03
							2	-.39456322D+04
							4	-.34355671D+04
3	2	2.5	3	2	1.5		0	.47262137D+05
							2	.13275373D+05
							4	.65669281D+04
3	2	2.5	4	2	1.5		0	.17751299D+04
							2	-.53370490D+04
							4	-.47480773D+04
3	2	2.5	5	2	1.5		0	.35637513D+03
							2	-.39550527D+04
							4	-.34406326D+04
3	2	2.5	4	1	1.5		1	.22214421D+05
							3	.12841832D+05
3	2	2.5	5	1	1.5		1	.68842122D+04
							3	.32084016D+04
3	2	2.5	6	1	1.5		1	.37754770D+04
							3	.14005773D+04
3	2	2.5	4	1	.5		1	.22292310D+05
							3	.12848302D+05
3	2	2.5	5	1	.5		1	.68552629D+04
							3	.31548916D+04
3	2	2.5	6	1	.5		1	.37497302D+04
							3	.13571852D+04
3	2	2.5	4	0	.5		2	.17041301D+05

3	2	2.5	5	0	.5	2	.92745259D+03
3	2	2.5	6	0	.5	2	-.15861850D+03
4	2	2.5	4	2	2.5	0	.32738147D+05
						2	.14970226D+05
						4	.90186343D+04
4	2	2.5	5	2	2.5	0	.68284380D+04
						2	.60815130D+04
						4	.48356608D+04
4	2	2.5	3	2	1.5	0	.18414372D+04
						2	-.53026513D+04
						4	-.47254661D+04
4	2	2.5	4	2	1.5	0	.32746724D+05
						2	.14981133D+05
						4	.90287569D+04
4	2	2.5	5	2	1.5	0	.68024423D+04
						2	.60740167D+04
						4	.48340937D+04
4	2	2.5	4	1	1.5	1	-.17623889D+05
						3	-.12721340D+05
4	2	2.5	5	1	1.5	1	.96240101D+04
						3	.26162244D+04
4	2	2.5	6	1	1.5	1	.49880045D+04
						3	.23375513D+04
4	2	2.5	4	1	.5	1	-.17518198D+05
						3	-.12670850D+05
4	2	2.5	5	1	.5	1	.97867580D+04
						3	.27228760D+04
4	2	2.5	6	1	.5	1	.50528657D+04
						3	.24000736D+04
4	2	2.5	4	0	.5	2	-.11206451D+05
4	2	2.5	5	0	.5	2	.11151944D+05
4	2	2.5	6	0	.5	2	.52729631D+04
5	2	2.5	5	2	2.5	0	.20429523D+05
						2	.59654258D+04
						4	.34702250D+04
5	2	2.5	3	2	1.5	0	.39549814D+03
						2	-.39367209D+04
						4	-.34288788D+04
5	2	2.5	4	2	1.5	0	.68510558D+04
						2	.60926798D+04
						4	.48437435D+04
5	2	2.5	5	2	1.5	0	.20432912D+05
						2	.59673433D+04
						4	.34716489D+04
5	2	2.5	4	1	1.5	1	-.10434786D+05
						3	-.82781105D+04
5	2	2.5	5	1	1.5	1	-.33796093D+04
						3	-.92400057D+03
5	2	2.5	6	1	1.5	1	.43139174D+04
						3	.86023637D+03
5	2	2.5	4	1	.5	1	-.10396441D+05
						3	-.82552543D+04
5	2	2.5	5	1	.5	1	-.32653432D+04
						3	-.85681622D+03
5	2	2.5	6	1	.5	1	.44117100D+04
						3	.91318243D+03
5	2	2.5	4	0	.5	2	-.78154236D+04
5	2	2.5	5	0	.5	2	.26938833D+04
5	2	2.5	6	0	.5	2	.45152742D+04
3	2	1.5	3	2	1.5	0	.47263192D+05

							2	.13261987D+05
							4	.65574741D+04
3	2	1.5	4	2	1.5		0	.18069755D+04
							2	-.53229943D+04
							4	-.47381112D+04
3	2	1.5	5	2	1.5		0	.37522899D+03
							2	-.39461333D+04
							4	-.34339386D+04
3	2	1.5	4	1	1.5		1	.22184168D+05
							3	.12821178D+05
3	2	1.5	5	1	1.5		1	.68805877D+04
							3	.32054793D+04
3	2	1.5	6	1	1.5		1	.37745661D+04
							3	.14000386D+04
3	2	1.5	4	1	.5		1	.22262095D+05
							3	.12827675D+05
3	2	1.5	5	1	.5		1	.68518081D+04
							3	.31520926D+04
3	2	1.5	6	1	.5		1	.37489381D+04
							3	.13567390D+04
3	2	1.5	4	0	.5		2	.17018284D+05
3	2	1.5	5	0	.5		2	.93177746D+03
3	2	1.5	6	0	.5		2	-.15489166D+03
4	2	1.5	4	2	1.5		0	.32755386D+05
							2	.14992081D+05
							4	.90389064D+04
4	2	1.5	5	2	1.5		0	.68251143D+04
							2	.60852046D+04
							4	.48421877D+04
4	2	1.5	4	1	1.5		1	-.17662109D+05
							3	-.12746985D+05
4	2	1.5	5	1	1.5		1	.96068019D+04
							3	.26085856D+04
4	2	1.5	6	1	1.5		1	.49829352D+04
							3	.23349227D+04
4	2	1.5	4	1	.5		1	-.17556471D+05
							3	-.12696489D+05
4	2	1.5	5	1	.5		1	.97697029D+04
							3	.27153701D+04
4	2	1.5	6	1	.5		1	.50479622D+04
							3	.23975631D+04
4	2	1.5	4	0	.5		2	-.11237313D+05
4	2	1.5	5	0	.5		2	.11149627D+05
4	2	1.5	6	0	.5		2	.52761453D+04
5	2	1.5	5	2	1.5		0	.20436380D+05
							2	.59692871D+04
							4	.34730843D+04
5	2	1.5	4	1	1.5		1	-.10444968D+05
							3	-.82850437D+04
5	2	1.5	5	1	1.5		1	-.34034476D+04
							3	-.93337462D+03
5	2	1.5	6	1	1.5		1	.43012412D+04
							3	.85508983D+03
5	2	1.5	4	1	.5		1	-.10406760D+05
							3	-.82622338D+04
5	2	1.5	5	1	.5		1	-.32892333D+04
							3	-.86619580D+03
5	2	1.5	6	1	.5		1	.43991123D+04
							3	.90806896D+03
5	2	1.5	4	0	.5		2	-.78274879D+04

5	2	1.5	5	0	.5	2	.26796813D+04
5	2	1.5	6	0	.5	2	.45114146D+04
4	1	1.5	4	1	1.5	0	.43974146D+05
4	1	1.5	5	1	1.5	0	.27393213D+05
4	1	1.5	5	1	1.5	2	.50514388D+04
4	1	1.5	6	1	1.5	0	.34885806D+04
4	1	1.5	6	1	1.5	2	.21363709D+04
4	1	1.5	4	1	.5	0	.69698927D+03
4	1	1.5	4	1	.5	2	.44000042D+05
4	1	1.5	5	1	.5	0	.27369525D+05
4	1	1.5	5	1	.5	2	.48821130D+04
4	1	1.5	6	1	.5	0	.33386502D+04
4	1	1.5	6	1	.5	2	.20321977D+04
4	1	1.5	4	0	.5	1	.58888578D+03
4	1	1.5	5	0	.5	1	.32560176D+05
4	1	1.5	6	0	.5	1	-.53507383D+04
5	1	1.5	5	1	1.5	0	-.39107996D+04
5	1	1.5	5	1	1.5	2	.26639412D+05
5	1	1.5	6	1	1.5	0	.86277190D+04
5	1	1.5	6	1	1.5	0	.57203472D+04
5	1	1.5	4	1	.5	2	.37153556D+04
5	1	1.5	4	1	.5	0	.51905550D+04
5	1	1.5	5	1	.5	2	.35326014D+04
5	1	1.5	5	1	.5	0	.26672929D+05
5	1	1.5	6	1	.5	0	.86403544D+04
5	1	1.5	6	1	.5	2	.56159502D+04
5	1	1.5	4	0	.5	1	.36864463D+04
5	1	1.5	5	0	.5	1	.77488375D+04
5	1	1.5	6	0	.5	1	.14379934D+05
6	1	1.5	6	1	1.5	0	.98935242D+03
6	1	1.5	6	1	1.5	2	.17421760D+05
6	1	1.5	4	1	.5	0	.37368778D+04
6	1	1.5	4	1	.5	2	.22206701D+04
6	1	1.5	5	1	.5	0	.72851648D+03
6	1	1.5	5	1	.5	2	.58320844D+04
6	1	1.5	6	1	.5	0	.37469544D+04
6	1	1.5	6	1	.5	2	.17444469D+05
6	1	1.5	4	0	.5	1	.37448099D+04
6	1	1.5	4	0	.5	1	.35999569D+04
6	1	1.5	5	0	.5	1	.70518848D+04
6	1	1.5	6	0	.5	1	.67465682D+04
4	1	.5	4	1	.5	0	.44028090D+05
4	1	.5	4	1	.5	2	.27346441D+05
4	1	.5	5	1	.5	0	.50229968D+04
4	1	.5	5	1	.5	2	.33833587D+04
4	1	.5	6	1	.5	0	.21173580D+04
4	1	.5	6	1	.5	2	.62077429D+03
4	1	.5	4	0	.5	1	.32594797D+05
4	1	.5	5	0	.5	1	-.52387631D+04
4	1	.5	6	0	.5	1	-.38545565D+04
5	1	.5	5	1	.5	0	.26709229D+05
5	1	.5	6	1	.5	2	.86544370D+04
5	1	.5	6	1	.5	0	.57296419D+04
5	1	.5	4	0	.5	2	.37190591D+04
5	1	.5	4	0	.5	1	.76334453D+04
5	1	.5	5	0	.5	1	.14490323D+05
5	1	.5	6	0	.5	1	.10898323D+04
6	1	.5	6	1	.5	0	.17469641D+05
6	1	.5	4	0	.5	2	.37536856D+04
6	1	.5	4	0	.5	1	.35107258D+04

6	1	.5	5	0	.5	1	.70656997D+04
6	1	.5	6	0	.5	1	.68203113D+04
4	0	.5	4	0	.5	0	.46273469D+05
4	0	.5	5	0	.5	0	.32060773D+04
4	0	.5	6	0	.5	0	.10792569D+04
5	0	.5	5	0	.5	0	.30329493D+05
5	0	.5	6	0	.5	0	.59241509D+04
6	0	.5	6	0	.5	0	.19555323D+05

---

DISTANCE INTERNUCLEAIRE : 2.437 Å  
 POLARISABILITE DU LIGAND : 0.0000

-----  
 OMG = .5  
 -----

VALEURS PROPRES	VECTEURS PROPRES
30219.	.55(12) .51( 6) .42( 3) .39( 9) -.22(13) -.16(10) -.10( 2) -.09( 1) .08( 7) .06( 4) -.04(14) -.03(11) .02( 8) .02( 5) .00(15) .00(16) .00(17)
18218.	-.66( 3) .51( 6) .40( 9) -.26(12) .20(15) .14( 4) -.11( 7) .05( 1) -.05( 2) .03( 5) -.03(10) .02(16) -.02( 8) .02(13) .01(17) .00(11) .00(14)
16674.	.58( 6) -.55(12) .44( 3) -.37( 9) -.12( 7) -.09( 4) .04(13) -.04( 2) -.03( 1) -.03( 8) .03(10) -.02( 5) .01(14) .01(15) .01(11) .00(17) .00(16)
0.	.91(15) -.33( 9) .23(12) -.09(16) -.03(17) -.01( 3) .01( 6) -.01(10) .01(13) -.01(11) .00(14) .00( 4) .00( 7) .00( 1) .00( 2) .00( 5) .00( 8)

-----  
 OMG =1.5  
 -----

VALEURS PROPRES	VECTEURS PROPRES
30258.	.68( 9) .59( 3) -.29( 6) -.27(10) -.11( 1) .09( 4) .07( 2) -.05(11) -.05( 7) .02( 5) -.01( 8)
19425.	.88( 6) .45( 3) -.10( 7) -.06( 2) -.05( 4) -.04( 1) -.02( 8) -.01( 5) .00( 9) .00(10) .00(11)
16749.	-.67( 9) .65( 3) -.33( 6) -.14( 4) .07( 7) .05(10) -.04( 1) -.03( 5) .03( 2) .02( 8) .01(11)

-----  
 OMG =2.5  
 -----

VALEURS PROPRES	VECTEURS PROPRES
19465.	.99( 3) -.11( 4) -.07( 1) .03( 2) -.02( 5)

=====

Calcul Relativiste de CaBr

=====

-----  
COEFFICIENTS RADIAUX.  
-----

N1	L1	J1	N2	L2	J2	K	COEFFICIENTS RADIAUX
4	3	3.5	4	3	3.5	0	.27550521D+05
						2	.12690002D+05
						4	.74183385D+04
						6	.50583191D+04
4	3	3.5	4	3	2.5	0	.27552042D+05
						2	.12691627D+05
						4	.74196078D+04
						6	.50593007D+04
4	3	3.5	3	2	2.5	1	.84174123D+04
						3	.52625596D+04
						5	.37642310D+04
4	3	3.5	4	2	2.5	1	-.18526682D+05
						3	-.10643948D+05
						5	-.71120295D+04
4	3	3.5	5	2	2.5	1	-.31348118D+04
						3	-.43692490D+04
						5	-.37472206D+04
4	3	3.5	3	2	1.5	1	.84018733D+04
						3	.52521291D+04
						5	.37566045D+04
4	3	3.5	4	2	1.5	1	-.18536117D+05
						3	-.10653092D+05
						5	-.71197299D+04
4	3	3.5	5	2	1.5	1	-.31219445D+04
						3	-.43647032D+04
						5	-.37456141D+04
4	3	3.5	4	1	1.5	2	.14133522D+05
						4	.98661703D+04
4	3	3.5	5	1	1.5	2	-.54402653D+04
						4	-.19590786D+04
4	3	3.5	6	1	1.5	2	-.26989252D+04
						4	-.17716604D+04
4	3	3.5	4	1	.5	2	.14081649D+05
						4	.98308781D+04
4	3	3.5	5	1	.5	2	-.55432763D+04
						4	-.20385229D+04
4	3	3.5	6	1	.5	2	-.27394658D+04
						4	-.18178861D+04
4	3	3.5	4	0	.5	3	.92346056D+04
4	3	3.5	5	0	.5	3	-.76710601D+04
4	3	3.5	6	0	.5	3	-.36268082D+04
4	3	2.5	4	3	2.5	0	.27553564D+05
						2	.12693253D+05
						4	.74208773D+04
						6	.50602826D+04
4	3	2.5	3	2	2.5	1	.84196245D+04
						3	.52638190D+04
						5	.37651071D+04
4	3	2.5	4	2	2.5	1	-.18528746D+05

							3	-.10645667D+05
							5	-.71133672D+04
4	3	2.5	5	2	2.5		1	-.31369161D+04
							3	-.43704244D+04
							5	-.37480728D+04
4	3	2.5	3	2	1.5		1	.84040825D+04
							3	.52533863D+04
							5	.37574789D+04
4	3	2.5	4	2	1.5		1	-.18538186D+05
							3	-.10654814D+05
							5	-.71210695D+04
4	3	2.5	5	2	1.5		1	-.31240494D+04
							3	-.43658788D+04
							5	-.37464664D+04
4	3	2.5	4	1	1.5		2	.14136514D+05
							4	.98683131D+04
4	3	2.5	5	1	1.5		2	-.54400478D+04
							4	-.19590487D+04
4	3	2.5	6	1	1.5		2	-.26993574D+04
							4	-.17718870D+04
4	3	2.5	4	1	.5		2	.14084635D+05
							4	.98330150D+04
4	3	2.5	5	1	.5		2	-.55430809D+04
							4	-.20385096D+04
4	3	2.5	6	1	.5		2	-.27399144D+04
							4	-.18181247D+04
4	3	2.5	4	0	.5		3	.92367373D+04
4	3	2.5	5	0	.5		3	-.76719711D+04
4	3	2.5	6	0	.5		3	-.36276523D+04
3	2	2.5	3	2	2.5		0	.44511955D+05
							2	.11419297D+05
							4	.53573946D+04
3	2	2.5	4	2	2.5		0	.13756900D+04
							2	-.54187582D+04
							4	-.47063857D+04
3	2	2.5	5	2	2.5		0	.21089503D+03
							2	-.37972323D+04
							4	-.32188811D+04
3	2	2.5	3	2	1.5		0	.44512589D+05
							2	.11407261D+05
							4	.53492466D+04
3	2	2.5	4	2	1.5		0	.13430511D+04
							2	-.54364922D+04
							4	-.47168827D+04
3	2	2.5	5	2	1.5		0	.19204048D+03
							2	-.38045904D+04
							4	-.32222138D+04
3	2	2.5	4	1	1.5		1	.20345612D+05
							3	.11239785D+05
3	2	2.5	5	1	1.5		1	.58217831D+04
							3	.22251383D+04
3	2	2.5	6	1	1.5		1	.31000823D+04
							3	.77706481D+03
3	2	2.5	4	1	.5		1	.20410719D+05
							3	.11239233D+05
3	2	2.5	5	1	.5		1	.57890532D+04
							3	.21716247D+04
3	2	2.5	6	1	.5		1	.30732028D+04
							3	.73562255D+03
3	2	2.5	4	0	.5		2	.14885001D+05

3	2	2.5	5	0	.5	2	-.63901366D+01
3	2	2.5	6	0	.5	2	-.63264901D+03
4	2	2.5	4	2	2.5	0	.32283159D+05
						2	.15982067D+05
						4	.10185986D+05
4	2	2.5	5	2	2.5	0	.65132505D+04
						2	.61507380D+04
						4	.51411801D+04
4	2	2.5	3	2	1.5	0	.14063957D+04
						2	-.54046413D+04
						4	-.46961817D+04
4	2	2.5	4	2	1.5	0	.32291200D+05
						2	.15992375D+05
						4	.10195672D+05
4	2	2.5	5	2	1.5	0	.64870969D+04
						2	.61414126D+04
						4	.51377744D+04
4	2	2.5	4	1	1.5	1	-.17750767D+05
						3	-.13075128D+05
4	2	2.5	5	1	1.5	1	.10459960D+05
						3	.37304502D+04
4	2	2.5	6	1	1.5	1	.53664572D+04
						3	.30329698D+04
4	2	2.5	4	1	.5	1	-.17643740D+05
						3	-.13018521D+05
4	2	2.5	5	1	.5	1	.10623501D+05
						3	.38442281D+04
4	2	2.5	6	1	.5	1	.54275753D+04
						3	.30958890D+04
4	2	2.5	4	0	.5	2	-.11202413D+05
4	2	2.5	5	0	.5	2	.12434857D+05
4	2	2.5	6	0	.5	2	.56793889D+04
5	2	2.5	5	2	2.5	0	.20202326D+05
						2	.61836716D+04
						4	.36243870D+04
5	2	2.5	3	2	1.5	0	.22890668D+03
						2	-.37886431D+04
						4	-.32123930D+04
5	2	2.5	4	2	1.5	0	.65353339D+04
						2	.61615442D+04
						4	.51488043D+04
5	2	2.5	5	2	1.5	0	.20205494D+05
						2	.61850044D+04
						4	.36249859D+04
5	2	2.5	4	1	1.5	1	-.10156815D+05
						3	-.80758864D+04
5	2	2.5	5	1	1.5	1	-.33347125D+04
						3	-.58030655D+03
5	2	2.5	6	1	1.5	1	.46995034D+04
						3	.12621574D+04
5	2	2.5	4	1	.5	1	-.10118861D+05
						3	-.80507104D+04
5	2	2.5	5	1	.5	1	-.32200024D+04
						3	-.51048400D+03
5	2	2.5	6	1	.5	1	.47977959D+04
						3	.13164538D+04
5	2	2.5	4	0	.5	2	-.74759209D+04
5	2	2.5	5	0	.5	2	.29945307D+04
5	2	2.5	6	0	.5	2	.49449594D+04
3	2	1.5	3	2	1.5	0	.44513318D+05

3	2	1.5	4	2	1.5	2	.11395248D+05
						4	.53411131D+04
						0	.13738190D+04
						2	-.54223497D+04
						4	-.47066614D+04
3	2	1.5	5	2	1.5	0	.21007284D+03
						2	-.37959958D+04
						4	-.32157226D+04
3	2	1.5	4	1	1.5	1	.20317158D+05
						3	.11220858D+05
3	2	1.5	5	1	1.5	1	.58193596D+04
						3	.22236607D+04
3	2	1.5	6	1	1.5	1	.30999008D+04
						3	.77745488D+03
3	2	1.5	4	1	.5	1	.20382308D+05
						3	.11220341D+05
3	2	1.5	5	1	.5	1	.57867966D+04
						3	.21702707D+04
3	2	1.5	6	1	.5	1	.30731350D+04
						3	.73610151D+03
3	2	1.5	4	0	.5	2	.14864189D+05
3	2	1.5	5	0	.5	2	-.81811071D+00
3	2	1.5	6	0	.5	2	-.62836605D+03
4	2	1.5	4	2	1.5	0	.32299322D+05
						2	.16002720D+05
						4	.10205381D+05
4	2	1.5	5	2	1.5	0	.65092320D+04
						2	.61522371D+04
						4	.51454070D+04
4	2	1.5	4	1	1.5	1	-.17785807D+05
						3	-.13097679D+05
4	2	1.5	5	1	1.5	1	.10443952D+05
						3	.37242256D+04
4	2	1.5	6	1	1.5	1	.53623863D+04
						3	.30313658D+04
4	2	1.5	4	1	.5	1	-.17678822D+05
						3	-.13041057D+05
4	2	1.5	5	1	.5	1	.10607645D+05
						3	.38381326D+04
4	2	1.5	6	1	.5	1	.54236687D+04
						3	.30943988D+04
4	2	1.5	4	0	.5	2	-.11229591D+05
4	2	1.5	5	0	.5	2	.12433527D+05
4	2	1.5	6	0	.5	2	.56833289D+04
5	2	1.5	5	2	1.5	0	.20208739D+05
						2	.61863636D+04
						4	.36255961D+04
5	2	1.5	4	1	1.5	1	-.10164337D+05
						3	-.80798059D+04
5	2	1.5	5	1	1.5	1	-.33586004D+04
						3	-.58985236D+03
5	2	1.5	6	1	1.5	1	.46869057D+04
						3	.12569375D+04
5	2	1.5	4	1	.5	1	-.10126517D+05
						3	-.80546782D+04
5	2	1.5	5	1	.5	1	-.32439482D+04
						3	-.52004871D+03
5	2	1.5	6	1	.5	1	.47852777D+04
						3	.13112618D+04
5	2	1.5	4	0	.5	2	-.74850620D+04

5	2	1.5	5	0	.5	2	.29794962D+04
5	2	1.5	6	0	.5	2	.49410207D+04
4	1	1.5	4	1	1.5	0	.42134496D+05
						2	.25447183D+05
4	1	1.5	5	1	1.5	0	.42704100D+04
						2	.19060163D+04
4	1	1.5	6	1	1.5	0	.16785087D+04
						2	-.30354154D+03
4	1	1.5	4	1	.5	0	.42154246D+05
						2	.25413927D+05
4	1	1.5	5	1	.5	0	.41033769D+04
						2	.17550778D+04
4	1	1.5	6	1	.5	0	.15771830D+04
						2	-.40835072D+03
4	1	1.5	4	0	.5	1	.30133663D+05
4	1	1.5	5	0	.5	1	-.65535542D+04
4	1	1.5	6	0	.5	1	-.44431205D+04
5	1	1.5	5	1	1.5	0	.26267967D+05
						2	.89141198D+04
5	1	1.5	6	1	1.5	0	.54897221D+04
						2	.37088492D+04
5	1	1.5	4	1	.5	0	.44055367D+04
						2	.19507958D+04
5	1	1.5	5	1	.5	0	.26301091D+05
						2	.89324477D+04
5	1	1.5	6	1	.5	0	.53855076D+04
						2	.36804110D+04
5	1	1.5	4	0	.5	1	.63587510D+04
5	1	1.5	5	0	.5	1	.14780279D+05
5	1	1.5	6	0	.5	1	.80253657D+03
6	1	1.5	6	1	1.5	0	.17274832D+05
						2	.39298418D+04
6	1	1.5	4	1	.5	0	.17600028D+04
						2	-.27157605D+03
6	1	1.5	5	1	.5	0	.56007704D+04
						2	.37457022D+04
6	1	1.5	6	1	.5	0	.17297303D+05
						2	.39403266D+04
6	1	1.5	4	0	.5	1	.27351139D+04
6	1	1.5	5	0	.5	1	.71460618D+04
6	1	1.5	6	0	.5	1	.69920515D+04
4	1	.5	4	1	.5	0	.42176048D+05
						2	.25381249D+05
4	1	.5	5	1	.5	0	.42402068D+04
						2	.18005618D+04
4	1	.5	6	1	.5	0	.16594928D+04
						2	-.37602821D+03
4	1	.5	4	0	.5	1	.30157331D+05
4	1	.5	5	0	.5	1	-.64421664D+04
4	1	.5	6	0	.5	1	-.43883912D+04
5	1	.5	5	1	.5	0	.26336928D+05
						2	.89522547D+04
5	1	.5	6	1	.5	0	.54984566D+04
						2	.37182805D+04
5	1	.5	4	0	.5	1	.62433021D+04
5	1	.5	5	0	.5	1	.14893826D+05
5	1	.5	6	0	.5	1	.90560304D+03
6	1	.5	6	1	.5	0	.17322194D+05
						2	.39517701D+04
6	1	.5	4	0	.5	1	.26484614D+04

6	1	.5	5	0	.5	1	.71583380D+04
6	1	.5	6	0	.5	1	.70678038D+04
4	0	.5	4	0	.5	0	.43869455D+05
4	0	.5	5	0	.5	0	.25051971D+04
4	0	.5	6	0	.5	0	.73092248D+03
5	0	.5	5	0	.5	0	.29983786D+05
5	0	.5	6	0	.5	0	.57082318D+04
6	0	.5	6	0	.5	0	.19412158D+05

---

DISTANCE INTERNUCLEAIRE : 2.594 Å  
POLARISABILITE DU LIGAND : 0.0000

-----  
OMG = .5  
-----

	VALEURS PROPRES	VECTEURS PROPRES
29398.		.59(12) .49( 6) .42( 9) .39( 3) -.19(13)
		-.13(10) .09( 7) -.09( 2) -.08( 1) .07( 4)
		-.04(14) -.03(11) .02( 8) .02( 5) .00(15)
		.00(16) .00(17)
17675.		.68( 3) -.51( 6) -.39( 9) .25(12) -.18(15)
		-.12( 4) .09( 7) -.05( 1) .04( 2) -.03( 5)
		-.03(16) .02( 8) .02(10) -.01(13) -.01(17)
		.00(14) .00(11)
16476.		.61( 6) -.53(12) .45( 3) -.35( 9) -.11( 7)
		-.08( 4) -.04( 2) -.03( 1) .03(13) -.03( 8)
		.02(10) -.02( 5) .01(15) .01(14) .00(11)
		.00(16) .00(17)
0.		.92(15) -.31( 9) .22(12) -.08(16) -.02(17)
		-.02( 3) .01( 6) -.01(10) .01(13) .00(11)
		.00(14) .00( 5) .00( 1) .00( 8) .00( 2)
		.00( 4) .00( 7)

-----  
OMG =1.5  
-----

	VALEURS PROPRES	VECTEURS PROPRES
29447.		.73( 9) .56( 3) -.28( 6) -.23(10) .11( 4)
		-.10( 1) .06( 2) -.05( 7) -.05(11) .03( 5)
		-.01( 8)
18611.		.89( 6) .45( 3) -.08( 7) -.05( 2) -.04( 4)
		-.03( 1) -.02( 8) -.01( 5) -.01( 9) .00(10)
		.00(11)
16548.		.68( 3) -.63( 9) -.35( 6) -.12( 4) .06( 7)
		-.04( 1) .04(10) -.03( 5) .03( 2) .01( 8)
		.01(11)

-----  
OMG =2.5  
-----

	VALEURS PROPRES	VECTEURS PROPRES
18652.		.99( 3) -.10( 4) -.06( 1) .02( 2) -.02( 5)

=====

**Calcul classique de CaOH**

=====

-----  
**COEFFICIENTS RADIAUX.**  
-----

N1	L1	J1	N2	L2	J2	K	COEFFICIENTS RADIAUX
4	3	.0	4	3	.0	0	.28115423D+05
						2	.93614959D+04
						4	.44863948D+04
						6	.27445152D+04
4	3	.0	3	2	.0	1	.96772949D+04
						3	.59934589D+04
						5	.42368588D+04
4	3	.0	4	2	.0	1	-.15397281D+05
						3	-.65828189D+04
						5	-.36483341D+04
4	3	.0	5	2	.0	1	-.32927111D+04
						3	-.34028458D+04
						5	-.24539447D+04
4	3	.0	4	1	.0	2	.13419637D+05
						4	.86846640D+04
4	3	.0	5	1	.0	2	-.14856718D+04
						4	.11303138D+04
4	3	.0	6	1	.0	2	-.61021014D+03
						4	.34925935D+03
4	3	.0	4	0	.0	3	.96843458D+04
4	3	.0	5	0	.0	3	-.28375099D+04
4	3	.0	6	0	.0	3	-.15383105D+04
3	2	.0	3	2	.0	0	.55822425D+05
						2	.19694028D+05
						4	.10969468D+05
3	2	.0	4	2	.0	0	.35638744D+04
						2	-.39537556D+04
						4	-.38327474D+04
3	2	.0	5	2	.0	0	.11756474D+04
						2	-.36578742D+04
						4	-.33794989D+04
3	2	.0	4	1	.0	1	.27365857D+05
						3	.17238844D+05
3	2	.0	5	1	.0	1	.10217623D+05
						3	.64068859D+04
3	2	.0	6	1	.0	1	.60136287D+04
						3	.35946298D+04
3	2	.0	4	0	.0	2	.23611725D+05
3	2	.0	5	0	.0	2	.45973440D+04
3	2	.0	6	0	.0	2	.19946751D+04
4	2	.0	4	2	.0	0	.33826487D+05
						2	.11772953D+05
						4	.56426183D+04
4	2	.0	5	2	.0	0	.75591075D+04
						2	.52543889D+04
						4	.33858009D+04
4	2	.0	4	1	.0	1	-.15905110D+05
						3	-.10070842D+05
4	2	.0	5	1	.0	1	.78072465D+04

						3	.65100984D+03
4	2	.0	6	1	.0	1	.41152551D+04
						3	.93605722D+03
4	2	.0	4	0	.0	2	-.96345374D+04
4	2	.0	5	0	.0	2	.79168632D+04
4	2	.0	6	0	.0	2	.39711840D+04
5	2	.0	5	2	.0	0	.20949081D+05
						2	.49933288D+04
						4	.25779758D+04
5	2	.0	4	1	.0	1	-.10232630D+05
						3	-.75166095D+04
5	2	.0	5	1	.0	1	-.33305862D+04
						3	-.15361158D+04
5	2	.0	6	1	.0	1	.33618097D+04
						3	-.28050659D+02
5	2	.0	4	0	.0	2	-.76598837D+04
5	2	.0	5	0	.0	2	.16774902D+04
5	2	.0	6	0	.0	2	.32116171D+04
4	1	.0	4	1	.0	0	.48617880D+05
						2	.31046929D+05
4	1	.0	5	1	.0	0	.72795319D+04
						2	.77491446D+04
4	1	.0	6	1	.0	0	.35280410D+04
						2	.36688619D+04
4	1	.0	4	0	.0	1	.38459399D+05
4	1	.0	5	0	.0	1	-.11206315D+04
4	1	.0	6	0	.0	1	-.16222967D+04
5	1	.0	5	1	.0	0	.27774555D+05
						2	.85344182D+04
5	1	.0	6	1	.0	0	.64434566D+04
						2	.41357830D+04
5	1	.0	4	0	.0	1	.11834617D+05
5	1	.0	5	0	.0	1	.13842066D+05
5	1	.0	6	0	.0	1	.17946558D+04
6	1	.0	6	1	.0	0	.17891476D+05
						2	.35720222D+04
6	1	.0	4	0	.0	1	.63351357D+04
6	1	.0	5	0	.0	1	.70849572D+04
6	1	.0	6	0	.0	1	.62970517D+04
4	0	.0	4	0	.0	0	.52994853D+05
4	0	.0	5	0	.0	0	.56259574D+04
4	0	.0	6	0	.0	0	.24158100D+04
5	0	.0	5	0	.0	0	.31403817D+05
5	0	.0	6	0	.0	0	.65738494D+04
6	0	.0	6	0	.0	0	.19966700D+05

DISTANCE INTERNUCLEAIRE : 2.038 Å  
 POLARISABILITE DU LIGAND : 0.0000

-----  
 MT = .0  
 -----

VALEURS PROPRES            VECTEURS PROPRES

19795.	.77( 2) - .52( 5) - .25( 3) - .25( 8) - .09( 1)
	.08( 6) - .05( 4) - .01( 9) .01( 7) .00(10)

0.            .89( 8) -.44( 5) -.12( 9) -.04(10) -.01( 3)  
        -.01( 2) -.01( 6) -.01( 7) .00( 4) .00( 1)

-----  
MT =1.0  
-----

VALEURS PROPRES

VECTEURS PROPRES

32602.        .71( 2) .53( 5) -.42( 6) -.20( 1) -.03( 7)  
.01( 3) .00( 4)  
17096.        .75( 5) -.62( 2) .20( 3) -.10( 6) .05( 1)  
.05( 4) -.02( 7)

-----  
MT =2.0  
-----

VALEURS PROPRES

VECTEURS PROPRES

22064.        .98( 2) -.19( 3) -.10( 1) -.03( 4)

=====  
Calcul classique de SrOH  
=====

-----  
COEFFICIENTS RADIAUX.  
-----

N1	L1	J1	N2	L2	J2	K	COEFFICIENTS RADIAUX
4	3	.0	4	3	.0	0	.28498265D+05
						2	.10679280D+05
						4	.55255830D+04
						6	.35287441D+04
4	3	.0	4	2	.0	1	.13031261D+05
						3	.82214132D+04
						5	.58509377D+04
4	3	.0	5	2	.0	1	-.13549747D+05
						3	-.53414438D+04
						5	-.27219952D+04
4	3	.0	6	2	.0	1	-.39731788D+04
						3	-.31521287D+04
						5	-.21051135D+04
4	3	.0	5	1	.0	2	.14915857D+05
						4	.97282741D+04
4	3	.0	6	1	.0	2	-.13932116D+03
						4	.19583584D+04
4	3	.0	7	1	.0	2	-.11934271D+02
						4	.85729528D+03
4	3	.0	5	0	.0	3	.11057865D+05
4	3	.0	6	0	.0	3	-.23931398D+04
4	3	.0	7	0	.0	3	-.14281893D+04
4	2	.0	4	2	.0	0	.51828902D+05
						2	.23665207D+05
						4	.14355714D+05
4	2	.0	5	2	.0	0	.42020698D+04
						2	-.11939496D+04
						4	-.17659797D+04
4	2	.0	6	2	.0	0	.16092523D+04
						2	-.20609340D+04
						4	-.22378799D+04
4	2	.0	5	1	.0	1	.28998202D+05
						3	.18961183D+05
4	2	.0	6	1	.0	1	.11137248D+05
						3	.75642681D+04
4	2	.0	7	1	.0	1	.66536218D+04
						3	.43957809D+04
4	2	.0	5	0	.0	2	.26113351D+05
4	2	.0	6	0	.0	2	.50283024D+04
4	2	.0	7	0	.0	2	.21651163D+04
5	2	.0	5	2	.0	0	.30283379D+05
						2	.95755099D+04
						4	.38984860D+04
5	2	.0	6	2	.0	0	.66735243D+04
						2	.42370270D+04
						4	.23103614D+04
5	2	.0	5	1	.0	1	-.10530772D+05
						3	-.59711936D+04
5	2	.0	6	1	.0	1	.88657254D+04

5	2	.0	7	1	.0	3	.16360037D+04
						1	.46081595D+04
						3	.14064673D+04
5	2	.0	5	0	.0	2	-.44525432D+04
5	2	.0	6	0	.0	2	.82562053D+04
5	2	.0	7	0	.0	2	.38475452D+04
6	2	.0	6	2	.0	0	.19069472D+05
						2	.41342758D+04
						4	.18173675D+04
6	2	.0	5	1	.0	1	-.73164805D+04
						3	-.51196528D+04
6	2	.0	6	1	.0	1	-.15340185D+04
						3	-.64593838D+03
6	2	.0	7	1	.0	1	.40769567D+04
						3	.40671688D+03
6	2	.0	5	0	.0	2	-.45242455D+04
6	2	.0	6	0	.0	2	.27051995D+04
6	2	.0	7	0	.0	2	.34484509D+04
5	1	.0	5	1	.0	0	.44768487D+05
						2	.28783959D+05
5	1	.0	6	1	.0	0	.69462761D+04
						2	.79102119D+04
5	1	.0	7	1	.0	0	.34380922D+04
						2	.39714394D+04
5	1	.0	5	0	.0	1	.35708462D+05
5	1	.0	6	0	.0	1	-.14444916D+04
5	1	.0	7	0	.0	1	-.16853909D+04
6	1	.0	6	1	.0	0	.25997528D+05
						2	.82691679D+04
6	1	.0	7	1	.0	0	.60924194D+04
						2	.41119552D+04
6	1	.0	5	0	.0	1	.12052333D+05
6	1	.0	6	0	.0	1	.12729181D+05
6	1	.0	7	0	.0	1	.12657913D+04
7	1	.0	7	1	.0	0	.16976169D+05
						2	.35457177D+04
7	1	.0	5	0	.0	1	.67284481D+04
7	1	.0	6	0	.0	1	.67665815D+04
7	1	.0	7	0	.0	1	.58089160D+04
5	0	.0	5	0	.0	0	.49615170D+05
5	0	.0	6	0	.0	0	.54131925D+04
5	0	.0	7	0	.0	0	.23561199D+04
6	0	.0	6	0	.0	0	.29651299D+05
6	0	.0	7	0	.0	0	.61778906D+04
7	0	.0	7	0	.0	0	.19033424D+05

=====
 DISTANCE INTERNUCLEAIRE : 2.165 Å  
 POLARISABILITE DU LIGAND : 0.0000

-----
 MT = .0
 -----

VALEURS PROPRES            VECTEURS PROPRES

18006.	-.75( 2)	.54( 5)	.25( 3)	.25( 8)	.11( 1)
	-.08( 6)	.06( 4)	.02( 9)	-.01( 7)	.01(10)

0.            .89( 8) -.43( 5) -.12( 9) -.04(10) -.02( 2)  
        -.01( 3) -.01( 6) -.01( 7) .00( 4) .00( 1)

-----  
MT =1.0  
-----

VALEURS PROPRES

VECTEURS PROPRES

30759.        .66( 2) .53( 5) -.44( 6) -.28( 1) -.07( 3)  
          -.02( 7) -.01( 4)  
15657.        .75( 5) -.61( 2) .19( 3) -.09( 6) .07( 1)  
          .05( 4) -.02( 7)

-----  
MT =2.0  
-----

VALEURS PROPRES

VECTEURS PROPRES

20497.        .97( 2) -.21( 3) -.13( 1) -.04( 4)

**Calcul classique de CaNC**

**COEFFICIENTS RADIAUX.**

N1	L1	J1	N2	L2	J2	K	COEFFICIENTS RADIAUX
4	3	.0	4	3	.0	0	.27228435D+05
						2	.13699056D+05
						4	.84385157D+04
						6	.59245228D+04
4	3	.0	3	2	.0	1	.78240409D+04
						3	.48119147D+04
						5	.34210006D+04
4	3	.0	4	2	.0	1	-.19252505D+05
						3	-.11827341D+05
						5	-.82183741D+04
4	3	.0	5	2	.0	1	-.27450458D+04
						3	-.42724439D+04
						5	-.38435068D+04
4	3	.0	4	1	.0	2	.13768489D+05
						4	.96962164D+04
4	3	.0	5	1	.0	2	-.71154025D+04
						4	-.35141437D+04
4	3	.0	6	1	.0	2	-.34478472D+04
						4	-.26665755D+04
4	3	.0	4	0	.0	3	.85961060D+04
4	3	.0	5	0	.0	3	-.94059049D+04
4	3	.0	6	0	.0	3	-.40877600D+04
3	2	.0	3	2	.0	0	.41156955D+05
						2	.92964570D+04
						4	.40276740D+04
3	2	.0	4	2	.0	0	.93842505D+03
						2	-.53095138D+04
						4	-.44522186D+04
3	2	.0	5	2	.0	0	.67304972D+02
						2	-.34664304D+04
						4	-.28131526D+04
3	2	.0	4	1	.0	1	.17979469D+05
						3	.92477033D+04
3	2	.0	5	1	.0	1	.45870105D+04
						3	.11418811D+04
3	2	.0	6	1	.0	1	.23466836D+04
						3	.13447187D+03
3	2	.0	4	0	.0	2	.12318784D+05
3	2	.0	5	0	.0	2	-.90466688D+03
3	2	.0	6	0	.0	2	-.10233825D+04
4	2	.0	4	2	.0	0	.31598264D+05
						2	.17048659D+05
						4	.11498655D+05
4	2	.0	5	2	.0	0	.60391705D+04
						2	.59765852D+04
						4	.52498805D+04
4	2	.0	4	1	.0	1	-.17521593D+05
						3	-.13035889D+05
4	2	.0	5	1	.0	1	.11621991D+05

						3	.53957744D+04
4	2	.0	6	1	.0	1	.58401245D+04
						3	.39735995D+04
4	2	.0	4	0	.0	2	-.10809119D+05
4	2	.0	5	0	.0	2	.14013563D+05
4	2	.0	6	0	.0	2	.60211905D+04
5	2	.0	5	2	.0	0	.19865876D+05
						2	.63417746D+04
						4	.36535140D+04
5	2	.0	4	1	.0	1	-.95475395D+04
						3	-.74683194D+04
5	2	.0	5	1	.0	1	-.32907238D+04
						3	-.15750865D+03
5	2	.0	6	1	.0	1	.51931915D+04
						3	.17651919D+04
5	2	.0	4	0	.0	2	-.68011304D+04
5	2	.0	5	0	.0	2	.31989445D+04
5	2	.0	6	0	.0	2	.54013003D+04
4	1	.0	4	1	.0	0	.39660384D+05
						2	.22617674D+05
4	1	.0	5	1	.0	0	.33132074D+04
						2	-.10008183D+02
4	1	.0	6	1	.0	0	.11475710D+04
						2	-.14215462D+04
4	1	.0	4	0	.0	1	.26912387D+05
4	1	.0	5	0	.0	1	-.77465569D+04
4	1	.0	6	0	.0	1	-.48491045D+04
5	1	.0	5	1	.0	0	.25825190D+05
						2	.95550691D+04
5	1	.0	6	1	.0	0	.52146570D+04
						2	.38284164D+04
5	1	.0	4	0	.0	1	.47131068D+04
5	1	.0	5	0	.0	1	.15449135D+05
5	1	.0	6	0	.0	1	.60721020D+03
6	1	.0	6	1	.0	0	.17100543D+05
						2	.42859165D+04
6	1	.0	4	0	.0	1	.17667409D+04
6	1	.0	5	0	.0	1	.73121072D+04
6	1	.0	6	0	.0	1	.73488037D+04
4	0	.0	4	0	.0	0	.40807261D+05
4	0	.0	5	0	.0	0	.17463970D+04
4	0	.0	6	0	.0	0	.38588466D+03
5	0	.0	5	0	.0	0	.29522237D+05
5	0	.0	6	0	.0	0	.54061002D+04
6	0	.0	6	0	.0	0	.19206655D+05

DISTANCE INTERNUCLEAIRE : 2.812 Å  
 POLARISABILITE DU LIGAND : 0.0000

-----  
 MT = .0  
 -----

VALEURS PROPRES      VECTEURS PROPRES

17017.	.87( 2)	-.44( 5)	-.15( 8)	-.12( 3)	-.06( 1)
	-.03( 4)	-.03( 9)	.01( 6)	-.01(10)	.00( 7)

0.            .93( 8) -.36( 5) -.06( 9) -.03( 2) -.02(10)  
        -.01( 6) -.01( 7) .00( 4) .00( 1) .00( 3)

-----  
MT =1.0  
-----

VALEURS PROPRES

VECTEURS PROPRES

28458.        .78( 5) .57( 2) -.19( 6) .13( 3) -.10( 1)  
          -.04( 7) .04( 4)  
16222.        .81( 2) -.58( 5) -.11( 3) -.05( 1) -.03( 4)  
          .02( 6) .00( 7)

-----  
MT =2.0  
-----

VALEURS PROPRES

VECTEURS PROPRES

17684.        1.00( 2) -.08( 3) -.05( 1) -.01( 4)

**=====**  
**Calcul classique de CaSH**  
**=====**

**-----**  
**COEFFICIENTS RADIAUX.**  
**-----**

N1	L1	J1	N2	L2	J2	K	COEFFICIENTS RADIAUX
4	3	.0	4	3	.0	0	.27519807D+05
						2	.12803829D+05
						4	.75297786D+04
						6	.51513644D+04
4	3	.0	3	2	.0	1	.83546022D+04
						3	.52166720D+04
						5	.37299546D+04
4	3	.0	4	2	.0	1	-.18615801D+05
						3	-.10780135D+05
						5	-.72366921D+04
4	3	.0	5	2	.0	1	-.31017581D+04
						3	-.43717496D+04
						5	-.37691351D+04
4	3	.0	4	1	.0	2	.14105595D+05
						4	.98602956D+04
4	3	.0	5	1	.0	2	-.56248392D+04
						4	-.21238415D+04
4	3	.0	6	1	.0	2	-.27851991D+04
						4	-.18710103D+04
4	3	.0	4	0	.0	3	.91775928D+04
4	3	.0	5	0	.0	3	-.78586486D+04
4	3	.0	6	0	.0	3	-.36869465D+04
3	2	.0	3	2	.0	0	.44140574D+05
						2	.11172711D+05
						4	.51990810D+04
3	2	.0	4	2	.0	0	.13246868D+04
						2	-.54170272D+04
						4	-.46883096D+04
3	2	.0	5	2	.0	0	.19225456D+03
						2	-.37669067D+04
						4	-.31799371D+04
3	2	.0	4	1	.0	1	.20088594D+05
						3	.11017497D+05
3	2	.0	5	1	.0	1	.56767216D+04
						3	.20925046D+04
3	2	.0	6	1	.0	1	.30110295D+04
						3	.69581565D+03
3	2	.0	4	0	.0	2	.14593896D+05
3	2	.0	5	0	.0	2	-.11656310D+03
3	2	.0	6	0	.0	2	-.68495735D+03
4	2	.0	4	2	.0	0	.32214417D+05
						2	.16111853D+05
						4	.10340114D+05
4	2	.0	5	2	.0	0	.64631200D+04
						2	.61463164D+04
						4	.51691664D+04
4	2	.0	4	1	.0	1	-.17739350D+05
						3	-.13093585D+05
4	2	.0	5	1	.0	1	.10596858D+05

4	2	.0	6	1	.0	3	.39099386D+04
						1	.54246273D+04
						3	.31391209D+04
4	2	.0	4	0	.0	2	-.11182081D+05
4	2	.0	5	0	.0	2	.12608374D+05
4	2	.0	6	0	.0	2	.57272124D+04
5	2	.0	5	2	.0	0	.20167156D+05
						2	.62066997D+04
						4	.36363018D+04
5	2	.0	4	1	.0	1	-.10101189D+05
						3	-.80261708D+04
5	2	.0	5	1	.0	1	-.33184622D+04
						3	-.52549952D+03
5	2	.0	6	1	.0	1	.47612352D+04
						3	.13227035D+04
5	2	.0	4	0	.0	2	-.74154648D+04
5	2	.0	5	0	.0	2	.30249210D+04
5	2	.0	6	0	.0	2	.49994474D+04
4	1	.0	4	1	.0	0	.41876315D+05
						2	.25153342D+05
4	1	.0	5	1	.0	0	.41582561D+04
						2	.16802298D+04
4	1	.0	6	1	.0	0	.16166360D+04
						2	-.44038717D+03
4	1	.0	4	0	.0	1	.29793775D+05
4	1	.0	5	0	.0	1	-.66886118D+04
4	1	.0	6	0	.0	1	-.44971951D+04
5	1	.0	5	1	.0	0	.26223245D+05
						2	.89711674D+04
5	1	.0	6	1	.0	0	.54608932D+04
						2	.37164569D+04
5	1	.0	4	0	.0	1	.61598126D+04
5	1	.0	5	0	.0	1	.14855691D+05
5	1	.0	6	0	.0	1	.78895337D+03
6	1	.0	6	1	.0	0	.17259766D+05
						2	.39650559D+04
6	1	.0	4	0	.0	1	.26151936D+04
6	1	.0	5	0	.0	1	.71631893D+04
6	1	.0	6	0	.0	1	.70354640D+04
4	0	.0	4	0	.0	0	.43536448D+05
4	0	.0	5	0	.0	0	.24160601D+04
4	0	.0	6	0	.0	0	.68759246D+03
5	0	.0	5	0	.0	0	.29932256D+05
5	0	.0	6	0	.0	0	.56725498D+04
6	0	.0	6	0	.0	0	.19391176D+05

=====
DISTANCE INTERNUCLEAIRE : 2.617 Å  
Polarisabilite du ligand : 0.0000

-----
MT = .0
-----

VALEURS PROPRES VECTEURS PROPRES

17600.	.85( 2)	-.46( 5)	-.17( 8)	-.15( 3)	-.07( 1)
	-.03( 4)	-.03( 9)	.02( 6)	-.01(10)	.00( 7)

0.            .92( 8) -.38( 5) -.07( 9) -.02( 2) -.02(10)  
        -.01( 6) -.01( 7) .00( 4) .00( 1) .00( 3)

-----  
MT =1.0  
-----

VALEURS PROPRES

VECTEURS PROPRES

29302.        .73( 5) .62( 2) -.23( 6) .12( 3) -.11( 1)  
          -.05( 7) .03( 4)  
16483.        .77( 2) -.62( 5) -.13( 3) -.05( 1) .03( 6)  
          -.03( 4) .01( 7)

-----  
MT =2.0  
-----

VALEURS PROPRES

VECTEURS PROPRES

18522.        .99( 2) -.09( 3) -.06( 1) -.02( 4)

## **APPENDICE VII**

### **DUREES DE VIE RADIATIVES DES NIVEAUX $B^2\Sigma^+$ ET $C^2\Pi$ DE LaO.**

JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY 163, 309-312 (1994)

#### **NOTE**

##### **Measurements of the Radiative Lifetimes of the $v = 0$ Levels of the $B^2\Sigma^+$ and $C^2\Pi$ States of LaO**

The optical spectrum of the LaO molecule has been the subject of a large number of studies, mainly because of its astrophysical importance; some of the 350 LaO observed bands are present in the molecular spectra of S-type stars (1). Therefore there is a need for direct measurements of the radiative lifetimes of the excited states of this molecule which can provide reliable information on its radiative properties. This has been carried out by Liu and Parson (2) on the  $v = 0$  levels of the  $B^2\Sigma^+$  and  $C^2\Pi$  states of LaO by application of the laser-induced fluorescence technique to a molecular beam.

We report here a new determination of the radiative lifetimes of these levels which brings out a discrepancy between the measurements of Liu *et al.* and ours concerning the  $C^2\Pi$  state.

The experimental arrangement was composed of a pulsed tunable dye laser, a vapor source, a monochromator, a gated optical detection system, and an on-line computer.

The laser used was a pulsed dye laser (Molelectron DL 400), pumped by a nitrogen laser (Molelectron UV 300), which provided light pulses of 10 nsec duration, 10-40 kW of peak power, 0.01-nm linewidth by use of a beam expander, and a 15-Hz repetition rate.

Molecular vapor was produced in a Broida-type oven (3). A mixture of  $\text{La}_2\text{O}_3$  oxide and La metal was vaporized in a carbon crucible heated to 2300 K using a tungsten wire basket heater surrounded by a zirconia felt radiation shield. The oxide vapor was entrained in a flow of argon into the fluorescence cell. The pressure was measured with a membrane-type gauge.

A SOPRA F 1150 monochromator was used as a narrow band filter and the fluorescence decay signals were detected with a Hamamatsu RS 928 photomultiplier tube. A second RS 928 photomultiplier directly detected the whole emitted fluorescence light through a cutoff interference filter used to block the scattered laser light. Both signals were processed by a two-channel PAR 162 boxcar averager, running in the "A/B" mode to prevent fluorescence intensity fluctuations. The averaged signal ratio was recovered by scanning boxcar apertures of 2 nsec duration over the decay curve. It was digitized and stored in the memory of a computer. Corrections for background drift and laser power supply noise were made by doing a scan through the aperture delay range with the laser beam flag closed and subtracting the background signal from the fluorescence signal.

TABLE I  
LaO Observed Laser Fluorescence Lines,  
 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  Transition

Wavelength (nm)	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )		Assignment	
	This work	Reference (5)		
587.05*	17 029.6	17 029.72	R <sub>13(45)</sub>	0,1 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$
		29.36	R <sub>14(45)</sub>	
589.29	16 964.9	16 964.90	P <sub>13(47)</sub>	
		64.35	P <sub>14(47)</sub>	
560.40	17 839.5	17 839.58	R <sub>13(45)</sub>	0,0 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$
		39.08	R <sub>14(45)</sub>	
562.46	17 774.1	17 774.24	P <sub>13(47)</sub>	
		73.82	P <sub>14(47)</sub>	

\* laser line

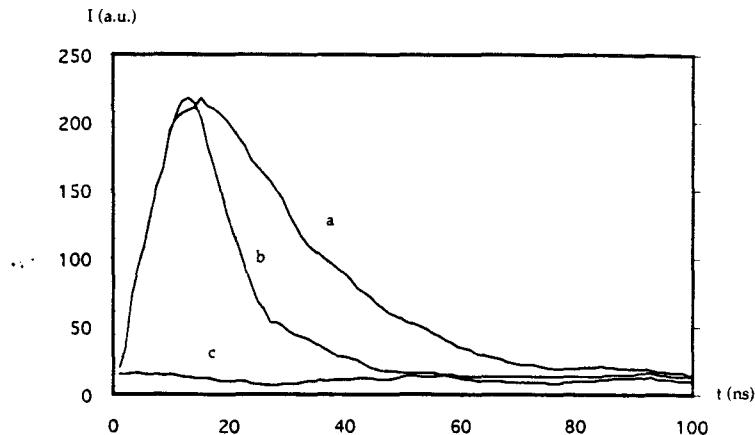


FIG. 1. A typical LaO decay curve: (a) fluorescence signal, (b) laser pulse, (c) baseline.

In the first set of experiments the laser was tuned to 587.05 nm and the monochromator was set at 560.40 nm on the *R* line of a fluorescence doublet which was assigned as the  $\{R_{13}(45) + R_{14}(45), P_{13}(47) + P_{14}(47)\}$  doublet of the 0,0 band of the  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  transition of LaO (Table I) using the nomenclature of Green (5).

A decay curve and the dye laser pulse that produced it are shown in Fig. 1. Since the lifetime of the level was not much longer than the laser pulse duration, it was necessary to numerically deconvolve the lifetime from the observed decay.

The measured lifetime depends on the collision rate between the excited LaO molecules and other gases in the interaction chamber according to the equation

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + Cp,$$

where  $\tau$  is the measured lifetime,  $\tau_0$  is the radiative lifetime,  $p$  is the pressure of the oven, and  $C$  is the collisional deactivation constant. Two plots of  $\tau^{-1}$  versus argon pressure are shown in Fig. 2. The intercept of these plots gives the radiative lifetime of the  $v = 0 B^2\Sigma^+$  state of LaO: it was found to be  $32 \pm 2$  nsec.

In a second set of experiments the laser was tuned to 458.28, 437.39, and 438.93 nm.

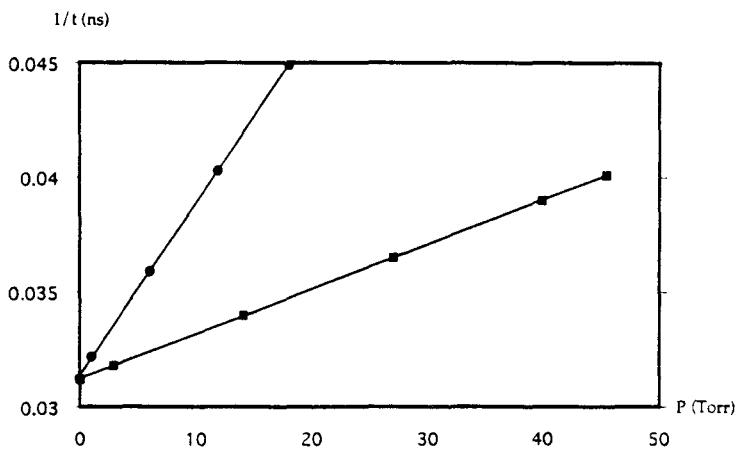
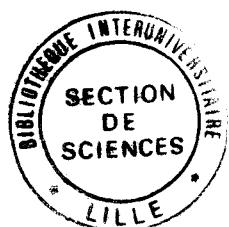


FIG. 2. Stern-Volmer plots of inverse of measured lifetime vs argon pressure for the 0,0  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  transition of LaO.



With the laser set at 458.28 nm we observed five doublets around 442 nm which were assigned as the  $\{Q_{13}(23), O_{13}(25)\}$  and  $\{R_{14}(4), P_{14}(5)\}$  doublets of the 0,0 band of the  $C^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$  transition, the  $\{R(50), P(52)\}$  doublet of the 1,1 band of the transition  $C^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$  transition, and the  $\{S(22), Q(24)\}$  and  $\{R(12), P(14)\}$  doublets of the 11,11 band of the  $C^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$  transition (Table II).

With the laser tuned to 437.39 nm we observed three doublets assigned as the  $\{S(15), Q(17)\}$  and  $\{R(54), P(56)\}$  doublets of the 0,0 band and the  $\{S(37), Q(39)\}$  doublet of the 1,1 band of the  $C^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$  transition (Table II).

Finally, with the laser tuned to 438.93 nm the fluorescence signal consisted of three doublets which were assigned as the  $\{R_{23}(56) + R_{24}(56), P_{23}(58) + P_{24}(58)\}$  and the  $\{S(38), Q(40)\}$  and  $\{R(19), P(21)\}$  doublets of the 0,0 and 1,1 bands of the  $C^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$  transition (Table II).

Because of the discrepancy between our measurements and those of Liu *et al.*, we have repeated a large number of experiments with the monochromator set at 442.55, 437.87, and 438.93 nm. Four plots of  $\tau^{-1}$  versus argon pressure are collected in Fig. 3. The derived radiative lifetime of the  $v = 0 C^2\Pi$  level of LaO

TABLE II  
LaO Observed Laser Fluorescence Lines,  $C\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$   
and  $C\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$  Transitions

Wavelength (nm)	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) This work	Assignment Reference (5)
441.87	22 624.8	22 624.67 $Q_{13}(23)$ 0,0 $C\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$
		24.15 $Q_{14}(23)$
		24.50 $R_{14}(4)$
		1,1
		$Q(24)$ 11,11 $C\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$
		$P(14)$
442.55	22 590.0	22 590.17 $O_{13}(25)$ 0,0 $C\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$
442.02	22 617.1	22 617.25 $P_{14}(6)$
443.29	22 552.5	$P(52)$ 1,1
441.24	22 657.0	$S(22)$ 11,11 $C\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$
441.55	22 643.2	$R(12)$
458.28*	21 814.4	$Q_{14}(23)+R_{14}(4)+R(50)$ 0,1 $C\Pi_{1/2} \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ $Q(24)+P(14)$ 11,12 $C\Pi_{1/2} \leftrightarrow X^2\Sigma^+$
437.39*	22 856.5	$S(15)$ 0,0 $C\Pi_{3/2} \leftrightarrow X^2\Sigma^+$
	22 856.66	$R_{23}(54)$ $R_{24}(54)$
		$S(37)$ 1,1
437.87	22 831.4	$Q(17)$ 0,0 $C\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$
438.41	22 803.0	$Q(39)$ 1,1 $C\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$
438.89	22 778.4	$P_{23}(56)$ 0,0
	78.41	$P_{24}(56)$
437.37	22 857.6	$R_{23}(56)$ 0,0 $C\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$
	56.66	$R_{24}(56)$
437.37	22 832.0	$S(38)$ 1,1 $C\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$
438.36	22 805.7	$R(19)$
438.93*	22 776.5	$P_{23}(58)$ 0,0 $C\Pi_{1/2} \leftrightarrow X^2\Sigma^+$
	76.15	$P_{24}(58)$ $Q(40)+P(21)$ 1,1 $C\Pi_{1/2} \leftrightarrow X^2\Sigma^+$

\* laser line

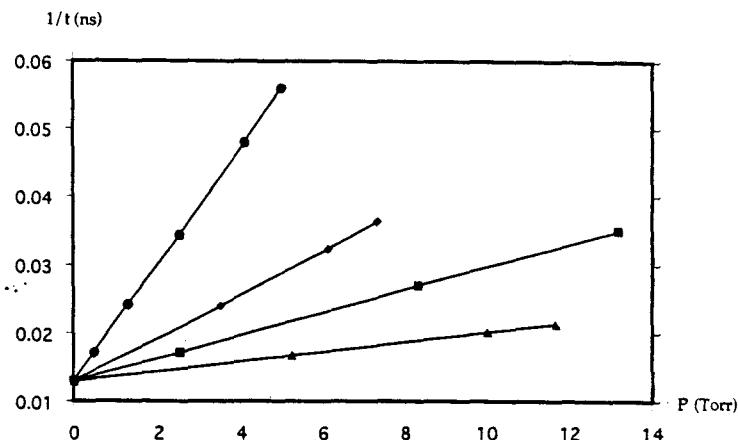


FIG. 3. Stern-Volmer plots of inverse of measured lifetime vs argon pressure for the  $0.0 C\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$  and  $C\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$  transitions of LaO.

was found to be  $77 \pm 2$  nsec, which is far from the  $26.9 \pm 0.9$  and  $28.3 \pm 1.8$  nsec values obtained by Liu *et al.* for the spin components of this  $\Pi$  level.

In trying to understand this discrepancy, it is possible that Liu *et al.* might have observed transitions from an excited electronic  $^2\Delta$  or  $^2\Phi$  state to the low-lying excited electronic state  $A' ^2\Delta$ , when producing LaO in the oxidation reactions of La atoms with O<sub>2</sub>, NO, and SO<sub>2</sub>, since they employed no wavelength selection of the fluorescence.

#### REFERENCES

1. S. WYCKOFF AND R. E. S. CLEGG, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **184**, 127-143 (1973).
2. K. LIU AND J. M. PARSON, *J. Chem. Phys.* **67**, 1814-1828 (1977).
3. J. B. WEST, R. S. BRADFORD, JR., J. D. EVERSOLE, AND C. R. JONES, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 164-168 (1975).
4. L. ÅKERLIND, *Arkiv. Fys.* **22**, 65-94 (1962).
5. D. W. GREEN, *Can. J. Phys.* **49**, 2553-2564 (1971).

P. CARETTE  
M. BENCHEIKH

*Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique  
Unité de Recherche Scientifique 779  
Université de Lille I, U.F.R. de Physique  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex  
France*

*Received July 7, 1993*