UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE λ 35

U.F.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

Nº d'ordre: 2557

50376-

- 2995

THESE DE DOCTORAT

soutenue le 9 Juillet 1999 par

Mouna SBATA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE



<u>Titre:</u> Application de la Chimie Quantique à la Spectroscopie Structurale et à la Dynamique Radiative de LaF⁺ et GaH

Membres du jury:

Mme	B. POUILLY	Professeur à l'Université de Lille I	Examinateur
M.	G. BACIS	Professeur à l'Université de Lyon I	Examinateur
M.	J. DEMAISON	Directeur de recherches à l'Université de Lil	le I Examinateur
М.	C. TEICHTEIL	Professeur à l'Université de Toulouse III	Rapporteur
M.	L. KALEDIN	Professeur à l'Université d'Atlanta	Rapporteur
M.	J. SCHAMPS	Professeur à l'Université de Lille I	Directeur de thèse

A mon grand-père Jilali A mes parents A ma famille

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, au sein du Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM, UMA CNRS n°8523).Au terme de ce travail de recherche, je tiens à remercier tous ceux et celles qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à sa réalisation.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance au Professeur Joël SCHAMPS sous la direction de qui j'ai effectué ma thèse de Doctorat. Je le remercie pour son enseignement, ses conseils avisés et les discussions fructueuses grâce auxquelles il m'a permis de mener à bien cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements au Docteur Jean-Pierre FLAMENT qui m'a donné l'exemple d'un chercheur passionné. Merci pour sa large disponibilité au cours de ces années où j'ai souvent eu recours à ses conseils.

J' exprime toute ma gratitude aux professeurs Christian TEICHTEIL et Leonid A. KALEDIN d'avoir bien voulu rapporter ce travail avec un véritable sens critique.

Merci aussi à Madame Brigitte POUILLY et à Messieurs Roger BACIS et Jean DEMAISON qui ont bien voulu examiner mon travail.

Je voudrais manifester ici une reconnaissance et une gratitude sans limites à des personnes d'exception, mes chers parents, qui ont fait de grands sacrifices pour moi durant ces longues années de thèse.

Merci en général à toute ma famille pour son amour, son soutien moral et pour avoir supporté avec patience mes abscences et mon indisponibilité. Merci aussi à tous mes amis et amies pour leurs sincères encouragements et conseils.

Enfin mes remerciements vont à l'ensemble des membres du laboratoire et plus particulièrement à l'équipe de Chimie Quantique. Merci à chacun pour les services et les paroles d'amitié reçus.

Т	ABLE DES	MATIERE	S
INTRODUCTION	GENERALE	••••••	i
Chapitre 1: Princ	pes théoriques moléculaire	du calcul ab diatomique	intio en physique

1.1/ Méthodologie des calculs de Chimie Quantique2	
1.1.1/ Chimie Quantique et calculs ab initio2	
1.1.2/ Description du système moléculaire2	
1.1.3/ L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer4	
1.1.4/ Le modèle Hartree-Fock5	
1.1.5/ Les bases de fonctions atomiques 10	
1.1.6/ Les pseudopotentiels	
1.1.7/ La corrélation électronique	
1.1.8/ L'interaction de configurations	
Références du Chapitre 1 20	

Chapitre 2: Stucture électronique et dynamique radiative de l'ion moléculaire LaF+

2.1/	Historique	23
2.2/	Structure électronique de LaF ⁺	24
	2.2.1/ Détermination des courbes de potentiel et calcul des constantes spectroscopiques	24
	2.2.2/ Les états doublets de LaF+	28
2.3/	Dynamique radiative de LaF ⁺	37
	2.3.1/ Rappels	37
	2.3.2/ Les transitions électroniques permises par spin dans LaF ⁺	41
2.4/	Conclusion	50
Réfé	rences du Chapitre 2	52

Chapitre 3: Désexcitation Radiative des Composantes Spin-Orbite $\Omega=0$ et $\Omega=1$ du Premier Etat Excité a³ Π de La Molécule d'Hydrure de Gallium GaH

3.1/ Historique	54
3.2/ Structure électronique ab initio de GaH se dissociant en états	
atomiques fondamentaux: H(² S) + Ga(² P)	55
3.2.1/ Pseudopotentiel et bases de gaussiennes	55
3.2.2/ Construction de la base moléculaire5	56
3.2.3./ Les trois premiers états de GaH	57
3.3/ L'interaction relativiste spin-orbite5	59
3.3.1/ Forme explicite de l'opérateur spin-orbite	59
3.3.2/ Règles de sélection 6	50
3.3.3/ L'algorithme SPINORB6	1
3.4/ Structure fine du premier état excité de GaH6	52
3.4.1/L'éclatement de l'état a ³ Π	52
3.5 / Désexcitation radiative des états $a^3\Pi_0$ et $a^3\Pi_1$	5
3.5.1/ Calcul ab initio des moments de transition	55
3.5.2/ Coefficients d'Einstein	6
3.5.3/ Durées de vie radiatives	57
Références du Chapitre 3	58

Chapitre 4: R-centroïde d'oscillateurs harmoniques et extension à l'interaction lié-continuum

4.1/ Concept de r-centroïde	. 70
4.2/ Interaction vibronique entre deux oscillateurs harmoniques de fréquences différentes	. 71
4.2.1/ Modélisation de l'interaction	. 71
4.2.2/ Formes analytiques du r-centroïde et du recouvrement vibrationnel	. 73

	4.2.	3/ Cas particulie	ers des transition	v' = 0 - v'' - v''	14
4.3/	Les	interactions	vibroniques	lié-continuum	77
	4.3. reco	1/ Modélisation	des fonctions d	onde du continuum dans la zone de	77
	4.3.	2/ R-centroïde d	le la transition v	verticale v'=0> v'' $_{\perp}$	31
Réféi	rences	du Chapitre 4	• • • • • • • • • • • • • • • • • •		31
Арр	endia	e 1			32

Chapitre 5: Interprétation du dédoublement- Λ des trois composantes $\Omega = 0$, 1 et 2 du premier état excité de GaH

5.1/	Le	dédoublement-A	84	4
------	----	----------------	----	---

Appendice	1108
Appendice	2109
Appendice	3 111

iii

INTRODUCTION GENERALE

La présente thèse expose les résultats d'une recherche consacrée à l'étude des propriétés énergétiques et radiatives se produisant au sein de systèmes moléculaires diatomiques tels que l'hydrure de gallium GaH et le radical fluorure de lanthane LaF⁺. Pour mener à bien ces études, il a fallu avoir recours aux calculs ab initio de chimie quantique qui sont véritablement un outil précieux en spectroscopie moléculaire, d'une part pour déterminer les structures des molécules et d'autre part pour étudier les processus radiatifs tels que l'émission spontanée ou l'absorption à l'intérieur de ces systèmes. Le chapitre 1 résume brièvement les principes théoriques du calcul ab initio en physique moléculaire diatomique, en s'axant sur la méthodologie des calculs de chimie quantique.

Au chapitre 2, nous verrons comment des calculs de type SCF-MRCI permettent de déterminer la structure électronique des dix premiers états doublets de LaF⁺ allant jusqu'à une limite en énergie de 52000 cm⁻¹. Ils nous permettent de confirmer que l'état fondamental du radical est bien $X^2\Delta$ comme l'avaient suggéré L.A. Kaledin et al, et que le premier état excité de LaF⁺ est un état ${}^{2}\Sigma^{+}$. Ceci est étonnant puisque pour le système isoélectronique à LaF⁺, la molécule neutre LaO, c'est justement l'ordre inverse qui est observé. Nous verrons comment ceci est possible. Toujours dans le même chapitre, nous nous intéressons à la dynamique radiative de LaF⁺: en effet, une fois les fonctions d'onde des états électroniques déterminées, nous calculons les moments de transition vibroniques relatifs à des transitions observées ou non observées. Nous en déduisons directement les coefficients d'Einstein et les forces d'oscillateurs relatifs aux transitions étudiées. Nous calculons alors par exemple très facilement les durées de vie radiatives des premiers niveaux de vibration des états doublets ${}^{2}\Phi(4f)$, ${}^{2}\Pi(6p)$, ${}^{2}\Sigma^{+}(5d)$ et ${}^{2}\Pi(5d)$ de LaF⁺.

Le chapitre 3 est dans le même esprit que le précédent excepté que nous étudions cette fois-ci la molécule d'hydrure de gallium GaH et nous nous intéressons à la structure fine de la molécule. Pour cela nous faisons appel à des calculs ab initio beaucoup plus sophistiqués que ceux utilisés dans le chapitre précédent: ils tiennent compte du couplage spin-orbite dans l'hamiltonien décrivant les états de la molécule. L'étude de GaH sera focalisée sur l'explication des deux transitions observées par Neuhaus et al et pourtant interdites par spin. Des calculs SCF-MRCI-CIPSO mettront en exergue l'éclatement du triplet a³ Π en ses trois composantes Ω = 0, 1 et 2 et la dynamique radiative de GaH permettra de calculer, entre autres, les durées de vie radiatives des cinq premiers niveaux de vibration des états a³ Π_{0e} et a³ Π_{1} .

Le chapitre 4 est un bref exposé des résultats relatifs à l'étude du r-centroïde dans le modèle de deux oscillateurs harmoniques couplés ayant des fréquences de vibration différentes.

L'originalité de cette étude sera de montrer que la limite du modèle simple permet aussi d'étudier l'interaction entre un état lié et un état du continuum.

Enfin, le chapitre 5 a pour but d'analyser et de comprendre les évolutions inhabituelles des dédoublements- Λ des états $a^3\Pi_0$, $a^3\Pi_1$ et $a^3\Pi_2$ de GaH, comme rapportés par Poynor et al. Pour cela nous utilisons une méthode de déperturbation originale qui relie directement l'effet du dédoublement- Λ à des différences de constantes rotationnelles entre les blocs matriciels (3×3) de symétries e et f de l'hamiltonien total H = H_{ev} + H_R construits dans la base relativiste vibronique des trois composantes du triplet $a^3\Pi$. Les calculs ab initio du chapitre 3 seront utilisés pour controler la signification physique et les ordres de grandeur des paramètres spectroscopiques issues de la déperturbation.

Chapitre 1/ Principes théoriques du calcul ab initio ...

Chapitre 1

Principes théoriques du calcul *ab initio* en physique moléculaire diatomique

1.1/ Méthodologie des calculs de Chimie Quantique

1.1.1/ Chimie Quantique et calculs ab initio

Le début du 20^{ème} siècle voit la naissance des théories de la *Relativité* et de la *Mécanique Quantique*. Ces deux théories constituent ce que l'on appelle aujourd'hui la *Physique Moderne*. Elles peuvent être considérées comme des extensions de la *Physique Classique*: respectivement vers les domaines des distances astronomiques pour la *Relativité* Générale et vers les domaines des distances atomiques et subatomiques pour la *Mécanique Quantique*. La théorie de la *Relativité*, développée par Einstein, vient modifier l'idée qu'on se faisait précédemment de l'espace et du temps. La *Mécanique Quantique*, prenant forme grâce aux travaux de nombreux scientifiques tels que Schrödinger, Pauli, Heisenberg, rend compréhensibles des phénomènes naturels tels que l'existence et les propriétés des atomes, la liaison chimique.

La Mécanique Quantique jouant un rôle très important dans le secteur de la chimie, on assiste très tôt à la genèse d'une sous-branche de cette théorie quantique: la Chimie Quantique. Son objectif premier est la description et la prédiction des structures électroniques des systèmes atomiques et moléculaires, ainsi que divers phénomènes physico-chimiques s'y produisant.

L'avènement de l'informatique et les progrès continus que connaît cette discipline durant la deuxième moitié de notre siècle, en matière de puissance calculatoire et de développement d'algorithmes, permet de mettre en pratique les concepts de la *Chimie Quantique* par simulation numérique. Grâce aux calculs *ab initio*, qui par définition ne font intervenir aucun paramètre expérimental, la simulation numérique permet d'étudier par exemple la structure et le spectre électronique d'une molécule par une approche complètement non-empirique. Les calculs *ab initio* sont un lien entre théorie et expérience et une aide pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux quand ils existent. Ils permettent aussi de prédire des mouvements ou des structures moléculaires très difficiles ou impossibles à étudier expérimentalement ou encore des phénomènes moléculaires trop rapides ou trop lents pour l'expérience.

1.1.2/ Description du système moléculaire

D'après le premier postulat de la Mécanique Quantique, l'état d'un système physique constitué par une molécule de N noyaux et de n électrons est décrit par une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{t})$ dépendant des coordonnées des N noyaux (notées $\mathbf{\vec{R}}$) et des n électrons (notées $\mathbf{\vec{r}}$). L'évolution de cette fonction d'onde est régie par l'équation de Schrödinger [1] suivante:

$$H \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} [i \hbar \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)]$$
(1.1)

où H est l'opérateur Hamiltonien et \hbar la constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

Dans un état stationnaire (état caractérisé par une fonction d'onde du système ne dépendant du temps que par un facteur de phase: $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \psi(\vec{R}, \vec{r}) e_{\hbar}^{\underline{i} E t}$), l'équation (1.1) se transforme en une équation différentielle aux valeurs propres de la forme suivante:

$$H \psi(\vec{R}, \vec{r}) = W \psi(\vec{R}, \vec{r})$$
(1.2)

Dans cette équation (1.2), l'hamiltonien non relativiste H [3] est égal à la somme de l'énergie cinétique des électrons (T_e), de celle des noyaux (T_N), de l'énergie potentielle d'attraction des électrons par les noyaux (V_{Ne}), et des énergies potentielles de répulsion des électrons (V_{ee}) et des noyaux (V_{NN}):

$$H = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}$$
 (1.3)

avec $T_e = -\frac{\hbar^2}{2 m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i$, Δ : opérateur Laplacien et m_e : masse de l'électron $T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_{\alpha}}{M_{\alpha}}$, M_{α} : masse du noyau α $V_{Ne} = -\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{\alpha i}}$, $Z_{\alpha}e$: charge du noyau α $R_{\alpha i}$: séparation entre le noyau α et l'électron i $V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$, r_{ij} : séparation entre deux électrons i et j $V_{NN} = \sum_{\beta=1}^N \sum_{\alpha>\beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}$, $R_{\alpha\beta}$: séparation entre deux noyaux α et β

Les couples d'indices (α , β) et (i, j) sont associés respectivement aux noyaux et aux électrons.

L'Hamiltonien total (1.3) s'écrit d'une manière beaucoup plus simple dans le système d'unités atomiques (u.a.) ainsi défini :

- · l'unité de masse est la masse au repos de l'électron
- l'unité de charge est telle que e = 1 si $\varepsilon_0 = 1/4\pi$
- l'unité de longueur est le rayon de Bohr

• l'unité de moment cinétique est la constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Ainsi
$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \Delta_{i} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\Delta_{\alpha}}{M_{\alpha}} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{\alpha>\beta}^{N} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$
 (1.4)

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger non relativiste (1.2) reste du domaine de l'impossible pour des systèmes à plus de deux particules. Pour surmonter cette difficulté, on fait appel à plusieurs approximations permettant de faire tendre les solutions approchées vers les solutions exactes.

1.1.3/ L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

Pour un système moléculaire isolé, les quantités de mouvement électroniques et nucléaires se compensent. Du fait du large rapport de masses entre le proton et l'électron $(m_p/m_e = 1836)$, les mouvements électroniques sont beaucoup plus rapides que ceux des noyaux. D'un point de vue imagé, on peut dire que les électrons ajustent instantanément leurs mouvements autour des noyaux au fur et à mesure que ces derniers se déplacent. Réciproquement, pendant l'infime laps de temps que met l'électron pour décrire son orbite, les noyaux n'ont pas le temps de se déplacer et peuvent être considérés comme des particules immobiles.

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer [3] permet de séparer les mouvements électroniques et nucléaires: les mouvements des électrons sont étudiés en considérant les noyaux fixes. En d'autres termes, l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire T_N sera considéré comme une perturbation et ainsi le mouvement des électrons pratiquement indépendant de celui des noyaux.

La formulation mathématique directe de cette approximation adiabatique est:

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \psi_N(\vec{R})$$
 et $H = H_0 + T_N$

La fonction d'onde totale du système $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ s'écrit sous forme d'un produit de fonctions d'onde électronique $\psi_e(\vec{R}, \vec{r})$ et nucléaire $\psi_N(\vec{R})$, R jouant le rôle de variable dans $\psi_N(\vec{R})$ et de paramètre dans $\psi_e(\vec{R}, \vec{r})$. La détermination de $\psi_e(\vec{R}, \vec{r})$ passe par la résolution de l'équation de Schrödinger électronique:

$$H_0 \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = [T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}] \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = U(\vec{R}) \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (1.5)$$

L'opérateur H₀ est l'Hamiltonien non perturbé qui décrit le mouvement des électrons dans le

champ des noyaux fixes V_{NN} , et $U(\vec{R})$ l'énergie électronique de la molécule dans son état $\psi_e(\vec{R}, \vec{r})$. Pour une configuration donnée des noyaux, le terme V_{NN} est constant, l'équation (1.5) s'écrit plus simplement:

$$H_e \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{R}, \vec{r})$$
(1.6)

avec $H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee}$ et $E_e = U(\vec{R}) - V_{NN}$

Dans ce cas l'équation d'onde électronique s'écrit: $[T_N + U(\vec{R})] \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = W \psi_e(\vec{R}, \vec{r})$ (1.7)

On peut dire que $U(\vec{R})$ représente la fonction d'énergie potentielle qui régit le mouvement des noyaux. L'hypersurface $U(\vec{R})$, fonction de toutes les variables nucléaires, est appelée surface d'énergie potentielle. Pour un système diatomique on parle de courbe de potentiel car U ne dépend que de la distance $|\vec{R}|$ entre les noyaux.

En conclusion, l'approximation de Born-Oppenheimer permet d'avoir une description séparée des mouvements nucléaire et électronique et conduit à la notion de surface de potentiel $U(\vec{R})$ sur laquelle les noyaux sont censés se déplacer. Cette approximation reste valable pour des mouvements nucléaires relativement lents. Elle ne l'est plus lorsque la vitesse des noyaux n'est plus négligeable devant celle des électrons, comme par exemple dans le cas des collisions à haute énergie, mais ce type de problème ne nous concerne pas. Les calculs *ab initio* ont pour objectif de résoudre l'équation (1.6) et sont effectués dans la base des états diagonalisant H_e, appelée communément la base adiabatique. Cependant, à l'exception des systèmes monoélectroniques tels que H₂⁺, la résolution analytique de l'équation aux valeurs propres citée ci-dessus est impossible, du fait de la présence des termes d'interactions inter-électroniques dans H_e. On a donc recours à d'autres approximations. La plus fréquente est fondée sur le modèle Hartree-Fock développé ci-dessous.

1.1.4/ Le modèle Hartree-Fock

1.1.4.1/ L'approximation des électrons indépendants

La description monoélectronique de la fonction d'onde moléculaire électronique est à la base de tout calcul *ab initio* de la structure électronique de la molécule et de ses propriétés radiatives. On considère l'hamiltonien électronique total:

$$H_e = \sum_{i=1}^{n} h(i) - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}}$$
(1.8)

Chapitre 1/ Principes théoriques du calcul ab initio ...

avec
$$h(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}}$$
(1.9)

comme une somme d'opérateurs monoélectroniques indépendants F(i), appelés opérateurs de Fock:

$$H_e = \sum_{i=1}^{n} F(i) \qquad (1.10)$$

$$F(i) = h(i) + \sum_{i=1}^{n} (J_j(i) - K_j(i)) \qquad \text{opérateur de Fock}$$

avec

Les opérateurs de Coulomb J_i(i) et d'échange K_i(i) seront définis par la suite.

L'approximation de Hartree-Fock [4, 5] traite l'interaction électronique dans un modèle à particules indépendantes. Elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans l'approximation d'une interaction électronique moyennée: chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres électrons. Ceci permet une simplification manifeste de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique; elle se résume alors à la résolution d'un système de n équations découplées:

$$F(1) | \phi_i(1) \rangle = \varepsilon_i | \phi_i(1) \rangle \quad i = 1, n \qquad équations de Hartree-Fock \quad (1.11)$$

 ϕ_i sont les fonctions propres de F et ε_i les valeurs propres correspondantes. L'approximation des particules indépendantes permet d'exprimer la fonction d'onde électronique totale ψ_e sous forme de produits des fonctions monoélectroniques ϕ_i , simples à l'interprétation, et l'énergie électronique totale E_e comme la somme des énergies monoélectroniques ε_i .

1.1.4.2/ Principe d'antisymétrie de Heisenberg-Pauli

Les électrons, faisant partie de la famille des fermions (particules de spins demi-entiers), sont soumis au principe d'antisymétrie de Heisenberg-Pauli [6] qui stipule que la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons:

 $\psi_e(k_1, k_2, ..., k_i, k_j, ..., k_n) = -\psi_e(k_1, k_2, ..., k_j, k_i, ..., k_n)$ k_i renfermant les coordonnées spatiales et de spin de l'électron i

1.1.4.3/ Déterminant de Slater

Afin de satisfaire le principe de Heisenberg-Pauli, on représente usuellement la fonction d'onde électronique totale par un produit antisymétrisé de n spin-orbitales sous forme de

déterminant de Slater [7]:

$$\psi_0(k_1, k_2, ..., k_i, k_j, ..., k_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(k_1) & \cdots & \phi_n(k_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(k_n) & \cdots & \phi_n(k_n) \end{vmatrix}$$

avec $\phi_i(k_j) = \phi_i(\vec{r_j}, \omega_j)$, la i^{ème} spin-orbitale moléculaire accueillant le j^{ème} électron.

La fonction $\phi_i(\vec{r_j}, \omega_j)$ est monoélectronique, donc fonction des coordonnées d'une seule particule, contenant à la fois les trois variables d'espace, et la variable de spin ω_j . En général, on convient de prendre pour expresssion des spin-orbitales $\phi_i(\vec{r_j}, \omega_j)$, le produit d'une fonction monoélectronique purement spatiale $\phi_i(\vec{r_j})$ par une fonction monoélectronique de spin $\sigma_i(\omega_j)$. On remarque que les lignes du déterminant correspondent aux électrons, et ses colonnes aux spinorbitales. L'échange des coordonnées de deux électrons correspond à celui de deux lignes du déterminant de Slater, qui par conséquent, conduit à un changement de signe. Ceci répond aux exigences du principe d'antisymétrie.

1.1.4.4/ Les équations de Hartree-Fock

Considérons maintenant l'action de l'hamiltonien total H_e sur un déterminant de Slater. On a vu dans la section 1.1.4.1 qu'il était possible de simplifier l'hamiltonien H_e en l'exprimant sous forme de somme de n opérateurs monoélectroniques de Fock tel que

$$H_e = \sum_{i=1}^{n} F(i)$$

$$F(i) = h(i) + \sum_{j=1}^{n} (J_j(i) - K_j(i)) \qquad \text{opérateur de Fock}$$

$$F(1) |\phi_i(1)\rangle = \varepsilon_i |\phi_i(1)\rangle \qquad i = 1, n$$

avec

et

 ϕ_i étant la i^{ème} spinorbitale participant à la construction de la fonction d'onde totale $\psi_e = \mathbf{A} \prod_{i=1}^n \phi_i (\mathbf{A}: antisymétriseur), et \varepsilon_i étant l'énergie monoélectronique valeur propre de F$ $associée à <math>\phi_i$ telle que $E_e = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i$. Dans le cas des systèmes à couches fermées, l'opérateur de Fock a pour expression:

$$F(i) = h(i) + \sum_{b=1}^{n/2} (2J_b(i) - K_b(i))$$

où b désigne chacune des n/2 orbitales bi-occupées et n le nombre d'électrons. Les opérateurs coulombiens J_b et d'échange K_b sont définis par les expressions:

$$J_{b}(1) |\phi_{a}(1)\rangle = \int \phi_{b}^{*}(2)(1/r_{12})\phi_{b}(2)dv_{2} |\phi_{a}(1)\rangle$$
$$K_{b}(1) |\phi_{a}(1)\rangle = \int \phi_{b}^{*}(2)(1/r_{12})\phi_{a}(2)dv_{2} |\phi_{b}(1)\rangle$$

et

En utilisant les notations $J_{ab} = \langle \phi_a | J_b | \phi_a \rangle$, $K_{ab} = \langle \phi_a | K_b | \phi_a \rangle$ et $h_{aa} = \langle \phi_a | h | \phi_a \rangle$ on obtient pour ε_a l'expression suivante:

$$\varepsilon_a = h_{aa} + \sum_{b=1}^{n/2} (2J_{ab} - K_{ab})$$

L'énergie totale se met sous la forme:

$$E_{e} = \sum_{a=1}^{n/2} \varepsilon_{a} - \sum_{a=1}^{n/2} \sum_{b=1}^{n/2} (2J_{ab} - K_{ab})$$

Le terme J_{ab} représente la répulsion électrostatique moyenne entre deux électrons 1 et 2 dont les mouvements seraient indépendants et qui auraient pour fonctions d'onde ϕ_a et ϕ_b . K_{ab} représente un terme correctif à cette répulsion, lié au fait que l'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique tient compte déjà de la corrélation des électrons de spin parallèle. Il traduit le principe de Pauli: deux électrons de même spin ne peuvent se trouver au même instant au même endroit.

A ce stade de la description Hartree-Fock, la détermination des orbitales n'est pas encore accomplie. Pour aller vers la solution, on adopte généralement pour celles-ci la représentation MO-LCAO afin de construire concrètement les déterminants de Slater.

1.1.4.5/ L'approximation MO-LCAO et les équations de Roothaan

La méthode MO-LCAO (Molecular Orbital- Linear Combination of Atomic Orbitals) consiste à développer chaque orbitale moléculaire sur une base de K orbitales atomiques χ_{u} :

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^{K} c_{\mu i} |\chi_u\rangle \qquad (1.12)$$

En injectant l'équation (1.12) dans l'équation de Hartree-Fock (1.11), on a:

Chapitre 1/ Principes théoriques du calcul ab initio ...

$$F(1) \sum_{\mu=1}^{K} c_{\mu i} |\chi_{u}(1)\rangle = \varepsilon_{i} \sum_{\mu=1}^{K} c_{\mu i} |\chi_{u}(1)\rangle \qquad (1.13)$$

En multipliant les deux membres de l'égalité (1.13) par $\langle \chi_{\lambda}(1)|$, on obtient:

$$\sum_{\mu=1}^{K} c_{\mu i} F_{\lambda \mu} = \varepsilon_{i} \sum_{\mu=1}^{K} c_{\mu i} S_{\lambda \mu}$$
(1.14)

Ainsi l'équation (1.14) peut se mettre sous la forme:

$$FC = SC\varepsilon \tag{1.15}$$

avec F et S des matrices K*K hermitiennes. S est la matrice de recouvrement dont les éléments de matrice sont:

$$S_{\lambda\mu} = \int \chi_{\lambda}^*(1) \, \chi_{\mu}(1) \, d\tau_1$$

F est la matrice de Fock dont les éléments de matrice dans la base des orbitales atomiques, s'écrivent, dans le cas particulier du formalisme RHF (Restricted Hartree-Fock) où l'on considère un système à couches fermées, comme suit:

$$\begin{split} F_{\lambda\mu} &= \int \chi_{\lambda}^{*}(1) \ F(1) \ \chi_{\mu}(1) \ d\tau_{1} \\ F_{\lambda\mu} &= \int \chi_{\lambda}^{*}(1) \left[\ h(1) + \sum_{b=1}^{n/2} \left(2J_{b}(1) - K_{b}(1) \right) \right] \ \chi_{\mu}(1) \ d\tau_{1} \\ F_{\lambda\mu} &= h_{\lambda\mu} + \sum_{b=1}^{n/2} \sum_{\nu,\eta}^{K} c_{\nu b} c_{\eta b}^{*} \left(2\langle \lambda \mu | \eta \nu \rangle - \langle \lambda \nu | \eta \mu \rangle \right) \\ \text{en utilisant les notations: } \langle \lambda \mu | \eta \nu \rangle &= \int \int \chi_{\lambda}^{*}(1) \chi_{\mu}(1) \ \frac{1}{r_{12}} \chi_{\eta}^{*}(2) \ \chi_{\nu}(2) \ d\tau_{1} \ d\tau_{2} \\ &= t \ h_{\lambda\mu} = \langle \chi_{\lambda} \mid h(1) \mid \chi_{\mu} \rangle \end{split}$$

C est la matrice des coefficients c_{ui} correspondants aux différentes orbitales moléculaires $|\phi_i\rangle$.

 ε est la matrice diagonale dont les éléments diagonaux sont les énergies monoélectroniques ε_i . L'équation (1.15) est connue sous le nom d'équation de *Roothaan* [8]. La résolution de cette équation (1.15) passe par un processus itératif, ayant pour objectif l'optimisation des coefficients de la matrice C minimisant la valeur approchée de l'énergie Hartree-Fock. Ce processus connu sous le nom de "Self Consistent Field" (SCF) repose sur le théorème des variations qui sert de ligne directrice dans la procédure d'optimisation des fonctions d'onde moléculaires. Ce théorème stipule que, pour un système quantique décrit par un hamiltonien H et une fonction convenable ψ quelconque obéissant aux conditions limites du problème, le rapport W défini ci-dessous est supérieur ou égal à l'énergie fondamentale E₀ du système. L'égalité

n'a lieu que si ψ est la fonction propre ψ_0 de H décrivant cet état fondamental. On a l'inégalité

suivante:

$$W = \frac{\int \psi^* H \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} \ge E_0$$

La méthode SCF consiste à utiliser, comme fonction ψ , une fonction d'essai contenant dans son expression des paramètres variationnels et à rechercher l'ensemble des paramètres qui conduit à la valeur de W la plus basse possible. Lorsque ce but est atteint, on est alors assuré d'obtenir une limite supérieure pour l'énergie de l'état fondamental et la plus basse pour ce type de fonctions d'essai.

1.1.5/ Les bases de fonctions atomiques

Afin de construire concrètement le déterminant de Slater nécessaire au calcul de l'énergie Hartree-Fock, on opte pour la représentation MO-LCAO décrite au paragraphe précédent qui exprime chaque orbitale moléculaire monoélectronique ϕ_i comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ_u :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{K} c_{\mu i} \chi_u$$

La qualité du résultat des calculs moléculaires dépend alors de la taille K et du choix des orbitales atomiques de la base { χ_u } utilisée. L'idéal serait de faire un développement des ϕ_i sur un ensemble complet contenant un nombre illimité d'orbitales atomiques χ_u . Ceci n'étant pas réalisable dans la pratique du calcul, on utilise des bases atomiques de dimension finie, en considérant, bien sûr, un certain nombre de critères indispensables pour juger de la qualité de ces bases pour la représentation des orbitales moléculaires.

1.1.5.1/ Les critères de choix des bases atomiques

Sachant que dans une molécule, seuls les électrons de valence participent de fait à la liaison moléculaire, il sera nécessaire d'utiliser une base étendue pour les orbitales de valence atomiques afin de permettre à ces dernières de se déformer. Les électrons de coeur ne jouant pratiquement aucun rôle dans la formation des liaisons moléculaires, une base plus restreinte sera suffisante pour la description des orbitales de coeur atomiques. On peut aussi, comme on le verra ultérieurement, les éliminer complètement du problème en les remplaçant par un pseudo-potentiel (cf. 1.1.6). En outre, toujours en raisonnant à partir de la liaison chimique moléculaire, la formation de cette dernière a pour conséquence une déformation des nuages électroniques; c'est ce qu'on appelle le phénomène de polarisation. Afin d'en permettre la prise en compte dans les calculs, on introduit des orbitales de valence atomiques.

1.1.5.2/ Les types de représentation des orbitales atomiques

Deux autres conditions nécessaires pour apprécier la validité de la base sont que:

a/ les fonctions qu'elle contient doivent représenter correctement le comportement général des orbitales atomiques au niveau du noyau et dans les régions externes.

b/ les fonctions de base doivent permettre un calcul aisé et rapide des intégrales biélectroniques $\langle \lambda \mu | \eta \nu \rangle$ intervenant dans les termes des intégrales de Coulomb et d'échange.

Pour arriver à concrétiser ces deux conditions, on doit choisir le plus judicieusement possible le type de représentation des orbitales atomiques. Les deux plus connus sont les orbitales de type Slater (STO) [9] et les orbitales de type gaussien (GTO) [10]. Le premier type est surtout utilisé pour les atomes et les petites molécules linéaires. Les fonctions STO sont de la forme:

$$\chi_{\text{Slater}}^{\text{nlm}}(\mathbf{r},\theta,\phi) = N_{\text{S}} r^{n-1} e^{-\zeta \mathbf{r}} Y_{\text{lm}}(\theta,\phi)$$

où n est le nombre quantique principal et $Y_{lm}(\theta, \phi)$ une harmonique réelle normalisée.

Le deuxième type (GTO) utilise des fonctions de la forme:

$$\chi_{G}^{nlm}(\mathbf{r},\theta,\phi) = N_{G} r^{n-1} e^{\zeta r^{2}} Y_{lm}(\theta,\phi)$$

qui sont mathématiquement plus maniables que les STO dans les calculs des intégrales.

Cependant, contrairement à la fonction STO qui est plus proche de la forme spatiale de l'orbitale atomique, la fonction gaussienne a un comportement incorrect au voisinage du noyau et décroît trop rapidement lorsque r augmente. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'utiliser une combinaison linéaire de plusieurs GTO afin de reproduire une STO et de bien traduire le comportement de l'orbitale atomique à longue distance. On parle alors de *contraction* de gaussiennes.

Par conséquent, le nombre d'intégrales $\langle \lambda \mu | \eta \nu \rangle$ à calculer sera beaucoup plus important dans le cas où l'on utilise des GTO que dans celui où on manie des STO. Malgré cela, on préfère utiliser des GTO. Celles-ci ont pour avantage de faciliter le calcul des intégrales de répulsion électronique, grâce à la transformation des quantités multicentriques $\langle \lambda \mu | \eta \nu \rangle$ en termes monocentriques, sachant que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points différents est équivalent à une gaussienne de centre unique.

Il existe des bases standards tous-électrons, telles que la base STO-3G, déterminées par recouvrement maximum entre la fonction STO et celle de son développement en gaussiennes. Cependant ces bases n'étant pas toujours appropriées à des calculs moléculaires précis, on représente généralement les orbitales de coeur, peu déformées par rapport à l'atome, par des fonctions contractées où les coefficients fixes sont ceux de l'atome et les orbitales de valence par des combinaisons de gaussiennes libres, c'est-à-dire dont les coefficients relatifs peuvent être variés indépendamment dans la molécule[11]. Cette façon de procéder assure une bonne flexibilité à la base de valence.

1.1.6/ Les pseudopotentiels

Dans les calculs *ab initio* de molécules comportant un ou plusieurs atomes lourds on a besoin de grandes bases de fonctions atomiques afin de bien représenter les électrons des couches internes. Or, étant donné que seuls les électrons des couches externes sont responsables des liaisons chimiques dans les systèmes moléculaires et des propriétés physicochimiques des atomes, il est logique de vouloir réduire la taille des calculs en ne considérant dans ces derniers que les électrons des couches de valence. Ceci est possible si on utilise le concept de pseudopotentiel qui permet le passage de l'hamiltonien électronique H_e au pseudohamiltonien électronique H_e^{ps}. En effet, pour une molécule à N noyaux et n électrons, on a:

$$H_{e} = \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{-\Delta_{i}}{2} - \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{\alpha>\beta}^{N} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$
(1.16)

Le principe des techniques de pseudopotentiel ou potentiel effectif de coeur est de ne considérer explicitement dans la molécule que les n_v électrons de valence, en représentant le

noyau et les n_c électrons de coeur par un opérateur. La charge effective d'un ion α est alors $z_{\alpha} = n_v^{\alpha}$. On a alors:

$$H_{e}^{ps} = \sum_{i=1}^{n_{v}} \left[\frac{-\Delta_{i}}{2} - \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^{N} W_{\alpha}^{ps}(i) + \sum_{j>i}^{n_{v}} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{\alpha>\beta}^{N} \frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$
(1.17)

Le pseudopotentiel associé à l'atome α , $W^{ps}_{\alpha}(i)$, est un opérateur monoélectronique, généralement déterminé sur l'atome neutre (ou un ion). Son objectif est de simuler l'interaction d'un électron de valence avec le coeur α (noyau α et ses n_c électrons de coeur) et l'interaction électronique coeur-coeur.

En définissant le pseudo-hamiltonien H_e^{ps} , on définit aussi les pseudo-orbitales $|\phi_i^{ps}\rangle$ telles que $H_e^{ps} |\phi_i^{ps}\rangle = \epsilon_i |\phi_i^{ps}\rangle$. Les conditions requises lors de l'extraction du pseudopotentiel sont: a/ l'hermiticité de W_{α}^{ps}

b/ la similitude des spectres des valeurs propres de H_e^{ps} et de H_e

c/ un maximum de recouvrement entre les pseudo-orbitales de H_e^{ps} et les orbitales de H_e

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

$$W_{\alpha}^{ps}(i) = \frac{-z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + W_R$$
 z_{α} : charge des électrons de valence de l'atome α

En forme semi-locale, W_R s'écrit:

$$W_{R} = \sum_{\ell=1}^{\ell_{max}} \sum_{k=1}^{n} c_{k} e^{-\alpha_{\ell} r_{i}^{2}} r_{i}^{n_{k}} P_{\ell}$$

 P_{ℓ} est le projecteur sur le sous-espace des harmoniques sphériques d'une symétrie ℓ donnée:

$$P_{\ell} = \sum_{m = -\ell}^{\ell} |Y_{\ell}^{m}\rangle \langle Y_{\ell}^{m}|$$

Il existe un autre type de forme de pseudopotentiel, appelé non-local, tel que:

$$W_{R} = \sum_{k, l} a_{kl} |\chi_{k}\rangle \langle \chi_{l}|$$

 $\{\chi_i\}$ désigne une base de fonctions gaussiennes. Dans ce cas, les éléments de matrice du pseudopotentiel sur une base d'orbitales atomiques exprimées en gaussiennes, se réduisent à une simple combinaison linéaire de recouvrements analytiques de gaussiennes.

1.1.7/ La corrélation électronique

Le défaut fondamental du modèle Hartree-Fock est son incapacité à prendre en compte une part essentielle de la corrélation des positions des électrons. En effet, soit un système à deux électrons pour lequel on calcule la probabilité $P = |\psi|^2$ de trouver les deux électrons dans un volume dV centré en (x,y,z), ψ étant la fonction d'onde du système représentée sous forme d'un déterminant de Slater. Cette probabilité, proportionnelle aux probabilités des événements indépendants, conduit à une probabilité nulle si les deux électrons sont de même spin, ce qui est en accord avec le principe de Pauli et la notion associée de "trou de Fermi". Cependant pour deux électrons de spins opposés, cette probabilité est non nulle alors qu'elle devrait être infinitésimale à cause du terme $\frac{1}{r_{ij}}$ présent dans l'hamiltonien exact mais non dans l'hamiltonien Hartree-Fock (trou de Coulomb).

Le modèle Hartree-Fock corrèle donc au moins partiellement, les positions des électrons de même spin, mais pas celles des électrons de spins contraires. Ceci entraîne des erreurs importantes dans l'évaluation des différentes grandeurs physiques déduites de la fonction Hartree-Fock, telles par exemple les énergies d'excitation et de dissociation. Pour tenir compte de la corrélation électronique et corriger ce modèle, il est nécessaire d'aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock en déterminant de nouvelles fonctions d'onde électroniques par différentes approches dont la plus courante est l'*interaction de configurations* (cf. §1.8).

1.1.7.1/ Énergie de corrélation

La fonction d'onde Hartree-Fock exacte est la fonction d'onde polyélectronique propre de l'opérateur de Fock. Le déterminant de Slater, construit à partir d'orbitales moléculaires monoélectroniques solutions des équations de Hartree-Fock, constitue une approximation raisonnable de cette fonction d'onde Hartree-Fock. La différence entre la fonction d'onde exacte et la fonction d'onde Hartree-Fock se traduit au niveau des valeurs propres par une différence entre l'énergie exacte issue de l'expérience et l'énergie Hartree-Fock qu'on appelle l'*énergie de corrélation* [12].

$$E^{corr} = E^{exact} - E^{HF} = \langle \psi | H_e | \psi \rangle - \langle \phi_0 | H^{HF} | \phi_0 \rangle$$

où ψ est la fonction d'onde exacte et ϕ_0 le déterminant Hartree-Fock. L'énergie de corrélation des électrons de valence varie sensiblement avec la position des noyaux. On est donc obligé de tenir compte de l'énergie de corrélation de valence afin de déterminer les courbes de potentiel sur un large éventail de valeurs de la distance internucléaire.

1.1.7.2/ La corrélation dynamique

1.1.7.2.1/ La corrélation radiale

C'est celle qui est engendrée, à partir du déterminant Hartree-Fock, par toutes les excitations vers une orbitale de symétrie identique à celle de départ ($\Delta \ell = 0$). Un calcul de Froese-Ficher [13] montre que la corrélation radiale représente 42% de la corrélation totale pour l'atome d'Hélium dans sa configuration $1s^2(1S)$. Du point de vue physique, cette corrélation peut s'interpréter comme correspondant à une séparation radiale des deux électrons appariés. En effet, le déterminant ϕ_0 perturbé par une diexcitation vers l'orbitale s' devient au 1^{er} ordre:

$$\phi^{(1)} = \left| 1s \ \overline{1s} - \frac{K_{ss'}}{\Delta E} \right| s' \ \overline{s'} \qquad \text{avec } K_{ss'} = (ss', ss')$$

Cette fonction correspond au développement du déterminant:

$$|1s + \lambda s', \overline{1s - \lambda s'}| \qquad \text{avec } \lambda^2 = \frac{K_{ss'}}{\Delta E}$$

qui traduit bien une séparation radiale.

1.1.7.2.2/ La corrélation angulaire

Elle correspond à des diexcitations vers des orbitales de ℓ différents, donc ayant une dépendance angulaire différente. Ainsi, pour une orbitale s corrélée par une fonction p', la fonction au premier ordre s'écrit comme auparavant:

$$\phi^{(1)} = |1s \overline{1s}| - \frac{K_{sp'}}{\Delta E} |p' \overline{p}| \qquad \text{avec } K_{sp'} = (sp', sp')$$

ce qui est équivalent au développement du déterminant:

$$|1s + \lambda p', \overline{1s - \lambda p'}| \qquad \text{avec } \lambda^2 = \frac{K_{sp'}}{\Delta E}$$

On se trouve donc en présence d'une hybridation simultanée et couplée des orbitales s par des fonctions p'. Celle-ci se fait en sens contraire pour les deux électrons: c'est la différenciation angulaire. Toujours dans le cas de l'Hélium $(1s^2(1S))$, la corrélation angulaire représente 58% de la corrélation totale [13]. En pratique, il suffit d'inclure les symétries angulaires dont le moment orbital ℓ diffère de ±1 de celui de l'orbitale corrélée.

1.1.7.3/ La corrélation non dynamique

Dans le cas des molécules diatomiques, on parle aussi de corrélation statique ou gauchedroite. La méthode Hartree-Fock surestime le poids des configurations ioniques par rapport à celui des formes covalentes.

Pour remédier à ces défauts de corrélation, on utilise d'autres méthodes telles la méthode d'interaction de configurations ou encore la méthode des perturbations.

1.1.8/ L'interaction de configurations

1.1.8.1/ Principe

Soit ϕ_0 le déterminant de Slater, constitué par le produit antisymétrisé de n spinorbitales occupées, décrivant un système de symétrie et de multiplicité définies. Le principe de l'interaction de configurations consiste à développer la fonction exacte dans la base des déterminants de Slater construits sur l'ensemble des spinorbitales, occupées ou virtuelles des calculs SCF (ou MCSCF, voir plus loin). En pratique, cela revient par exemple à faire interagir avec ϕ_0 un ensemble de fonctions à n électrons, orthogonales entre elles et ϕ_0 , obtenues en remplaçant dans l'expression de ϕ_0 une spinorbitale χ_a occupée par une spinorbitale χ_r virtuelle [14-15-16]. Ce genre de fonctions est appelé configuration monoexcitée, et noté ϕ_a^r . Par une même logique on définit des configurations biexcitées et triexcitées par rapport à ϕ_0 , notées ϕ_{ab}^{rs} et ϕ_{abc}^{rst} . Toutes les configurations ainsi définies forment un ensemble qui peut comporter un nombre très élevé de termes (égal au nombre de façons de disposer n électrons dans K spinorbitales) et les fonctions d'onde correspondantes sont toutes des fonctions propres de l'opérateur de Fock à n électrons qui a la même symétrie que l'opérateur Hamiltonien total exact, mais en diffère par le terme d'interaction interélectronique [7]. La fonction d'onde obtenue par combinaison linéaire des fonctions correspondant à chacune de ces configurations s'écrit alors:

$$\Psi = c_0 \phi_0 + \sum_{a, r} c_a^r \phi_a^r + \sum_{(a, b)(r, s)} c_{ab}^{rs} \phi_{ab}^{rs} + \cdots$$

(a, b) et (r, s) représentent des ensembles de spinorbitales respectivement occupées et virtuelles. Cette fonction, différente de ϕ_0 tient compte de la corrélation externe. La fonction d'IC peut se mettre sous la forme suivante:

$$\Psi = \sum_{I} c_{I} \phi_{I} \qquad \text{avec } \sum_{I} c_{I}^{2} = 1$$

et l'énergie électronique s'écrit dans ce cas:

$$E = \sum_{I} \sum_{J} c_{I}c_{J} \langle \phi_{I} \mid H_{e} \mid \phi_{J} \rangle = \sum_{I} \sum_{J} c_{I}c_{J} H_{IJ}$$

Dans la méthode SCF-CI, où les H_{IJ} sont fixés car les formes de ϕ_I et ϕ_J sont fixées par le calcul SCF, les coefficients c_I sont déterminés de façon à ce que E soit minimale. La plus basse valeur de l'énergie correspond à la fonction d'onde de l'état fondamental, les autres fonctions propres de H_e correspondent à des états excités du système. L'interaction de configurations est réalisée par un calcul de diagonalisation. Les fonctions d'onde ϕ_I étant orthogonales, le calcul consiste à diagonaliser la matrice d'IC associée à l'opérateur hamiltonien électronique H_e d'éléments $\langle \phi_I | H_e | \phi_J \rangle$, où les fonctions ϕ_I représentent chacune une configuration, y compris la configuration de référence ϕ_0 . Il existe trois cas particuliers où $\langle \phi_I | H_e | \phi_J \rangle$ est nulle, c'est-à-dire que les configurations ϕ_I et ϕ_J n'interagissent pas entre elles. Cela se produit quand l'une des conditions suivantes est remplie:

- les configurations ϕ_I et ϕ_J sont de symétries d'espace et/ou de spin différentes
- les configurations φ_I et φ_J diffèrent de plus de deux spinorbitales
- ϕ_I correspond à la configuration de référence à couches complètes ϕ_0 et ϕ_J à toute configuration monoexcitée par rapport à ϕ_0 (théorème de Brillouin [7]).

Cependant le nombre de configurations possibles étant très important même pour des petites molécules, on est confronté à la diagonalisation de matrices carrées gigantesques, ce qui cause beaucoup de difficultés d'un point de vue pratique. Pour les surmonter, on *tronque* par exemple l'interaction de configurations aux configurations monoexcitées et diexcitées (CISD), c'est-àdire qu'on ne fait interagir que les configurations ϕ_I ayant un poids important dans le développement de ψ .

Bien sûr, comme toute approximation, la méthode d'interaction de configurations a ses limites. Le critère de cohérance de taille ou "size-consistency" nous informe sur une de ses limites. Une méthode est dite "size-consistent" si l'énergie calculée pour un système A+B, avec A et B à l'infini l'un de l'autre, donne le même résultat que si la méthode est appliquée à A et B séparément, c'est-à-dire $E(A+B)_{a l'infini} = E(A) + E(B)$. Une interaction de configuration totale (FCI: Full CI) est une méthode "size-consistent"; par contre une interaction de configurations tronquée comme on l'a vue auparavant ne l'est pas. Illustrons par l'exemple cette notion de "size-consistency". Soient N molécules de H₂ à l'infini les unes des autres. On montre que l'énergie de corrélation exacte des N molécules de H₂ est proportionnelle à N fois l'énergie de corrélation calculée à partir d'une IC des monoexcitées et diexcitées est proportionnelle à \sqrt{N} fois l'énergie de corrélation d'une molécule de H₂ [2]. Le rapport de l'énergie de corrélation calculée par rapport à l'énergie de corrélation totale tend donc vers zéro quand N tend vers l'infini.

$$\lim_{N \to \infty} \left(\frac{E_{\text{calcul}}}{E_{\text{exacte}}} \approx \frac{\sqrt{N}}{N} \right) = 0$$

Ainsi l'interaction de configurations limitée aux monoexcitations et diexcitations n'est pas satisfaisante pour décrire l'énergie de corrélation totale d'un système moléculaire. Pour améliorer le résultat de l'IC tronquée, il faudrait aussi considérer les configurations de plus hauts degrés d'excitation [2] afin de prendre en compte la quasi-totalité de la corrélation électronique.

1.1.8.2/ Méthodologie de l'interaction de configurations

1.1.8.2.1/ Les méthodes multiconfigurationnelles

Le déterminant de Slater "Hartree-Fock" fourni par la méthode SCF est en général une représentation relativement médiocre de la fonction d'onde d'ordre zéro qui servira de point de départ au calcul d'IC. On préfère donc souvent utiliser une fonction d'onde multiconfigurationnelle SCF, qui prend en compte une partie de la corrélation électronique [17-18]. La fonction d'onde s'écrit alors comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater ϕ_K construits sur n spinorbitales χ_i :

$$\psi = \sum_{K} c_{K} \phi_{K}$$

Le principe de la méthode MCSCF (Multi Configuration SCF) est d'optimiser simultanément les coefficients c_K et les spinorbitales χ_i selon une méthode variationnelle avec les conditions:

$$\frac{\partial E}{\partial \chi_j} = 0$$
 et $\frac{\partial E}{\partial c_K} = 0$

Un cas particulier de calcul MCSCF est le calcul CASSCF (Complete Active Space SCF)[19-20-21]. Une fonction d'onde CASSCF est construite sur un ensemble complet de configurations correspondant à toutes les excitations possibles dans un ensemble restreint d'orbitales appelées *orbitales actives*. En fait, on peu distinguer trois groupes dans l'ensemble des orbitales moléculaires:

- les orbitales bioccupées ou internes communes à toutes les configurations de

l'interaction de configurations

- les orbitales actives occupées dans au moins une configuration de l'IC et pouvant jouer un rôle dans le phénomène physico-chimique qui nous intéresse

- les orbitales virtuelles ne figurant dans aucune configuration de l'IC

Dans un calcul CASSCF, l'interaction de configurations est complète dans l'espace actif. Il est

donc très important de choisir judicieusement les orbitales actives nécessaires à la compréhension du phénomène physique étudié. A titre d'exemple, dans le cas de la dissociation d'une molécule, l'espace actif sera formé par des orbitales moléculaires liantes et les anti-liantes correspondantes. La méthode CASSCF permet de prendre en compte la quasi-totalité de la corrélation statique, cependant la fonction d'onde multiconfigurationnelle CASSCF (ou MCSCF) ne permet pas d'avoir une description tout à fait satisfaisante de la structure électronique de la molécule. Par exemple, les méthodes CASSCF et MCSCF décrivent beaucoup mieux la corrélation électronique pour les états électroniques de valence que pour les états de Rydberg (construits sur des configurations faisant intervenir des orbitales virtuelles). Pour corriger ce défaut, on utilise la méthode d'interaction de configurations multi-références.

1.1.8.2.2/ La méthode MRCI (Multi-References CI)

Dans ce cas d'interaction de configurations, la fonction d'onde de référence ϕ_0 n'est plus le déterminant de Slater SCF, mais la fonction d'onde MCSCF. La procédure MRCI, faisant intervenir les monoexcitations et diexcitations à partir des configurations des fonctions d'onde multiconfigurationnelles SCF, permet de déterminer précisément la structure électronique du système moléculaire [22-23]. En effet, étant donné que la fonction d'onde MCSCF contient déjà les configurations monoexcitées et diexcitées les plus importantes, la fonction d'onde MRCI comprend alors les principales configurations triexcitées et quadriexcitées par rapport à ϕ_0 . Par conséquent l'énergie de corrélation est bien rendue (cf. § 1.1.8.1) et l'énergie électronique tend vers l'énergie issue d'un calcul FCI. Pour des raisons pratiques, comme les calculs MRCI deviennent lourds quand l'espace de référence est grand, on ne prend en compte dans la fonction de référence d'un calcul MRCI que les configurations dont le poids est supérieur à un certain seuil dans le calcul MCSCF.

Références du Chapitre 1

- [1] E. Schrödinger, Scientific American. 189, 52 (1953)
- [2] A. Szabo and N.S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", MacMillan Publishing co.inc., New York (1989)
- [3] R. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys., 84, 457 (1927)
- [4] D.R. Hartree, Z. Physik, **61**, 126 (1928)
- [5] V. Fock, Proc. Cambridge Phil. Soc, 24, 89 (1930)
- [6] W. Pauli, *Rev.Mod.Phys.*, **13**, 203 (1941)
- [7] J-l. Rivail, "Elements de Chimie Quantique à l'usage des chimistes", InterÉditions/ CNRS Éditions
- [8] C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys., 23, 23 (1951)
- [9] J.C.Slater, *Phys.Rev.*, **36**, 57
- [10] S.F.Boys, *Poc.Roy.Soc.*, A200, 542 (1950)
- [11] D.E.Woon, Th.Jr.Dunning, J.Chem.Phys, 98, 1358 (1993)
- [12] E.Spiegelmann, J.P.Malrieu, D.Maynau, J.P.Zuru, J.Chimi.Phys., 75, 31 (1978)
- [13] C.Froese-Ficher, "The Hartree-Fock method for atoms: a numerical approch", J.Wiley ed., New York (1977)
- [14] P.E.M.Siegbahn, J.Chem.Phys., 72, 1647 (1980)
- [15] B.Liu, M.Yoshimine, J.Chem. Phys., 74, 612 (1981)
- [16] P.Saxe, D.J.Fox, H.F.Schaefer, N.C.Handy, J.Chem. Phys., 77, 5584 (1982)
- [17] E.Dalgaard, P.Jørgensen, J.Chem.Phys., 69, 3833(1978)
- [18] H.J.Werner, W.Meyer, J.Chem.Phys., 73, 2342 (1980)
- [19] K.Ruedenberg, L.M.Cheung, S.T.Elbert, J.Quant.Chem, 16, 1069 (1979)
- [20] P.E.M.Siegbahn, J.Chem.Phys., 72, 1647 (1980)

- [21] B.Roos, P.Taylor, P.E.M.Siegbahn, Chem. Phys., 48, 157 (1980)
- [22] H.J.Werner, E.A.Reinsch, J.Chem.Phys., 76, 3144 (1982)
- [23] H.J.Werner, P.J.Knowles, J.Chem. Phys., 89, 5803 (1988)

Chapitre 2

Structure électronique et dynamique radiative de l'ion moléculaire LaF⁺

2.1/ Historique

Le premier article rapportant l'identification de l'ion LaF⁺ remonte à 1980 et est dû à Shenyavskaya et Gurvich [1]. Ces auteurs y présentent l'analyse rotationnelle de deux systèmes différents de LaF⁺ présentant un état inférieur commun, les systèmes ${}^{2}\Phi - {}^{2}\Delta$ et ${}^{2}\Pi$ -- ${}^{2}\Delta$. En fait, ils reprennent là une de leurs analyses antérieures de certaines bandes du second de ces systèmes qu'ils avaient indûment attribuées en 1965, à la molécule neutre LaF [2, 3]. Cette attribution erronnée avait d'ailleurs été relevée dès 1967 par Barrow et al [4] qui avaient remarqué que les constantes vibrationnelles issues de l'analyse du système ${}^{2}\Pi - {}^{2}\Delta$ étaient trop élevées pour correspondre à la molécule neutre LaF.

Si l'état inférieur commun $^{2}\Delta$ des deux transitions observées est bien l'état fondamental de LaF⁺, un problème se pose. En effet, les molécules LaF⁺ et LaO étant isoélectroniques, on devrait s'attendre à ce que leurs états fondamentaux soient de même symétrie. Or, il s'avère que l'état fondamental de LaO est un état $X^{2}\Sigma^{+}$ et que le premier état excité de la molécule est un état A' $^{2}\Delta(\delta 5d)$ qui se situe à une énergie T_e = 7842 cm⁻¹. Dans LaF⁺, l'état $^{2}\Delta$ (analogue de l'état A' $^{2}\Delta$ de LaO) est désormais assimilé à l'état inférieur des deux transitions analysées, par contre l'état $^{2}\Sigma^{+}$ (analogue de l'état $X^{2}\Sigma^{+}$ de LaO) n'est pas clairement identifié.

Shenyavskaya et Gurvich soupçonnent cependant cet état ${}^{2}\Sigma^{+}$ d'être l'état inférieur de deux bandes observées dans la région visible 5500-5700 Å mais dont l'analyse n'est pas réalisable à cause d'un fort élargissement de raies. Pour estimer la position de cet état ${}^{2}\Sigma^{+}$ de LaF+, Shenyavskaya et Gurvich ont recours à une méthode semi-empirique proposée par Green[5]. Partant de l'hypothèse que l'électron non-apparié dans des composés comme LaF+ appartient à une orbitale moléculaire très localisée sur le métal, Green estime les énergies des orbitales moléculaires à partir des énergies des orbitales atomiques. C'est ainsi que Shenyavskaya et Gurvich trouvent que l'état ${}^{2}\Sigma^{+}$ devrait se situer 2040 cm⁻¹ plus bas que l'état ${}^{2}\Delta$. Mais la précision de cette méthode ne permet pas d'affirmer que l'état fondamental de LaF+ est l'état ${}^{2}\Sigma^{+}$ plutôt que l'état ${}^{2}\Delta$ (d'ailleurs la même méthode prédit un état fondamental ${}^{2}\Delta$ pour les ions moléculaires isoélectroniques à LaF+, ScF+ et TiO+ [6]).

En 1996, Kaledin *et al.* [7] s'intéressent au radical LaF⁺ en tant que prototype pour tester une nouvelle technique expérimentale. En effet, un des problèmes des décharges électriques dans la détermination des spectres moléculaires est la difficulté d'identifier l'état fondamental du système étudié. Or, sans une connaissance satisfaisante de l'état fondamental, il n'est pas facile de procéder à des analyses théoriques de la structure électronique. Ils développent une méthode d'enregistrement de spectres d'absorption de haute résolution concernant les ions oxydes et fluorures de métaux de transition et dans le cas de LaF⁺, ils enregistrent 138 raies de la bande ${}^{2}\Phi_{5/2} - {}^{2}\Delta_{3/2}(0,0)$, J allant jusqu'à 100.5. Leurs observations identifient l'état ${}^{2}\Delta$ comme état fondamental de LaF⁺ et mènent à des valeurs $\Delta T_e (2\Phi_{7/2}-2\Delta_{5/2}) = 16824 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \Delta T_e (2\Phi_{5/2}-2\Delta_{3/2}) = 16535 \text{ cm}^{-1}$. Parallèlement à leurs expériences, Kaledin *et al.* se basent sur la théorie du champ de ligand (LFT, Ligand Field Theory), pour déterminer les positions des différentes configurations électroniques des états de LaF⁺. Dans cette approche LFT, l'état fondamental du radical LaF⁺ est bien un état $^{2}\Delta$ et le premier état excité, un état $^{2}\Sigma^{+}$ de caractère majoritaire 5d (à 60% d'après la table 3 de la référence [7]), et non 6s, comme attendu par analogie avec LaO.

Etant donnée la difficulté rencontrée lors de l'observation de l'état ${}^{2}\Sigma^{+}$, il s'avère donc intéressant de calculer *ab initio* la position relative des états ${}^{2}\Delta$ et ${}^{2}\Sigma^{+}$ de LaF⁺. Ce sera l'objectif primordial du présent chapitre. Pour cela nous avons calculé de manière *ab initio* la position énergétique des plus bas états de LaF⁺ afin de déterminer la symétrie de l'état fondamental. Nous avons ensuite étendu nos calculs à plusieurs états doublets excités en dessous de la limite des 50000 cm⁻¹. Une fois la structure de l'ion déterminée, nous avons poursuivi l'étude en passant aux calculs de différentes grandeurs essentielles à la compréhension de la dynamique radiative du radical ionique et enfin à l'évaluation des durées de vie radiatives de plusieurs états vibroniques de ses états excités. Ce chapitre comprendra un exposé de nos résultats, ainsi qu'une comparaison des résultats LFT et expérimentaux [7] avec les nôtres, puis une discussion critique sur la méthodologie et la fiabilité de nos calculs ainsi que sur la signification physique et les conséquences spectroscopiques de nos résultats.

2.2/ Structure électronique de LaF+

L'étude théorique suivante comporte la détermination de la structure électronique de LaF+ grâce aux calculs *ab initio* de chimie quantique. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la qualité de nos calculs est liée à l'ordre d'approximation des méthodes et à la qualité des bases d'orbitales atomiques ainsi qu'au choix des pseudopotentiels. Nous exposerons dans ce qui suit une description de l'algorithme CIPSI, programme essentiel aux calculs *ab initio* (sans effet spin-orbite) des structures électroniques des molécules, puis nos critères de choix de bases d'orbitales atomiques et de pseudopotentiels, enfin les résultats obtenus.

2.2.1/ Détermination des courbes de potentiel et calcul des constantes spectroscopiques

2.2.1.1/ L'interaction de configurations et l'algorithme CIPSI

A l'étape Hartree-Fock (H.F.), l'état fondamental d'un système de n électrons à couches complètes est représenté par une seule configuration correspondant au déterminant de Slater $|\Phi_0\rangle$. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, il est possible de considérer en plus de

 $|\Phi_0\rangle$ d'autres configurations électroniques, caractérisées par des occupations en électrons différentes de celles de $|\Phi_0\rangle$, afin de mieux décrire les fonctions d'onde électroniques des états du système en les développant sur une base de configurations plus étendue. C'est par exemple le cas des fonctions d'onde MCSCF. La méthode d'interaction de configurations consiste à représenter les fonctions d'onde des états électroniques fondamental et excités par des combinaisons linéaires de configurations dites monoexcitées, di-, tri-, ..., multiexcitées par rapport à la configuration fondamentale (fonction H.F.). Pour un système à n électrons de valence décrit dans une base de p orbitales atomiques, cela reviendrait à diagonaliser une matrice hamiltonienne carrée de dimension $C_{2p}^n \times C_{2p}^n$ où $C_{2p}^n = \frac{(2p)!}{n! (2p - n)!}$. En pratique, C_{2p}^n étant généralement un nombre élevé, il est très lourd, voire impossible, de procéder à une

diagonalisation exacte. Par conséquent, nous réduirons la taille de la matrice hamiltonienne en ne retenant que les déterminants les plus significatifs. Cette procédure est réalisée grâce à l'algorithme CIPSI (*Configuration Interaction Perturbation Through Selected Iteration*)[8-9], développé au Laboratoire de Physique Quantique de Toulouse.

L'algorithme CIPSI optimise l'énergie d'un état électronique $|\phi_m^0\rangle$ en traitant variationnellement les plus importantes interactions entre déterminants et en tenant compte des plus faibles par perturbation au second ordre. Pour être plus explicite, soit une fonction d'onde $|\phi_m^0\rangle$ d'ordre zéro pour un état m décrite comme une combinaison linéaire de déterminants $|K\rangle$ appartenant à un espace S de dimension NCF. Cet espace S est construit en choisissant, au départ, les configurations K sur des critères physico-chimiques simples (généralement à cette étape, NCF ≤ 10). En diagonalisant la matrice hamiltonienne construite sur ces NCF configurations, on aboutit à:

$$|\phi_{m}^{0}\rangle = \sum_{K \in S} c_{m}^{K} |K\rangle$$
 et $E_{m} = \langle \phi_{m}^{0} |H_{e}|\phi_{m}^{0}\rangle$

Les déterminants mono- et diexcités par rapport aux déterminants de l'espace S seront traités par perturbation au premier ordre pour la fonction d'onde et au deuxième ordre pour l'énergie. Ils forment l'*espace de perturbation P* produit par l'*espace générateur S*. L'hamiltonien de perturbation V est défini par H_e - H_0 , différence entre l'hamiltonien exact et l'hamiltonien d'ordre zéro H_0 où:

$$H_{0} = \sum_{m=1}^{NCF} E_{m}^{0} |\phi_{m}^{0}\rangle\langle\phi_{m}^{0}| + \sum_{I \in P} E_{I}^{0} |I\rangle\langle I|$$

$$I \notin S$$

La contribution en énergie au second ordre vaut:

$$\mathbf{E}_{m}^{(2)} = \sum_{\mathbf{I} \in \mathbf{P}} \frac{|\langle \mathbf{I} | \mathbf{V} | \mathbf{b}_{m}^{0} \rangle|^{2}}{\mathbf{E}_{m}^{0} - \mathbf{E}_{\mathbf{I}}^{0}}$$

et la contribution au premier ordre à la fonction d'onde est:

$$|\phi_{m}^{(1)}\rangle = \sum_{I \in P} \frac{\langle I | V | \phi_{m}^{0} \rangle}{E_{m}^{0} - E_{I}^{0}} | I \rangle$$

Il existe différents types de partitions permettant de définir H_0 : les deux plus connues sont celles de Epstein-Nesbet barycentrique et Möller-Plesset barycentrique. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé la dernière partition qui définit:

$$E_{m}^{0} = \sum_{K \in S} (c_{m}^{K})^{2} \langle K | F | K \rangle \quad \text{et} \quad E_{I}^{0} = \langle I | F | I \rangle \quad F \text{ étant l'opérateur de Fock}$$

Voyons maintenant plus précisément le processus de sélection des déterminants adopté dans CIPSI. L'espace générateur S permet de sélectionner les déterminants II> monoet diexcités par rapport à $|\phi_m^0\rangle$ grâce à la définition du seuil C_{seuil}. En effet si le coefficient de contribution au premier ordre de la fonction d'onde c_{mI} = $\frac{\langle I | V | \phi_m^0 \rangle}{E_m^0 - E_I^0}$ relatif au déterminant II>

est supérieur à C_{seuil} alorsII> sera retenu et inclus dans l'espace perturbateur P. En transférant des déterminants de l'espace P vers l'espace S, la diagonalisation de la nouvelle matrice hamiltonienne dans le nouvel espace S fournit un nouvel état $|\phi_m^0\rangle$ et une nouvelle énergie E_m . L'abaissement du seuil C_{seuil} permet d'améliorer à chaque itération la représentation de l'état étudié. La version de CIPSI utilisée ici permet de générer ainsi des espaces S de NCF égal à 1000 déterminants. Toutefois, le temps de calcul est principalement dominé par la perturbation due à l'espace P dont la taille dépend de la base utilisée (par exemple, pour un espace S de 500 déterminants environ, P atteint la dimension 10⁷). En effet, le nombre de déterminants engendrés dans P (sans tenir compte du spin) est de l'ordre de (NCF. $n_{occ}^2.n_{virt}^2)$. L'interprétation des spectres électroniques nécessitant le calcul des termes spectraux, donc des différences d'énergie entre états électroniques impliqués, nous réalisons les calculs d'énergie des états électroniques avec des précisions similaires. Pour cela, nous tenons compte de la norme perturbative N = $\sum_{I \in P} |c_m|^2$. La qualité d'un calcul IC

d'énergie est liée à la valeur numérique de cette norme: plus cette dernière est faible, plus la valeur de l'énergie est proche de la valeur qui serait obtenue par diagonalisation exacte de l'espace S+P.

2.2.1.2/ Les constantes spectroscopiques

Nous donnons ici quelques rappels de spectroscopie nécessaires à la compréhension des résultats à venir. Les courbes de potentiel U(R) déterminées à l'étape Born-Oppenheimer servent de surfaces d'énergies potentielles régissant les mouvements des noyaux. L'équation de Schrödinger radiale à résoudre est alors [10]:

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (J(J+1) - \Lambda^2) + U(R)] \psi_{vJ}(R) = E_{vJ} \psi_{vJ}(R)$$

où

U(R) est le potentiel électronique μ est la masse réduite des noyaux v est le nombre quantique de vibration des noyaux le long de l'axe internucléaire J est la projection du vecteur \vec{J} , moment cinétique de rotation de la molécule le long de l'axe internucléaire $\Psi_{v,I}$ est une fonction d'onde nucléaire ou fonction d'onde rovibrationnelle

 $E_{vJ}(R)$ est une énergie propre de l'hamiltonien radial ou énergie rovibrationnelle

L'équation d'onde radiale ci-dessus n'est soluble analytiquement que pour des formes de potentiels particulières: une des plus simple est celle de l'oscillateur harmonique. En ce qui nous concerne, nous utiliserons plutôt ici le potentiel de Morse [11] qui introduit l'anharmonicité du potentiel et qui s'ajuste beaucoup mieux à la forme des courbes de potentiel calculées, aux alentours de leurs minima. La forme du potentiel de Morse est donnée par:

$$U(R) = D_e (1 - e^{-a(R - R_e)^2})$$

où D_e est l'énergie de dissociation de l'état électronique
 R_e est la distance internucléaire d'équilibre de l'état électronique
 a une constante pour un état électronique donné

La résolution de l'équation d'onde radiale donne:

$$E_{vJ} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + B_v J(J + 1) + \dots$$

où ω_e et $\omega_e x_e$ sont les constantes de vibration harmonique et d'anharmonicité [12], dans l'approximation du potentiel de Morse, avec:

$$\omega_{\rm e} = a \sqrt{\frac{\hbar D_{\rm e}}{\pi \mu c}} \qquad \qquad \omega_{\rm e} x_{\rm e} = \frac{a^2 \hbar}{4 \pi \mu c}$$

 $B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e (v + \frac{1}{2})^2$, $\alpha_e \text{ et } \gamma_e \text{ étant les constantes d'interaction rotation$ $vibration et <math>B_e = \frac{\hbar}{4\pi\mu R_e^2}$ la constante de rotation d'équilibre. On note que dans l'approximation du potentiel de Morse De = $\omega_e^2/(4\omega_e x_e)$

Après avoir déterminé la forme de l'énergie rovibrationnelle, il est facile de voir que le terme spectral rovibronique d'un état s'écrit comme:

$$T_{evr}(R) = T_e(R_e) + E_{vJ}(R) = T_e(R_e) + \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + B_v J(J + 1) + \dots$$

où $T_e(R_e)$ est le terme spectral électronique de l'état étudié. Il correspond à l'écart d'énergie entre les énergies minimales des courbes de potentiel de l'état électronique étudié et de l'état fondamental. Les quantités T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e appartiennent à l'ensemble des constantes spectroscopiques servant à caractériser les états observés de la molécule.

2.2.2/ Les états doublets de LaF+

2.2.2.1/ Choix des pseudopotentiels

La configuration électronique fondamentale du lanthane neutre (Z = 57) est [Xe]5d¹6s², celle du fluor neutre (Z= 9) est 1s²2s²2p⁵. Compte tenu de l'ionicité attendue (La²⁺ F⁻), il est également intéressant de préciser que les configurations électroniques fondamentales de La²⁺ et F⁻ sont respectivement [Xe]6s et 1s²2s²2p⁶. Comme nous l'avons vu auparavant au chapitre 1 précédent, l'utilisation d'un pseudopotentiel est très importante quant à l'allègement des calculs.

Dans un premier temps, le pseudopotentiel du lanthane utilisé a été un pseudopotentiel à large coeur qui incluait 54 électrons dans le coeur et ne laissait qu'un seul électron dans l'espace de valence de La²⁺ (cf. Annexe A, table A.1); celui du fluor incluait dans le coeur les deux électrons 1s, tous les autres (2s, 2p) restant dans l'espace de valence. Conjointement à ce choix des pseudopotentiels, on a utilisé deux ensembles de gaussiennes, un premier, (5s5p5d7f) contracté en (4s4p4d3f), pour décrire les orbitales atomiques de valence du lanthane et un deuxième, (4s4p1d) contracté en (3s3p1d), pour la description du fluor. L'ensemble des exposants et des coefficients de contraction des orbitales atomiques de base est rassemblé en Annexe A (cf. table A.2). Nous avons testé ce pseudopotentiel en procédant à des calculs de type MRCI où les fonctions d'onde des deux premiers états de LaF⁺, $^{2}\Delta$ et ${}^{2}\Sigma^{+}$, étaient calculées avec une grande précision puisque la norme perturbative était de 5%. Nous avons trouvé que le doublet Δ est bien l'état fondamental de l'ion étudié, en accord avec les calculs LFT et que l'état $^{2}\Sigma^{+}$ est le premier état excité de LaF+[1]. Cependant, la table 2.1, qui résume les constantes spectroscopiques et notamment les distances internucléaires d'équilibre des états $^{2}\Delta$ et $^{2}\Sigma^{+}$, montre que les distances internucléaires sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales. Cela est probablement dû au pseudopotentiel du
lanthane "large-core" utilisé ici sans correction "coeur-valence" et qui ne tient pas convenablement compte des effets de polarisation et de corrélation des électrons des couches 5s et 5p.

Etat	T _e (cm ⁻¹)	R _e (Å)	ω _e (cm ⁻¹)	B _e (cm ⁻¹)
² Δ (I)	0	1.873 1.998(exp)*	691	0.2876
² Σ+(I)	2213	1.834 2.000 * *	644	0.2998

 Table 2.1: Constantes spectroscopiques des deux premiers états de LaF+ calculés avec le PP "large-core" du lanthane

* G. Herzberg, K.P. Huber, Molecular Spectra and Molecular Structure, "Constants of Diatomic Molecules" (1979) ** valeur estimée par L.A. Kaledin (communication personnelle)

Au vu des remarques précédentes, nous avons préféré reprendre les calculs en utilisant cette fois-ci un pseudopotentiel du lanthane de type "small-core" permettant d'introduire des degrés de liberté supplémentaires dans l'espace de valence, ceux correspondant aux électrons des couches internes 5s et 5p. Notre choix s'est porté assez arbitrairement sur un pseudopotentiel AREP (Average Relativistic Effective Potential) totalement *ab initio*, le pseudopotentiel du lanthane à coeur restreint (46 électrons de coeur et 9 électrons de valence, sur La²⁺) extrait par Ross *et al.* [13] (cf Table 2.2).

C1	11		1 1.	1/ 1/ 1 / 7	
- Unantire 21 Niructure	electroniaue e	t Avnamiaue	radiative de	I ION MOLECULAIRE I	JH 1
Chapme Br Dir Meime	ciccii criiqiic ci	. a yn arnig we	Tutustant C Car	s for more and free a	

Atome	1	α_{li}	nli	cli
La	0	1.64000	2	57.45276
		1.92740	2	-178.5111
		2.60120	2	348.32041
		3.80600	2	-348.10837
		5.52480	2	238.82338
		17.2055	1	21.932470
		16.6657	0	6.6880700
	1	1.37990	2	48.54994
		1.62790	2	-154.24779
		2.21710	2	313.21530
		3.29920	2	-352.77602
		4.93240	2	255.42198
		16.8235	1	20.539880
		14.9705	0	8.2665800
	2	0.94440	2	37.32485
		1.08880	2	-117.13645
		1.40940	2	216.44523
		1.94960	2	-252.23069
		2.63580	2	168.61719
		9.00670	1	41.21611
		25.8109	0	6.936480
	3	1.30850	2	-1.78271
		3.59450	2	-15.01565
		9.54290	2	-42.60580
		32.3765	2	-141.34611
		100.6218	1	-32.09998
Table 2.2: Para	mètres du pseu	idopotentiel à coeur r	estreint de l'at	ome de Lanthane
ex	traits par Ross	et al (W_{ℓ}^{AREP} (r) = r	$c^{-2} \sum_{ii} c_{ii} r^{n} r^{n} r^{i} e^{-c}$	×li r ²)

Ce changement de pseudopotentiel ne va pas bien sûr sans modification de la base d'orbitales atomiques en particulier pour bien représenter les orbitales 5s et 5p du lanthane: nous présentons la base utilisée dans la Table 2.3.

Atome	Nature de l'orbitale	Exposant	Coefficient de contraction
		0.573848	0.134154
Υ		0.286334	-0.477931
La	S	0.038100	1.000000
		0.030970	1.00000
		0.010240	1.00000
		0.509492	0.074578
		0.289310	-0.218050
	р	0.073855	1.000000
	-	0.034863	1.000000
		0.016305	1.000000
		2 002604	0.012060
		2.093094	-0.012009
	d	0.002340	0.108070
	u	0.302200	1.00000
		0.125000	1.000000
		0.010001	1.000000
		25.781300	0.051300
		10.313000	0.159590
	f	4.125000	0.314300
		1.650000	0.412080
		0.660000	0.321110
		0.264000	1.000000
		0.105600	1.000000
	s'	0.8937	-3.3949
		0.7319	3.7261
		0.2138	0.5009
		0.0642	- 0.0196
		0.0279	0.0079
	מ'	1.5660	- 0 2177
	•	0.5698	0.7159
		0.2199	0.4679
		0.0403	0.0210
		0.0179	- 0.0058
		5 635042	0 262205
		3 138086	-0.202203
F	s	0 023032	1 000000
1	3	0.225752	1.000000
		0.220100	1.00000
		20.766030	0.051253
		4.676212	0.246206
	р	1.278351	1.000000
		0.325520	1.000000
	d	1 500000	1 000000
	u	1.200000	1.000000

 Table 2.3: Base de gaussiennes relatives au lanthane et au fluor

En comparant les courbes de potentiel à l'étape SCF du premier état excité de LaF⁺, l'état ${}^{2}\Sigma^{+}(I)$, calculées respectivement avec les pseudopotentiels du lanthane à large coeur et à coeur restreint, nous constatons que le pseudopotentiel à coeur restreint est beaucoup mieux adapté au calcul puisque la courbe de potentiel de l'état ${}^{2}\Sigma^{+}$ est régulière (cf. figure 2.1). Il faut tout de même signaler dès maintenant que les états correspondant à la couche atomique 4f du lanthane sont étonnamment très mal rendus (d'un point de vue énergétique) par le pseudopotentiel coeur restreint de Ross *et al.*. En effet, la table 2.4 montre le désaccord entre valeurs théorique et expérimentale concernant l'énergie des états 4f dans La²⁺ (environ 15 000 cm⁻¹ de différence d'énergie). L'origine de ce phénomène reste à identifier.

Etat atomique	Energie SCF (cm ⁻¹)	Expé	rience (cm ⁻¹)
5d ² D	0	J= 3/2 J= 5/2	0 1603.23
6s ² S	15210	J= 1/2	13591.14
4f ² F	22996	J= 5/2 J= 7/2	7195.14 8695.41
6p ² P	50029	J= 1/2 J= 3/2	42015.04 45110.94

Table 2.4: Comparaison entre les niveaux énergétiques calculés avec le PP de Ross et al.et les niveaux observés des quatre premiers états atomiques de La2+

Nous avons considéré qu'à l'échelle des différences d'énergie relatives au phénomène à mettre en lumière, nous pouvions nous contenter de l'approximation SCF et négliger les relativement faibles différences de corrélation entre des configurations finalement assez semblables (un électron de valence autour du même coeur).

(1): Calcul SCF avec PP "Large-core" (*)

(*): Pour pouvoir comparer les énergies SCF, celle-ci a été rehaussée de 29.73 u.a.



Figure 2.1: Courbes de potentiel SCF du premier état excité $^{2}\Sigma^{+}$ de LaF+

2.2.2.2/ Construction de la base des orbitales moléculaires

Les orbitales moléculaires de LaF⁺ sont construites à partir des orbitales atomiques du lanthane et du fluor grâce à un processus SCF dont le principe est expliqué au chapitre 1. Les orbitales moléculaires ainsi construites sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques de même symétrie. Ces orbitales atomiques sont classées en sous-ensembles de manière à ce que chacun d'entre eux soit utilisé comme base d'une représentation du groupe de symétrie de la molécule. Le radical LaF⁺, système diatomique hétéronucléaire, appartient au groupe de symétrie $C_{\infty y}$ dont les éléments de symétrie sont l'axe de symétrie d'ordre ∞ (axe internucléaire) et les réflexions par rapport à tous les plans passant par cet axe. Etant donné que le programme HONDO (version 95.3) est dans l'impossibilité de traiter un problème dans le groupe $C_{\infty v}$, nous choisirons de travailler avec les symétries du groupe C_{2v} , sous-groupe de $C_{\infty\nu}$. Après plusieurs tests de constructions d'orbitales moléculaires de base pour l'interaction de configurations, nous optons pour celles issues du calcul SCF d'un état $^{2}\Pi$ (moyenné sur les deux configurations dégénérées de symétries π_x et π_y). Ce calcul a pour avantage de converger assez rapidement et de produire des orbitales moléculaires assez bien localisées sur des orbitales atomiques de base. Le tableau ci-dessous donne, à la distance internucléaire de 2.0 Angströms, la nature et l'ordre énergétique des douze premières orbitales moléculaires de valence SCF de l'ensemble des orbitales moléculaires qui serviront à construire les déterminants nécessaires à la description des états électroniques dans LaF⁺.

Numéro de l'OM	Populations de Mulliken dominantes	Energie en u.a.
1σ (La)	97% 5s(La)	-1.9843
2σ (F)	90% 2s(F)	-1.6936
1π (La)	98% 5p(La)	-1.2270
3σ (La)	86% 5p(La)	-1.2105
2π (F)	96% 2p(F)	-0.7684
4σ (F)	83% 2p(F)	-0.7489
5σ (La)	[72% 6s(La) + 12% 5d(La)]	-0.1553
3π (La)	87% 5d(La)	-0.1508
1δ(La)	100% 5d(La)	-0.1241
6σ (La)	[34% 5d(La) + 17% 6s(La)+ 48% 6p(La)]	-0.0913
4π (La)	96% 6p(La)	-0.0899
7σ (La)	94% 6p(La)	-0.0604

2.2.2.3/ Les états doublets de LaF⁺

D'après le modèle LFT développé par Kaledin et al. [7], l'ion F⁻ crée un champ électrique qui modifie le spectre électronique de La^{2+} . Chaque état atomique est abaissé en énergie et décomposé en états moléculaires par le champ de l'ion:

• l'état ²D de La²⁺ donnera naissance aux états moléculaires ² Δ (5d δ), ² Π (5d π) et ² Σ ⁺(5d σ); • l'état ²F de La²⁺ donnera naissance aux états moléculaires ² Φ (4f ϕ), ² Δ (4f δ), ² Π (4f π) et ² Σ ⁺(4f σ);

• l'état ²S de La²⁺ donnera naissance aux états moléculaires ${}^{2}\Sigma^{+}(6s\sigma)$;

• l'état ²P de La²⁺ donnera naissance aux états moléculaires ² Π (6p π) et ² Σ ⁺(6p σ);

Les configurations atomiques parentes données entre parenthèses sont en fait des configurations prédominantes car ℓ n'est plus un bon nombre quantique et les états de ℓ différents se mélangent: seul Λ est un bon nombre quantique à l'approximation non-relativiste. Nous essayerons d'interpréter *ab initio* la structure de LaF⁺ en calculant les courbes de potentiel des dix états électroniques cités ci-dessus, grâce à l'algorithme CIPSI.

Etant donnés les longs temps de calcul, nous nous sommes limités à des espaces S assez restreints et à des normes perturbatives comprises entre 12% et 15% pour les dix états requis. La figure 2.2 présente les courbes de potentiel calculées pour les six premiers états doublets de LaF⁺.



Figure 2.2: Courbes de potentiel calculées des six premiers états doublets électroniques du radical LaF⁺

La courbe de potentiel de l'état électronique ${}^{2}\Phi(4f)$ (en pointillés) a été représentée telle qu'elle a été calculée ab initio. Comme il a été dit auparavant, une correction d'environ - 15000 cm⁻¹ (- 0.068 u.a.) est nécessaire pour corriger l'erreur systématique pour la couche 4f.

2.2.2.4/ Constantes spectroscopiques

Afin de calculer les constantes spectroscopiques des états électroniques, nous ajustons les fonctions d'énergie potentielles calculées au niveau MRCI à des fonctions de Morse. Cet ajustement a été fait aux alentours des minima des fonctions d'énergie potentielle, entre 1.7Å et 2.5Å. La table 2.5 présente les constantes spectroscopiques des dix états électroniques cités ci-dessus. Nous spécifions en face de chaque état électronique son caractère moléculaire ou atomique dominant.

Etat	T _e (cm ⁻¹)	R _e (Å)	ω _e (cm ⁻¹)	B _e (cm ⁻¹)
$X^2 \Delta(1\delta)$	0	2.037	622	0.2430
$A^2\Sigma^+(5\sigma)$	3495	1.987	768	0.2555
$^{2}\Pi(3\pi)$	6509	2.083	605	0.2324
$^{2}\Sigma^{+}(6\sigma)$	14492	2.101	578	0.2284
$^{2}\Pi(4\pi)$	28210 30318.5 (exp.)	2.000	597	0.2520
$^{2}\Sigma^{+}(7\sigma)$	52041	1.958	858	0.2631
² Φ (4f) *	13884 16817 (exp.)	2.084	598	0.2323
$^{2}\Delta$ (4f)*	14412	2.060	528	0.2377
$^{2}\Sigma^{+}(4f)^{*}$	15930	2.011	678	0.2493
² Π (4f)*	18671	2.071	547	0.2352

Table 2.5: Constantes spectroscopiques des dix premiers états de LaF⁺

* Les termes spectraux des états moléculaires faisant intervenir les couches 4f ont été abaissés de 15000 cm⁻¹ (cf Table 2.4 et les commentaires y afférant)

La structure électronique de LaF⁺ paraît moins claire à comprendre que celle de LaO. Contrairement au cas de LaO où l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ présente une structure nucléaire hyperfine résolue, l'état ${}^{2}\Sigma^{+}(\sigma 6s)$ de LaF⁺ reste très mal connu: deux bandes aux raies rotationnelles fortement élargies par une structure hyperfine non résolue lui sont attribuées dans la région 5500- 5700 Å.

Il est intéressant de noter, d'après nos calculs, que l'état $A^2\Sigma^+$ a le caractère prédominant 6s du lanthane, ceci, que les calculs soient effectués avec des pseudopotentiels à large coeur (PP de Barthelat) ou encore à coeur restreint (PP de Ross et *al.*). Cela va à l'encontre des calculs LFT qui prédisent plutôt un caractère prédominant 5d dans l'état $A^2\Sigma^+$. Par conséquent, nos calculs réarrangent l'ordre énergétique des états 5d ($^{2}\Delta$, $^{2}\Pi$, $^{2}\Sigma^{+}$), donné par L.A. Kaledin, dans le sens usuel comme dans le cas de la molécule LaO. Nous constatons aussi que les calculs avec le PP de Ross donnent un meilleur résultat pour la distance d'équilibre de l'état fondamental $X^{2}\Delta$ du radical (R_e = 2.037 Å alors que la valeur expérimentale est 1.998 Å, soit une erreur relative de 1.9%). Les calculs faits avec le PP à large coeur donnaient un résultat beaucoup moins précis (6.25% d'erreur), puisque R_e était estimé à 1.873 Å. C'est une raison qui nous a encouragés à entreprendre le calcul des neuf premiers états doublets excités du radical.

Nous constatons que l'état $^{2}\Pi$ (6p) est bien rendu en comparaison avec l'expérience; par contre, le doublet ${}^{2}\Phi$ (4f) a une énergie d'excitation beaucoup trop élevée par rapport à celle observée, environ 12000 cm⁻¹ au-dessus de la valeur expérimentale (~ 17000 cm⁻¹). Cela est dû à la difficulté que nous avons rencontrée en essayant de représenter correctement les niveaux d'énergie 4f dans l'ion La^{2+} avec le pseudopotentiel de Ross *et al.*. Le désaccord de 15000 cm⁻¹ entre valeurs théorique et expérimentale concernant l'énergie de l'état ²F dans La²⁺ (cf. Table 2.4) doit évidemment se répercuter sur tous les états moléculaires de caractère atomique 4f tels que ${}^{2}\Phi$ (4f), ${}^{2}\Delta$ (4f), ${}^{2}\Pi$ (4f) et ${}^{2}\Sigma^{+}$ (4f). La table 2.5 fait apparaître à titre indicatif pour les quatre états précédemment cités, les termes spectraux calculés ab initio abaissés de 15000 cm⁻¹, lesquels sont alors en bon accord avec l'expérience. Néanmoins, bien que les énergie de ces quatre états (4f) soient très mal rendues, nous considérerons que leurs fonctions d'onde sont assez satisfaisantes pour nous donner des valeurs raisonnables des moments de transitions dans lesquelles sont impliqués ces états électroniques. En effet, les énergies de transition sont obtenues par des différences petites (≈ 0.1 u.a.) entre de grandes énergies (~ 100 u.a.) très voisines. Une faible incertitude relative sur chacune des grandes énergies se répercute sous forme d'une grande incertitude absolue sur leur différence. Par contre, les fonctions d'onde sont celles de chacun de ces états et ce n'est pas un écart finalement relativement faible sur l'énergie totale qui justifie vraiment de les considérer comme moins précises.

2.3/ Dynamique radiative de LaF+

2.3.1/ Rappels

2.3.1.1/ Transitions rovibroniques

La probabilité de transition radiative entre deux états d'une molécule est proportionnelle au carré de l'élément de matrice de transition entre ces deux états. Etant donné que la majorité des transitions électroniques observées est essentiellement due au moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$, nous négligerons celles, d'intensité beaucoup plus faible, induites par les moments dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique. Ainsi, l'élément de matrice de transition $M_{\alpha}^{v'J'v''J''}$ s'écrit comme:

$$M_{\alpha}^{\mathbf{v}'\mathbf{J}'\mathbf{v}''\mathbf{J}''} = \int \Psi' \,\mu_{\alpha} \Psi'' d\tau \qquad \text{avec } \Psi' = \psi_{e}'.\psi_{N}' = \psi_{e}'.\psi_{v'\mathbf{J}'}$$
$$\Psi'' = \psi_{e}''.\psi_{N}'' = \psi_{e}''.\psi_{v''\mathbf{I}''}$$

La notation μ_{α} représente une composante α ($\alpha = z, +, -$) de l'opérateur vectoriel moment dipolaire électrique et $d\tau = d\tau_e$. $d\tau_N$ où $d\tau_e$ et $d\tau_N$ sont respectivement les éléments de volume d'espace électronique et d'espace nucléaire.

Pour une molécule diatomique AB à n électrons, dont le centre de masse des noyaux est C, $\vec{\mu}$ s'écrit comme:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N$$

avec $\overrightarrow{\mu_e} = \sum_{i=1}^{n} -e \overrightarrow{r_{iC}}$ la partie électronique du moment dipolaire total et $\overrightarrow{\mu_N} = Z_A e \overrightarrow{r_{AC}} + Z_B e \overrightarrow{r_{BC}}$ sa partie nucléaire.

 $M_{\alpha}^{v'J'v''J''}$ s'écrit alors comme:

$$M_{\alpha}^{v'J'v''J''} = \int \psi_{e}'^{*} \cdot \psi_{v'J'}^{*} \mu_{e\alpha} \psi_{e}'' \cdot \psi_{v''J''} d\tau + \int \psi_{e}'^{*} \cdot \psi_{v'J'}^{*} \mu_{N\alpha} \psi_{e}'' \cdot \psi_{v''J''} d\tau$$

Etant donné que $\overrightarrow{\mu_N}$ ne dépend pas des coordonnées électroniques et que les fonctions d'onde électroniques ψ_e' et ψ_e'' sont orthogonales, la relation ci-dessus se simplifie en:

$$M_{\alpha}^{\mathbf{v}'\mathbf{j}'\mathbf{v}''\mathbf{j}''} = \int \psi_{\mathbf{v}'\mathbf{j}'}^{*} \left(\int \psi_{e}^{*'}\mu_{e\alpha}(\mathbf{R}) \psi_{e}^{''}d\tau_{e} \right) \psi_{\mathbf{v}''\mathbf{j}''} d\tau_{\mathbf{N}}$$

et comme le moment de transition *électronique* dépend de la distance internucléaire R, en notant $\int \psi_e'^* \mu_{e\alpha} \psi_e'' d\tau_e = M_e^{\Lambda' \Lambda''}(R),$

on a
$$M^{v'J'v''J''} = \int \psi_{v'J'}^{*}(R). \ M_{e}^{\Lambda'\Lambda''}(R). \ \psi_{v''J''}(R) \ d\tau_{N}$$

La composante μ_z induit les transitions $\Delta \Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0$, μ_+ les transitions $\Delta \Lambda = +1$ et μ_- les transitions $\Delta \Lambda = -1$.

Dans la base du cas a de Hund, et dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, les règles de sélection [10] pour les transitions rovibroniques sont:

 $\Delta \Lambda = 0, \pm 1; \quad \Delta S = 0; \qquad \Delta \Sigma = 0, \pm 1; \qquad \Delta \Omega = 0, \pm 1; \quad \Delta v \text{ quelconque},$

 $\Delta J = 0, \pm 1 \ (\Delta J = 0 \text{ est interdit pour une transition } \Lambda = 0 <---> \Lambda = 0);$

pas de changement de la parité électronique des états $\Lambda = 0$;

inversion de la parité totale.

2.3.1.2/ Transitions vibroniques

L'intensité d'une transition vibronique (intensité totale sommée sur toutes les intensités rotationnelles permises), entre un état de vibration v' appartenant à un état électronique Λ' et un autre état de vibration v'' appartenant à un état Λ'' , est proportionnelle au carré du moment de cette transition, lequel est donné par:

$$M_{\Lambda'\Lambda''}^{\nu'\nu''}(R) = \int \psi_{\nu'}^{*}(R). \ M_{e}^{\Lambda'\Lambda''}(R). \ \psi_{\nu''}(R) \ dR$$

Une fois les moments de transition vibroniques $M_{\Lambda'\Lambda''}^{v'v''}(R)$ calculés, il est aisé de déterminer les coefficients d'Einstein d'absorption et d'émission spontanée, ainsi que les forces d'oscillateurs qui sont toutes des quantités proportionnelles au carré de $M_{\Lambda'\Lambda''}^{v'v''}$.

2.3.1.3/ Probabilités de transition

En 1917, Einstein introduit trois coefficients de probabilités A_{nm} , B_{nm} et B_{mn} pour des transitions entre deux états n et m d'un système, ayant respectivement des énergies E_n et E_m supposées non dégénérées et telles que $E_n > E_m$.

 $A_{nm}dt$ est la probabilité qu'a un système dans un état n, de se désexciter spontanément vers un état m pendant un temps dt, émettant alors une radiation électromagnétique de fréquence v égale à $(E_n - E_m)/h$. Si maintenant le système est en présence d'un champ électromagnétique uniforme de fréquence v, alors $B_{nm}dt$ représente la probabilité qu'a le champ de provoquer une transition d'un état n vers un état m pendant un temps dt en émettant une radiation de fréquence v pendant un temps dt et $B_{mn}dt$ représente la probabilité qu'a le champ de provoquer une transition d'un état m vers un état m pendant un temps dt en émettant une radiation de fréquence v pendant un temps dt et $B_{mn}dt$ représente la probabilité qu'a le champ de provoquer une transition d'un état m vers un état n pendant un temps dt en absorbant une radiation de fréquence v. Einstein montre que:

$$B_{nm} = B_{mn}$$
 et $A_{nm} = \frac{16\pi^2\hbar v^3}{c^3} B_{nm}$

En mécanique quantique, on démontre que $B_{nm} = \frac{|M_{nm}|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2}$ avec $|M_{nm}|^2 = |M_{mn}|^2 = |M_x|^2 + |M_y|^2 + |M_z|^2$ la probabilité de transition n-->m.

Une transition n'est possible que si la probabilité de transition correspondante est non nulle, c'est-à-dire si au moins une des composantes M_x , M_y , M_z est non nulle. Il est souvent bien utile d'introduire une fonction f_{nm} , force d'oscillateur de la transition m--->n donnée par:

$$f_{mn} = \frac{4\pi m_e v}{3\hbar e^2} |M_{mn}|^2 = \frac{8\pi \varepsilon_0 m_e \hbar v}{e^2} B_{mn}$$

Pour toutes les transitions possibles, faisant intervenir l'excitation d'un seul électron, à partir d'un état initial m vers des états finals n (situés au-dessus ou en dessous de l'état m) on a la règle de somme suivante:

$$\sum_{n} f_{mn} = 1$$

Une fois les coefficients de probabilité d'Einstein et la population du niveau initial connus, il est possible de déterminer l'intensité d'une transition spectroscopique, proportionnelle à ces dernières quantités.

Suite à ce bref exposé de la signification physique des coefficients d'Einstein et des forces d'oscillateur pour une transition spectroscopique donnée, nous présentons maintenant leurs formes analytiques.

Whiting et Nicholls [14] ont relié les coefficients de $A_{v'v''}^{\Lambda''}$ aux moments de transition vibroniques:

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

Si nous exprimons le nombre d'onde $\overline{\nu}_{\Lambda'\nu', \Lambda''\nu'}$ en cm⁻¹, le moment de transition $M_{\nu'\nu'}^{\Lambda'\Lambda''}$ en unités atomiques, l'expression ci-dessus devient:

$$A_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}(\text{en s}^{-1}) = (2.026 \times 10^{-6}) (\overline{v}_{\Lambda'v', \Lambda''v''})^3 \frac{(2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''})}{(2 - \delta_{0, \Lambda'})} |M_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}|^2$$

La force d'oscillateur en absorption pour une transition vibronique d'une molécule diatomique est donnée par Nicholls et Stewart [15]:

$$f_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3he^2} \overline{v}_{\Lambda'v'\Lambda''v''} \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda'})} |M_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''}|^2$$

ou encore

$$f_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''} = (3.038 \times 10^{-6}) \overline{v}_{\Lambda'v'\Lambda''v''} \frac{(2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''})}{(2 - \delta_{0, \Lambda'})} |M_{v'v''}^{\Lambda''\Lambda''}|^2$$

si $\overline{\nu}_{\Lambda'\nu', \Lambda''\nu''}$ est exprimée en cm⁻¹ et $M_{\nu'\nu''}^{\Lambda'\Lambda''}$ en u.a. $f_{\nu'\nu''}^{\Lambda'\Lambda''}$ est une quantité sans dimension.

2.3.2/ Les transitions électroniques permises par spin dans LaF+

La présente étude porte sur le calcul des propriétés radiatives relatives aux états électroniques concernés lors des désexcitations des quatre états $D^2\Phi$, $H^2\Pi$, ${}^{2}\Sigma^+(5d)$ et ${}^{2}\Pi(5d)$. L'état $D^2\Phi$ observé par Kaledin et al. à 13884 cm⁻¹ se désexcite vers l'état fondamental de la molécule, l'état $X^2\Delta$. Ce genre de transition est connu sous l'appellation de transition perpendiculaire ($\Delta\Lambda = \pm 1$) permise par spin. L'état $H^2\Pi$ se situant à 28210 cm⁻¹ au-dessus de l'état fondamental peut se désexciter vers les états ${}^{2}\Sigma^+(6s)$, ${}^{2}\Delta(5d)$, ${}^{2}\Sigma^+(5d)$ et ${}^{2}\Pi(5d)$. Les trois premières transitions appartiennent à la même famille que celle de la transition $D^2\Phi$ — $X^2\Delta$ ($\Delta\Lambda = \pm 1$), par contre la quatrième transition $H^2\Pi$ — ${}^{2}\Pi(5d)$ est une transition dite parallèle ($\Delta\Lambda = 0$). L'état ${}^{2}\Sigma^+(5d)$ se désexcite vers les états ${}^{2}\Pi(5d)$ et ${}^{2}\Sigma^+(6s)$ alors que l'état ${}^{2}\Pi(5d)$ se désexcite vers les états ${}^{2}\Sigma^+(6s)$.

La première étape de l'étude a été le calcul des moments de transitions électroniques grâce à la détermination des orbitales moléculaires issues des calculs SCF-MRCI de LaF⁺ (cf. §2.2.2.2). Les fonctions moments de transitions $M^{\Lambda'\Lambda''}(R)$ seront présentées pour chaque désexcitation citée plus haut sur des graphes communs. La deuxième étape de l'étude a été de calculer les moments de transitions vibroniques $M^{\Lambda'\Lambda''}_{VV''}$ grâce aux fonctions *ab initio* $M^{\Lambda'\Lambda''}(R)$ calculées et aux fonctions d'onde vibrationnelles déduites à partir des représentations des courbes de potentiels *ab initio* par des courbes de Morse. Les nombre d'onde $\overline{v}_{\Lambda'V'\Lambda''v''}$ sont aussi calculés à partir de nos résultats *ab initio*. Ceci va bien sûr nous permettre d'évaluer par la suite les durées de vie radiatives vibroniques $\tau_{v'}$ des états choisis.

Nous consacrerons pour chaque désexcitation un sous-paragraphe contenant les résultats relatifs aux moments de transitions électroniques dipolaires et aux coefficients d'Einstein.

2.3.2.1/ La désexcitation de l'état $D^2\Phi$

Un des avantages des calculs *ab initio* est de pouvoir estimer les moments de transition entre niveaux vibrationnels d'états électroniques et de savoir s'ils sont susceptibles de donner des transitions assez intenses pour être visibles. D'après les règles de sélection des transitions électroniques dipolaires, le radical LaF⁺ se trouvant dans l'état excité H² Φ ne peut se désexciter que vers l'état fondamental X² Δ . Nous avons calculé *ab initio* le moment de transition dipolaire électronique de cette désexcitation. Comme nous l'avons dit plus haut, même si l'état ² Φ (4f), qui représente l'état observé H² Φ , est mal rendu énergétiquement, nous considérons sa fonction d'onde *ab initio* suffisamment fiable pour pouvoir calculer des moments de transition significatifs. La figure 2.3 présente l'évolution du moment de transition dipolaire de la transition ² Φ (4f)---X² Δ en fonction de la distance internucléaire. Ce moment de transition est important (supérieur à 0.8 u.a.); c'est ce qui explique l'observation de l'état ² Φ .



Figure 2.3: Moment de transition dipolaire en u.a. de ${}^{2}\Phi$ (4f) — $X^{2}\Delta$ en fonction de la distance internucléaire

La table 2.6 résume les forces d'oscillateurs $f_{v'v''}$ relatives au système ${}^{2}\Phi$ (4f) — $X^{2}\Delta$. Il faut noter que ces coefficients, ainsi que les coefficients d'Einstein $A_{v'v''}$ (présentés en annexe A, Table A.2) ont été calculés en utilisant pour $\overline{v}_{\Lambda'v'\Lambda''v''}$ la valeur expérimentale du terme spectral de l'état ${}^{2}\Phi$, c'est-à-dire environ 17000 cm⁻¹ puisque l'expérience précise $T_{e}(D^{2}\Phi_{3.5}) = 17099$ cm⁻¹ et $T_{e}(D^{2}\Phi_{2.5}) = 16525$ cm⁻¹.

v"\v	0	1	2	3
0	309	106	24	5
1	107	122	135	54
2	12	153	29	117
3		32	155	1
4		2	55	131
5			6	78
6			1	12
7				1

Table 2.6: Forces d'oscillateurs vibroniques $f_{v'v''}$ (en 10⁻⁴) de la transition $^{2}\Phi$ (4f) — $X^{2}\Delta$

2.3.2.2/ La désexcitation de l'état $H^2\Pi$

L'état électronique H²Π a lui aussi été observé par Kaledin, qui déduit de ses spectres: $T_e(H^2\Pi_{1.5}) = 30399 \text{ cm}^{-1}$ et $T_e(H^2\Pi_{0.5}) = 30238 \text{ cm}^{-1}$. Cet état correspond indéniablement à l'état ²Π(6p) calculé par nos méthodes *ab initio*, se situant à 28200 cm⁻¹. La désexcitation du doublet H²Π met en jeu quatre transitions électroniques permises vers des états inférieurs, nommément ²Π(6p) ----> ²Σ⁺(5d), ²Π(6p) ----> ²Π(5d), ²Π(6p) ----> ²Σ⁺(6s) et ²Π(6p) ----> ²Δ(5d); leurs moments de transition électroniques sont représentés respectivement sur la figure 2.4 suivante:



Figure 2.4: Moments de transition électroniques entrant en jeu dans la désexcitation du doublet ²П (6p)

De la même manière qu'ont été calculés les coefficients $A_{v'v'}$ et $f_{v'v'}$ pour la transition ${}^{2}\Phi(4f) - X^{2}\Delta(5d)$, nous déterminons ces grandeurs pour les quatre transitions électroniques citées ci-dessus. Les quatre tables ci-dessous résument nos résultats théoriques en ce qui concerne les forces d'oscillateurs. Les coefficients d'Einstein d'émission spontanée sont regroupés dans l'annexe A (cf. Tables A.3, A.4, A.5 et A.6).

<u>v''\v'</u>	0	1	2	3	4
0	688				
1	136	415	273	26	
2	24	205	216	342	367
3	5	57	223	87	19
4	1	15	88	204	164
5		4	30	111	122
6		1	9	47	63
7			3	17	28
8			1	6	11
9				2	4
10				1	1

Table 2.7: Forces	d'oscillateurs	vibroniques (en	10 ⁻⁴) de
la tran	sition $^{2}\Pi(6p)$	$\longrightarrow X^2 \Delta(5d)$	

v'∖v'	0	1	2	3	4
0	7558	•••	• • •		•••
1	88	7472	28	83	30
2	30	36	7393	19	154
3	6	58	2	6961	335
4	1	32	75	119	5838
5		7	80	86	466
6		3	29	135	105
7		1	11	75	167
8		1	6	34	138
9			3	18	79
10			2	11	45
11			1	7	28
12				4	19
13				3	13
14				1	9
15					6
16					4
17					3
18					3

Table 2.8: Forces d'oscillateurs vibroniques (*	10 ⁻⁴)	de
la transition ${}^{2}\Pi$ (6p) — ${}^{2}\Sigma^{+}$ (6s)		

v'\v'	0	1	2	3	4
0	89		• • •		
1	82	• • •	56	68	68
2	45	32	25	3	13
3	20	47	2	41	41
4	8	35	25	5	5
5	3	19	34	6	6
6	1	9	26	23	23
7		3	15	26	26
8 .		1	8	20	20
9			3	12	21
10			1	6	15
11				3	9
12				1	5
13					2
14					1



v'\v'	0	1	2	3	4
0	23 10	· 2	 20		 187
2	3	4	16	1	51
3 4	1 1	5 2	 3	16 4	19 5
5	1	2	3		9

Table 2.10: Forces d'oscillateurs vibroniques (* 10⁻⁵) de la transition ${}^{2}\Pi(6p) - {}^{2}\Sigma^{+}(5d)$

2.3.2.3/ La désexcitation de l'état $^{2}\Sigma^{+}(5d)$

En ce qui concerne l'état ${}^{2}\Sigma^{+}(5d)$ celui-ci peut se désexciter vers les états inférieurs ${}^{2}\Pi(5d)$ et ${}^{2}\Sigma^{+}(6s)$.



Figure 2.5: Moments de transition électroniques des désexcitations du doublet $^{2}\Sigma^{+}$ (5d)

v'\v'	0	1	2	3	4	5
0	111	•••			•••	
1	6	99	11	1		
2		13	87	17	1	
3		1	21	74	22	2
4			2	28	61	27
5				3	36	47
6					5	42
7					1	8
8						1

Table 2.11: Forces d'oscillateurs vibroniques (* 10⁻⁴) de la transition ${}^{2}\Sigma^{+}(5d) - {}^{2}\Pi(5d)$

v'\v'	0	1	2	3	4	5
0	46	•••	•••	•••	• • •	•••
1	98	36	•••	30	60	60
2	80	7	48	17	1	29
3	28	65	3	24	30	3
4	4	46	40	13	8	29
5		7	53	27	17	2
6			8	56	22	17
7				7	57	24
8				1	4	55
9					2	

Table 2.12: Forces d'oscillateurs vibroniques (* 10⁻⁴) de la transition ${}^{2}\Sigma^{+}$ (5d) — ${}^{2}\Sigma^{+}$ (6s)

Les deux tables ci-dessus présentent les forces d'oscillateurs relatives aux systèmes ${}^{2}\Sigma^{+}(5d) - -> {}^{2}\Pi(5d)$ et ${}^{2}\Sigma^{+}(5d) ---> {}^{2}\Sigma^{+}(6s)$. Les tables A.8 et A.9 en annexe A résument les coefficients d'Einstein d'émission spontanée relatifs aux deux transitions.

2.3.2.4/ La désexcitation de l'état $^{2}\Pi(5d)$

L'état ${}^{2}\Pi(5d)$ se désexcite vers les états doublets ${}^{2}\Delta(5d)$ et ${}^{2}\Sigma^{+}(6s)$. La figure 2.6 cidessous donne l'évolution des moments de transition électroniques en fonctions de la distance internucléaire, pour les deux transitions ${}^{2}\Pi(5d) - {}^{2}\Delta(5d)$ et ${}^{2}\Pi(5d) - {}^{2}\Sigma^{+}(6s)$. Les tables 2.13 et 2.14 rrassemblent les forces d'oscillateurs relatives à ces deux transitions.



Figure 2.6: Moments de transition électroniques relatifs à la désexcitation du $2\Pi(5d)$

v'\ v'	0	1	2	3	4	5	6
0 1	65 28	31	31	 11	3	••••	• • • •
2 3	2	25 3	13 27	30 4	16 26	5 20	1 7
4			5	27 7	25	21	21 16
6 7					9	23 10	21
8 9		<u>-</u>					12

Table 2.13: Forces d'oscillateurs vibroniques (* 10⁻⁵) de la transition ${}^{2}\Pi(5d) - {}^{2}\Delta(5d)$

	Ō	1	2	3	4	5	6
0	171				• • •		
1	194	13	63	195	204	126	53
2	73	77	67	3	111	195	159
3	8	88	24	75	3	60	169
4		14	85	9	65	9	37
5			15	82	6	52	12
6				13	83	9	41
7					8	84	19
8						2	79
9						2	
10							3

Table 2.14: Forces d'oscillateurs vibroniques (* 10⁻⁵) de la transition ${}^{2}\Pi(5d) - {}^{2}\Sigma^{+}(6s)$

Pour examiner les coefficients d'Einstein il faut se reporter aux tables A.9 et A.10 de l'annexe.

2.3.3/ Durées de vie radiatives vibroniques

Les durées de vie radiatives, mesurées ou calculées, sont très utiles en astrophysique, puisque, liées aux opacités, elles nous donnent des informations sur l'abondance de la molécule étudiée dans les nuages interstellaires. A chaque état vibronique excité d'une molécule est associée une grandeur intrinsèque, sa durée de vie $\tau_{v'}$. La probabilité pour que la molécule reste dans un état excité (Λ' , v') au bout d'un certain temps t est égal à exp(-t/ $\tau_{v'}$). La durée de vie $\tau_{v'}$ représente le temps au bout duquel cette probabilité n'est plus que 1/e. A partir des probabilités de transition $A_{v'v'}$, on peut calculer la durée de vie moyenne $\tau_{v'}$ d'un niveau vibrationnel v' donnée par l'expression suivante [16]:

$$\tau_{\mathbf{v}'} = \frac{1}{\sum_{\mathbf{v}''} \mathbf{A}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''}}$$

Les principales causes d'erreurs faites sur le calcul des durées de vie sont:

• les erreurs systématiques dues au modèle *ab initio*: les fonctions d'onde MRCI ne sont qu'une approximation des fonctions d'onde réelles.

• les erreurs dues au modèle de Morse qui essaie plus ou moins bien de reproduire les courbes de potentiel MRCI dans le programme de calcul des durées de vie.

• les erreurs dues à la troncature de la sommation théoriquement infinie $\sum_{n} A_{v'v''}$. Au delà

d'un certain v", tous les coefficients $A_{v'v''}$ deviennent totalement négligeables. Le choix du v" "limite" est fonction de la précision désirée sur $\tau_{v'}$: nous avons décidé d'arrêter la sommation $\sum_{v''} A_{v'v''}$ lorsque les valeurs des termes $A_{v'v''}$ deviennent inférieures au millième du terme

maximal de la suite.

La table 2.15 ci-dessous présente les durées de vie radiatives *ab initio* des premiers niveaux de vibration des doublets ${}^{2}\Phi$ (4f), ${}^{2}\Pi$ (6p), ${}^{2}\Sigma^{+}$ (5d) et ${}^{2}\Pi$ (5d) sans spin-orbite.

Cha	pitre	21	Structure	e électro	nique e	t dyna	mique	radiative	de	l'ion	ı moléci	ılaire	LaF+
						~							

v'	\ Etat	$^{2}\Phi$ (4f) *	² П (6 р)	$^{2}\Sigma^{+}$ (5d)	² ∏ (5d)
0		123.8	2.8	469.9	25.1
1		128.3	2.9	701.9	52.2
2		131.3	2.9	714.4	32.4
3		133.5	2.9	611.7	20.6
4			3.0	507.7	14.8
5				442.8	12.1
6		••••	····		10.8
T	able 2.15: Du	rées de vie radiat doublets ${}^{2}\Phi$ (ives (en ns) des p (4f), ${}^{2}\Pi$ (6p), ${}^{2}\Sigma^{+}$ (remiers niveaux vi (5d) et ² 11 (5d).	brationnels des

* Les durées de vie radiatives du doublet $\Phi(4f)$ ont été calculées en tenant compte de la correction des 15000 cm⁻¹ sur l'énergie de l'état.

A titre indicatif, les durées de vie radiatives de la molécule LaO, isoélectronique à LaF⁺, ont été mesurées, par Liu et Parson [17] et par Carette et Bencheikh [18], pour les niveaux v = 0 des états $B^{2}\Sigma^{+}$ et $C^{2}\Pi$ (comparable à l'état $^{2}\Pi$ (5d) de LaF⁺). Carette et Bencheikh trouvent que la durée de vie de l'état v = 0 de l'état $B^{2}\Sigma^{+}$ est de 32 ± 2 ns. Pour celle du niveau v = 0 de l'état $C^{2}\Pi$, ils trouvent 77 ± 2 ns, une valeur en désaccord avec celles obtenues par Liu et Parson pour les deux composantes spin-orbite du doublet Π : 26.9 \pm 0.9 ns et 28.2 \pm 1.8 ns.

2.4/ Conclusion

Il est surprenant de constater que pour des systèmes isoélectroniques tels que LaO et LaF+, les symétries de leurs états fondamentaux ne sont pas identiques: $^{2}\Delta$ pour LaF+ et $^{2}\Sigma^{+}$ pour LaO. L.A. Kaledin arrive à la conclusion que l'intensité du champ électrique créé par l'ion F- n'est pas suffisante pour renverser l'ordre énergétique des configurations de l'ion La²⁺, alors que le fort champ de l'ion O²⁻ en est capable. Le couplage spin-orbite dans l'atome de lanthane est assez important puisque les paramètres ξ_{5d} , ξ_{6p} et ξ_{4f} valent respectivement 641,29 cm⁻¹, 707 cm⁻¹ et 428,65 cm⁻¹. N'ayant pas de programme diponible traitant l'effet spin-orbite des couches f, nous n'avons pas pu évaluer l'influence du spin-orbite sur nos résultats et plus particulièrement sur les durées de vie radiatives. Une des perspectives de ce

travail est bien sûr de traiter l'influence spin-orbite totalement ab initio en utilisant l'algorithme SPINORB dont le principe sera exposé au chapitre 3 suivant.

Références du Chapitre 2

- [1] E.A. Shenyavskaya, L.V. Gurvich, J. Mol. Spectrosc., 81, 152-163 (1980)
- [2] E.A. Shenyavskaya, L.V. Gurvich, and A.A. Mal'Tsev, Vestn. Mosk. Univ. Khim. Ser.
 II 20 (4), 10-13 (1965)
- [3] E.A. Shenyavskaya, L.V. Gurvich, and A.A. Mal'Tsev, Opt. Spektrosk., 24 1025-1026 (1965)
- [4] R.F. Barrow, M.W. Bastin, D.L.G. Moore, C.J. Pott, *Nature* (London)215, 1072-1073 (1967)
- [5] D.W. Green, J.Phys. Chem., 75, 3103-3106 (1971)
- [6] K.D. Carlson, C. Moser, J.Phys. Chem., 46, 35-46 (1967)
- [7] L.A. Kaledin, A.L.Kaledin, M.C. Heaven, J. Mol. Spectrosc., 179, 246 (1996)
- [8] B. Huron, P. Rancurel, J.P. Malrieu, J. Chem. Phys., 58, 5745 (1973)
- [9] S. Evangelisti, J.P. Daudey, J.P. Malrieu, Chem. Phys., 75, 91 (1983)
- [10] G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand-Reinhold (1950)
- [11] P.M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**, 57 (1929)
- [12] G.W.King, "Spectroscopy and Molecular Structure", Holt, Rinehart et Winston (1964)
- [13] Ross et al., J. Chem. Phys., 93, 6654 (1990)
- [14] E.E.Whiting, R.W. Nicholls, Ap. J. Suppl., 27, 1(1974)
- [15] R.W. Nicholls, A.L. Stewart, "Atomic and Molecular process", Ed. DR. Bates, Academic Press, 1963
- [16] M. Larsson, Astron. Astrophys., 128, 291 (1983)
- [17] K. Liu, J.M. Parson, J. Chem. Phys., 67, 1814 (1977)
- [18] P. Carette, M. Bencheikh, J. Mol. Spectrosc., 163, 309-312 (1994)

Chapitre 3

Désexcitation radiative des composantes spin-orbite Ω=0 et Ω=1 du premier état excité a3Π de la molécule d'hydrure de gallium GaH

Ce chapitre présente l'étude théorique de la désexcitation radiative des composantes spin-orbite $\Omega = 0$ et $\Omega = 1$ du premier état excité de la molécule d'hydrure de gallium GaH. Toujours à l'aide des calculs *ab initio*, outil précieux pour la détermination de propriétés radiatives de composés tels que les hydrures métalliques intervenant dans les bilans énergétiques d'atmosphères circumstellaires [1], nous expliquerons l'observation des transitions interdites par spin: $a^3\Pi_0 - X^1\Sigma^+$ et $a^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ [2]. Cela nous permettra de déterminer quantitativement les durées de vie radiatives absolues de quelques niveaux vibroniques pour les composantes spin-orbite $\Omega = 0$ et $\Omega = 1$ de l'état $a^3\Pi$. L'originalité de ce chapitre par rapport au précédent est la prise en compte de l'effet relativiste de spin-orbite du gallium dans le calcul des fonctions d'onde des états spectroscopiques requis. Nous exposerons la théorie de cette nouvelle méthode de calcul et discuterons de la précision de nos résultats.

3.1/ Historique

Les spectres des hydrures du gallium, de l'indium et du thallium, métaux de la colonne III B, présentent de grandes similitudes. Les états électroniques de ces molécules sont issus de la corrélation des états atomiques de l'état fondamental de l'hydrogène et ceux du métal: ${}^{2}P_{1/2}$ et ${}^{2}P_{3/2}$. Cela donne naissance aux états moléculaires ${}^{1}\Sigma^{+}$, état fondamental de ces molécules, aux états ${}^{3}\Pi_{0}$, ${}^{3}\Pi_{1}$, ${}^{3}\Pi_{2}$, ${}^{1}\Pi$ et ${}^{3}\Sigma^{+}$. L'état ${}^{3}\Sigma^{+}$ est considéré répulsif et effectivement il n'a jamais été observé. Une étude *ab initio* complète de la structure électronique de GaH (dix-sept états électroniques de valence et de Rydberg) a été publiée en 1989 par Kim *et al.*[4]. Elle négligeait les effets spin-orbite et ne s'intéressait pas aux aspects dynamiques.

Le système ${}^{3}\Pi$ - X¹ Σ ⁺ est d'abord étudié par Neuhaus [3] en 1959 puis ensuite, deux années plus tard et de façon plus développée, par Ginter et Innes [2]. Ces auteurs observent un large spectre d'émission de GaH dans la région de 5200-6400 Å. Quatorze bandes de vibration y sont mesurées et analysées, dans l'hypothèse formulée par Neuhaus qu'elles proviennent des transitions a³ Π_0 - X¹ Σ ⁺ et a³ Π_1 - X¹ Σ ⁺. Une quinzième bande beaucoup moins intense est attribuée à la bande 0-0 de la transition a³ Π_2 - X¹ Σ ⁺.

En ce qui concerne le système $A^{1}\Pi - X^{1}\Sigma^{+}$, celui-ci n'apparaît pas clairement dans le spectre de GaH. Ginter et Innes observent trois bandes diffuses dans la région des 4200 Å. Kronekvist *et al.* [5] étudient la bande 0-1 du système $A^{1}\Pi - X^{1}\Sigma^{+}$ dans GaD; ils observent alors des raies élargies: plus J augmente et plus la largeur de ces raies croît. Cette obervation indique l'existence d'un effet tunnel. Les raies correspondantes dans GaH ne sont même pas observées car beaucoup plus élargies du fait d'une moindre masse réduite de la molécule. La limite de dissociation pour l'état prédissociatif $A^{1}\Pi$ est de 23700 cm⁻¹.

3.2/ Structure électronique *ab initio* des états de GaH se dissociant en états atomiques fondamentaux: $H(^{2}S)$ + Ga(^{2}P)

3.2.1/ Pseudopotentiel et bases de gaussiennes

La table 3.1 expose le pseudopotentiel du gallium utilisé dans le programme HONDO (version 95.3). Celui-ci est censé représenter l'effet des électrons du coeur sur les électrons de valence du gallium, de configuration électronique atomique fondamentale [A]3d¹⁰4s²4p¹. Ceci allège considérablement les calculs de la molécule GaH qui sont réduits alors à un problème à 4 électrons, puisque les 28 électrons de coeur du gallium (Z=31) sont déjà pris en compte par le pseudopotentiel.

l	α	ni	Ci
0	2.196959	0 2 4	19.433448 10.203746 -10.525632
1	3.522580	0 2	-3.341337 74.998353
2	0.845070	0	3.904631

Table 3.1: Paramètres du pseudopotentiel de l'atome de Gallium $W_{\ell} = e^{-\alpha r^2} \sum_{i} c_i r^{n_i}$ (forme semi-locale)

La table 3.2 suivante présente la base de gaussiennes atomiques du gallium et de l'hydrogène utilisées pour la construction des orbitales moléculaires de GaH. Dans le cas du gallium, nous utilisons un ensemble de 14 gaussiennes (6s, 6p, 2d) contractées en (5s, 5p, 2d), et pour l'hydrogène un ensemble de 13 gaussiennes (9s, 3p, 1d) contractées en (7s, 3p, 1d).

Atome/ Symétrie de l'orbitale	Exposant	Coefficient de contraction
Ga s	2.424855	0.160774
	1.471168	-0.406106
	0.207955	1.000000
	0.074746	1.000000
	0.026866	1.000000
	0.009666	1.000000
Ga p	1.210922	-0.059987
-	0.338803	0.216951
	0.121373	1.000000
	0.043274	1.00000
	0.015429	1.000000
	0.005501	1.000000
Ga d	0.387500	1.000000
	0.200000	1.000000
H s	68.16000	0.0025695
	10.02000	0.0201712
	2.262000	0.975961
	0.628300	1.000000
	0.196700	1.000000
	0.070910	1.000000
	0.028790	1.000000
	0.012170	1.000000
	0.005060	1.000000
Нр	0.974100	1.000000
-	0.230700	1.000000
	0.071300	1.000000
H d	0.340400	1.000000

Table 3.2: Bases de gaussiennes atomiques: (6s6p2d/ 5s5p2d) pour Ga et (9s3p1d/ 7s3p1d) pour H

3.2.2/ Construction de la base moléculaire

Le but de notre étude n'étant pas de déterminer la structure électronique complète de GaH, déjà établie par Kim et Balasubramanian [4], mais plutôt de comprendre les phénomènes radiatifs observés lors de la désexcitation de l'état a³ Π vers l'état fondamental dans GaH, nous avons jugé suffisant de restreindre notre calcul SCF suivi d'une interaction de configurations mutiréférences (MRCI-SOCI) aux quatres premiers états de GaH se dissociant en ²S + ²P: ¹\Sigma⁺, ³ Π , ¹ Π et ³ Σ ⁺. La limite de dissociation suivante est en effet beaucoup plus élevée (de 24000 cm⁻¹ environ) et les états moléculaires qui s'y rattachent ont moins d'importance pratique. L'étape SCF servira, par l'optimisation de l'énergie de l'état a³ Π , à fournir un jeu d'orbitales

moléculaires orthogonales. Cette orthogonalité sera utile dans les calculs ultérieurs des moments de transition électroniques. En effet, les orbitales moléculaires de GaH sont construites à partir des orbitales atomiques du gallium et de l'hydrogène grâce à un calcul SCF d'un état moyenné sur les deux configurations dégénérées de symétries π_x et π_y . La nature physique des orbitales moléculaires servant à décrire les fonctions d'onde des quatre états électroniques $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$ et ${}^3\Sigma^+$, est précisée ci-dessous à l'aide d'une analyse de populations de Mulliken:

 $\begin{aligned} 1\sigma &= 52\% \ \text{s}(\text{Ga}) + 3\% \ \text{p}_{\text{Z}}(\text{Ga}) + 45\% \ \text{s}(\text{H}) \\ 2\sigma &= 41\% \ \text{s}(\text{Ga}) + 27\% \ \text{p}_{\text{Z}}(\text{Ga}) + 32\% \ \text{s}(\text{H}) \\ 3\sigma &= 6\% \ \text{s}(\text{Ga}) + 56\% \ \text{p}_{\text{Z}}(\text{Ga}) + 38\% \ \text{s}(\text{H}) \\ 1\pi &= 100\% \ \text{p}(\text{Ga}) \end{aligned}$

3.2.3./ Les trois premiers états de GaH

Les calculs d'interaction de configurations MRCI sont faits à l'aide de l'algorithme CIPSI, dont nous avons exposé le principe dans le chapitre 2. La figure 3.1 ci-dessous présente les courbes de potentiels des trois états $X^{1}\Sigma^{+}$, $a^{3}\Pi$ et $A^{1}\Pi$ calculées avec des précisions similaires sur les fonctions d'ondes et les énergies correspondantes: les normes perturbatives sont de l'ordre de 0.20% pour $X^{1}\Sigma^{+}$ et de l'ordre de 0.15% pour $a^{3}\Pi$ et $A^{1}\Pi$. A la distance internucléaire de 1.70 Angströms, proche de la distance d'équilibre de l'état fondamental $X^{1}\Sigma^{+}$, la fonction d'onde de ce dernier est principalement décrite (à 96%) par la configuration électronique de valence $1\sigma^2 2\sigma^2$. Les fonctions d'onde des deux autres états excités $a^3\Pi$ et $A^1\Pi$ sont majoritairement représentées par la configuration $1\sigma^2 2\sigma^{1} \pi^1$ avec des poids respectifs 0.97 et 0.93. Après avoir déterminé les courbes de potentiel des états $X^{1}\Sigma^{+}$, $a^{3}\Pi$ et $A^{1}\Pi$, nous les ajustons par des courbes de Morse, d'où nous déduisons les constantes spectroscopiques telles les distances internucléaires d'équilibre re, les termes spectraux électroniques des états Te, les constantes de vibrations harmoniques ω_e , les constantes d'anharmonicité $\omega_e x_e$, les constantes de rotation B_e et α_e . La table 3.3 souligne la grande précision de nos calculs, puisqu'elle montre le très bon accord entre nos résultats théoriques ab initio et les valeurs expérimentales des termes spectraux, des distances internucléaires, des constantes de vibration harmoniques.



Figure	3.1:	Les	trois	premiers	états	de	GaH
--------	------	-----	-------	----------	-------	----	-----

Etat	T _e (cm ⁻¹)	re (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e (cm^{-1})$	B _e (cm ⁻¹)	$\alpha_e (cm^{-1})$
$X^{1}\Sigma^{+}$ (calc.)	0	1.6898	1601	124	5.941	0.309
(exp.)	0	1.6630	1604		6.137	0.181
(err.)		1.6%	0.2%			
$a^{3}\Pi$ (calc.)	17210	1.6209	1609	86	6.457	0.258
(exp.)	17556	1.6100	1558	61	6.564	0.276
(err.)	2%	0.68%	3.3%			
$A^{1}\Pi$ (calc.)	24585	1.8499			4.957	
(exp.)	23714	1.8200			5.100	
(err.)	3.7%	1.64%				

Table 3.3: Constantes spectroscopiques des trois premiers états électroniquesde GaH

Pour ce qui est de l'état prédissociatif A¹ Π [5], nous observons une légère remontée en energie à partir de 1.85 Angströms avant une décroissance vers l'asymptote de dissociation. Ceci n'est pas suffisant pour justifier le calcul de la constante de vibration harmonique d'équilibre. A côté de ces trois états observés, l'état ${}^{3}\Sigma^{+}$ ne présente pas, par lui-même, un grand intérêt spectroscopique puisqu'il est fortement dissociatif et beaucoup plus haut en énergie. Par contre, il est important d'inclure la composante ${}^{3}\Sigma^{+}$ pour compléter l'espace d'interaction spin-orbite, et ceci de manière la plus efficace possible. C'est pourquoi plutôt que de calculer l'état ${}^{3}\Sigma^{+}$ réel, nous avons préféré construire un pseudo-état ${}^{3}\Sigma^{+}$ majoritairement décrit par la configuration $1\sigma^{2}2\sigma3\sigma$ (celle qui interagit effectivement avec les configurations plus dominantes des trois autres états) dont le rôle est d'englober les effets "utiles" de l'ensemble des états ${}^{3}\Sigma^{+}$ réels, sur l'éclatement du a³ Π .

3.3/ L'interaction relativiste spin-orbite

Nous avons vu au chapitre 1, comment, grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible de séparer les mouvements électronique et nucléaire du système moléculaire étudié. La résolution de l'équation de Schrödinger électronique introduit alors la notion d'états électroniques (états B.O.) représentés par des courbes de potentiel pour une molécule diatomique. Toujours dans le cadre de cette approximation, les quantités Λ , S, Σ sont de bons nombres quantiques et servent à identifier les différents états électroniques de la molécule. Chaque état B.O. sera alors repéré grâce au triplet (Λ , S, Σ). L'hamiltonien B.O. non relativiste est l'hamiltonien électronique Hél défini au chapitre 1, dans lequel on a négligé plusieurs termes nécessaires à la description de l'hamiltonien total de la molécule. Deux des principaux termes manquants, généralement les plus importants par leur incidence en spectroscopie, sont d'une part l'opérateur de couplage spin-orbite et d'autre part l'opérateur de Coriolis correspondant au couplage du mouvement orbital et du spin électroniques avec la rotation de la molécule. La prise en considération de ces termes crée des couplages entre certains groupes d'états B.O. (selon des règles de sélection bien précises). Dans certains cas, l'interaction produite est si importante que la structure électronique moléculaire s'en trouve fortement modifiée. Dans ce dernier cas, il n'est plus possible de considérer A, S, et Σ comme de bons nombres quantiques et seul Ω (= A + Σ) subsiste comme bon nombre quantique pour caractériser les nouveaux états perturbés (cas c de Hund). Intéressons-nous ici à l'interaction de couplage spin-orbite.

3.3.1/ Forme explicite de l'opérateur spin-orbite

Soit une molécule formée de n électrons et de deux noyaux A et B. L'opérateur de spinorbite exact H_{so}, appelé encore *opérateur de Breit-Pauli*, est défini dans le système d'unités atomiques par [6]:

$$H_{so} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1}^{n} \{ (\overrightarrow{\frac{Z_A}{r_{iA}^3}} \overrightarrow{\ell_{iA}}, \overrightarrow{s_i} + \frac{Z_B}{r_{iB}^3} \overrightarrow{\ell_{iB}}, \overrightarrow{s_i}) - \sum_{j>i} \frac{(\overrightarrow{r_{ij}} \wedge \overrightarrow{p_i}) \cdot (\overrightarrow{s_i} + 2\overrightarrow{s_j})}{r_{ij}^3} \}$$

 α étant la constante de structure fine, $\vec{\ell_{i\alpha}}$ le moment cinétique angulaire de l'électron i autour de l'atome α et $\vec{s_i}$ le moment cinétique de spin du même électron. En négligeant les interactions spin-autre orbite entre électrons non appariés [7], nous pouvons approximer H_{so} par une somme d'opérateurs monoélectroniques. Le reste de l'interaction spin-autre orbite entre électrons des couches complètes ayant un effet d'écran, nous écrivons alors H_{so} sous la forme:

$$H_{so} \approx \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Z_A^{\text{eff}}}{r_{iA}^3} \overrightarrow{\ell_{iA}} \cdot \overrightarrow{s_{iA}} + \frac{Z_B^{\text{eff}}}{r_{iB}^3} \overrightarrow{\ell_{iB}} \cdot \overrightarrow{s_{iB}} \right)$$

En repérant les électrons de la molécule par rapport au centre de masse C de celle-ci, H_{so} s'écrit comme suit:

$$H_{so} \approx \sum_{i=1}^{n} a_i(r_{iC}) \overrightarrow{\ell_{iC}} \cdot \overrightarrow{s_i} = \sum_{i=1}^{n} a_i \left(\ell_{iz} s_{iz} + \frac{1}{2} \left(\ell_i^{\dagger} \overrightarrow{s_i} + \ell_i \overrightarrow{s_i}^{\dagger} \right) \right)$$

où ai est le facteur radial effectif des hamiltoniens spin-orbite monoélectroniques.

3.3.2/ Règles de sélection

L'opérateur spin-orbite couple des états B.O., définis par $\uparrow \Lambda$, S, Σ , J, Ω , M> quand nous considérons la rotation de la molécule, respectant les règles de sélection ci-après [8]:





Dans le cas de GaH, désirant comprendre l'observation en émission des deux transitions "interdites par spin", $a^3\Pi_1 - > X^1\Sigma^+$ et $a^3\Pi_0 - > X^1\Sigma^+$, nous étudions l'interaction spinorbite entre l'état $a^3\Pi$ et les états des autres symétries données par les règles de sélection cidessus. Nous nous limitons aux états capables d'interagir significativement en l'occurence ceux ayant la même asymptote de dissociation que l'état $a^{3}\Pi$ (²P + ²S) [4], c'est-à-dire l'état fondamental X¹\Sigma⁺, l'état excité A¹\Pi et le pseudo-état ³\Sigma⁺ discuté en fin du §3.2.3. Nous verrons ainsi, comment le couplage spin-orbite modifie la structure électronique du triplet $a^{3}\Pi$ et les fonctions d'onde électroniques des composantes $\Omega=0$, $\Omega=1$ de l'état $a^{3}\Pi$ et de l'état X¹Σ⁺.

3.3.3/ L'algorithme SPINORB

3.3.3.1/ Principe d'utilisation

Il est tout à fait possible de tenir compte de l'effet relativiste spin-orbite dans nos calculs *ab initio* grâce à l'utilisation de pseudopotentiels de spin-orbite [9-10]. En effet, il suffit de faire agir les pseudopotentiels de spin-orbite monoélectroniques caractéristiques de chaque atome de la molécule sur les fonctions d'onde des états électroniques déterminées à l'étape SOCI-MRCI. Dans le cas de la molécule d'hydrure de gallium, GaH, seul l'atome de gallium est responsable de l'effet spin-orbite. L'évolution du calcul de la structure fine de GaH passe par trois étapes:

i) étape MCSCF où l'on construit la base des orbitales moléculaires servant à construire les configurations électroniques sur lesquelles seront développées les fonctions d'onde des états électroniques (algorithme HONDO).

ii) étape MRCI où l'on détermine les énergies électroniques des fonctions propres de $H_{\ell 1}$ (algorithme CIPSI).

iii) étape de diagonalisation de H= H_{él} + W^{so} dans une base d'états électroniques, choisis parmi les états MRCI calculés à l'étape précédente. Comme nous l'avons dit auparavant, on étudie l'interaction spin-orbite entre l'état a³Π et d'autres états issus des règles de sélection en se limitant aux états ayant la même asymptote de dissociation (²P + ²S) que l'état a³Π. Cette limitation d'états est rendue possible par SPINORB(utilisant l'algorithme CIPSO), capable de sélectionner dans chaque ensemble d'états MRCI correspondant à une symétrie donnée (ex: Σ⁺ et Δ), les états requis relatifs à des vecteurs propres bien précis dans l'IC.

3.3.3.2/ Extraction du pseudopotentiel spin-orbite

L'hamiltonien effectif relativiste de la molécule s'écrit sous la forme:

$$H_{\text{rel}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{v}}} \left(-\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{\alpha=1}^{N} \left(W_{\alpha}^{\text{ps}}(i) + W_{\alpha}^{\text{so}}(i) \right) + \sum_{j \alpha}^{N} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

Les opérateurs $W^{ps}_{\alpha}(i)$ et $W^{so}_{\alpha}(i)$ représentent respectivement le pseudopotentiel *ab initio* monoélectronique (cf. chapitre 1) et le potentiel effectif de spin-orbite, tous deux associés à l'atome α . Bien que le pseudo-opérateur de spin-orbite $W^{so}_{\alpha}(i)$ soit monoélectronique, il contient implicitement la majeure partie des contributions biélectroniques de l'atome α .

L'opérateur W_{α}^{so} , de type semi-local, est construit à partir d'un calcul relativiste, qui essaie de reproduire au mieux, le paramètre spin-orbite expérimental dans une configuration donnée de l'atome α . Dans le cas de l'atome de gallium, l'extraction de W_{Ga}^{so} a été faite sur la configuration ²P de l'atome, de telle façon à ce que $E(^{2}P)=826.24$ cm⁻¹. En transformant cet opérateur W_{Ga}^{so} en un opérateur non local, ce dernier est enfin utilisé en fin de chaîne de nos calculs HONDO+ CIPSI, grâce à l'algorithme SPINORB.

3.4/ Structure fine du premier état excité de GaH

3.4.1/ L'éclatement de l'état $a^{3}\Pi$

La figure 3.3 illustre l'effet de la prise en compte du couplage spin-orbite sur la structure de l'état a³Π: nous assistons à l'éclatement de ce dernier état en ses trois composantes Ω =0,1 et 2. Pour expliquer simplement ce fait, utilisons la théorie des perturbations [12-13] en considérant l'hamiltonien électronique H_{él} comme l'hamiltonien non perturbé et l'hamiltonien de spin-orbite H_{so} comme l'hamiltonien perturbatif. Ceci est justifié dans la mesure où les différences d'énergie électroniques $\Delta E_{él}$ sont très grandes par rapport aux écarts spin-orbite attendus (l'expérience évalue $\Delta E_{so}(a^{3}\Pi) = 286 \text{ cm}^{-1}$ [11]). En nous intéressant tout d'abord à la forme des fonctions d'onde perturbées des états $a^{3}\Pi_{0}$, $a^{3}\Pi_{1}$ et X¹ Σ^{+} , nous écrivons:

$$\begin{split} &|\widetilde{a^{3}\Pi_{0}}\rangle^{e} \approx |a^{3}\Pi_{0}\rangle^{e} + \frac{\xi_{2\sigma1\pi}}{T_{e}(a^{3}\Pi)} |X^{1}\Sigma^{+}\rangle \text{ avec } \qquad \xi_{2\sigma1\pi} = -\frac{\langle 2\sigma|\hat{a}\ell^{-}|1\pi^{+}\rangle}{\sqrt{2}} \\ &|\widetilde{a^{3}\Pi_{1}}\rangle \approx |a^{3}\Pi_{1}\rangle - \frac{A(a^{3}\Pi)}{T_{e}(a^{3}\Pi) - T_{e}(A^{1}\Pi)} |A^{1}\Pi\rangle + \frac{\xi_{3\sigma1\pi}}{T_{e}(a^{3}\Pi) - T_{e}(3\Sigma^{+})} |3\Sigma^{+}\rangle \\ &\text{ avec } A(a^{3}\Pi) = \frac{\langle 1\pi|\hat{a}|1\pi\rangle}{2} \qquad \text{ et } \qquad \xi_{3\sigma1\pi} = \frac{\langle 1\pi^{+}|\hat{a}\ell^{+}|3\sigma\rangle}{2\sqrt{2}} \\ &|\widetilde{X^{1}\Sigma^{+}}\rangle \approx |X^{1}\Sigma^{+}\rangle - \frac{\xi_{2\sigma1\pi}}{T_{e}(a^{3}\Pi)} |a^{3}\Pi_{0}\rangle \end{split}$$

La notation "tilde" indique que les états en question sont des états perturbés (états électroniques relativistes, c'est-à-dire incluant l'effet spin-orbite). Ces nouvelles formes approchées des

fonctions d'onde des trois états $a^{3}\Pi_{0}$, $a^{3}\Pi_{1}$ et $X^{1}\Sigma^{+}$ permettent d'expliquer les émissions spontanées des deux composantes $\Omega = 0$ et $\Omega = 1$ de l'état $a^{3}\Pi$ vers l'état fondamental $X^{1}\Sigma^{+}$. En effet, les faibles caractères ${}^{1}\Sigma^{+}$ de l'état $a^{3}\Pi_{0}$ et de l'état ${}^{3}\Pi_{0}$ du $X^{1}\Sigma^{+}$ permettent d'expliquer la probabilité non nulle de la transition $a^{3}\Pi_{0}^{---->}X^{1}\Sigma^{+}$:

$$\langle \widetilde{a^{3}\Pi_{0}} | \overrightarrow{\mu_{e}} | \widetilde{X^{1}\Sigma^{+}} \rangle \approx \frac{\xi_{2\sigma1\pi}}{T_{e}(a^{3}\Pi)} \left(\langle X^{1}\Sigma^{+} | \mu_{z} | X^{1}\Sigma^{+} \rangle - \langle a^{3}\Pi_{0} | \mu_{z} | a^{3}\Pi_{0} \rangle \right)$$

De la même manière, le très léger caractère $A^1\Pi$ dans la fonction d'onde du $a^3\Pi_1$ permet d'écrire:

$$\langle \widetilde{a^{3}\Pi_{1}} | \ \overrightarrow{\mu_{e}} | \widetilde{X^{1}\Sigma^{+}} \rangle \approx (-\frac{A(a^{3}\Pi)}{T_{e}(a^{3}\Pi) - T_{e}(A^{1}\Pi)} \langle A^{1}\Pi | \ \mu^{+} | X^{1}\Sigma^{+} \rangle - \frac{\xi_{2\sigma1\pi}}{T_{e}(a^{3}\Pi)} \langle a^{3}\Pi | \ \mu_{z} | a^{3}\Pi \rangle) \neq 0$$

et d'expliquer l'observation de l'émission spontanée $a^3\Pi_1 - - - > X^1\Sigma^+$.

Si nous examinons cette fois-ci les modifications induites par le couplage spin-orbite sur les énergies, nous avons en utilisant la théorie des perturbations du second ordre:

$$\begin{split} & E(\widetilde{a^{3}\Pi_{0}^{e}}) \approx T_{e}(a^{3}\Pi) - A(a^{3}\Pi) + \frac{\xi_{2\sigma1\pi}}{T_{e}(a^{3}\Pi)} \\ & E(\widetilde{a^{3}\Pi_{0}^{f}}) \approx T_{e}(a^{3}\Pi) - A(a^{3}\Pi) + \frac{2\xi_{3\sigma1\pi}}{T_{e}(a^{3}\Pi) - T_{e}(3\Sigma^{+})} \\ & E(\widetilde{a^{3}\Pi_{1}}) \approx T_{e}(a^{3}\Pi) + \frac{A(a^{3}\Pi)^{2}}{T_{e}(a^{3}\Pi) - T_{e}(A^{1}\Pi)} + \frac{\xi_{3\sigma1\pi}}{T_{e}(a^{3}\Pi) - T_{e}(3\Sigma^{+})} \\ & E(\widetilde{a^{3}\Pi_{2}}) \approx T_{e}(a^{3}\Pi) + A(a^{3}\Pi) \end{split}$$

Nous constatons que l'état $a^3\Pi$ éclate en trois composantes-multiplets $\Omega = 0$, 1, 2 quasiéquidistantes en énergie. L'interaction spin-orbite introduit la notion de *structure fine*. Bien entendu, les calculs SPINORB que nous avons effectués ne se limitent pas à l'approximation monoconfigurationnelle adoptée ci-dessus dans un but simplificateur. Ils englobent les interactions entre tous les déterminants inclus dans l'espace MRCI.



Figure 3.3: Eclatement spin-orbite du triplet $a^3\Pi$

La table 3.4 suivante présente les constantes spectroscopiques des états fondamental et premier excité après prise en compte de l'effet spin-orbite. Les résultats montrent que nos calculs relativistes sont d'une excellente fiabilité.
Chapitre 3	De	ésexcitation	radiative d	les composantes	spin-orbite S	2 =	$0 et \Omega =$	1 du premier.	
------------	----	--------------	-------------	-----------------	---------------	-----	-----------------	---------------	--

Etats	$X^{1}\Sigma^{+}$	a ³ ∏0f	a ³ ∏ _{0e}	a ³ ∏1	а ³ П2
T_e (cm ⁻¹) calc.	0	16734.5	16738.90	16945.50	17164.26
exp.	0	17333.0	17337.08	17622.01	
err.		3.5%	3.5%	3.8%	
$R_e(Å)$ calc.	1.6868	1.6158	1.6158	1.6156	1.6206
exp.	1.6630	1.6338	1.6292	1.5925	1.5785
err.	1.4%	1.1%	0.8%	1.45%	2.7%
ω_e (cm ⁻¹) calc.	1633.44	1580.00	1580.43	1582.17	1607.50
exp.	1604.52	1492.50	1640.54	1631.17	
err.	1.8%	5.5%	3.7%	3%	
	5 069	6 109	6 109	6 500	6 460
B_e (cm ⁻¹) calc. exp.	6.137	6.358	6.394	6.692	6.460 6.811

 Table 3.4: Constantes spectroscopiques des états fondamental et premier excité après prise en compte de l'effet spin-orbite.

Pour pouvoir calculer les durées de vie vibroniques des états $a^3\Pi_0$ et $a^3\Pi_1$, il est nécessaire de passer par le calcul des moments de transitions électroniques dipolaires $\langle a^3\Pi_1 | \mu^+ | X^1 \Sigma^+ \rangle$ et $\langle a^3\Pi_0 | \mu^+ | X^1 \Sigma^+ \rangle$, grâce au programme TRANSO servant à déterminer les moments de transition électroniques dipolaires entre des vecteurs propres issus du calcul précédent (vecteurs propres de l'hamiltonien H_{él}+H_{so}).

3.5/ Désexcitation radiative des états $a^3\Pi_0$ et $a^3\Pi_1$

3.5.1/ Calcul ab initio des moments de transition

L'algorithme TRANSO permet de calculer les moments de transition dipolaires électriques entre vecteurs propres de H_{él}+W^{so} issus d'un calcul SPINORB. Notre attention porte évidemment sur le calcul des éléments matriciels $\langle a^3\Pi_1 | \ \mu^+ | X^1\Sigma^+ \rangle$ et $\langle a^3\Pi_0 | \ \mu^+ | X^1\Sigma^+ \rangle$ Nos calculs utilisant des fonctions de base de type réel, donnent des composantes pi Π_x et Π_y dégénérées en énergies. Whiting et al [14] attirent notre attention sur le fait que pour les transitions $\Sigma < ---> \Pi$, l'élément de matrice $\langle \Pi^+ | \frac{\mu_x + i\mu_y}{\sqrt{2}} | \Sigma \rangle$ est égal à l'élément de matrice $\langle \Pi_x | \mu_x | \Sigma \rangle$. La figure 3.4 ci-dessous montre l'évolution des moments de transition dipolaires électriques de $a^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ et $a^3\Pi_0 - X^1\Sigma^+$ en fonction de la distance internucléaire de GaH.



Figure 3.4: Evolution des moments de transition relatifs aux désexcitations des composantes $\Omega = 0$ et 1 de l'état $a^3\Pi$

3.5.2/ Coefficients d'Einstein

Les tables ci-dessous représentent les coefficients d'Einstein d'émission spontanée relatifs aux désexcitations des deux compsantes $\Omega=0$ et $\Omega = 1$ de l'état électronique a³ Π .

v~\v"	0	1	2	3	4
0	1857	209	3	1	
1	164	1513	255	22	
2	24	185	1384	191	70
3	3	45	142	1322	66
4		7	54	86	1259
5		1	11	59	25
6			2	10	74
7				3	7
8				1	3

Table 3.5: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v,v}$ (en s⁻¹) de la transition ${}^{3}\Pi_{1} \longrightarrow {}^{1}\Sigma^{+}$

	Chapitre 3/ Désexcitation	radiative des composant	es spin-orbite $\Omega = 0$	et $\Omega = 1$ du premier
--	---------------------------	-------------------------	-----------------------------	----------------------------

v"\v"	0	1	2	3	4
0	70	267	33	4	1
1	50	274	657	15	20
2	3	123	605	933	
3	1	7	257	1327	1140
4		3		758	2400
5			13	31	1743
6			1	20	200
7				1	57
					1

Table 3.6: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v'v''}$ (en s⁻¹)de la transition ${}^{3}\Pi_{0e} \longrightarrow {}^{1}\Sigma^{+}$

3.5.3/ Durées de vie radiatives

Nous avons calculé les durées de vie pour les plus bas états de vibration des états $a^3\Pi_{0e}$ et $a^3\Pi_1$ présentées dans la table 3.7.

Etat \ v'	0	1	2	3	4
a ³ ∏ _{0e}	8063	1482	639	324	180
a ³ ∏1	488	510	540	590	665

Table 3.7: Durées de vie des cinq premiers états vibroniques de $a^{3}\Pi_{0e}$ et $a^{3}\Pi_{1}$ exprimées en μ s.

Références du Chapitre 3

- [1] J. Schamps, Oscillator Strenghts an Excited State Lifetimes in Metallic Hydrides an Oxides, in *Molecules in the Stellar Environment* p376, LNP **428**, Jørgensen (Ed.)
- [2] M.L. Ginter, K.K. Innes, J.Mol.Spectrosc., 7, 64-80 (1961)
- [3] H. Neuhaus, Arkiv. Fysik., 14, 551 (1959)
- [4] G-B. Kim, K. Balasubramanian, J.Mol.Spectrosc., 134, 412-420 (1989)
- [5] M. Kronekvist, A. Lagerqvist, H. Neuhaus, J.Mol.Spectrosc., 39, 516-518 (1989)
- [6] J.H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys., 23, 213 (1951)
- [7] L. Veseth, Theor. Chimi. Acta, 18, 368 (1970)
- [8] K. Kayama, J.C. Baird, J. Chem. Phys., 46, 2604 (1967)
- [9] C. Teichteil, M. Pélissier, F. Spiegelmann, Chem. Phys., 81, 273-282 (1983)
- [10] C. Teichteil, F. Spiegelmann, Chem. Phys., 81, 283-296 (1983)
- [11] K.P. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. IV, "Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979
- [12] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique Quantique, Tome 2, Collc. Enseignement des Sciences, 16
- [13] L. Landau, E. Lifchitz, Mécanique Quantique, Tome III, Ed.MIR, Moscou 1967
- [14] E.E. Whiting, A. Schadee, J.B. Tatum, J.T. Hougen, R.W. Nicholls, J.Mol.Spectrosc., 80,249 (1980)

Chapitre 4

R-centroïde d'oscillateurs harmoniques et extension à l'interaction lié-*continuum*

L'étude suivante généralise les propriétés du r-centroïde en l'étendant au cas plus réaliste de deux oscillateurs harmoniques de fréquences de vibration différentes deux à deux. Pour ce faire, nous construisons un modèle simple reposant sur les propriétés de l'oscillateur harmonique, qui présente l'avantage de mener à sa limite, à un autre champ d'étude, celui de l'interaction vibronique entre un état lié et un état du *continuum*. Ce genre d'interaction sera bien décrit lorsqu'on saura évaluer et calculer avec précision les facteurs de Franck-Condon (qui ne sont autres que les carrés des recouvrements des fonctions d'onde) et les r-centroïdes entre les niveaux vibroniques interagissant.

Bien qu'il soit naturel de modéliser les fonctions d'onde vibroniques de l'état lié par les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique, il n'en est apparemment pas de même pour les états du continuum. Ce problème de l'interaction lié-continuum est apparu dès les débuts de la mécanique quantique. Il a fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels nous citerons simplement deux exemples en rapport avec nos études. En 1937, Fink et Goodeve (1) s'intéressent à l'interprétation quantique du spectre d'absorption continu du bromure de méthyle BrCH₃: ils modélisent la fonction d'onde d'un état du continuum par une fonction approximative qui repose sur la méthode semi-classique WKB (Wenzel-Kramers-Brillouin). En 1970, Riess (2) étudie les facteurs de Franck-Condon de spectres continus. Il donne une formule approximative du facteur de Franck-Condon concernant la transition vibronique partant d'un niveau v = 0 d'un état lié d'une molécule diatomique vers un état d'un *continuum*. Pour cela, il modélise la fonction d'onde du continuum par une fonction sinusoïdale. Dans cette approximation les valeurs des facteurs de Franck-Condon ne sont pas en très bon accord avec les calculs exacts numériques de ces derniers. Nous verrons dans ce qui suit que le modèle des interactions d'oscillateurs harmoniques permet de mieux représenter les états de vibrations du continuum.

4.1/ Concept de r-centroïde

La notion de r-centroïde a une place importante dans le domaine de la spectroscopie électronique des molécules diatomiques, particulièrement dans l'étude des transitions vibroniques et plus globalement dans toute situation physique faisant intervenir deux états électroniques différents. Le r-centroïde de deux états de vibration $|v', r_e', \omega'>$ et $|v'', r_e'', \omega''>$ relatifs à deux états électroniques Λ' et Λ'' différents est défini par:

$$\bar{\mathbf{r}}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''} = \frac{\langle \mathbf{v}', \mathbf{r}_{e}', \boldsymbol{\omega}' | \mathbf{R} | \mathbf{v}'', \mathbf{r}_{e}'', \boldsymbol{\omega}'' \rangle}{\langle \mathbf{v}', \mathbf{r}_{e}', \boldsymbol{\omega}' | \mathbf{v}'', \mathbf{r}_{e}'', \boldsymbol{\omega}'' \rangle}$$
(1)

où **R** est l'opérateur de séparation internucléaire entre r'_e et r''_e , distances internucléaires d'équilibre respectives des deux états électroniques interagissant.

Le r-centroïde s'avère très utile dans le calcul des interactions dues à des opérateurs $f(\mathbf{R})$ fonctions de l'opérateur **R**. En effet, dans la zone de recouvrement non négligeable entre les fonctions d'onde des états de vibration lv', r_e' , $\omega' >$ et lv", r_e ", $\omega''>$, il est possible de faire un développement en série de Taylor autour de la valeur particulière $\bar{r}_{v'v''}$.

$$f(\mathbf{R}) = f(\bar{r}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''}) \cdot \mathbf{I} + f'(\bar{r}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''}) \cdot (\mathbf{R} - \bar{r}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''}) \cdot \mathbf{I} + o(\mathbf{R} - \bar{r}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''}) \cdot \mathbf{I}$$
(2)

Ce qui implique qu'au second ordre près:

$$\langle \mathbf{v}', \mathbf{r}'_{e}, \boldsymbol{\omega}' | \mathbf{f}(\mathbf{R}) | \mathbf{v}'', \mathbf{r}''_{e}, \boldsymbol{\omega}'' \rangle \approx \mathbf{f}(\overline{\mathbf{r}}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''}) \cdot \langle \mathbf{v}', \mathbf{r}'_{e}, \boldsymbol{\omega}' | \mathbf{v}'', \mathbf{r}''_{e}, \boldsymbol{\omega}'' \rangle$$
 (3)

En appliquant cette dernière relation dans le cas particulier de l'étude des transitions vibroniques où le moment de transition électronique $M_e^{\Lambda' \Lambda''}(\mathbf{R})$ varie linéairement en fonction de R dans la zone de recouvrement des fonctions d'onde des états de vibrations v' et v'', nous avons:

$$\langle \mathbf{v}', \mathbf{r}'_{e}, \omega' | M_{e}^{\wedge' \wedge''}(\mathbf{R}) | \mathbf{v}'', \mathbf{r}''_{e}, \omega'' \rangle \approx M_{e}^{\wedge' \wedge''}(\mathbf{r}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''}) \cdot \langle \mathbf{v}', \mathbf{r}'_{e}, \omega' | \mathbf{v}'', \mathbf{r}''_{e}, \omega'' \rangle$$
 (4)

L'intensité $I_{v'v''}^{\Lambda''}$ de la transition vibronique (Λ' , v') ---> (Λ'' , v'') étant proportionnelle au carré de l'intégrale de transition ci-dessus, nous avons:

$$I_{v'v''}^{\Lambda'\Lambda''} \approx (M_e^{\Lambda'\Lambda''}(\bar{r}_{v'v''}))^2 . S_{v'v''}^2$$
 (5)

Le carré de l'intégrale de recouvrement $q_{v'v''} = S_{v'v''}^2 = \langle v', r_e', \omega' | v'', r_e'', \omega'' \rangle^2$ est connu sous le nom de facteur de Franck-Condon.

4.2/ Interaction vibronique entre deux oscillateurs harmoniques de fréquences différentes

4.2.1/ Modélisation de l'interaction

Ce paragraphe expose nos résultats relatifs à l'étude des interactions vibroniques entre deux oscillateurs de fréquences différentes. Soient deux états électroniques Λ' et Λ'' interagissant. Ces deux états sont modélisés par deux oscillateurs harmoniques de fréquences respectives ω' et ω'' , situés à des distances d'équilibre respectives r_e' et r_e'' . Les demi-largeurs classiques de leurs niveaux v = 0 sont w' = $\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega'}}$ et w'' = $\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega''}}$. Soit μ la masse réduite

de la molécule ou du système oscillant étudié et y une nouvelle origine des abscisses définie par $y = r - r_e$ ". L'énergie électronique E"(y) qui sert de potentiel pour l'oscillateur harmonique de fréquence ω " est donnée par la fonction très simple:

$$E''(y) = \frac{\mu \omega''^2 y^2}{2}$$
(6)

Soit \mathcal{T} la tangente à la courbe de potentiel du deuxième état (de fréquence ω ") en $r = r_e$ '. La pente p de la tangente \mathcal{T} au point $y = -b = r_e' - r_e$ " est donnée par la dérivée première de E"(y) en ce point: $p = \mu \omega''^2 b$. La courbure c de l'oscillateur harmonique de fréquence ω " est définie par la dérivée seconde de E"(y) en y = -b. Sa valeur vaut $\mu \omega''^2$, elle reste toujours positive et est reliée à la pente de \mathcal{T} par la relation p = cb. La figure en Appendice 1 illustre notre modèle.

En introduisant trois paramètres sans dimension, nous allons établir une formule de rcentroïde, très générale, simple à l'usage et à l'analyse. Ces paramètres sont les suivants:

- le paramètre B de décalage internucléaire défini par

$$B = \frac{r''_{e} - r'_{e}}{w_{0}} = \frac{b}{w_{0}}$$
(7a)
$$w_{0} = \sqrt{\frac{w''w'}{\epsilon}} \qquad \text{et} \qquad \epsilon = \frac{1}{2} (\sqrt{\gamma} + \sqrt{\frac{1}{\gamma}}) \qquad (\text{réf. 3})$$

où

- le rapport γ des fréquences de vibration des deux oscillateurs harmoniques défini par

$$\gamma = \frac{\omega'}{\omega''} \tag{7b}$$

- la courbure réduite C relative à l'oscillateur harmonique de fréquence ω " définie par

$$C = \frac{c w'^2}{\omega'_e} = \frac{1}{\gamma^2}$$
(7c)

- la pente réduite T définie par T = p
$$\frac{w'}{\omega_{e'}}$$
 (7d)

Pour une masse réduite μ donnée, un problème concret sera fonction de trois paramètres: $(r'_e - r''_e)$, ω'_e , ω''_e ou, si on préfère la généralité et la compacité des formules, B, γ et w_o représentant la demi-largeur "moyenne" (au sens "moyenne géométrique") des niveaux v = 0.

4.2.2/ Formes analytiques du r-centroïde $\overline{r}_{v'v''}$ et du recouvrement vibrationnel $S_{v'v''}$

Soit M le point de croisement entre les deux états Λ' et Λ'' décrits précédemment quand on les déplace en énergie pour faire coïncider leurs énergies minimales (voir figure en Appendice 1). On montre que l'abscisse r_M du point M s'écrit sous la forme:

$$r_{M} = \frac{\gamma}{\gamma + 1} r_{e}' + \frac{1}{\gamma + 1} r_{e}''$$
 (8)

L'opérateur **R** peut se mettre sous la forme $\mathbf{R} = (\frac{\gamma}{\gamma+1}\mathbf{r}_{e}' + \frac{1}{\gamma+1}\mathbf{r}_{e}'')\mathbf{I} + \mathbf{X}$

Dans la suite, on considérera le point M comme origine des abscisses et X remplacera donc R comme opérateur de position. En conséquence la définition du r-centroïde peut s'écrire:

$$\bar{\mathbf{r}}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''} = \mathbf{r}_{\mathbf{M}} + \frac{\langle \mathbf{v}', \mathbf{r}_{e}', \hat{\boldsymbol{\omega}} | \mathbf{X} | \mathbf{v}'', \mathbf{r}_{e}'', \hat{\boldsymbol{\omega}'} \rangle}{\langle \mathbf{v}', \mathbf{r}_{e}', \hat{\boldsymbol{\omega}} | \mathbf{v}'', \mathbf{r}_{e}'', \hat{\boldsymbol{\omega}'} \rangle} = \frac{\gamma}{\gamma+1} \mathbf{r}_{e}'' + \frac{1}{\gamma+1} \mathbf{r}_{e}'' + \overline{\mathbf{x}}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''}$$
(9)

Le dernier terme $\overline{x}_{v'v''}$ sera désormais appelé x-centroïde.

En utilisant l'opérateur de translation $T(\ell) = \exp(-\frac{i}{\hbar}\ell \mathbf{p})$ nous avons les transformations suivantes:

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}_{e}') | \mathbf{v}', \, \boldsymbol{\omega}', \, \mathbf{0} \rangle = | \mathbf{v}', \, \boldsymbol{\omega}', \, \mathbf{r}_{e}' \rangle \qquad \text{et} \qquad \mathbf{T}(\mathbf{r}_{e}'') | \mathbf{v}'', \, \boldsymbol{\omega}'', \, \mathbf{0} \rangle = | \mathbf{v}'', \, \boldsymbol{\omega}'', \, \mathbf{r}_{e}'' \rangle$$

Sachant que dans le formalisme de seconde quantification (4), l'opérateur X s'écrit pour un oscillateur harmonique de fréquence ω comme:

$$\mathbf{X} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\mathbf{a} + \mathbf{a}^{+}) \qquad \text{avec} \quad \mathbf{a} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} (\mathbf{r} + i\frac{\mathbf{p}}{\mu\omega}) \quad \text{et} \quad \mathbf{a}^{+} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} (\mathbf{r} - i\frac{\mathbf{p}}{\mu\omega})$$

a et a⁺ étant les opérateurs d'annihilation et de création (4), tels que:

$$\mathbf{a} | \mathbf{v} \rangle = \sqrt{\mathbf{v}} | \mathbf{v} - 1 \rangle$$
 et $\mathbf{a}^+ | \mathbf{v} \rangle = \sqrt{\mathbf{v} + 1} | \mathbf{v} + 1 \rangle$

nous aboutissons à l'expression ci-dessous du x-centroïde défini par :

$$\overline{\mathbf{x}}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''} = \frac{\langle \mathbf{v}', \, \boldsymbol{\omega}', \, \mathbf{r}_{\mathbf{e}}' \mid \mathbf{X} \mid \mathbf{v}'', \, \boldsymbol{\omega}'', \, \mathbf{r}_{\mathbf{e}}'' \rangle}{\langle \mathbf{v}', \, \boldsymbol{\omega}', \, \mathbf{r}_{\mathbf{e}}' \mid \mathbf{v}'', \, \boldsymbol{\omega}'', \, \mathbf{r}_{\mathbf{e}}'' \rangle}$$

$$\overline{\mathbf{x}}_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega''}} \left(\langle \mathbf{v}', \, \boldsymbol{\omega}', \, \mathbf{0} \mid \mathbf{T}^{\dagger}(\mathbf{r}_{\mathbf{e}}') \, \mathbf{a} \, \mathbf{T}(\mathbf{r}_{\mathbf{e}}'') \mid \mathbf{v}'', \, \boldsymbol{\omega}'', \, \mathbf{0} \right)$$

$$+ \langle \mathbf{v}', \, \boldsymbol{\omega}', \, \mathbf{0} \mid \mathbf{T}^{\dagger}(\mathbf{r}_{\mathbf{e}}') \, \mathbf{a}^{\dagger} \, \mathbf{T}(\mathbf{r}_{\mathbf{e}}'') \mid \mathbf{v}'', \, \boldsymbol{\omega}'', \, \mathbf{0} \rangle \right)$$

$$(10)$$

En utilisant les relations de commutation $[a, T(\ell)] = [a^+, T(\ell)] = \ell T(\ell)$, en développant et en introduisant les paramètres γ , w_o et B, nous obtenons une forme analytique assez simple du X-centroïde réduit défini par:

$$\overline{X}_{v'v''} = \frac{\overline{x}_{v'v''}}{w_0} = \frac{v'-v''}{B} \cdot \left\{1 - \frac{\delta(\sqrt{v''(v'+1)} \ S_{v'+1, v''-1} + \sqrt{v'(v''+1)} \ S_{v'-1, v''+1})}{(v'-v'') \ S_{v'v''}}\right\}$$
(11)

où $\delta = \frac{1}{2} (\sqrt{\gamma} - \sqrt{\frac{1}{\gamma}})$ (réf. 3)

Les recouvrements vibrationnels $S_{v'v''}$ sont générés à partir de la formule de récurrence:

$$S_{v'+1, v''} = \frac{\alpha'' S_{v'v''} + \sqrt{v''} S_{v', v''-1} + \delta \sqrt{v'} S_{v'-1, v''}}{\epsilon \sqrt{v'+1}}$$
(12)
avec $\alpha'' = \frac{r_e'' - r_e'}{\sqrt{2} w''}$

à laquelle nous aboutissons après plusieurs développements de la forme analytique de $S_{v'v'}$ donnée par Katriel (3). En définitive, le r-centroïde de deux états de vibration s'écrit sous la forme:

$$\bar{\mathbf{r}}_{\mathbf{v'v''}} = \mathbf{r}_{\mathbf{M}} + \frac{\mathbf{v'-v''}}{\mathbf{B}} \mathbf{w}_{\mathbf{0}} \left\{ 1 - \frac{\delta \left(\sqrt{\mathbf{v''(v'+1)}} \; \mathbf{S}_{\mathbf{v'+1}, \, \mathbf{v''-1}} + \sqrt{\mathbf{v'(v''+1)}} \; \mathbf{S}_{\mathbf{v'-1}, \, \mathbf{v''+1}} \right)}{\left(\mathbf{v'-v''} \right) \mathbf{S}_{\mathbf{v'}, \, \mathbf{v''}}} \right\}$$
(13)

4.2.3/ Cas particuliers des transitions v' = 0 -----> v''

Le cas le plus souvent rencontré expérimentalement en absorption est celui où celle-ci se fait à partir de l'état fondamental v' = 0. Nous étudions donc maintenant le cas particulier du r-centroïde de la transition de l'état de vibration v' = 0 vers un autre état de vibration v''quelconque.

Pour v' = 0 la relation (13) devient,

en utilisant les paramètres réduits γ et B:

$$\bar{\mathbf{r}}_{0,\mathbf{v}''} = \mathbf{r}_{\mathbf{M}} - \frac{\mathbf{v}'' \,\mathbf{w}_{0}}{B} \quad (1 + \frac{\frac{1}{2} \,(\gamma^{1/2} - \gamma^{-1/2}) \,\mathbf{S}_{1,\,\mathbf{v}''-1}}{\sqrt{\mathbf{v}''} \,\mathbf{S}_{0,\,\mathbf{v}''}}) \qquad \text{valable pour } \mathbf{v}'' \ge 1 \tag{14}$$

ou en utilisant les paramètres réduits T et γ :

$$\bar{\mathbf{r}}_{0,\mathbf{v}''} - \mathbf{r}_{e}' = \frac{2\mathbf{w}'}{\gamma+1} \left(\frac{T\gamma^2}{2} - \frac{\mathbf{v}''}{T\gamma} - \frac{\sqrt{\mathbf{v}''\gamma(\gamma-1)}S_{1,\mathbf{v}''-1}}{2T\gamma^2} \right) \qquad \text{valable pour } \mathbf{v}'' \ge 0 \tag{15}$$

Comme illustration, nous proposons nos résultats relatifs aux trois transitions v' = 0 - v' = 0, 1, 2.

4.2.3.1/ La transition v' = 0 - v'' = 0

Pour la séquence $\Delta v = 0$ nous constatons d'après la relation (13) que le r-centroïde \bar{r}_{00} se trouve à l'emplacement de l'abscisse du point de croisement M précédemment cité, c'est-àdire $\bar{r}_{00} = \frac{\gamma \dot{r}_e}{\gamma + 1} + \frac{\ddot{r}_e}{\gamma + 1}$ quelle que soit la valeur de γ . Les choses sont moins nettes pour les autres $\bar{r}_{0v''}$ (v'' \neq 0). A titre d'exemple, nous exposons nos résultats relatifs aux deux transitions v' = 0 --->v' = 1, 2.

4.2.3.2/ La transition v' = 0 --->v'' = 1

Le figure 4.3 ci-dessous montre l'évolution du X-centroïde réduit \overline{X}_{01} en fonction du paramètre B pour différentes valeurs de γ .



Figure 4.3: Évolution du X-centroïde réduit de la transition vibronique v'= 0 - - - v'' = 1en fonction du paramètre de décalage internucléaire B



4.2.3.3/ La transition v' = 0 --->v" = 2

Figure 4.4: Évolution du X-centroïde réduit de la transition vibronique v'=0 ---->v''=2en fonction du paramètre de décalage internucléaire B

4.3/ Les interactions vibroniques lié-continuum

4.3.1/ Modélisation des fonctions d'onde du *continuum* dans la zone de recouvrement

Nous désirons étudier ici le r-centroïde de l'interaction entre le niveau vibronique lié v = 0 d'un oscillateur harmonique de pulsation ω_e' et chacun des niveaux non liés appartenant au continuum d'une courbe de potentiel électronique dissociative.

Il est nécessaire de noter tout d'abord que les intégrales intervenant dans la définition (1) du r-centroïde mettent en jeu le produit des fonctions d'onde des deux oscillateurs. Comme la fonction d'onde de l'état lié v' = 0 est très localisée en R, pratiquement entre r_e' w' et r_e' + w', il n'est utile de connaître avec précision la fonction d'onde du continuum que dans cette étroite zone de recouvrement. Nous appellerons partie "utile" cette portion de la fonction d'onde. De plus, si on suppose que la courbe de potentiel dissociative peut être assimilée à une droite sur ladite zone de recouvrement, la partie "utile" de la fonction d'onde du continuum est entièrement déterminée par la pente de cette droite. Par un passage à sa limite, notre modèle d'oscillateurs harmoniques en interaction permet justement d'accéder à une représentation très satisfaisante et analytiquement maniable, de cette partie "utile" de la fonction d'onde du continuum. Il suffit pour cela de faire tendre ω_e vers zéro dans l'un des états (disons ω_e " dans l'état Λ ") tout en maintenant la pente p (ou la pente réduite T) en r_e ' de l'oscillateur Λ " à la valeur fixée par les données du problème posé. La pulsation ω_e ' étant elle aussi une donnée fixée, ceci revient à faire tendre γ vers l'infini pour une valeur de p (ou de T) fixée. Cependant, même si la partie "utile" de la fonction d'onde épouse la forme de celle d'une fonction du continuum dans la zone de recouvrement, il ne faut pas perdre de vue que la courbe de potentiel de l'état électronique Λ " reste toujours celle d'un oscillateur harmonique dont la séparation d'équilibre r_e " s'éloigne de r_e ' au fur et à mesure que γ augmente et que le mur externe s'éloigne vers l'infini.

Ainsi, dans et au voisinage de la zone de recouvrement $[r_e' - w', r_e' + w']$, la fonction d'onde approchée d'un état du continuum près de son mur interne a la forme d'un lobe externe de fonction d'onde d'oscillateur harmonique, c'est-à-dire de la première oscillation de la fonction:

$$\psi_{\mathbf{v}''}(\mathbf{x}) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^{\mathbf{v}''} \mathbf{v}''!}} \exp\left(-\frac{\beta^2 x^2}{2}\right) \mathbf{H}_{\mathbf{v}''}(\beta \mathbf{x})$$
(16)

avec H_v" le polynôme d'Hermite de degré v" défini par:

$$H_{v''}(\beta x) = (-1)^{v''} e^{\beta x^2} \cdot \frac{d^{v''}}{d(\beta x)^{v''}} (e^{-\beta x^2})$$
(17)

où
$$\beta = \sqrt{\frac{\mu\omega''}{\hbar}} = \frac{1}{w''}$$
.

Les fonctions d'onde $\psi_{y''}(x)$ sont générées à partir de la relation de récurrence:

$$\psi_{\mathbf{v}''}(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{x}\beta\sqrt{2} \ \psi_{\mathbf{v}''}(\mathbf{x}) - \sqrt{\mathbf{v}''} \ \psi_{\mathbf{v}''-1}(\mathbf{x})}{\sqrt{\mathbf{v}''+1}}$$
(18)

$$\psi_0(x) = (\frac{\beta^2}{\pi})^{1/4} e^{\frac{\beta^2 x^2}{2}} H_0(\beta x)$$

avec

$$\psi_1(x) = (\frac{\beta^2}{\pi})^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{\beta^2 x^2}{2}} H_1(\beta x)$$

où H₀ (βx) = 1 et H₁ (βx) = 2 βx .

Si on appelle R" le point tournant de l'état du continuum considéré, alors le paramètre v" dans l'équation ci-dessus est défini par:

$$(\mathbf{v}'' + \frac{1}{2}) = \frac{\mu}{2\hbar^2} \,\omega''_{e} (\mathbf{r}''_{e} - \mathbf{R}'')^2 \tag{19}$$

Le principe de Franck-Condon stipule que l'interaction entre deux niveaux de vibration v" et v', appartenant à deux oscillateurs différents, est la plus intense quand le recouvrement vibrationnel est maximal. Cette situation se produit généralement quand les deux niveaux v" et v' sont adjacents, c'est-à-dire quand ils ont un point tournant commun. En ce qui concerne la transition où v' = 0, la situation est différente, le recouvrement maximal se réalise avec un niveau v"_⊥ qui se trouve à la verticale du niveau v' =0 en r = r_e', de par la forme de la fonction d'onde gaussienne du niveau v' =0. Ce niveau v["]_⊥ du continuum dont le point tournant est en R" = r'_e est donné par:

$$\mathbf{v''}_{\perp} + 1/2 = \frac{p^2}{2c\omega_e''} = \frac{T^2 \gamma^3}{2}$$
 (20)

Il s'avère que le modèle d'oscillateur harmonique est très satisfaisant pour reproduire les fonctions d'onde de l'état du *continuum*, c'est-à-dire pour des valeurs de γ très élevées. En effet pour $\gamma_1 > \gamma_2$ et tous deux tendant vers l'infini, il ne devrait pas y avoir de changements de forme et d'amplitude de $\psi_{v''}(x)$ dans la zone de recouvrement avec le niveau v' =0. C'est ce

qui est illustré par la figure 4.1. ci-dessous. En fixant le paramètre T et en faisant croître le paramètre γ toujours dans les valeurs élevées, donc en reculant le mur externe, on s'aperçoit que la position et la forme de $\psi_{v''}(x)$ dans la zone $[r_e' - w', r_e' + w']$ deviennent pratiquement

invariantes.



Figure 4.1: Evolution du lobe interne de la fonction d'onde du niveau $v_{\perp}^{''}$ selon γ

4.3.2/ R-centroïde de la transition verticale v'=0 ---> v''_{\perp}

En introduisant la définition (20) dans la relation (15), on aboutit à l'expression du rcentroïde de la transition verticale:

$$\bar{\mathbf{r}}_{0\mathbf{v}''\perp} - \mathbf{r}_{e}' = \frac{\mathbf{w}'}{\mathrm{T}\gamma(\gamma+1)} \left[1 - \frac{\sqrt{\mathrm{T}^{2}\gamma^{4}-\gamma}(\gamma-1)}{\sqrt{2}\gamma} \frac{\mathrm{S}_{1, \mathbf{v}''\perp}-1}{\mathrm{S}_{0, \mathbf{v}''\perp}} \right] \quad (21)$$

Dans le cas où $\gamma = 1$, on retrouve le résultat établi par Schamps (5) dans le cas de deux oscillateurs harmoniques de même fréquence: $\bar{r}_{0v''\perp} = r_e' + \frac{w}{2T}$. La différence des deux fréquences de vibration provoque une modification du terme "naturel" $\frac{w'}{T\gamma(\gamma+1)}$ déjà présent dans $\bar{r}_{0v'\perp}$ quand $\gamma = 1$, et l'apparition d'un second terme - w' $\frac{\sqrt{T^2\gamma^4 - \gamma}(\gamma-1)}{\sqrt{2}T\gamma^2(\gamma+1)}$ $\frac{S_{1,v''\perp}-1}{S_{0,v''\perp}}$. Le rapport de recouvrement $Q = \frac{S_{1,v''\perp}-1}{S_{0,v''_{\perp}}}$ est une fonction uniformément décroissante de γ dès que γ dépasse une certaine valeur. Par conséquent, le second membre de (21) tend vers zero quand γ devient infini, d'où la propriété:

"Le r-centroïde de la transition verticale entre un niveau lié v = 0 d'oscillateur harmonique et un état du continuum se trouve à la position du minimum de la courbe de potentiel de l'oscillateur".

Références du Chapitre 4

- (1) P. Fink, C.F. Goodeve, *Proc.Roy.Soc*, A163, 592 (1937)
- (2) I. Riess, J.Chem.Phys, 56, 4 (1972)
- (3) J. Katriel, J.Phys.B, Atom.Mol.Phys, 3, 1315 (1970)
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique Quantique, Tome 1, Collc.
 Enseignement des Sciences
- (5) J. Schamps, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer. 17, pp685-694 (1970)

Appendice 1: Modèle de deux oscillateurs harmoniques en interaction



Chapitre 5/ Interpretation du dédoublement-A

Chapitre 5

Interprétation du dédoublement- Λ des trois composantes Ω= 0, 1 et 2 du premier état excité a³Π de GaH

5.1/ Le dédoublement- Λ

Dans l'étude du mouvement électronique, les interactions entre le mouvement des noyaux (\vec{R}) et les moments cinétiques \vec{L} et \vec{S} sont négligées. Cependant dès que la vitesse de rotation des noyaux devient grande, ces interactions doivent être prise en compte. En effet, ce sont elles qui sont responsables d'une levée de dégénerescence entre les deux composantes (e et f) d'un même niveau rotationnel J (définition des symétries e et f donnée dans Hougen (Réf.3 de l'article)). Chaque niveau de rotation J se sépare en deux sous-niveaux d'énergies très légèrement différentes. En général, cette différence d'énergie augmente conjointement avec la vitesse de rotation des noyaux, c'est-à-dire que plus les valeurs de J sont élevées, plus le phénomène du dédoublement-A est grand. Le dédoublement-A de l'état ³Π de GaH est justement une exception à cette règle et c'est l'explication de cette anomalie qui constitue l'objet de ce chapitre.

Nous allons maintenant expliciter la théorie de ce phénomène. L'hamiltonien total H d'une molécule diatomique peut être divisé en deux hamiltoniens H_{ev} et H_R qui représentent respectivement les parties vibronique et rotationnelle de l'hamiltonien total. L'hamiltonien H_R fait intervenir les variables rotationnelles de la molécule, le moment cinétique total \vec{J} ainsi que d'autres variables et moments cinétiques (\vec{L} et \vec{S}) apparaissant dans H_{ev} . L'hamiltonien H_{ev} ne faisant pas intervenir les variables rotationnelles et le moment cinétique \vec{J} , on l'appelle souvent l'hamiltonien de *la molécule non-tournante*. L'hamiltonien $H = H_{ev} + H_R$ est alors désigné comme l'hamiltonien de *la molécule tournante*. Cette partition de H permet d'écrire la fonction d'onde totale du système Ψ comme un produit d'une partie vibronique ψ_{ev} fonction propre de H_{ev} et d'une partie rotationnelle ψ_R fonction propre de $H_R: \Psi = \psi_{ev} \psi_R$. Les énergies et fonctions d'onde électroniques de la molécule non-tournante peuvent être déterminées par l'expérience ou grâce aux calculs *ab initio*, comme nous l'avons vu aux chapitres précédents 2 et 3. Examinons de plus près la forme de l'hamiltonien H_R pour pouvoir déterminer les fonctions d'onde rovibroniques Ψ et leurs énergies correspondantes.

En général, l'hamiltonien H_R est formé d'une somme de trois termes, chacun de ces termes étant un produit d'une constante de rotation B de la molécule et du carré d'une des trois composantes du moment angulaire de rotation \vec{R} de la molécule. Pour une molécule diatomique qui ne présente pas de mouvement de rotation autour de son axe internucléaire (axe z), l'hamiltonien H_R s'écrit comme :

$$H_{R} = B(R_{x}^{2} + R_{y}^{2}) = B[(J_{x} - L_{x} - S_{x})^{2} + (J_{y} - L_{y} - S_{y})^{2}]$$

avec $B = \langle \Lambda', v' | \frac{\hbar^{2}}{2\mu R^{2}} | \Lambda'', v'' \rangle$

ou encore sachant que $\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$ et en définissant les opérateurs $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$, $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ et $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$, l'hamiltonien de rotation s'écrit:

$$H_{R} = B(J^{2} - J_{z}^{2}) + B(L^{2} - L_{z}^{2}) + B(S^{2} - S_{z}^{2}) + B(L_{+}S_{-} + L_{-}S_{+}) - B(J_{+}L_{-} + J_{-}L_{+}) - B(J_{+}S_{-} + J_{-}S_{+})$$

La première ligne de l'expression de l'hamiltonien H_r ne viole pas l'approximation de Born-Oppenheimer et couple des états Ψ tels que $\Delta S = 0$, $\Delta \Lambda = 0$ et $\Delta \Omega = 0$.

Le terme $L_+S_+ + L_S_+$ couple des états tels que:	$\Delta S=0,$	$\Delta \Sigma = -\Delta \Lambda = \pm 1 \text{ et } \Delta \Omega = 0.$
Le terme $J_{+}L_{-} + J_{-}L_{+}$ couple des états tels que:	$\Delta S = 0, \Delta \Sigma =$	= 0, $\Delta \Lambda = \pm 1 \operatorname{et} \Delta \Omega = \pm 1$.
Le terme $J_{1}S_{1} + J_{2}S_{1}$ couple des états tels que:	$\Delta S = 0, \Delta \Sigma =$	$\pm \pm 1$, $\Delta \Lambda = 0$ et $\Delta \Omega = \pm 1$.

C'est ce dernier terme qui produit, pour l'essentiel, le phénomène appelé dédoublement- Λ de l'état ³ Π .

Dans le présent chapitre, nous considérons l'hamiltonien de rotation H_R sous une forme un peu plus complète (issue du modèle du rotateur non rigide) faisant intervenir des constantes de rotation liées à la distorsion centrifuge de 1^{er} ordre D et 2nd ordre H (Réf. 6 de l'article ciaprès). Ainsi, l'hamiltonien H_r considéré s'écrit:

$$H_{R} = B\vec{R}^{2} - D\vec{R}^{4} + H\vec{R}^{6} + ...$$

Il faut pouvoir développer H_R jusqu'à cet ordre d'approximation pour pouvoir expliquer, dans l'article qui suit, le phénomène de dédoublement- Λ observé dans les trois composantes spinorbite du premier état excité de GaH.

5.2/ Interpretation and deperturbation of the Λ -doubling in the a³ Π state of GaH (Article soumis à la revue "Journal of Chemical Physics")

Interpretation and deperturbation of the Λ -type doubling in the $a^3\Pi$ state of GaH

Mouna Sbata and Joël Schamps

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules UMR 8523 CNRS Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille 1 UFR de Physique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Pages: 17

Tables: 4

Figures: 1

Abstract

The odd J -dependence of the A-doubling splitting that separates e and f levels in the $a^{3}\Pi$ state of GaH has been interpreted owing to a deperturbation study based on a partition of the hamiltonian that enables all important contributions to be effectively incorporated into the $(3 \times 3)^{3}\Pi$ blocks. Rather than limiting the zeroth-order part of the hamiltonian to electronic and vibrational movements, spin-orbit interaction is also included in it, just leaving effects linked with nuclear rotational movements outside. Thus the reasons for the peculiar behaviour of the A splitting come out in a simple and appealing way. Essentially, with such a procedure, the evolutions against increasing rotation of the A-doubling splitting i.e., the evolutions of the energy differences between e and f levels, are directly connected with fairly large differences between the rotational parameters (including first and second order centrifugal distorsion) occurring in the off-diagonal Coriolis matrix elements within the 3Π block. To a lesser extent, smaller differences between the e and f rotational constants in the diagonal elements also contribute to this evolution. The consistency of the resulting values of the main fitted difference parameters is controled via an interpretation of their orders of magnitude on the basis of a combination of experimental data and new *ab initio* calculations.

1. INTRODUCTION

The discovery of the GaH diatomic species dates back to 1959, when Neuhaus¹ observed a band spectrum at about 570 nm. He was led to assign it to spin-forbidden ${}^{3}\Pi_{0e^{-1}} \Sigma^{+}$ and ${}^{3}\Pi_{1^{-1}} \Sigma^{+}$ transitions of the hydride. In spite of the large rotational constant (B₁ = 6.5 cm⁻¹ for the v = 0 level of the Ω = 1 component), the spin-orbit separation of the two observed triplet components ($\Delta E_{0e,1}$ = 285 cm⁻¹) is large enough to ensure that, with a Y ratio (A/B) of 44, the rotational structure should be intermediate between case a and case b though with a marked case (a) tendency, especially for the lowest J-levels (say, J < 10).

A couple of years later, Ginter and Innes² obtained new spectra of GaH from a King furnace. They analyzed several bands and got accurate values of the effective spectroscopic constants of the ${}^{3}\Pi_{0e}$ and ${}^{3}\Pi_{1}$ components (already observed by Neuhaus¹). In addition they discovered a weak band they assigned to the as yet unobserved ${}^{3}\Pi_{2}$ -- ${}^{1}\Sigma^{+}$ transition. The effective B_{Ω}^{eff} constants (i.e. rotational constants provided by a band-per-band standard rotational analysis) of the ${}^{3}\Pi_{0e}$, ${}^{3}\Pi_{1}$ and ${}^{3}\Pi_{2}$ states obey fairly well the usual formula³:

$$B_{\Omega}^{\text{eff}} = B_1 (1 + 2B_1 (\Omega - 1)/A)$$
(1)

Therefore, the B_1^{eff} constant of the ${}^3\Pi_1$ component (for which $\Omega - 1 = 0$) can be safely considered as being equal to the "unperturbed" or "pure" rotational constant of the ${}^3\Pi$ electronic state: $B_1 = 6.521$ cm^{-1 2}.

Finally, in 1967, the spectra obtained in 1961² were reexamined by Poynor, Innes and Ginter⁴. They succeeded in identifying and analyzing weak Q branches associated with the last as yet unobserved component of the ³ Π state namely, ³ Π_{0f} . For later purposes it is interesting to note here that the v = 0 effective rotational constant of the ³ Π_{0f} component (B_{0f}^{eff} = 6.234 ± 0.002 cm⁻¹) is slightly different from the v = 0 effective rotational constant of the ³ Π_{0e} component (B_{0e}^{eff} = 6.246 cm⁻¹) and similarly in the other v levels. All components of the ³ Π state having been observed, Poynor *et al* were then able to determine experimentally the complete Λ -doubling separations up to J = 22. They found evolutions of the Λ -doubling splittings that proved to be very different from those evolutions usually encountered in most species and normally expected on the basis of simple arguments from molecular theory^{5,6}, whether in pure or intermediate Hund's cases.

For instance, they found that the splitting of the $\Omega = 0$ and $\Omega = 1$ components reach an unexpected extremum value for a fairly low J value. Since then, no explanation for these unusual evolutions has been given. It is the purpose of the present paper to interpret them. It will be shown that this interpretation relies on the finding of differences in diagonal and, more importantly, off-diagonal rotational constants for the e and f levels. The subtle origins of these differences and the consistency of their order of magnitude will be discussed in full details on the ground of *ab initio* calculations combined with fine experimental data.

2. THE DEPERTURBATION METHOD

2.1. The model: interactions within a subspace of low-dissociating states

A satisfactory interpretation of Λ -doubling requires that all possibly relevant effects are included in the model without making it untractable. Thus, the number of fitting parameters must remain reasonably small while no important ones should be omitted. From this point of view, it was deemed justified to adopt a model that restrains the size of the molecular basis space by retaining only the four molecular electronic states that dissociate into ground states of atomic gallium (²P) and hydrogen (2S) namely, $a^{3}\Pi$, (the subject of this study), $X^{1}\Sigma^{+}$, $A^{1}\Pi$ and the lowest $^{3}\Sigma^{+}$ state. Note that the two last of these states are dissociative (weakly for $A^{1}\Pi$, strongly for $3\Sigma^{+}$)⁷. These four electronic states generate a total of 12 spin-orbit components. All other molecular electronic states lie much higher⁷ and moreover they are not expected to be strongly coupled (especially via spin-orbit interaction) to the group of four lowest-lying states selected above. Moreover, within this group, the model was restricted to include just a single vibrational level per spin-orbit component. This poses certainly no problem for the two stable electronic states which accomodate discrete levels in their potential wells (i.e. for $a^3\Pi$, the state under study, and for the $X^1\Sigma^+$ ground state). Thus for these two states, the single levels included in the model were the v = 0 levels of each spinorbit component (the vibrational overlaps between these levels is close to unity, even for the $X^{1}\Sigma^{+}(v=0) - a^{3}\Pi_{\Omega}(v=0)$ interaction, so that, from the effective point of view adopted hereafetr, vibrational levels with higher v need not be explicitly considered). A problem appears for the two other states (A¹ Π and ³ Σ ⁺) that have dissociative potential curves and present continua of unbound levels. Each $a^3\Pi_{\Omega}(v = 0)$ level ($\Omega = 0, 1, 2$) is expected to interact significantly with the infinity of those unbound levels that have their turning points within a range of internuclear separations extending approximately over the classical width of this $a^3\Pi_{\Omega}(v = 0)$ level. However this difficulty can be overcome, at least phenomenologically: as long as we are exclusively concerned with an effective hamiltonian deperturbation of the $a^3\Pi$ state, the net effect of summing over an infinity of infinitely small interactions of $a^3\Pi(v = 0)$ with unbound levels is equivalent to the effect of a single finite interaction of the $a^3\Pi_{\Omega}(v = 0)$ levels with a fictitious single bound level. This level is choosen ideally so as to represent best the effect of the whole set of unbound levels and to have its inner turning point in the close vicinity of the equilibrium internuclear separation of the $a^3\Pi$ state. In fact, these limitations on the size of the basis of electronic and vibrational states are not so restrictive since perturbations by other vibronic states, if any, would only result in changes in the effective values of the fitting parameters, not in the general dependence on quantum numbers. The difficulty thus avoided in the effective point of view is postponed to the stage of the physical interpretation of the constants, a problem that will be dealt with in Section 3.

2.2. The molecular representation: the vibronic spin-orbit (EVSO) basis set

Most usually, in a deperturbation study, the matrix of the total hamiltonian is written in the pure case (a) basis set, i.e. in the basis of vibronic eigenfunctions of $H_e + H_v$ (to be later multiplied by rotational wavefunctions). This partition of the hamiltonian (i.e. partition including electronic and vibrational hamiltonians in the zeroth-order hamiltonian H_0) will be called EV partition and the set of vibronic eigenvectors of the zeroth-order EV H_0 hamiltonian will be called EV or case (a) basis set. This basis set has the advantage of being easy to handle for calculating matrix elements, which explains its widespread use. In particular, in the EV partition, B, D, H rotational constants are identical in both e and f matrices.

For reasons that will appear more clearly below, it was rather decided here to express the total hamiltonian matrix in the basis of eigenvectors of a zeroth-order hamiltonian made of all the operators that give rise to J-independent matrix elements in case (a) basis set:

$$H_0 = H_e + H_v + H_{ss} + H_{sr}^{diag} + H_{so}$$
(2)

Hence the total hamiltonian is:

$$H = H_0 + H_{sr}^{off-diag} + H_R$$
(3)

where

$$H_{R} = B (J - L - S)^{2} - D (J - L - S)^{4} + H (J - L - S)^{6}$$
(4)

In (2) and (3) we use the conventional notations⁵ (e index for electronic, v for vibration, ss for spinspin, sr for spin-rotation, so for spin-orbit, R for rotation; the partition of H_{sr} into two parts refers to the diagonal and off-diagonal parts of this operator in a case (a) basis, respectively). We shall call EVSO partition (i.e. partition including not only electronic and vibrational but also spin-orbit hamiltonians in the zeroth-order hamiltonian H₀) this partition of the hamiltonian and we shall call EVSO basis set the set of vibronic eigenvectors of the zeroth-order EVSO H₀ hamiltonian. The EVSO vibronic basis set is no longer made of pure case (a) (EV) vectors; instead it must be expressed as linear combinations of such EV vectors. We shall note ${}^{2S+1}\Lambda$,v (with a tilde superscript) the EVSO eigenvectors of H₀ (our molecular basis vectors) and we continue noting as usual without tilde the EV eigenvectors of H_e + H_v. The expansion of the vibronic vectors of the molecular EVSO basis set onto the EV case (a) basis set, in the space of the considered vibrational levels of the four electronic states dissociating to ground state atoms, are given in Table 1.

2.3. The hamiltonian matrix in the EVSO representation

Whatever the molecular basis set used to express energy matrices, the model remains the same, limited to the molecular states dissociating to ground state atoms (Section 2.1.). Within this model, the simplicity and the clarity of the treatment depends on the choice of the molecular representation. The EVSO partition of the total hamiltonian has the major advantage of including the spin-orbit effect into the zeroth-order hamiltonian. Thus all the off-diagonal spin-orbit parameters (${}^{3}\Pi$ - ${}^{1}\Sigma$ +, ${}^{3}\Pi$ - ${}^{1}\Pi$, ${}^{3}\Pi$ - ${}^{3}\Sigma$ +) appearing in the EV basis set formulation disappear in the EVSO one. Only off-diagonal Coriolis matrix elements remain. Since, in principle, the number of degrees of freedom depends only on the model, not on the basis set used, these spin-orbit EV parameters are expected to be replaced by other fitting parameters in the EVSO basis. This is the price to pay when using an EVSO basis: whereas the ${}^{3}\Pi_{e}$ and ${}^{3}\Pi_{f}$ blocks would be exactly identical

in the EV point of view, this is no longer so in the EVSO one; each EVSO parameter (except for the three T_{Ω} 's) appearing in the ${}^{3}\Pi_{e}$ block is allowed to be (slightly) different from its counterpart in the ${}^{3}\Pi_{f}$ block. As realized later on, instead of choosing the e and f values of a given parameter as variables (for instance Be and Bf), it is more efficient for the fitting process and also more attractive for the purpose of interpretations to use their mean value (B) and their difference (b). Therefore the removal of off-diagonal spin-orbit elements out of the $^{3}\Pi$ subspace is in fact compensated by an increase in the number of independent parameters within this subspace. Conversely, this can be considered as an advantage: since they are not compelled to be exactly identical or null, these new parameters can be seen as effective parameters to be varied independently; thus they can absorb small effects without loss of generality. This settles much of the problem of the $H_{ss} + H_{sr}^{diag}$ diagonal matrix elements⁵: since the matrix elements of both H_{ss} and H_{sr}^{diag} are known to be small (typically a fraction of a wavenumber⁵) with regard to the energy differences between the three spin-orbit components, and moreover since, to first-order, they are equal in both e and f blocks, they can be directly incorporated into the spectral terms. Only the e/f asymmetric α spin-spin constant⁵ remains (+ α in e block, - α in f block) but it can be similarly incorporated into the fitting parameter representing the energy difference (to be later labelled x) between the ${}^{3}\Pi_{0e}$ and ${}^{3}\Pi_{0f}$ (J = 0) levels. In the same manner, the small off-diagonal rotational spin-rotation energy which depends on J in exactly the same way as the pure off-diagonal rotational energy⁵ can be incorporated into the off-diagonal $B_{\Omega'\Omega''}$ parameters.

More generally, from this effective point of view, the influence of all the off-diagonal matrix elements (exclusively originating from H_R in the EVSO representation) that couple the ${}^{3}\Pi$ (e and f) blocks to the other electronic plus spin-orbit states can be incorporated into the effective fitting constants of these blocks. Thus, instead of handling the whole 6×6 EV matrices, it becomes sufficient to cope with (3×3) ${}^{3}\Pi$ EVSO matrices. It may be worthwhile noticing that reduction of the space to the (3×3) ${}^{3}\Pi$ block made possible by adopting the EVSO point of view is formally equivalent to performing a Van Vleck transformation to all orders of perturbations of the 6×6 matrices arising from the EV point of view. Incidentally, considering the e/f asymmetry of this kind of procedure, it is interesting to point out that the EVSO mean rotational constants should not be confused with the corresponding single EV constants.

The resulting ${}^{3}\Pi_{e}$ and ${}^{3}\Pi_{f}$ matrices to be diagonalized for each value of J are given in a single table (Table 2). Upper signs (+) correspond to e levels while lower signs (-) correspond to f levels. Parameters to be varied (fitting parameters) appear in bold types. As anticipated when writing formula (4), centrifugal distorsion terms were restricted to first-and-second-order D and H parameters⁹ because estimation of higher-order effects showed that they are not expected to have noticeable influence below J = 22, which is the maximum experimentally reported value of the rotational quantum number. In principle, rotational B, D and H constants should appear in each element of the e and f matrices. This makes a total of eighteen mean parameters and eighteen difference parameters. As will be seen later, there is a fairly large allowance on the margin of the accuracy granted to the mean constants as far as interpretation of the Λ -doubling effect alone is concerned. For this purpose accurate enough values of the main rotational constants are available from previous spectroscopic works^{2,4}. They will be used to fix the values of all eighteen mean rotational constants appearing in Table 2 as explained in the beginning of section 2.4. The only parameters allowed to vary in the A-doubling deperturbation will be the eighteen difference parameters. However, for the sake of simplicity, we have not included in Table 2 those difference parameters that were ultimately found to be quite negligible in practice (i.e. h_2 , h_{12} , b_{02} , d_{02} , h_{02} : conceptually, these constants appear in the EVSO point of view; but, as they involve the ${}^{3}\Pi_{2}$ component, the asymmetry they represent (due to interactions with ${}^{3}\Pi_{0}$) only appears to secondorder of the Van-Vleck transformation of the 6×6 EV matrices mentioned above; this explains their utmost smallness). Finally, we are left with thirteen unknown non zero fitting parameters to vary, all of which being *differences* between (v = 0) e and f rotational constants that naturally occur in the EVSO point of view:

$$b_0 = B(^3\Pi_{0e}) - B(^3\Pi_{0f}) \qquad d_0 = D(^3\Pi_{0e}) - D(^3\Pi_{0f}) \qquad h_0 = H(^3\Pi_{0e}) - H(^3\Pi_{0f})$$

$$b_1 = B(^3\Pi_{1e}) - B(^3\Pi_{1f})$$
 $d_1 = D(^3\Pi_{1e}) - D(^3\Pi_{1f})$ $h_1 = H(^3\Pi_{1e}) - H(^3\Pi_{1f})$

$$b_{2} = B(^{3}\Pi_{2e}) - B(^{3}\Pi_{2f}) \qquad d_{2} = D(^{3}\Pi_{2e}) - D(^{3}\Pi_{2f})$$

$$b_{01} = B_{01e} - B_{01f} \qquad d_{01} = D_{01e} - D_{01f} \qquad h_{01} = H_{01e} - H_{01f}$$

$$b_{12} = B_{12e} - B_{12f} \qquad d_{12} = D_{12e} - D_{12f}$$

2.4. The results

We are not interested here in a complete deperturbation analysis of the observed lines to account for the full rotational structure. Rather we intend specifically at interpreting the rotational evolution of the fine structure constituted by A-doubling splitting. From this point of view, the precise values of all the mean B, D, H rotational parameters appearing in Table 2 have quite little influence on A-doubling itself even though their accurate value is obviously crucial for the full rotational analysis of the bands. Since previous rotational analyses^{2, 4} have provided accurate values of the diagonal rotational constants, we take them as fixed parameters. More precisely, we fix $B_0 = B_1 = B_2$ and take for their common value that extracted experimentally for the ($\Omega = 1$) $^3\Pi$ component namely, 6.521 cm⁻¹ (the spectroscopic rotational constants given for the two other (Ω = 0 and 2) components are not "true" constants but only effective ones; see equation (1); we would not even trust considering the experimental B₁ value as a "true" constant if the three B constants were not so accurately represented by this theoretical equation). In the same manner, we take $D_0 =$ $D_1 = D_2 = D_{exp} (a^3 \Pi_1) = 4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (a value which is in moderately good agreement with the value of 3.4×10^{-4} cm⁻¹ (4B³/ ω^2) obtained in the harmonic non-rigid rotator model^{6, 8}). For lach of experimental data on the small H constants, we take $H_0 = H_1 = H_2 = -4.4 \times 10^{-8}$ cm⁻¹ according to the formula arising from the later theoretical model^{6,8}. Similarly, the (v = 0) T₀, T₁, T₂ term values (refered to the $X^{1}\Sigma^{+}$, v = 0, J = 0, ground state rovibronic level) can be obtained from the 0-0 band origins for the various ${}^{3}\Pi$ --X¹ Σ ⁺ transitions^{2, 4}. T₁ and T₂ are taken equal to the corresponding Δv (0-0) band origins (so $T_1 = 17628.83 \text{ cm}^{-1}$, $T_2 = 17909.43 \text{ cm}^{-1}$) whereas T_0 is taken equal to the mean value of the ${}^{3}\Pi_{0e}$ -X¹ Σ + (P and R branches) and ${}^{3}\Pi_{0f}$ -X¹ Σ + (Q branch) band origins to agree with the form of the matrix of Table 2 (so $T_0 = 17343.10 \text{ cm}^{-1}$). From the two last band origins, one gets also the experimental value of the x parameter $({}^{3}\Pi_{0e} - {}^{3}\Pi_{0f}$ separation at J = 0) in the v = 0 level: x = 5.37 cm⁻¹. In the same spirit, the off-diagonal B₀₁ and B₁₂ parameters are fixed to values that can be deduced from the measured effective rotational constants⁽²⁾ (i.e. $B_0^{eff} = 6.246 \text{ cm}^{-1}$, $B_2^{eff} = 6.811 \text{ cm}^{-1}$) using eq.(1) in which the effective corrections to $B_1 = 6.521 \text{ cm}^{-1}$ are rewritten more accurately as $-2(B_{01})^2/(T_1 - T_0)$ for the ${}^3\Pi_0$ state and $+ 2(B_{12})^2/(T_2 - T_1)$ for the ${}^3\Pi_2$ state. One thus gets $B_{01} = 6.27 \text{ cm}^{-1}$ and $B_{12} = 6.38 \text{ cm}^{-1}$, two values that are gratifyingly close to the diagonal B₁ value as expected. Note that tests showed that simply using $B_{01} = B_{12} = B_1$ would not change significantly the calculated Λ -doubling. This is why all the off-diagonal centrifugal

distorsion $D_{\Omega'\Omega''}$ parameters were fixed at a common value equal to $4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} (D_{exp}(a^3\Pi_1))$ and all the $H_{\Omega'\Omega''}$ parameters to $-4.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (same as the diagonal constants) as far as their influence on the Λ -splitting is practically quite negligible.

After having fixed the above mean parameters in the e and f matrices of Table 2 the eleven differences parameters were fitted in order to reproduce at best the observed Λ -doubling pattern of the $a^3\Pi(v=0)$ level, as plotted as a function of X = J (J + 1) by Poynor *et al.*⁴. The resulting values are reported in Table 4. The fixed constants are also given in this Table for the sake of completeness, although all of the fixed rotational B, D and H parameters can be changed appreciably (typically a few percent) without practically modifying the values of the fitted difference parameters: whereas accurate values of the constants are necessary to fit the rotational band structures, only their differences are important to fit A-doubling splitting. Note also that there are strong correlations between the parameters. For instance, this is the case for the b_0 , b_1 and b_{01} constants that determine the slopes at the origin of the J-evolutions of the A-splitting in the $\Omega = 0$ and $\Omega = 1$ components: using second-order perturbation theory and some straightforward approximations it can be shown that if $\{b_0, b_1, b_{01}\}$ is any set providing a satisfactory fitting of the A-splitting of ${}^{3}\Pi_{0}$ and ${}^{3}\Pi_{1}$ at low J-values, then one obtains the same quality of fit with the set {b₀ + η , $b_1 - \eta$, $b_{01} + \eta$ ($T_1 - T_0$)/ 4 B_{01} } (where η is any increment of b_0). As a consequence of such correlations, only a few digits (one or two) are actually significant as regards the difference parameter fitted values. The quite satisfactory quality of the fitting is illustrated by Fig.1.

3. DISCUSSION

All the parameters fitted in the previous section by performing an effective hamiltonian deperturbation of the $a^{3}\Pi$ A-doubling splitting are effective parameters that represent differences between diagonal (b₀, b₁, b₂, d₀, d₁, d₂, h₀, h₁) or off-diagonal (b₀₁, b₁₂, d₀₁, d₁₂, h₀₁) e and f rotational constants. One additional parameter (x), that measures the $a^{3}\Pi_{0e}$ -- $a^{3}\Pi_{0f}$ splitting at J = 0, is also important for explaining A-doubling; nevertheless it need not be fitted because it appears directly on the spectra. The last part of this paper is devoted to discussing the significance and to checking the consistency of the magnitudes of the parameters involved in the interpretation of the

A-doubling effect of the $a^3\Pi$ state of GaH.

This was done partly with the help of ab initio wavefunctions especially calculated for the EVSO vibronic states constituting the molecular basis space of the model. For our present purpose, it is sufficient to sketch out a brief picture of these calculations that are besides described in full details elsewhere¹⁰. The first step was to generate SCF molecular orbitals for the a³Π state of GaH using the HONDO program. These orbitals were then used as a basis for carrying out a perturbation configuration interaction calculation at the purely electronic level with a multiconfigurational reference of determinants selected by iterative procedure (CIPSI algorithm¹¹). The four lowest of these CIPSI electronic states approximate closely the electronic part of the EV states. These were taken to constitute the molecular basis for building an effective total hamiltonian including spin-orbit coupling. From this hamiltonian, approximations to the EVSO states of Table 1 could be obtained at the perturbation configuration interaction level of accuracy (CIPSO algorithm¹²).

As concerns the present study two pieces of information can be extracted from these CIPSO calculations. On the first hand, they provide *ab initio* values for the C expansion coefficients appearing in Table 3 that are going to be used throughout below. On the other hand, the CIPSO calculations give an *ab initio* estimate of the second-order spin-orbit e-f splitting in the ${}^{3}\Pi_{0}$ component at J = 0. Apart from a small direct spin-spin contribution that will be ignored, this splitting results essentially from two additive effects: the e level is pushed upwards by the lower-lying $X^{1}\Sigma^{+}$ state; the f level is pushed downwards by the higher-lying ${}^{3}\Sigma^{+}_{0}$ state. The *ab initio* calculations indicate that these two shifts bring roughly equal cooperative contributions to the splitting which is ultimately found to be $x_{e} = 5.5$ cm⁻¹ at the equilibrium geometry. This value compares extremely well with the spectroscopic one in the v = 0 level ($x_{0} = 5.37$ cm⁻¹). Therefore, although one deals here with quite small effects, there is a gratifying agreement between the theoretical and experimental values of x. This is the sort of result that should inspire confidence into the discussions to come about fitted rotational constants.

Among these constants, we first discuss the b₀ effective parameter (the index refers to $\Omega = 0$) defined above as the difference between the diagonal B(v = 0) rotational constants of the $a^{3}\Pi_{0e}$ and $a^{3}\Pi_{0f}$ lowest vibronic levels. Using the formula⁶ B_v = B_e - α_{e} (v + 1/2) (hereafter, when it appears alone, the e index stands for "equilibrium") to take the vibrational dependence of B into

account up to first order, one gets:

$$b_0 = d(B_e) - 1/2 d(\alpha_e)$$
 (5)

In this equation $d(B_e)$ is the difference between the rotational *equilibrium* constants of the $a^3\Pi_{0e}$ and $a^3\Pi_{0f}$ electronic states respectively. In principle, since $B_e = \hbar^2 / 2\mu r_e^2$, an *ab initio* estimate of $d(B_e)$ can be directly deduced from the $d(r_e)$ difference of the equilibrium internuclear separations of the $3\Pi_{0e}$ and $3\Pi_{0f}$ CIPSO potential curves. But these curves are so closely parallel near the minimum that the difference in their r_e 's is expected to be exceedingly small. In view of this, specific energy calculations were performed for several closely spaced separations (every 10^{-3} Å) around the minimum of the $3\Pi_{0e}$ and $3\Pi_{0f}$ potential curves. This led to a value of 2.3×10^{-5} Å for $d(r_e)$; hence $d(B_e) = -2 B_e d(r_e)/r_e = -2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. It is worth noting that $d(r_e)$ is so small that the energy differences involved in its determination can hardly been extracted from the very faint (less than 10^{-3} cm^{-1}) numerical noise. This spoils the accuracy on $d(B_e)$: we estimate the uncertainty to at least 50%. Alternatively, an attempt was also made to estimate $d(B_e)$ from its expression in the EV case(a) basis using Table 1. Noticing that, at the EV level, the B_e constants of the e and f $^3\Pi_0$ EV components must necessarily be identical, one thus gets with this method:

$$d(B_e) = B_e(3\Pi_{0e}) - B_e(3\Pi_{0f})$$
$$= C_{0e}^2 [B_e(1\Sigma_{0e}^+) - B_e(3\Pi_{0e})] - C_{0e}^2 [B_e(3\Sigma_{0e}^+) - B_e(3\Pi_{0f})]$$

Here, $B_e({}^{3}\Sigma^{+}_{0f})$ is a shorthand notation employed to mimic the net effect of the infinite summation over all the $\hbar^2 / 2\mu R^2$ matrix elements of the ${}^{3}\Sigma^{+}$ unbound levels with a turning point in the range covered by the $a^{3}\Pi v = 0$ level; it should be of the same magnitude as the B_e 's of the bound levels ($\approx 6 \text{ cm}^{-1}$). Using the *ab initio* coefficients of Table 3, one finds again that d(Be) is of the order of 10^{-4} cm^{-1} , the accuracy being even worse than with the first method. Nevertheless, it is clear that $d(B_e)$ is much too small to account for the fitted value of the b_0 parameter ($b_0 = 0.0046 \text{ cm}^{-1}$) but for a small part (say about 5%).

The question is now: can $d(\alpha_e)$ account for the rest, i.e. the main part, of the value of b_0 ? To examine this point, we use Pekeris' formula⁹:

$$\alpha_{e} = \frac{6 B_{e}^{2}}{\omega_{e}} \left(\sqrt{\frac{\omega_{e} x_{e}}{B_{e}}} - 1 \right)$$
(6)

Incidentally, it is noteworthy that this formula applies very well in the case of the $a^3\Pi$ state of GaH since it gives for α_e a value of 0.337 cm⁻¹ to be compared to the experimental value of $\alpha_e(a^3\Pi) = 0.326$ cm⁻¹ (here again, as for the rotational constants before, we use the value of the parameter for the $\Omega = 1$ component since the experimental values for the other components are only effective values).

From the definition of α_e , one gets:

$$d(\alpha_e) = \frac{6 B_e^2}{\omega_e} \left[\left(3\sqrt{\frac{\omega_e x_e}{B_e}} - 2\right) \frac{d(B_e)}{B_e} - \left(\sqrt{\frac{\omega_e x_e}{B_e}} - 1\right) \frac{d(\omega_e)}{\omega_e} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\omega_e x_e}{B_e}} \frac{d(\omega_e x_e)}{\omega_e x_e} \right]$$
(7)

Here, $d(\omega_e)$ and $d(\omega_e x_e)$ are the differences between the e and f harmonic and first-order anharmonic vibrational constants. They can be estimated by looking at the variation of $d(G_v)$, the ${}^{3}\Pi_{0e}(v) - {}^{3}\Pi_{0f}(v)$ splitting of the v levels at null rotation, against v, the vibrational quantum number. From simple combination differences between the zero lines of the bands analyzed by Ginter and Innes⁽²⁾ for the ${}^{3}\Pi_{0e} - {}^{1}\Sigma^{+}$ system and by Poynor *et al.*⁴ for the ${}^{3}\Pi_{0f} - {}^{1}\Sigma^{+}$ system, three distinct values of G_v can be deduced (but unfortunately not any other): $d(G_0) = 5.37$ cm⁻¹, $d(G_1) = 7.88$ cm⁻¹, $d(G_2) = 8.07$ cm⁻¹. With only these three data, one is compelled to truncate drastically the anharmonic expansion of the vibrational energy⁵ to first-order so as to retain just three constants (T_e, ω_e and $\omega_e x_e$). Within this approximation, the three e-f differences of these constants are found to be:

$$d(Te) = 3.3 \text{ cm}^{-1}$$
 $d(\omega_e) = 4.8 \text{ cm}^{-1}$ $d(\omega_e x_e) = 1.2 \text{ cm}^{-1}$

Hence, with the value $d(B_e)/B_e = 0.005\%$ deduced just above from the differences in r_e 's and those of $d(\omega_e)/\omega_e = 0.3\%$ and $d(\omega_e x_e)/\omega_e x_e = 1.9\%$ just obtained, one finds:

$$d(\alpha_e) = 0.0024 \text{ cm}^{-1}$$

Half of this must be substracted from the small $d(B_e)$ to obtain b₀:

$$b_0 = -0.0015 \text{ cm}^{-1}$$

This value compares not too bad with the deperturbed value $b_0 = -0.0046$ cm⁻¹ reported in Table 4. At least it has the correct order of magnitude, which is satisfactory considering the uncertainties of both the theoretical and deperturbation methods.

The next fitted constant to examine regarding its order of magnitude is b_{01} , the difference between the off-diagonal e and f elements of the $\hbar^2/2\mu R^2$ operator in the v = 0 level (the so-called off-diagonal B_{01e} and B_{01f} rotational constants). The problem is rather similar to that of b_0 : by analogy, two contributions can be distinguished; one is the equilibrium contribution (b_{01})_e; the other is what can be called the zero-point contribution $-(\alpha_{01})_e/2$ which accounts for the vibrationrotation interaction present even for v = 0 levels. A rough estimate of the equilibrium contribution (b_{01})_e was performed using the wavefunctions given in Table 3 and assuming a constant value of 6.5 cm⁻¹ for all the matrix elements of $\hbar^2/2\mu R^2$. It was found that (b_{01})_e was gratifyingly negative but that its magnitude was less than 0.05 cm⁻¹. Therefore, as for b_0 , the zero-point contribution necessary to recover the spectroscopic fitted value of b_{01} (-0.198 cm⁻¹) is much larger than the equilibrium contribution. However, contrarily to what was done for b_0 , we did not undertake to determine it: there is unfortunately no related theory available for off-diagonal elements. Anyway, the close resemblance between b_0 and b_{01} , both in the contributions and in the relative order of magnitude of these contributions, supports the reliability of the fitted value of the b_{01} parameter even though it could have seemed quite large at first sight.

The origin of the b₁ parameter, the difference between the rotational constants of the a³Π₁ (v = 0) e and f components, is completely different from the origins of the b₀ and b₀₁ parameters. This b₁ parameter is an expression of rotation-induced 1-uncoupling. Except for small higher-order Van Vleck transformation effects, it comes entirely from the fact that the ³Π_{1f} component is pushed downwards by the far-lying ³Σ +₀ state. The Coriolis matrix element $\langle 3\Pi_{1f} | (1/2 \mu R^2) (J_+L_- + J_-L_+) | 3\Sigma_{0f}^+ \rangle$ responsible of this interaction is approximately equal to $\langle 1\pi | B \ell^+ | 3\sigma \rangle \sqrt{2X}$. Note that, in the EVSO representation, this interaction is the only interaction of the ³Π block vectors with other electronic states to have a significant influence in the present problem of A-doubling splitting. The $\langle 1\pi | B \ell^+ | 3\sigma \rangle$ element was deduced from *ab initio* calculations to be 0.78× B. At the equilibrium internuclear separation of the a³Π₁ component, the energy gap between the $\widetilde{a^3\Pi_1}$ and $\widetilde{3\Sigma_{0f}^+}$ curves is about 27000 cm⁻¹. In application of the rules of



simple second-order perturbation theory, the net effect of the interaction is to add a term proportional to X with a numerical coefficient just opposite to b₁. Hence the *ab initio* value for b₁ is $b_1^{th} = 0.0016 \text{ cm}^{-1}$. The fitted b₁ parameter is equal to $b_1^{exp} = 0.0008 \text{ cm}^{-1}$, with a large uncertainty associated with the above-mentioned correlation problems. Again, the agreement is correct in terms of orders of magnitude.

On account of the relative complexity and lack of accuracy encountered above in the interpretation of the differences between corresponding e and f B rotational constants, it would be illusory to attempt similar interpretations of the differences between the centrifugal distorsion constants which are higher-order effects. All that will be said is that the order of magnitude of the fitted parameters equal to those differences are globally consistent; indeed, for the first-order distorsion, they are always a more or less small fraction of the absolute values of the constants themselves. Thus, when the b differences are very small, i.e. for the diagonal elements of Table 2 (b/B $\approx 0.03\%$ or less), then the corresponding d and h differences are fairly small (d/D $\approx 1\%$ and $h/H \approx 10\%$). When the b difference is less small, i.e. for the off-diagonal b₀₁ difference (b₀₁/B₀₁ \approx 3%), then the corresponding d_{01} difference is quite large $(d_{01}/D_{01} \approx 25\%)$ and $h_{01}/H_{01} \approx 100\%$). It can be noticed that, as a general rule, the relative values (with respect to the corresponding mean constants) of the difference parameters increase dramatically with the order of the centrifugal distorsion they represent. Of course this must be ascribed to the fact that the high-order parameters (such as the h's) are nothing but simple coefficients of power of X. Therefore, the highest their order is, the more these difference parameters incorporate the fallout, of their power of X, of difference effects of lower order.

4. CONCLUSION

The odd J -dependence of the A-doubling splitting that separates e and f levels in the $a^3\Pi$ state of GaH has been interpreted owing to a deperturbation study based on a partition of the hamiltonian that enables all important contributions to be incorporated into the $(3 \times 3)^3\Pi$ blocks. Rather than limiting the zeroth-order part of the hamiltonian to electronic and vibrational movements, spin-orbit interaction is also included in it, just leaving nuclear rotational movements
outside. Thus not only the fitting procedure is simplified but also the reasons for the peculiar behaviour of the Λ splitting come out in a simple and appealing way. Essentially, with such a procedure, the evolutions of the energy *differences* between e and f levels against increasing rotation are directly connected with *differences* between the rotational parameters occurring in the off-diagonal Coriolis matrix elements within the 3Π blocks. Thus the global behaviour of the rotational evolution of the Λ -doubling of the ${}^{3}\Pi$ state of GaH is clear: the b₀₁ difference of B₀₁^e and B_{01}^{f} off-diagonal rotational constants is responsible for the ${}^{3}\Pi_{0}$ and ${}^{3}\Pi_{1}$ A-splitting slopes strongly moving away from each other at low rotation; this effect is proportional to the algebraic value of b₀₁; therefore since the ${}^{3}\Pi_{0}$ spin-orbit component lies at lower energy than the ${}^{3}\Pi_{1}$ one, the slope in ${}^{3}\Pi_{0}$ is positive while that in ${}^{3}\Pi_{1}$ is negative. With increasing rotation, the part of centrifugal distorsion becomes more and more important: for medium rotational speeds the d_{01} difference of the off-diagonal centrifugal distorsion is liable to the symmetrical curvings in the Λ splitting rotational evolutions of the nominal ${}^{3}\Pi_{0}$ and ${}^{3}\Pi_{1}$ components; this curving effect is tempered at larger rotational speeds both by the increasing influence of the higher-order centrifugal distorsion terms and by the gradual mixing of the $\Omega = 0, 1, 2$ components. This mixing alone is not enough to explain the behaviour of the A-splitting of the (nominal) $\Omega = 2$ component so that additional b₁₂ and d₁₂ difference parameter ($b_{12} = B_{12}^e - B_{12}^f$; $d_{12} = D_{12}^e - D_{12}^f$) is necessary to reproduce it correctly; although the b_{12} parameter is much smaller than b_{01} , it brings a nonnegligible contribution to the ${}^{3}\Pi_{1}$ A-doubling effect. Apart from these off-diagonal differential Coriolis couplings, differences between the e and f rotational constants in the diagonal elements also contribute to the evolution of the Λ -doubling with J though they are much smaller. In particular the slight difference between the absolute values of the slopes at the origin in the ${}^{3}\Pi_{0}$ and ${}^{3}\Pi_{1}$ components is equal to half the absolute value of the algebraic sum of the opposite in-sign b_0 (= $B_{0e} - B_{0f}$) and $b_1 (= B_{1e} - B_{1f})$ difference parameters.

The consistency of the resulting values of the fitted parameters has been controled via an interpretation of their orders of magnitude determined by combining experimental data and new *ab initio* calculations. Obviously one cannot demand more than order-of-magnitude agreement: on the one hand, the experimental uncertainties on the fitted parameters are large because of high statistical correlations; on the other hand, the effects under study are so tiny that *ab initio* calculations reach there their limits. In this respect, the underlying origin of the most important

difference parameters introduced in the deperturbation scheme can be considered as basically understood.

Acknowledgment. The "Centre d'Etude et de Recherche Lasers et Applications" (CERLA) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais and the Fonds Européens de Développement Economique des Régions.

References

- 1. H. Neuhaus, Arkiv. Fysik. 14, 551 (1959)
- 2. M.L. Ginter, K.K. Innes, J.Mol.Spectrosc. 7, 64 (1961)
- 3. J.T. Hougen, The calculation of rotational energy levels and rotatinal line intensities in diatomic molecules, Nat. Bur. Standards, Whashington (1970)
- 4. P.C. Poynor, K.K. Innes, M.L. Ginter, *J.Mol.Spectrosc.* 23, 237 (1967)
- 5. I. Kovacs, Rotational Sructure in the Spectra of Diatomic Molecules. Hilger, London (1969)
- 6. G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York (1950)
- 7. G-B. Kim, K. Balasubramanian, J.Mol.Spectrosc. 134, 412 (1989)
- 8. J.L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, 741 (1932)
- 9. C.L. Pekeris, *Phys. Rev.* **45**, 98 (1934)
- 10. M. Sbata, J. Schamps, to be published
- 11. B. Huron, J.P. Malrieu, P. Rancurel, J. Chem. Phys. 32, 5945 (1973)
- 12. C. Teichteil, M. Pelissier, F. Spiegelmann, Chem. Phys. 81, 273 (1983)

$$\begin{split} \widetilde{|3\Pi_{0}\rangle}^{e} &= (1 - C_{0e}^{2})^{1/2} \beta \Pi_{0}^{e} \rangle_{\acute{e}l} + C_{0e} \, \|\Sigma_{0}^{+} \rangle_{\acute{e}l} \\ &= (3\Pi_{0})^{f} = (1 - C_{0f}^{2})^{1/2} \beta \Pi_{0}^{f} \rangle_{\acute{e}l} + C_{0f} \, \beta \Sigma_{0}^{+} \rangle_{\acute{e}l} \\ &= (1 - C_{1}^{'2} - C_{1}^{'2})^{1/2} \beta \Pi_{1} \rangle_{\acute{e}l} + C_{1}^{'} \, \|\Pi_{1} \rangle_{\acute{e}l} + C_{1}^{'} \, \beta \Sigma_{1}^{+} \rangle_{\acute{e}l} \\ &= (3\Pi_{2})^{e/f} = \beta \Pi_{2} \rangle_{\acute{e}l} \\ &= (1 - C_{5}^{'2} - C_{5}^{'2})^{1/2} \, \|\Sigma_{0}^{+} \rangle_{\acute{e}l} + C_{4}^{'} \, \beta \Pi_{0}^{e} \rangle_{\acute{e}l} \\ &= (1 - C_{5}^{'2} - C_{5}^{'2})^{1/2} \, \|\Pi_{1} \rangle_{\acute{e}l} + C_{5}^{'} \, \beta \Pi_{1} \rangle_{\acute{e}l} + C_{5}^{'} \, \beta \Sigma_{1}^{+} \rangle_{\acute{e}l} \\ &= (3\Sigma_{0}^{+})^{e} = (1 - C_{6}^{'2})^{1/2} \, \|\Omega_{1} \rangle_{\acute{e}l} + C_{6}^{'} \, \beta \Pi_{0}^{f} \rangle_{\acute{e}l} \\ &= (3\Sigma_{1}^{+})^{e/f} = (1 - C_{7}^{'2} - C_{7}^{'2})^{1/2} \, \beta \Sigma_{1}^{+} \rangle_{\acute{e}l} + C_{7}^{'} \, \|\Pi_{1} \rangle_{\acute{e}l} + C_{7}^{'} \, \beta \Pi_{1} \rangle_{\acute{e}l} \end{split}$$

Table 1: The molecular EVSO wavevector basis set expanded onto the EV case (a) wavevectors in the subspace of the four electronic states dissociating to ground state atoms

Chapitre 5/ Interpretation du dédoublement-A

$ \widetilde{3\Pi_0}\rangle^{e/f}$	$ \widetilde{3\Pi_1}\rangle^{e/f}$	$ 3\Pi_2\rangle^{e/f}$
$T_0 \pm 1/2 x$ + (B ₀ ± 1/2 b ₀) (X + 1) -(D ₀ ± 1/2 d ₀) (X ² + 4X + 1) + (H ₀ ± 1/2 h ₀) X ³	$- (B_{01} \pm 1/2 \ b_{01})\sqrt{2X} + 2(D_{01} \pm 1/2 \ d_{01}) (X + 1)\sqrt{2X} - 3(H_{01} \pm 1/2 \ h_{01}) (X + 1)^{2}/2X$	$-2 D_{02} \sqrt{(X-2) X} + 3 H_{02} X^2$
	T ₁ + (B ₁ ± 1/2 b ₁) (X + 1) -(D ₁ ± 1/2 d ₁) (X ² + 6X - 3)	$- (B_{12} \pm 1/2 b_{12})\sqrt{2X} + 2(D_{12} \pm 1/2 d_{12}) (X - 1)\sqrt{2(X - 2)} + 3 H_{12} X^2 \sqrt{2X}$
		+ $(B_2 \pm 1/2 b_2) (X - 3)$ - $(D_2 \pm 1/2 d_2) (X^2 - 4X + 5)$ + $H_2 X^3$

Table 2: EVSO ³∏_{e/f} matrices of the total hamiltonian (upper signs (+): e levels, lower signs (-): f levels)

Capital T, B, D, H letters refer to mean constants while lower case x, b, d, h letters refer to differences between corresponding e and f constants. The difference parameters that were fitted in the deperturbation procedure (all but x) are indicated in bold type.

As for the rotational quantum number dependence of each of the second-order centrifugal distorsion terms (H parameters), only the highest power of X has been retained. It has been checked *a posteriori* that this approximation introduces highly negligible deviations in the final results, far below the accuracy one can expect.

$C_{0e} = 0.0163$	$C_{0f} = 0.0063$	C' ₁ = - 0.0339	$C''_1 = -0.0047$	C' ₄ = - 0.0163
C' ₅ = 0.0339	C" ₅ = 0.0067	$C_6 = 0.0045$	C' ₇ = -0.0069	C" ₇ = 0.0045

Table 3: Ab initio values for the C expansion coefficients (see Table 1) extracted from the CIPSO calculations

Fixed parameters (cm ⁻¹)	Fitted parameters (cm ⁻¹)
$T_0 = 17343.10$	$b_0 = -0.0046$
$T_1 = 17628.83$	$b_1 = + 0.0008$
$T_2 = 17909.43$	$b_2 = + 0.0004$
$x = T_{0e} - T_{0f} = 5.37$	$b_{01} = -0.198$
$B_0 = B_1 = B_2 = 6.521$	$d_0 = -6.6 \times 10^{-6}$
$B_{01} = 6.27$	$d_1 = -4.4 \times 10^{-6}$
$B_{12} = 6.38$	$d_2 = 0.8 \times 10^{-6};$
$D_0 = D_1 = D_2 = D_{01} = D_{02} = D_{12} = 4.5 \times 10^{-4}$	$d_{01} = -1.3 \times 10^{-4}$
$H_0 = H_1 = H_2 = H_{01} = H_{02} = H_{12} = -4.4 \times 10^{-8}$	$h_0 = -3 \times 10^{-9}$
	$h_1 = -12 \times 10^{-9}$
	$h_{01} = -5 \times 10^{-8}$
	$b_{12} = -0.004$
	$d_{12} = -18.5 \times 10^{-6}$

Table 4: Fixed and fitted parameters of the deperturbation of the Λ -doubling of the $^{3}\Pi$ state of GaH



Figure 1: Λ -doubling in the three components of the $a^{3}\Pi$ state of GaH

A-doubling values arising from the deperturbation analysis using Table 2 and parameters given in Table 4 lie on the dashed curves; the points are the experimental values given by Poynor et al^4 .

Appendice 1: Vecteurs de base du cas a de Hund (base vibronique EV)

Les états $||\Sigma_1^+\rangle_{\acute{e}l}$, $\beta\Pi_0^e\rangle_{\acute{e}l}$, $\beta\Pi_0^f\rangle_{\acute{e}l}$, $\beta\Pi_1\rangle_{\acute{e}l}$, $\beta\Pi_2\rangle_{\acute{e}l}$, $\beta\Sigma_0^+\rangle_{\acute{e}l}$ et $\beta\Sigma_1^+\rangle_{\acute{e}l}$ qui forment la base EV (base vibronique sans spin-orbite) de l'article précédent sont les parties électroniques des états du *cas a de Hund* décrits dans l'hypothèse monoconfigurationnelle par des déterminants de Slater construits sur les orbitales moléculaires 1σ , 2σ , 3σ et 1π vues au chapitre 3. Par souci d'allégement d'écriture des fonctions d'onde ci-dessous, nous omettons les coeurs ainsi que la paire $(1\sigma \overline{1\sigma})$, commune à tous les déterminants de Slater. Ces vecteurs sont les vecteurs intervenant dans la construction des vecteurs de base EVSO (base vibronique avec spin-orbite, vecteurs tildes) donnés dans la Table 1 de l'article.

$$\begin{split} &|X^{1}\Sigma_{0}^{+}\rangle^{e} = |2\sigma \ \overline{2\sigma}| \otimes |v, 0J M\rangle \\ &|a^{3}\Pi_{0}\rangle^{f/e} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\overline{2\sigma} \ \overline{1\pi^{+}}| \pm |2\sigma \ 1\pi^{-}| \right) \otimes |v, 0J M\rangle \right) \\ &|a^{3}\Pi_{1}\rangle^{f/e} = \frac{1}{2} \left\{ \left(|2\sigma \ \overline{1\pi^{+}}| + |\overline{2\sigma} \ 1\pi^{+}| \right) \otimes |v, 1J M\rangle \pm \left(|2\sigma \ \overline{1\pi}| + |\overline{2\sigma} \ 1\pi^{+}| \right) \otimes |v, -1J M\rangle \right\} \\ &|a^{3}\Pi_{2}\rangle^{f/e} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|2\sigma \ 1\pi^{+}| \otimes |v, 2J M\rangle \pm |\overline{2\sigma} \ \overline{1\pi}| \otimes |v, -2J M\rangle \right) \\ &|A^{1}\Pi_{1}\rangle^{e/f} = \frac{1}{2} \left\{ \left(|2\sigma \ \overline{1\pi^{+}}| - |\overline{2\sigma} \ 1\pi^{+}| \right) \otimes |v, 1J M\rangle \pm \left(|2\sigma \ \overline{1\pi}| - |\overline{2\sigma} \ 1\pi^{+}| \right) \otimes |v, -1J M\rangle \right\} \\ &|^{3}\Sigma_{0}^{+}\rangle^{f} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|2\sigma \ \overline{3\sigma}| + |\overline{2\sigma} \ 3\sigma| \otimes |v, 0J M\rangle \right) \\ &|^{3}\Sigma_{1}^{+}\rangle^{f/e} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|2\sigma \ 3\sigma| \otimes |v, 1J M\rangle \pm |\overline{2\sigma} \ \overline{3\sigma}| \otimes |v, -1J M\rangle \right) \end{split}$$



Appendice 2: Matrices complètes dans la base EVSO (modèle des quatre états dissociant en états atomiques fondamentaux)

Bloc de symétrie e de le matrice $H = H_{ev} + H_R$

Les éléments matriciels notés ε , tous différents mais très petits, proviennent de la contamination des états EV par interaction spin-orbite pour produire la base EVSO. Nous avons calculé les termes de couplages entre les états du bloc triplet Π et les états extérieurs à ce bloc. Il s'avère que tous les états ${}^{3}\Sigma^{+}$, ${}^{1}\Pi$ et ${}^{1}\Sigma^{+}$ ont une influence quasi-négligeable (quelques centièmes de cm⁻¹) sur les dédoublements- Λ des trois composantes spin-orbite de l'état triplet Π à l'exception de l'interaction $\langle a^{3}\Pi_{1} | H_{R} | {}^{3}\Sigma^{+}_{0} \rangle$ qui explique l'apparition du terme effectif $\pm \frac{1}{2}b_{1} J(J + 1)$ dans la matrice de la Table 2 de l'article.



Bloc de symétrie f de la matrice $H = H_{ev} + H_R$

Appendice 3: Corrélation des paramètres b₀, b₁ et b₀₁

L'influence des paramètres b_0 , b_1 et b_{01} , coefficients de X à l'ordre le plus bas, est prépondérante aux basses valeurs de J. En se limitant au second ordre de la théorie de perturbations et à partir de la forme des blocs ${}^{3}\Pi$ (symétries e et f) donnés en Table 2 de l'article, nous pouvons écrire en négligeant les termes de distorsion centrifuge pour des faibles valeurs de J, que:

$$\Delta v_{e-f}(\widehat{3\Pi_0}) = v(\widehat{3\Pi_{0e}}) - v(\widehat{3\Pi_{0f}}) = x + b_0(X+1) - \frac{B_{01}^2 + b_{01}B_{01}}{T_1 - T_0 - x/2} 2X + \frac{B_{01}^2 - b_{01}B_{01}}{T_1 - T_0 + x/2} 2X$$

$$\Delta v_{e-f}(\widehat{3\Pi_0}) = x + b_0(X+1) - B_{01}^2 \frac{x}{(T_1 - T_0)^2 - x^2} 2X - b_{01}B_{01} \frac{2(T_1 - T_0)}{(T_1 - T_0)^2 - x^2} 2X$$

$$\Delta v_{e-f}(\widehat{3\Pi_0}) \approx x + b_0(X+1) - (\frac{2B_{01}^2 x}{(T_1 - T_0)^2} + \frac{4b_{01}B_{01}}{(T_1 - T_0)}) X$$

De la même manière, nous pouvons écrire que:

$$\Delta v_{e-f}(3\Pi_1) \approx b_1(X+1) + \left(\frac{2 B_{01}^2 x}{(T_1 - T_0)^2} + \frac{4 b_{01} B_{01}}{(T_1 - T_0)}\right) X$$

Dans une loi de variation exprimée en fonction de X, les pentes à l'origine (quand J = 0) des dédoublements - Λ du ${}^{3}\Pi_{0}$ et du ${}^{3}\Pi_{1}$ valent respectivement p₀ et p₁:

$$p_0 = b_0 - \left(\frac{2 B_{01}^2 x}{(T_1 - T_0)^2} + \frac{4 b_{01} B_{01}}{(T_1 - T_0)}\right) \qquad p_1 = b_1 + \left(\frac{2 B_{01}^2 x}{(T_1 - T_0)^2} + \frac{4 b_{01} B_{01}}{(T_1 - T_0)}\right)$$

Nous pouvons définir une pente moyenne $\overline{p} = \frac{p_0 + p_1}{2} = \frac{b_0 + b_1}{2}$ qui permet de considérer les pentes à l'origine des $\Delta v_{e-f}(3\Pi_1)$ et $\Delta v_{e-f}(3\Pi_0)$ comme des déviations symétriques par rapport à une droite médiane \overline{p} X. Ainsi:

$$\Delta v_{e-f}(\widetilde{3\Pi_0}) \approx x + b_0 + \left\{ \frac{b_0 + b_1}{2} + \left[\frac{b_0 - b_1}{2} - \frac{2 B_{01}^2 x}{(T_1 - T_0)^2} - \frac{4 b_{01} B_{01}}{(T_1 - T_0)} \right] \right\} X$$

$$\Delta v_{e-f}(\widetilde{3\Pi_1}) \approx b_1 + \left\{ \frac{b_0 + b_1}{2} - \left[\frac{b_0 - b_1}{2} - \frac{2 B_{01}^2 x}{(T_1 - T_0)^2} - \frac{4 b_{01} B_{01}}{(T_1 - T_0)} \right] \right\} X$$

D'après l'article de Poynor et al (réf.4 de l'article), nous pouvons évaluer graphiquement $p_0 = 6.10^{-3}$ cm⁻¹ et $p_1 = -9$. 10^{-3} cm⁻¹, donc $b_0 + b_1 = p_0 + p_1 = -3$ 10^{-3} cm⁻¹. Si nous fixons b_1 à sa valeur

théorique + 0.0016 cm⁻¹ alors $b_0 = -0.0046$ cm⁻¹. Toute variation db₁ par rapport à cette valeur théorique de b₁ entraînera corrélativement une variation -db₁ de b₀.

De même, d'après le système des deux équations ci-dessus, on a:

$$b_0 - b_1 - \frac{4 B_{01}^2 x}{(T_1 - T_0)^2} - \frac{8 b_{01} B_{01}}{(T_1 - T_0)} = p_0 - p_1 = +0.015 \text{ cm}^{-1}$$

Ayant fixé $B_{01} = 6.27 \text{ cm}^{-1}$, nous obtenons avec les valeurs de b_0 et b_1 données ci-dessus $b_{01} = -0.180 \text{ cm}^{-1}$. Là encore toute variation d b_1 de b_1 (et, pour maintenir la valeur de la somme des pentes; d b_1 de b_0) entraînera une variation -2d b_0 sur la différence ($b_1 - b_0$) et corrélativement une variation de +2d b_0 sur $-\frac{4 B_{01}^2 x}{(T_1 - T_0)^2} - \frac{8 b_{01} B_{01}}{(T_1 - T_0)}$, soit encore une variation de $\frac{(T_1 - T_0)}{4B_{01}} db_0$ sur b_{01} .

Ainsi, si on se limite aux pentes à l'origine, dès qu'on a déterminé par ajustement sur ces pentes un ensemble (b_0 , b_1 , b_{01}), tout autre ensemble (b_0 ', b_1 ', b_{01} ') tel que:

 $b_0' = b_0 + db_0$, $b_1' = b_1 - db_0$ et $b_{01}' = b_{01} + \frac{(T_1 - T_0)}{4B_{01}} db_0$ donnera un ajustement de l'expérience

aussi satisfaisant. Ceci illustre la forte corrélation statistique qui existe entre ces trois constantes.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail qui s'inscrit dans la lignée des applications des calculs de chimie quantique à l'interprétation de la spectroscopie moléculaire des systèmes diatomiques confirme que le calcul ab initio est globalement très satisfaisant pour rendre compte des structures énergétiques des molécules et étudier les phénomènes radiatifs qui s'y produisent.

Dans l'étude de l'ion moléculaire LaF+, les résultats ab initio obtenus sont en bon accord avec les résultats des calculs LFT de Kaledin et al. Comme nous l'avait demandé le professeur L.A. Kaledin de l'Université Emory d'Atlanta, nous avons pu, grâce aux calculs ab initio, confirmer que l'état fondamental du radical LaF+ est bien l'état $X^2\Delta$ et que le premier état excité est un doublet ${}^{2}\Sigma^{+}$. Cependant celui-ci possède plutôt le caractère 6s que le caractère 5d. Ceci constitue le premier point positif de l'étude. Pour ce qui est de l'ordre inverse observé dans la molécule isovalente à LaF+, la molécule LaO, nous pouvons l'expliquer par le fait que la force du champ électrique créé par l'ion F- n'est pas assez forte pour renverser l'ordre énergétique croissant des configurations de l'ion La²⁺, c'est-à-dire 5d, 6s, 4f et 6p, alors que le fort champ électrique de l'ion O²⁻ en est capable.

Malgré un défaut probablement dû à une mauvaise représentation des couches 4f dans le pseudopotentiel de La²⁺, nous pouvons considérer que les résultats ab initio de la structure de LaF⁺ sont assez probants puisque, par exemple, la distance internucléaire de l'état $X^2\Delta$ présente une erreur de seulement 2% par rapport à la valeur expérimentale et que l'erreur est de 10% en ce qui concerne la constante de vibration correspondante. Nous évaluons également les termes spectraux des états observés ${}^{2}\Pi(6p)$ et ${}^{2}\Phi(4f)$ avec des erreurs respectives de 7% et 17%. Par le biais des moments de transition vibroniques, nous calculons aussi les durées de vie radiatives des premiers niveaux de vibration de quelques états doublets de LaF⁺. Ceci pourra constituer une donnée précieuse pour de futures études expérimentales de l'ion. Nous trouvons que ces durées de vie sont de l'ordre de quelques nanosecondes pour l'état doublet ${}^{2}\Pi(6p)$ et de quelques centaines de nanosecondes pour l'état ${}^{2}\Sigma^{+}(5d)$.

Nous avons pu expliquer la désexcitation radiative interdite par spin des composantes spin-orbite $\Omega = 0$ et $\Omega = 1$ du premier état excité a³ Π de GaH grâce à des calculs de chimie quantique plus fins que ceux effectués auparavant dans l'étude de LaF⁺. En effet, l'originalité de cette recherche par rapport à la précédente est d'avoir eu la possibilité d'utiliser un pseudopotentiel qui tenait compte du couplage spin-orbite dans l'atome de gallium à l'étape d'interaction de configurations. Nous évaluons alors les termes spectraux des composantes de l'état a³ Π avec des erreurs inférieures à 4% et les distances internucléaires d'équilibre avec des précisions inférieures à 3% par rapport à l'expérience. Dans ce cas précis, nous trouvons que les durées de vie radiatives des cinq premiers niveaux de vibration des états $a^3\Pi_{0e}$ et $a^3\Pi_1$ varient de quelques centaines de microsecondes à quelques millisecondes. Par comparaison avec les ordres de grandeurs des durées de vie calculées dans le cas de LaF⁺, ces valeurs sont caractéristiques du caractère métastable de l'état $a^3\Pi$. C'est ce qui explique les faibles intensités des transitions $a^3\Pi_{0e} ---> X^1\Sigma^+$ et $a^3\Pi_1 ---> X^1\Sigma^+$ observées par Ginter et Innes.

Pour ce qui est de l'explication de l'allure originale des dédoublements- Λ observés par Poynor et al dans les trois composantes de l'état triplet a³ Π de GaH, nous avons eu recours à une méthode originale de déperturbation. Cette méthode a l'avantage de relier les différences entre niveaux e et f à des différences entre les constantes rotationelles diagonales et surtout extra-diagonales B, D et H pour chacune des parités e et f. Aux basses valeurs de J (J \leq 10), c'est la différence entre les constantes hors-diagonales de rotation B qui est responsable des évolutions quasi- linéaires opposées en signe des dédoublements - Λ dans ${}^{3}\Pi_{0}$ et ${}^{3}\Pi_{1}$. Pour ce qui est de la zone intermédiaire comprise entre J = 10 et J = 18, c'est la différence entre les distorsions centrifuges D des composantes e et f qui explique les allures incurvées en sens opposées. Enfin pour des valeurs de J élevées (J \geq 18), l'effet d'amortissement de l'incurvation est dû à la distorsion centrifuge secondaire H qui vient se faire ressentir ainsi qu'au mélange accru des composantes Ω .

En guise de perspectives de ce travail de recherche, il serait vraiment intéressant d'utiliser le nouveau programme CIPSO qui tient compte de l'effet spin-orbite pour les atomes lourds tels que les lanthanides (écrit par C. Teichteil et J.P. Flament et opérationnel dès Septembre 99). En effet cela permettrait d'avoir des valeurs de durées de vie plus précises et surtout attachées aux composantes spin-orbite elles-même. Par la même occasion, on pourrait améliorer l'étude des états électroniques de couches 4f de l'ion moléculaire LaF⁺ par l'adoption d'un nouveau pseudopotentiel mieux approprié.

Une autre perspective sera d'étendre l'étude du r-centroïde, faite pour l'instant entre un état lié (v' = 0) et un état du continuum, à un état vibronique lié v' quelconque. On pourra aussi éventuellement comparer nos résultats à ceux issus de calculs numériques utilisant par exemple la méthode du potentiel optique.



Atome	l	α	n _i	Ci
La	0	0.520329	0	8.214944
	1	0.497408	0	1.992296
			2	2.009043
	2	0.365603	-2	2.166544
			0	-2.295986
	3	1.325074	-2	-2.408645
			-1	-13.723413
			1	21.843406
			2	-21.615233
F	0	13.201260	-1	2.399840
			0	55.670840
	1	32.464700	0	-8.779590

Table A.1: Paramètres du PP à large coeur du Lanthane et du PP du Fluor extraits par Barthelat $W_{\ell} = e^{-\alpha r^2} \sum_{i} c_i r^{n_i}$ (forme semi-locale)

v"\v	0	1	2	3
0	5953728	2174760	5287 37	120142
1	1920668	2339500	2770729	1183069
2	198918	2723594	555382	2386231
3	7209	523493	2760464	9399
4	126	32675	905790	2322122
5	28	1102	88101	1274140
6	5	161	4584	182239
7		22	562	133333
8		1	67	1523
9			1	165
10			1	1

Table A.2: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v'v''}$ (en s⁻¹) de latransition ${}^{2}\Phi$ (4f) ---> $X^{2}\Delta$

v'\v'	0	1	2	3	4
0	36507680				
1	6894744	21982644	15060449	1502284	19301
2	1158237	10389757	11435044	18849274	2914678
3	210014	2761657	11266344	4597358	20201728
4	38853	686611	4281858	10328922	997435
5	7218	162198	1380003	5384183	8308971
6	1349	37008	402510	2171979	5909414
7	261	8363	109190	765564	2919198
8	56	1889	28825	242453	1226085
9	14	444	7492	73307	448463
10	3	114	1958	21621	153076
11	1	31	537	6273	50689
12		8	155	1860	16267
13		2	45	573	5193
14			12	177	1715
15			3	54	574
16			1	16	185
17				4	57

Table A.3: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_v,_v$ "(en s⁻¹)de la transition ${}^2\Pi$ (6p) — $X^2\Delta(5d)$

<u>v'\v'</u>	0	1	2	3	4
0	305931520				•••
1	3364119	298942336	1193734	3627136	1391175
2	1089177	1345486	293009152	791741	6703893
3	218550	2075781	60469	273906784	13836887
4	29184	1065504	2657812	4430944	228581984
5	10696	228829	2684617	3025246	17328298
6	4973	79397	914819	4531877	3732475
7	2197	38685	338261	2394568	5628783
8	984	19464	166707	1041078	4423152
9	463	9808	91631	525057	2431558
10	228	5095	51375	302988	1317438
11	117	2760	29333	184025	784887
12	63	1558	17230	114000	502192
13	35	914	10442	71989	332189
14	21	555	6522	46504	223590
15	13	349	4189	30741	152780
16	8	226	2762	20762	106065
17	6	151	1881	14423	75463
18	4	112	1407	10962	58598

Table A.4: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v'v''}(en s^{-1})$ de la transition ${}^{2}\Pi$ (6p) — ${}^{2}\Sigma^{+}$ (6s)

v'∖v'	0	1	2	3	4
0	2797978	•••	•••	•••	
1	2432140	2392	1851552	2388905	948558
2	1266080	936573	788560	415580	2213602
3	526865	1327823	50105	1296182	294
4	194003	922448	704646	140642	1052575
5	64909	474118	903629	161354	558701
6	19563	203809	657533	595835	872
7	5221	75858	362021	657875	248205
8	1224	24567	165123	470805	504213
9	256	6957	64211	262717	489714
10	51	1762	21586	121859	338222
11	12	422	6436	48367	187187
12	3	105	1801	16928	87328
13	1	32	521	5507	35649
14		12	175	1812	13353
15		6	72	665	4909
16		3	35	286	<u>19</u> 23

Table A.5: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v'v''}$ (en s⁻¹)de la transition ${}^{2}\Pi$ (6p) — ${}^{2}\Pi$ (5d)

v'\v'	0	1	2	3	4
0	28392	•••	•••	•••	• • •
1	11860	2192	27004	176634	300438
2	2703	4873	20210	702	75882
3	795	4754	3	20380	26479
4	562	2299	2888	4289	6651
5	567	1514	2858	288	9869
6	495	1469	2146	1854	666
7	341	1446	2108	1982	419
8	190	1197	2308	2122	1148
9	90	813	2264	2585	1529
10	38	467	1857	2981	2170
11	15	236	1284	2953	3016
12	6	108	766	2461	3659

Table A.6: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v',v''}$ (en s⁻¹)de la transition ${}^{2}\Pi$ (6p) — ${}^{2}\Sigma^{+}$ (5d)

v'\v'	0	1	2	3	4	5
0	459247		•••	•••	•••	
1	21331	407700	52878	3303	137	6
2	535	45453	355432	78409	7186	493
3	31	2060	71610	301055	102970	12493
4	2	152	4960	97890	244454	126290
5		9	424	9417	121759	187280
6			23	899	15395	140841
7				45	1626	22672
8					80	2639
9						130
10					1	
11						1

Table A.7: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v'v''}(en s^{-1})$ de la transition ${}^{2}\Sigma^{+}(5d) - {}^{2}\Pi(5d)$

v'\v'	0	1	2	3	4	5
0	364153	 	•••			•••
1	676247	278794	1780	279729	618839	679698
2	477124	49655	359778	139526	12313	287039
3	145544	378836	17915	177111	243214	23529
4	15691	231325	232514	83022	58082	231339
5	170	30550	265835	151812	111070	13571
6	24	71	36104	279769	125031	105819
7		143	120	30328	284426	135764
8			367	1918	15603	273652
9		1	8	461	6966	1567
10			1	84	138	13435
11					276	188

Table A.8: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v,v'}(en s^{-1})$ de la transition ${}^{2}\Sigma^{+}(5d) - {}^{2}\Sigma^{+}(6s)$

v'\v"	0	1	2	3	4	5	6
0	18379			•••	•••	• • •	•••
1	4050	8611	10224	4293	1183	276	60
2	264	5743	3563	9998	6254	2221	612
3	3	618	6238	1175	8601	7575	3354
4		11	985	6144	220	6869	8256
5			23	1333	5783	• • •	5216
6				38	1648	5324	124
7					55	1925	4859
8						73	2166
9							88
10							1

Table A.9: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v'v}$, (en s⁻¹)de la transition ${}^{2}\Pi$ (5d) $-{}^{2}\Delta$ (5d)

v'\ v'	0	1	2	3	4	5	6
0	9835					•••	•••
1	6241	664	4825	20772	28679	22582	11655
2	1085	2259	3218	199	11106	26044	27191
3	37	1177	657	3429	183	5740	21591
4		55	1063	223	2838	615	3398
5			57	1000	146	2242	751
6				50	1021	222	1736
7					34	1092	496
8						10	1121
9						2	2
10			<u></u>				5

Table A.10: Coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{v'v'}$ (en s⁻¹) de la transition ${}^{2}\Pi(5d) - {}^{2}\Sigma^{+}(6s)$

