

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique

par

**Cristian FOCSA**

## **ETUDE D'IONS MOLECULAIRES METALLIQUES PAR SPECTROSCOPIE LASER A MODULATION DE VITESSE**

Analyse dé-perturbative de  $\text{TiCl}^+$

Première mise en évidence de  $\text{TiF}^+$

Soutenue le 21 Janvier 1999 devant la Commission d'Examen:

M. P. Glorieux	Professeur, Université de Lille I	Président
M. P. F. Bernath	Professeur, University of Waterloo (Canada)	Rapporteur
M. Ph. Bréchnignac	Professeur, Université de Paris XI	Rapporteur
Mme. C. Demuynek	Professeur, Université de Lille I	Examineur
M. B. Girard	Professeur, Université de Toulouse III	Examineur
M. G. Guelachvili	Directeur de Recherches, Université de Paris XI	Examineur
Mme. T. R. Huet	Maître de Conférences, Université de Lille I	Co-directrice de thèse
M. B. Pinchemel	Professeur, Université de Lille I	Co-directeur de thèse

*A Loredana.*  
*A mes parents.*

## Remerciements

*La soutenance de cette thèse de doctorat représente pour moi une étape importante d'un parcours commencé il y a presque quatre ans. Je voudrais donc exprimer ma profonde reconnaissance à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidé au long de ce chemin. Ils sont nombreux et si tous leurs noms ne peuvent être cités ici, qu'ils sachent que je les garde présents dans mon esprit.*

*Mon premier contact avec les universités et les laboratoires de recherche français a eu lieu début 1995, quand, pendant ma 4<sup>e</sup> année d'études à l'Université "Al. I. Cuza" de Iasi (Roumanie), j'ai eu l'occasion d'effectuer un stage de trois mois au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'Université de Paris XI, grâce à une bourse TEMPUS offerte par la Communauté Européenne. Mon directeur de stage, Monsieur Michel Touzeau, Directeur de Recherches au CNRS, reste pour moi un exemple de valeurs scientifique et humaine. Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Gheorghe Singurel et à Monsieur le Recteur Gheorghe Popa, de l'Université de Iasi, qui ont été à l'origine de ma venue en France, et qui, tout au long de ces quatre années, m'ont prodigué leurs conseils et encouragements.*

*A la suite de ce stage, j'ai pu obtenir une bourse de la Société Européenne de Physique afin de suivre les cours du DEA "Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique" à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens à remercier chaleureusement Madame le Professeur Claire Demuynck, qui m'a accepté dans le DEA qu'elle préside, qui a suivi avec intérêt l'évolution de mon travail et qui me fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse.*

*Mon stage de DEA, effectué au Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, a été pour moi l'occasion de découvrir en Bernard Pinchemel non seulement un directeur de recherches optimiste qui a su me faire profiter de ses compétences sur le plan expérimental, mais aussi une personne d'une grande qualité humaine. Avec sa famille il a su créer un climat chaleureux lorsque la solitude se faisait pesante. Je lui exprime ma profonde gratitude et j'espère pouvoir garder les relations amicales que nous avons nouées.*

*Je voudrais aussi assurer Monsieur Claude Dufour du plaisir que j'ai eu à collaborer avec lui pendant ce stage. Je remercie tout particulièrement Mohammed Bencheïkh pour m'avoir initié avec beaucoup de pédagogie aux calculs de Théorie du Champ de Ligand.*

*Cette thèse de doctorat a été effectuée en bénéficiant d'une allocation de recherche du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie, obtenue à la suite du DEA. L'attribution de mon allocation de recherche a pratiquement coïncidé avec la décision de fusionner des Laboratoires de Spectroscopie Hertzienne et de Dynamique Moléculaire et Photonique en une Unité Mixte de Recherche (Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR 8523). Cette fusion a*

*donné naissance à une nouvelle équipe, et j'ai pu ainsi profiter de la mise en commun des qualités scientifiques de mes deux co-directeurs de thèse, Bernard Pinchemel et Thérèse Huet. Je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance à Thérèse Huet pour toute son aide durant ce travail. Sans ses avis d'une grande qualité scientifique, critiques parfois, je n'aurais pas pu progresser. Je voudrais également assurer David Collet de mon amitié et le remercier pour sa sympathie et sa bonne humeur qui ont beaucoup contribué à une bonne atmosphère d'équipe pendant ces années. Au cours de ce travail j'ai été amené à collaborer avec le Professeur Jean-Louis Féménias de l'Université de Nice sur les perturbations de  $TiCl^+$ ; son expérience dans ce domaine a grandement contribué à l'éclaircissement de ce problème. Je l'en remercie vivement.*

*Je remercie Messieurs les Professeurs Jean-Michel Robbe, directeur du Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, et Pierre Glorieux, directeur du Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires. Je suis très honoré par le fait que Monsieur Pierre Glorieux ait accepté de faire partie du jury de cette thèse.*

*En 1998, j'ai bénéficié d'une bourse "Bonus Qualité Recherche" de l'Université de Lille I, qui m'a permis d'effectuer un stage pré-doctoral de 3 mois au Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire de l'Université Libre de Bruxelles (ULB), sous la direction de Messieurs les Professeurs Reginald Colin (ULB) et Peter F. Bernath (University of Waterloo, Canada). Je les remercie pour la chance qu'ils m'ont offerte de m'initier à de nouvelles techniques expérimentales et je leur témoigne du plaisir que j'ai eu à travailler en leur compagnie. Je remercie également Peter Bernath d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse.*

*Je tiens à remercier Monsieur Philippe Bréchnignac du Laboratoire de Photo-physique Moléculaire de l'Université de Paris XI pour avoir examiné ce travail en qualité de rapporteur. Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Bertrand Girard, du Laboratoire "Collisions, Agrégats, Réactivité" de l'Université "Paul Sabatier" de Toulouse, et à Monsieur Guy Guelachvili, Directeur de Recherches au Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications de l'Université de Paris XI, qui me font l'honneur de se joindre au jury.*

*Je voudrais enfin remercier l'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire, de l'U.F.R. de Physique, et plus particulièrement Monsieur Gabriel Maille, verrier à l'U.F.R. de Chimie, qui a réalisé les cellules de décharge utilisées dans nos expériences.*



# Table des matières

<b>I. Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1 Cadre de l'étude .....</b>	<b>1</b>
<b>I.2 Motivations .....</b>	<b>2</b>
<b>I.3 Historique .....</b>	<b>6</b>
<b>I.4 Structure du mémoire .....</b>	<b>7</b>
<b>II. Technique expérimentale.....</b>	<b>9</b>
<b>II.1 Introduction.....</b>	<b>9</b>
<b>II.2 La technique de modulation de vitesse .....</b>	<b>11</b>
II.2.1 Bref historique.....	11
II.2.2 Le principe de la modulation de vitesse .....	12
<b>II.3 Le dispositif expérimental utilisé.....</b>	<b>19</b>
II.3.1 Schéma général.....	19
II.3.2 Le rayonnement laser .....	19
II.3.2.1 Présentation du laser à colorant .....	21
II.3.2.2 Utilisation du laser à colorant dans le cadre de la technique de modulation de vitesse .....	25
II.3.3 La production des ions moléculaires .....	26
II.3.3.1 Caractéristiques des décharges luminescentes .....	27
II.3.3.2 Génération et destruction des ions moléculaires.....	29

II.3.3.3	Mise en œuvre pour la production de $\text{TiCl}^+$ et $\text{TiF}^+$ .....	32
II.3.4	Le module de détection.....	38
II.3.4.1	Soustraction de bruit .....	38
II.3.4.2	Arrangement expérimental.....	39
<b>II.4</b>	<b>La spectroscopie d'émission comme technique complémentaire.....</b>	<b>40</b>
<b>II.5</b>	<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>41</b>
<b>III.</b>	<b>Etude de <math>\text{TiCl}^+</math>. Analyse des systèmes <math>[\text{17.8}]^3\Delta - \text{X}^3\Phi</math></b>	
	<b>et <math>[\text{17.8}]^3\Delta - \text{A}^3\Delta</math>. Déperturbation du complexe <math>\text{X}^3\Phi - \text{A}^3\Delta</math> .....</b>	<b>45</b>
<b>III.1</b>	<b>Motivation et historique.....</b>	<b>45</b>
<b>III.2</b>	<b>Détails expérimentaux.....</b>	<b>47</b>
<b>III.3</b>	<b>Première étape: étude des bandes intenses de la transition</b>	
	<b><math>[\text{17.8}]^3\Delta - \text{X}^3\Phi</math> .....</b>	<b>49</b>
III.3.1	Introduction .....	49
III.3.2	Bandes observées.....	51
III.3.3	Analyse et résultats.....	55
III.3.3.1	Analyse effective. Mise en évidence de la présence d'une perturbation dans l'état fondamental $\text{X}^3\Phi$ .....	55
III.3.3.2	Caractère $^3\Phi$ de l'état fondamental de $\text{TiCl}^+$ .....	57
III.3.3.3	Première détermination de la structure spin – orbite des états électroniques $[\text{17.8}]^3\Delta$ et $\text{X}^3\Phi$ .....	58
III.3.3.4	Discussion .....	62
III.3.4	Etude de l'isotopomère secondaire $^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ . Estimation des constantes de vibration.....	64
<b>III.4</b>	<b>Deuxième étape: observation de l'état perturbateur <math>\text{A}^3\Delta</math>.....</b>	<b>69</b>
III.4.1	Introduction .....	69
III.4.2	Schéma global des niveaux observés.....	70
III.4.3	Analyse rotationnelle effective. Confirmation quantitative de la présence des perturbations .....	80
<b>III.5</b>	<b>Déperturbation du complexe <math>\text{X}^3\Phi - \text{A}^3\Delta</math>.....</b>	<b>85</b>
III.5.1	Modèle théorique.....	85
III.5.1.1	Traitement général d'une perturbation .....	85
III.5.1.2	$\text{H}^0$ : l'approximation de Born – Oppenheimer .....	87

III.5.1.3 $H'$ : les termes négligés dans l'approximation de Born – Oppenheimer .....	91
III.5.1.4 Application à $TiCl^+$ .....	94
III.5.2 Analyse globale des deux systèmes $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$ et $[17.8]^3\Delta - A^3\Delta$ .....	97
III.5.2.1 Réduction des données expérimentales.....	97
III.5.2.2 Analyse des paramètres déperturbés .....	100
III.5.2.3 Analyse de la composition des vecteurs propres. Mélange des fonctions de base.....	107
III.5.2.4 Analyse des paramètres de couplage $\alpha_{vv'}$ et $\beta_{vv'}$ . Interprétation en termes de recouvrement vibrationnel.....	113
III.5.2.5 Discussion.....	119
<b>III.6 Conclusion .....</b>	<b>120</b>
<b>IV. Observation de l'ion <math>TiF^+</math>. Analyse du système <math>[17.6]^3\Delta - X^3\Phi</math>....</b>	<b>123</b>
<b>IV.1 Introduction.....</b>	<b>123</b>
<b>IV.2 Détails expérimentaux .....</b>	<b>124</b>
<b>IV.3 Description des bandes observées.....</b>	<b>126</b>
<b>IV.4 Analyse rotationnelle effective.....</b>	<b>129</b>
<b>IV.5 Estimation des paramètres spin – orbite et des constantes de vibration des états <math>[17.6]^3\Delta</math> et <math>X^3\Phi</math> de <math>TiF^+</math> .....</b>	<b>133</b>
<b>IV.6 Conclusion .....</b>	<b>139</b>
<b>V. Etude comparée des structures électroniques des ions <math>TiCl^+</math> et <math>TiF^+</math> et des molécules neutres <math>TiCl</math> et <math>TiF</math> par la théorie du champ de ligand .....</b>	<b>141</b>
<b>V.1 Introduction.....</b>	<b>141</b>
<b>V.2 La théorie du champ de ligand: brève description .....</b>	<b>144</b>
<b>V.3 Structure électronique de <math>TiCl^+</math> et <math>TiF^+</math>.....</b>	<b>150</b>
V.3.1 Caractère ionique $Ti^{2+} - X^-$ ( $X=Cl, F$ ) .....	150
V.3.2 Les configurations atomiques considérées .....	151
V.3.3 Hamiltonien de champ de ligand. Eléments de matrice. Interaction de configurations.....	153

V.3.4	Résultats et discussion. Comparaison des structures électroniques de TiCl <sup>+</sup> et TiF <sup>+</sup> .....	157
<b>V.4</b>	<b>Structure électronique de TiCl et TiF .....</b>	<b>166</b>
V.4.1	Bref historique .....	166
V.4.2	Traitement LFT.....	167
V.4.3	Comparaisons LFT – DFT.....	176
<b>V.5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>184</b>
<b>VI.</b>	<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>187</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>193</b>
	<b>Annexe A .....</b>	<b>203</b>
	<b>Annexe B.....</b>	<b>243</b>

# Chapitre I

## Introduction générale

### I.1 Cadre de l'étude

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans le cadre général de la spectroscopie en phase gazeuse à haute résolution et a pour objet précis l'étude d'ions moléculaires à base de métaux de transition. Le début de ces travaux a pratiquement coïncidé avec la fusion en une seule Unité Mixte de Recherche (Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, PhLAM) de deux laboratoires ayant une tradition reconnue dans les études spectroscopiques : le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne et le Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique. Dans le cadre de cette fusion a vu le jour une nouvelle équipe, créée autour du projet « Spectroscopie d'Ions Moléculaires » avec l'intention d'étendre le domaine d'étude de ces espèces au visible et à l'ultraviolet (en effet, les études antérieures entreprises à Lille sur les ions moléculaires avaient notamment porté sur les domaines micro – onde et infrarouge proche). Ce projet a été financé par des crédits CERLA (Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Région Nord / Pas-de-Calais) et mi-lourd CNRS (SPM). Par la création de cette nouvelle équipe, l'auteur de ce mémoire a bénéficié de la mise en commun de compétences différentes et complémentaires : l'expérience de Bernard Pinchemel sur les molécules à base de métaux de transition, qui sont souvent très réfractaires et nécessitent un traitement spécial pour leur fabrication, et l'expérience

de Thérèse Huet sur la spectroscopie des ions moléculaires, qui sont des espèces très réactives et produites en faible concentration.

## 1.2 Motivations

Après la présentation du cadre de développement de ces travaux, nous allons présenter les raisons qui ont motivés le choix du sujet de cette étude, en essayant de mettre en évidence l'intérêt que ces investigations présentent pour la communauté scientifique. Dans ce qui suit, on va passer en revue brièvement quelques domaines pour lesquels l'étude en laboratoire des ions moléculaires est une source utile de données spectroscopiques. Outre l'intérêt fondamental, la motivation de cette étude est basée sur ses liens privilégiés avec trois axes principaux de recherche : l'astrophysique, la cinétique chimique et la chimie quantique.

### Astrophysique

L'intérêt présenté par la spectroscopie en général pour l'astrophysique n'est plus à démontrer. L'étude en laboratoire d'espèces atomiques et moléculaires permet d'obtenir leur « signature spectroscopique », utile pour leur identification dans les spectres des objets astronomiques. D'une manière plus spécifique, les études d'intensité et de structure rotationnelle (à haute résolution) permettent de caractériser la température du milieu observé ou de déterminer les probabilités de transition, des paramètres indispensables pour les divers modèles proposés pour décrire la physico-chimie des milieux d'intérêt astrophysique.

Dans ce contexte, la spectroscopie des ions moléculaires occupe une place de premier rang. En effet, la présence des ions moléculaires a été mise en évidence dans pratiquement tous les types d'objets astronomiques étudiés. Cette présence à l'échelle universelle et le fait que les réactions ion – neutre sont très rapides, elles ne nécessitent pas d'énergie d'activation, font des ions moléculaires des éléments – clé de la physico-chimie de l'Univers. La récente découverte de l'ion  $H_3^+$  dans le milieu interstellaire [Geballe and Oka 1996], basée sur des études antérieures en laboratoire, a eu un très

grand écho dans la communauté scientifique et même dans la presse non-spécialisée [Le Monde, 30 novembre 1996].

Parmi les divers objets astronomiques étudiés, quelques uns se distinguent par leurs liens particuliers avec la spectroscopie des ions moléculaires. Ainsi, les comètes représentent des réservoirs bien connus d'ions moléculaires, compte tenu des conditions de « plasma » présentes dans leurs queues, propices à l'existence de radicaux en état d'ionisation. La présence dans les comètes d'ions moléculaires tels  $\text{CH}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  ou  $\text{CO}_2^+$  a été observée depuis longtemps [Arpigny 1995]. Les récents passages de comètes comme Hyakutake ou Hale – Bopp près de la Terre ont largement augmenté nos connaissances sur ces objets. A cette occasion, de nouveaux ions moléculaires, tels  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HCO}^+$  ont été identifiés dans les spectres cométaires [Crovisier 1998 et les références citées]. A ce jour, aucun ion moléculaire "métallique" n'a encore été identifié dans ces spectres. Toutefois, il faut rappeler la présence dans les comètes de métaux de transition à l'état atomique, par exemple V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu [Arpigny 1995]. On peut donc envisager une future observation d'ions moléculaires contenant ces éléments, favorisée par le développement simultané des études en laboratoire, en effet très peu de données spectroscopiques concernant ces espèces sont disponibles en ce moment (voir ci-dessous une énumération de quelques espèces connues).

Un autre domaine de l'astrophysique pour lequel la spectroscopie des ions moléculaires est d'une importance tout à fait particulière est l'étude du milieu inter- et circum-stellaire. En effet, il a été montré que l'ion  $\text{H}_3^+$ , déjà cité, règle la chimie en phase gazeuse des nuages interstellaires, composées à ~99% de gaz et à ~1% de poussières interstellaires en phase solide [McCall *et al.* 1998]. Des ions moléculaires diatomiques, tels que  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CS}^+$ ,  $\text{SO}^+$ , ou polyatomiques, comme  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{HCS}^+$ ,  $\text{H}_2\text{COH}^+$  ou  $\text{HC}_3\text{NH}^+$  ont déjà été observés dans ces milieux [Kaiser *et al.* 1998 et les références citées].

Par ailleurs, les poussières interstellaires trouvent leur origine dans les processus de condensation et d'agrégation (conduisant à la formation de grains) qui ont lieu dans les enveloppes circumstellaires qui entourent les étoiles froides. C'est précisément dans ces environnements que l'on trouve une grande abondance d'éléments lourds, comme les métaux de transition (Fe, Ti, Zr, Cr, Mn, Ni, Co etc.), et de leurs

composés [Cardelli 1995]. Récemment, en utilisant un modèle physico-chimique, Gail et Sedlmayr ont montré que les molécules TiO et TiO<sub>2</sub> étaient les candidats les plus probables pour déclencher la chaîne de formation des poussières interstellaires inorganiques dans les enveloppes circumstellaires des étoiles froides riches en oxygène [Gail and Sedlmayr 1998]. On est donc en droit de penser que des molécules neutres et des ions moléculaires contenant ces espèces pourraient être observés dans le milieu interstellaire.

Nous arrêtons ici cette excursion dans le monde de l'astrophysique, en espérant que les exemples présentés ont été convaincants à propos de l'intérêt que la spectroscopie des ions moléculaires en général et des composées métalliques en particulier présente pour ce domaine. Il ne faut cependant pas oublier d'autres sujets de l'astrophysique, comme les bandes interstellaires diffuses, les atmosphères planétaires et satellitaires, les nébuleuses "ioniques" etc. pour lesquelles les ions moléculaires peuvent apporter une réponse à des questions non encore résolues.

Avant d'aborder les deux autres axes d'intérêt mentionnés au début de cette section, on va focaliser cette motivation astrophysique sur les sujets – même de cette thèse : les ions de deux halogénures à base de titane, TiCl<sup>+</sup> et TiF<sup>+</sup>. L'étude de molécules contenant du Ti est particulièrement importante à cause de l'abondance cosmique non – négligeable de ce métal. Par exemple, la présence de TiO a été bien établie dans l'atmosphère des étoiles froides de type M [Merrill *et al.* 1962, Lockwood 1972, 1973, Clegg *et al.* 1979] et des taches solaires [Wöhl 1971, Engvold 1973]. TiH a été également observé dans les spectres des étoiles de type M [Yerle 1979]. Jusqu'à présent, des halogénures de métaux de transition n'ont pas été observés dans les spectres stellaires, mais la récente observation dans l'atmosphère de l'étoile IRC+10216 d'halogénures métalliques comme NaCl, KCl, AlCl et AlF [Cernicharo and Guélin 1987, Ziurys *et al.* 1994] renforce la possibilité que des halogénures de métaux de transition et leurs ions soient formés et observés dans ces milieux.

### Cinétique chimique

Un deuxième domaine pour lequel la spectroscopie des ions moléculaires présente un grand intérêt est la cinétique chimique. En effet, des espèces instables, tels les ions moléculaires, sont souvent présentes comme composés intermédiaires dans les



réactions chimiques qui gouvernent, par exemple, les processus de combustion, d'explosion, de flammes. Dans ce domaine, la spectroscopie moléculaire permet aussi d'identifier ces espèces et de caractériser la température du milieu afin de mieux comprendre ces réactions, induites par collisions. C'est aussi la cinétique chimique qui gouverne un grand nombre de réactions dans l'atmosphère terrestre. A ce titre, rappelons que la concentration d'ions moléculaires dans la haute atmosphère (ionosphère) est non négligeable et qu'elle varie de façon significative lors de phénomènes naturels tels que les aurores boréales.

### Chimie quantique

La chimie quantique est un autre pôle de recherche qui a des liens privilégiés avec la spectroscopie expérimentale en général. Les données spectroscopiques intéressent largement les théoriciens afin de valider et d'affiner leurs modèles, que ce soit du côté de la structure des molécules ou de la dynamique des processus réactionnels. En retour, les prédictions que la chimie quantique peut fournir sont d'une grande aide dans l'étude des spectres expérimentaux.

Dans le cas particulier de l'étude de composés à base de métaux de transition, les méthodes *ab initio* s'avèrent coûteuses en temps de calcul, car il faut prendre en compte les effets de corrélation et d'échange dus aux électrons *d*. Pour contourner ce problème, quelques techniques variationnelles ont été proposées dans la littérature [Bacon and Zerner 1979, Szasz 1985, Labanowski and Andzelm 1991]. Il existe également une autre méthode, la théorie du champ de ligand [Field 1982, Rice *et al.* 1985], qui se prête très bien à l'étude de ces composés à fort caractère ionique. Dans le cadre de ce modèle très simple, le problème moléculaire est réduit à un problème pseudo-atomique en incluant les effets d'échange et de corrélation dans les données atomiques d'entrée. Vu le caractère semi-empirique de cette méthode, toute donnée expérimentale peut apporter un gain important dans la précision des calculs, on retrouve donc encore une fois une forte motivation pour l'étude spectroscopique en laboratoire de ces espèces.

## I.3 Historique

Dans le contexte présenté ci-dessus, il est évident que la spectroscopie des ions moléculaires contenant des atomes lourds, tel les métaux, est d'un grand intérêt. Pourtant, l'étude spectroscopique de ces espèces a été très limitée dans le passé. Très peu de données expérimentales étaient disponibles au moment où cette thèse commençait, la plupart consistant en des spectres d'émission enregistrés à partir de décharges électriques. Des spectres électroniques de  $\text{TaO}^+$  [Cheetham and Barrow 1967],  $\text{YF}^+$  [Shenyavskaya and Ryabov 1976],  $\text{ZrO}^+$  [Balfour and Lindgren 1980],  $\text{LaF}^+$  [Shenyavskaya and Gurvich 1980],  $\text{VO}^+$  [Merer *et al.* 1984] et  $\text{TiCl}^+$  [Balfour and Chandrasekhar 1990] ont été ainsi obtenus.

Une première explication de cette pénurie de données spectroscopiques dans le domaine des ions moléculaires métalliques se trouve dans la difficulté de les produire. En effet, ces ions sont produits à partir de composés à base de métaux, souvent réfractaires, nécessitant des températures élevées pour les décomposer, ce qui fait de la maîtrise d'une décharge électrique dans ces conditions une tâche difficile. Une deuxième explication réside dans les problèmes de détection, car les spectres de ces ions, une fois produits, ont une intensité très faible et sont souvent complètement "noyés" dans les spectres beaucoup plus intenses des molécules neutres, à cause de la faible concentration des ions par rapport aux neutres dans la décharge.

Dans les dernières années, le développement de techniques sensibles et sélectives, comme la modulation de vitesse (une présentation plus ample de cette méthode sera donnée dans le chapitre consacré à la technique expérimentale), associé à la conception de sources adaptées, a rendu l'étude de ces espèces plus abordable et les résultats ainsi obtenus beaucoup plus fiables, comme en témoignent les récents travaux des groupes d'Atlanta sur  $\text{LaF}^+$  [Kaledin *et al.* 1996] et  $\text{TiCl}^+$  [Kaledin and Heaven 1997a,b] et de Lille sur  $\text{TiCl}^+$  [Focsa *et al.* 1997a,b] et  $\text{TiF}^+$  [Focsa *et al.* 1998a].

Aux difficultés expérimentales il faut aussi ajouter les difficultés liées à l'analyse des spectres provenant de ces espèces. Les composés à base de métaux de transition ont des valeurs élevées des moments angulaires orbitaux et de spin à cause de leurs électrons *d*, ce qui engendre parfois un grand nombre d'états électroniques excités à des énergies très basses. Pour compliquer encore plus la situation, il se trouve même

que les intervalles vibrationnels soient du même ordre de grandeur que les constantes spin – orbite ou les séparations en énergie entre états électroniques, d'où il résulte un "mélange" de niveaux de vibration et de spin. Tous ces niveaux donnent naissance à des spectres d'une remarquable complexité, dont l'analyse constitue un véritable défi pour l'expérimentateur.

## I.4 Structure du mémoire

Le sujet de cette thèse est l'étude dans la région du visible des ions moléculaires  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$  à l'aide de la spectroscopie d'absorption laser par modulation de vitesse. Le principe de la technique expérimentale utilisée, ainsi que le dispositif expérimental mis en place à Lille pour l'étude de ces ions, sont décrits en détail dans le Chapitre II de ce mémoire.

L'étude de l'ion  $\text{TiCl}^+$  a connu deux étapes : dans une première phase, nous avons étudié les bandes relativement intenses présentes sur le spectre et avons corrigé l'attribution de ces bandes à une transition  ${}^3\Delta - X^3\Phi$  [Focsa *et al.* 1997a] au lieu de  ${}^3\Pi - X^3\Delta$ , comme cela avait été affirmé par Balfour et Chandrasekhar [1990] en utilisant des spectres d'émission. En même temps, grâce à la sensibilité de la technique de détection utilisée, nous avons enregistré pour la première fois les bandes "satellites" ( $\Delta\Sigma \neq 0$ ) de cette transition, ce qui nous a permis de déterminer la structure spin – orbite de l'état fondamental  $X^3\Phi$  et de l'état excité  $[17.8]^3\Delta$ .

La deuxième étape a porté sur l'enregistrement et l'analyse des structures de faible intensité présentes dans le spectre. Cette étude a permis la découverte d'un nouvel état électronique,  $A^3\Delta$ , à travers l'observation de la transition  $[17.8]^3\Delta - A^3\Delta$ . L'état  $A^3\Delta$  est situé seulement  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de l'état fondamental  $X^3\Phi$  et, de ce fait, de fortes perturbations sont observées entre ces deux niveaux électroniques. Nous avons entrepris une étude de déperturbation du complexe  $A^3\Delta - X^3\Phi$  [Focsa *et al.* 1997b], en considérant dans le hamiltonien des termes qui sont habituellement négligés au niveau de l'approximation de Born – Oppenheimer. L'étude de l'ion  $\text{TiCl}^+$  constitue l'objet du Chapitre III.

En utilisant la même technique de détection, mais une nouvelle cellule, spécialement conçue pour travailler à des températures élevées, nous avons observé pour la première fois l'ion moléculaire  $\text{TiF}^+$  [Focsa *et al.* 1998a]. Le Chapitre IV sera consacré à l'étude de la transition  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  de cet ion.

Bien que cette thèse ait porté essentiellement sur un travail expérimental, il nous a paru intéressant de nous initier à une méthode théorique simple qui est la théorie du champ de ligand. Les résultats obtenus avec les Drs. M. Bencheïkh et L. G. M. Pettersson en appliquant cette théorie à  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiCl}$  [Focsa *et al.* 1998b], ainsi qu'à  $\text{TiF}^+$  et  $\text{TiF}$ , sont présentés dans le Chapitre V. Une étude comparative des structures électroniques de ces espèces est également présentée dans ce chapitre.

Les conclusions générales, ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail seront présentées à la fin du manuscrit, dans le Chapitre VI. L'étude présentée dans ce mémoire a donné lieu à quatre publications [Focsa *et al.* 1997a,b, 1998a,b], elles constituent l'Annexe A.

L'objet de cette thèse et la principale préoccupation de son auteur pendant le temps passé au laboratoire pour sa mise en œuvre sont représentés par la spectroscopie laser appliquée aux ions moléculaires. Cependant, nous avons eu l'occasion de nous initier à une technique expérimentale complémentaire, la spectroscopie par transformée de Fourier, dans le cadre d'un stage pré-doctoral de trois mois (1<sup>er</sup> Février – 30 Avril 1998) au Laboratoire de Chimie - Physique Moléculaire de l'Université Libre de Bruxelles, sous la direction des Professeurs P. F. Bernath (University of Waterloo, Canada, et University of Arizona, Etats – Unis) et R. Colin (Université Libre de Bruxelles, Belgique), en bénéficiant d'une bourse "Bonus Qualité Recherche" obtenue à l'Université de Lille I. Les trois articles publiés sur les travaux réalisés au cours de ce stage [Focsa *et al.* 1998c,d,e], portant sur l'étude des radicaux  $\text{BeH}$  et  $\text{BeD}$  et du dimère  $\text{He}_2$ , sont présentés dans l'Annexe B.

# Chapitre II

## Technique expérimentale

### II.1 Introduction

L'observation spectroscopique à haute résolution des ions moléculaires est un travail délicat qui nécessite des spectromètres de haute sensibilité et des méthodes de détection adaptées. En effet, les ions moléculaires sont générés dans des décharges électriques, où leurs concentrations sont de trois à cinq ordres de grandeur inférieures à la concentration des molécules neutres stables. Cependant, le plasma produit dans ces décharges à basse pression se révèle être un milieu favorable à la création d'une grande diversité d'ions. En outre, les ions sont des espèces très réactives, avec des temps de vie relativement courts dans le plasma, ce qui ne facilite pas leur détection. Dans le choix d'une technique expérimentale pour l'étude de ces espèces on doit donc tenir compte de tous ces aspects.

Dans une rétrospective publiée en 1983, G. Herzberg distinguait trois périodes dans l'histoire des études concernant les ions moléculaires [Herzberg 1983] : une première période, du début du siècle jusqu'aux années 40, consistant en des études d'émission des ions produits dans des décharges électriques ; une deuxième période, commençant vers 1950, caractérisée par l'apparition des spectres d'absorption, l'observation d'ions négatifs, d'ions polyatomiques et l'étude des états électroniques à l'aide de la spectroscopie photo-électronique; enfin, une troisième période,

contemporaine, caractérisée par l'utilisation des faisceaux d'ions ou électrons et des lasers comme sources de rayonnement.

Dans cette même année 1983, une nouvelle technique d'absorption laser, la technique de modulation de vitesse, était mise en œuvre par le groupe de Saykally à Berkeley [Gudeman *et al.* 1983]. Le principe de cette technique, très simple, repose sur l'effet Doppler créé par le déplacement des ions moléculaires à l'intérieur d'une décharge électrique en courant alternatif et son influence sur l'absorption subie par un faisceau laser monomode lorsqu'il traverse cette décharge.

En tenant compte des remarques faites plus haut sur la production des ions moléculaires, une technique expérimentale adaptée à l'étude à haute résolution de ces espèces doit présenter deux caractéristiques importantes: sensibilité (à cause de la faible concentration) et sélectivité (afin de s'affranchir des signaux beaucoup plus intenses des molécules neutres). La technique de modulation de vitesse correspond parfaitement à ces critères (comme nous allons l'expliquer en détail dans la section suivante) et depuis son invention a contribué énormément au développement de la spectroscopie des ions moléculaires. C'est pourquoi le programme d'études par spectroscopie laser sur les ions moléculaires qui a été mis en œuvre à Lille a comme point central cette technique, qu'elle soit appliquée dans le domaine visible, en utilisant le rayonnement d'un laser à colorant, ou dans le domaine UV, en utilisant un doubleur de fréquence, ou encore qu'elle soit utilisée avec des sources d'ions diverses. Une description succincte de la technique de modulation de vitesse est donnée dans la section II.2.

Dans la section II.3 on peut trouver une description détaillée du dispositif expérimental de modulation de vitesse mis en place à Lille dans le cadre du projet SIM ("Spectroscopie des Ions Moléculaires"). Nous présenterons la source de rayonnement, la production des ions (où nous parlerons de façon plus détaillée des sources d'ions utilisées pendant ce travail de thèse : une cellule refroidie à l'eau, utilisée pour l'étude de  $\text{TiCl}^+$ , et une cellule non-refroidie, spécialement conçue pour travailler à température plus élevée, utilisée pour l'étude de  $\text{TiF}^+$ ), et le module de détection et de traitement du signal. Enfin, dans la section II.4 est présentée l'utilisation d'une technique tout à fait classique, complémentaire à la modulation de vitesse, qui s'est révélée d'une très grande aide : la spectroscopie d'émission. Les conclusions et perspectives liées à la technique expérimentale sont proposées dans la section II.5.

## II.2 La technique de modulation de vitesse

### II.2.1 Bref historique

Des déplacements Doppler dans les spectres des ions soumis à un champ électrique avaient été observés par Woods *et al.* [1975] dans le spectre micro-onde de  $\text{HCO}^+$  et par Haese *et al.* [1983] dans le spectre d'absorption laser infrarouge de  $\text{ArH}^+$ , mais ce sont Gudeman *et al.* [1983] qui ont été les premiers à utiliser cette propriété pour une détection sélective en modulant la vitesse des ions dans une décharge grâce à un courant alternatif.

L'apparition en 1983 de la technique de modulation de vitesse [Gudeman *et al.* 1983] a marqué le début d'une nouvelle étape dans l'étude des ions moléculaires, cette technique devenant très vite un standard en la matière dans la région de l'infrarouge (structure de vibration – rotation). En effet, si le premier spectre d'absorption d'un ion moléculaire ( $\text{H}_3^+$ ) en infrarouge avait été observé seulement en 1980 par Oka [1980], en 1987 plus de 25 espèces chargées [Owrutski *et al.* 1988] étaient déjà étudiées en détail dans la région de l'infrarouge à l'aide de la technique de modulation de vitesse. En s'ajoutant aux études des ions moléculaires dans le domaine millimétrique par des techniques d'absorption micro-ondes (voir [Woods 1983] pour un aperçu historique), cette nouvelle technique expérimentale allait induire un énorme progrès dans l'état de nos connaissances de ces espèces.

Entreprises notamment dans les groupes de Saykally à Berkeley, Oka à Chicago et Davies à Cambridge, les études des ions moléculaires à l'aide de la technique de modulation de vitesse ont porté principalement sur le domaine infrarouge, mais dans les dernières années le domaine spectral s'est étendu, de l'infrarouge lointain [Matsushima *et al.* 1997] à l'infrarouge proche ([Huet *et al.* 1997], [Collet *et al.* 1998]) et au visible (les travaux des groupes de Lille et d'Atlanta) et, très récemment, même à l'UV (les travaux développés à Lille dans le cadre de la thèse de D. Collet, [Collet and Huet 1999]).

Depuis sa mise en œuvre en 1983, quelques développements ont contribué à l'amélioration des performances de cette technique. Afin de mieux comprendre ces améliorations, nous allons les passer en revue à la fin de la section suivante, après avoir

présenté en détail le principe physique de la technique de modulation de vitesse. Par ailleurs, certaines ouvertures possibles, notamment en ce qui concerne l'utilisation de cette technique en émission, associée à un spectromètre à transformé de Fourier, seront présentées à la fin de ce chapitre.

## II.2.2 Le principe de la modulation de vitesse

Dans le cadre des études utilisant la technique de modulation de vitesse, les ions moléculaires sont produits dans la colonne positive d'une décharge électrique en courant alternatif créée dans des gaz à basses pressions. Étant des espèces chargées, les ions subissent l'influence du champ électrique présent à l'intérieur du plasma dans la décharge. En conséquence, ils vont acquérir une vitesse de dérive  $\vec{v}_d$  proportionnelle au champ électrique axial  $\vec{E}$  et cette vitesse sera modulée à la fréquence du champ électrique, *i.e.* à la fréquence  $f$  du signal appliqué entre les électrodes de la décharge (la fréquence de modulation  $f$  se situe dans le domaine audio, plus généralement entre 1 et 50 kHz). La vitesse de dérive  $v_d$  dépend de la mobilité des ions dans le plasma, autrement dit des collisions ions – neutres. Une valeur typique est de  $\sim 500$  m/s [Owruisky *et al.* 1988], ce qui est du même ordre de grandeur que la vitesse d'agitation thermique. Ce mouvement de dérive a pour conséquence un déplacement Doppler dans les spectres des ions, donné au premier ordre par la relation habituelle :

$$\Delta\nu_{\text{Doppler}} = \pm \frac{v_d}{c} \nu_0$$

où  $c$  représente la vitesse de la lumière dans le vide et  $\nu_0$  la fréquence centrale de la raie d'absorption considérée, en l'absence du champ électrique  $\vec{E}$ . L'amplitude de ce déplacement (environ  $10^{-6}$  de la fréquence centrale  $\nu_0$ ) est du même ordre de grandeur que la largeur de raie déterminée par l'agitation thermique (par exemple, de l'ordre de 1 GHz dans le domaine visible, valeur typique pour les molécules que nous allons traiter).

Les ions ainsi préparés sont « sondés » à l'aide d'un faisceau laser monomode ayant une largeur de raie très fine ( $< 1$  MHz pour un laser à colorant, par exemple) par rapport à la largeur des raies moléculaires due à l'agitation thermique. Ce faisceau laser,

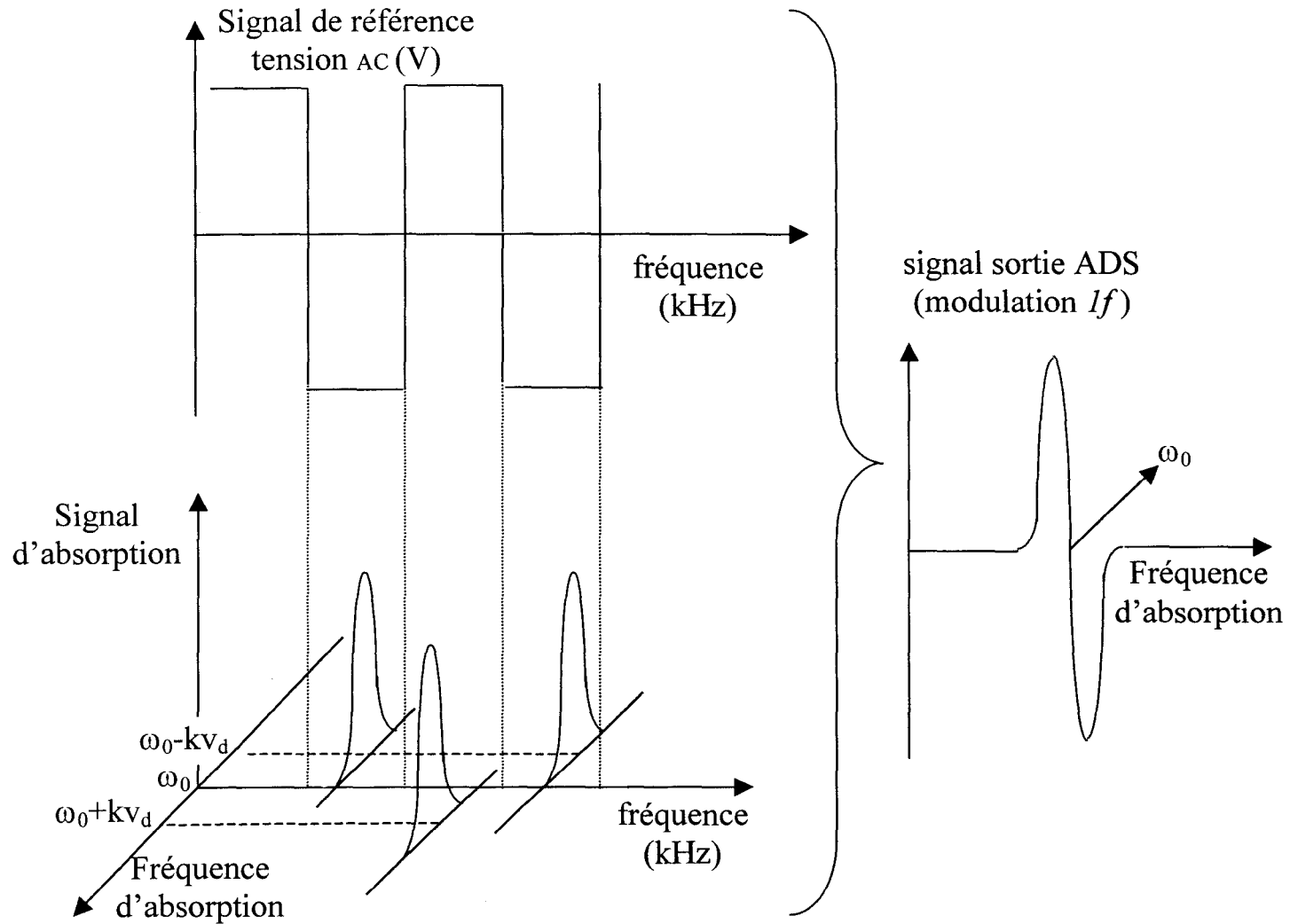


accordable en fréquence, traverse la décharge dans la direction axiale (c'est à dire dans la direction du mouvement modulé des ions). Suite au déplacement Doppler périodique, une raie d'absorption ionique va se trouver *en* et *hors* résonance avec le rayonnement laser monochromatique, comme cela est montré de façon schématique sur la Figure II.1, donc l'absorption subie par ce dernier sera modulée à la fréquence  $f$ . D'un autre point de vue, si l'on se place dans le référentiel de l'ion dont la vitesse est modulée, c'est la radiation laser qui apparaît comme étant modulée en fréquence. On voit donc clairement le caractère de méthode de modulation de fréquence que présente cette technique. La forme de raie qui est obtenue à la suite de la détection synchrone, à la fréquence  $f$ , du signal donné par le faisceau laser après avoir traversé la décharge est donc une forme en dérivée première (voir Figure II.1), caractéristique des techniques de modulation de fréquence.

Il faut aussi souligner le caractère de méthode d'absorption de la technique de modulation de vitesse. Quand la fréquence du laser est hors résonance avec une transition des ions, le signal sur les détecteurs reste constant. Par contre, quand le laser, en balayant un domaine de fréquences, "traverse" une raie des ions moléculaires, la radiation laser est absorbée et le signal sur le détecteur sera modulé à la fréquence de la décharge.

Les deux principales qualités qui font de la technique de modulation de vitesse une méthode efficace dans l'étude des ions moléculaires sont sa sensibilité et sa sélectivité. En effet, la haute sensibilité est un avantage inhérent de la modulation moléculaire et de la détection synchrone à bande passante étroite. Dans l'étude qui marquait la « naissance » de cette nouvelle technique, Gudeman *et al.* [1983] rapportaient une sensibilité (en termes de coefficient minimum d'absorption linéaire détectable) de  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ , mais depuis cette valeur s'est beaucoup améliorée, grâce aux techniques de soustraction du bruit et de multi-passage, ainsi la meilleure sensibilité rapportée aujourd'hui dans la littérature est de  $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  [Oka 1994].

Mais si de telles (et même meilleures) valeurs de sensibilité peuvent être obtenues également à l'aide d'autres techniques expérimentales (par exemple, une autre technique très utilisée pour l'étude des ions moléculaires est la spectroscopie d'absorption micro-ondes, où on peut obtenir des sensibilités allant de  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  à  $10^{-11} \text{ cm}^{-1}$  [Bogey *et al.* 1987]), le véritable avantage de la modulation de vitesse, qui la



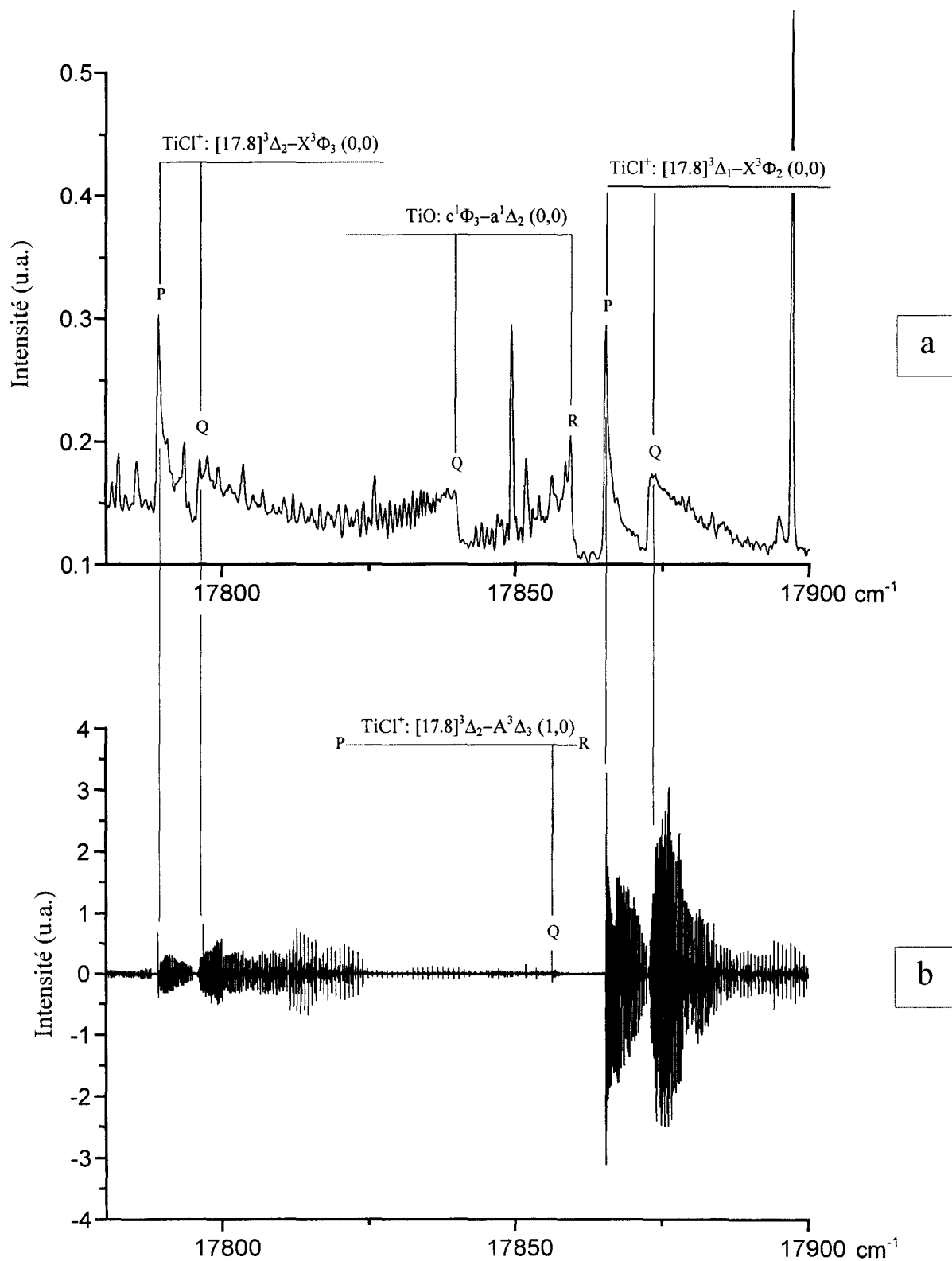
**Figure II.1** Schéma illustrant le principe de la technique de modulation de vitesse ( $k = 2\pi/\lambda$  représente le nombre d'onde,  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ , et  $v_d$  est la vitesse de dérive maximale des ions due au champ alternatif appliqué).

démarque de ces autres techniques, est sa sélectivité. En effet, comme les vitesses des molécules neutres présentes dans la décharge ne sont pas affectées par la présence du champ électrique alternatif, ces espèces ne subissent pas de déplacement Doppler modulé à la fréquence  $f$ , donc les signaux des neutres dans le spectre d'absorption vont être éliminés par la détection synchrone à cette fréquence. Ceci représente un avantage considérable, car la concentration des molécules neutres dans la décharge est beaucoup plus importante que celle des ions moléculaires, donc le spectre des ions est souvent recouvert par des spectres beaucoup plus intenses des neutres, ce qui rend les spectres enregistrés à l'aide de méthodes "classiques" difficilement analysables lorsqu'on est en présence de tels recouvrements.

Il faut cependant remarquer que pour une suppression efficace (à 100%) des signaux des neutres, le courant de décharge doit avoir une forme parfaitement symétrique dans les deux demi – cycles. Une asymétrie entre les demi – cycles positif et négatif de la décharge conduirait à une modulation de concentration des espèces neutres ayant un temps de vie court dans le plasma ( $\tau \leq 1/f$ ). Ceci a été en effet observé dans quelques cas où les décharges n'étaient pas symétriques [Owrutski *et al.* 1988], mais dans la plus part des cas une très bonne suppression des neutres est obtenue.

Afin d'illustrer les performances de la technique de modulation de vitesse en ce qui concerne la suppression des signaux des molécules neutres dans des spectres "congestionnés", nous présentons sur la Figure II.2 la comparaison entre une portion du spectre que nous avons enregistrée en émission (Figure II.2.a), où l'on voit les signaux de l'ion moléculaire  $\text{TiCl}^+$  recouverts par les signaux de la molécule neutre  $\text{TiO}$  (présente dans la décharge en impureté), et la même portion du spectre, enregistrée par modulation de vitesse (Figure II.2.b). On remarque clairement la suppression totale des signaux du neutre dans le deuxième cas.

En plus de la sélectivité ions – neutres, un autre avantage de la technique de modulation de vitesse est que l'on peut distinguer les ions positifs des ions négatifs, car les raies d'absorption obtenues pour les ions négatifs sont en opposition de phase par rapport aux raies des ions positifs, à cause de leurs vitesses de sens opposés dans le champ électrique  $\vec{E}$ .



**Figure II.2** Exemple de suppression des signaux des molécules neutres par la technique de modulation de vitesse.

- a) Spectre d'émission: un recouvrement des bandes de  $\text{TiCl}^+$  par une transition de  $\text{TiO}$  est observé;
- b) Spectre d'absorption laser à modulation de vitesse: seuls les signaux ioniques sont enregistrés, ce qui permet la mise en évidence d'une nouvelle transition de  $\text{TiCl}^+$ .

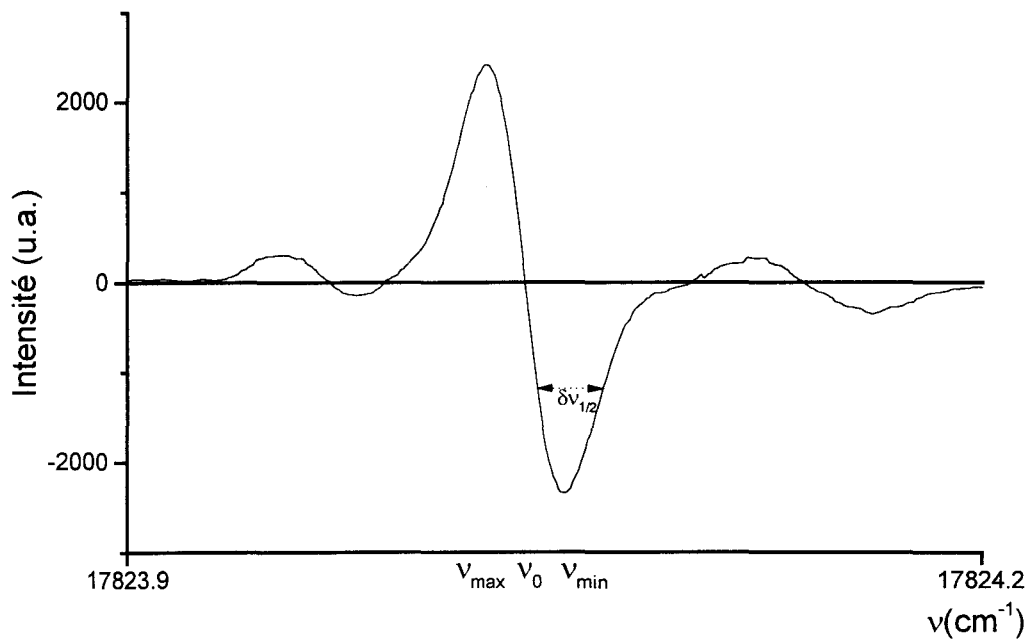
## La forme de raie

Bien que la forme de raie obtenue en utilisant la technique de modulation de vitesse soit une caractéristique importante (incorporant des informations précieuses, outre la fréquence centrale), relativement peu d'études lui ont été consacrées. Ainsi, Gudeman et Saykally [1984] sont les premiers à esquisser un modèle de traitement de cette forme de raie dans leur article de synthèse sur la technique de modulation de vitesse. Quelques années plus tard, Solka *et al.* [1989], développent un modèle relativement simple pour l'interprétation des profils de raies obtenus à des fréquences de démodulation allant de  $1f$  jusqu'à  $9f$  ( $f$  étant la fréquence de la décharge), dans le cas d'un signal de modulation de forme rectangulaire.

Finalement, en 1991, Farley propose un traitement complet du profil des raies dans la spectroscopie par modulation de vitesse, en considérant des signaux de modulation rectangulaires et sinusoïdaux, et les fréquences de démodulation  $1f$  et  $2f$  [Farley 1991]. Quand on parle de "traitement complet" on se réfère plutôt à l'aspect mathématique du problème, car la physico-chimie très complexe et assez mal connue présente à l'intérieur des décharges à basse pression oblige à utiliser beaucoup d'approximations et de suppositions qui donnent au résultat final un certain degré d'incertitude. Ainsi, Farley met en évidence plusieurs régimes de modulation (faible, intermédiaire et fort), en fonction de la "profondeur" du déplacement Doppler dû à la modulation par rapport à la largeur Doppler intrinsèque des raies, elle-même due à l'agitation thermique. La forme de raie obtenue suite à la modulation varie en fonction du régime de modulation (elle est une dérivée première de Gaussienne seulement dans le cas de très faibles modulations).

Afin d'illustrer le régime de modulation atteint dans nos expériences, nous avons représenté dans la Figure II.3 une raie expérimentale typique, obtenue pour l'étude de  $\text{TiCl}^+$ . Tenir compte du régime de modulation est important lorsqu'on veut calculer des paramètres comme la température de translation à partir de la forme de raie expérimentale, car il faut introduire une correction due à la modulation par rapport à la valeur donnée par la formule "classique" [Uy *et al.* 1994]:

$$T_{\text{trans}} \cong \frac{mc^2}{k} \left( \frac{v_{\text{max}} - v_{\text{min}}}{v_0} \right)^2 \quad [\text{II.1}]$$



**Figure II.3** Exemple de raie expérimentale obtenue en utilisant notre dispositif de modulation de vitesse. La raie R(48) de la transition  $[17.8]^3\Delta_2 - X^3\Phi_3(0,0)$  de  $\text{TiCl}^+$  est représentée. Les deux raies moins intenses sont des raies isotopiques.

où  $\nu_{\max}$  et  $\nu_{\min}$  sont les fréquences des deux extrêmes de la raie expérimentale et  $\nu_0$  est la fréquence du centre de la raie (voir Figure II.3), donnée par:

$$\nu_0 = (\nu_{\max} + \nu_{\min})/2 \quad [\text{II.2}]$$

Malheureusement, dans le cas des ions que nous avons étudiés, nous n'avons pas pu déterminer cette correction, car son calcul fait intervenir des paramètres comme la mobilité des ions dans la décharge ou encore le champ électrique axial, qui ne sont pas connus pour  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$ . Cependant, en mesurant le rapport entre la séparation des deux extrêmes des raies expérimentales,  $\nu_{\max}$  et  $\nu_{\min}$ , et la largeur à mi-hauteur ( $\delta\nu_{1/2}$  sur la Figure II.3) des deux parties symétriques (positive et négative, par rapport à la ligne de base) de ces raies, nous pouvons affirmer sur la base de la Figure 8 de [Farley 1991] que nos conditions expérimentales se situent dans un régime de faible modulation ( $M \leq 1$ , voir [Farley 1991] pour la définition de l'indice de modulation  $M$ ).

Cette affirmation est soutenue par la récente étude de Collet *et al.* [1998] sur le spectre de  $\text{N}_2^+$ , qui, en utilisant la même cellule de décharge et des conditions

expérimentales très similaires, et avec une valeur typique du champ électrique axial de 10 V/cm, trouvent une valeur de  $M = 0.495$ , conduisant à une correction d'environ 9% sur la valeur de la température de translation donnée par l'équation [II.1] (il faut remarquer que cette correction est de l'ordre de l'incertitude expérimentale [Collet *et al.* 1998, Uy *et al.* 1994]).

## II.3 Le dispositif expérimental utilisé

### II.3.1 Schéma général

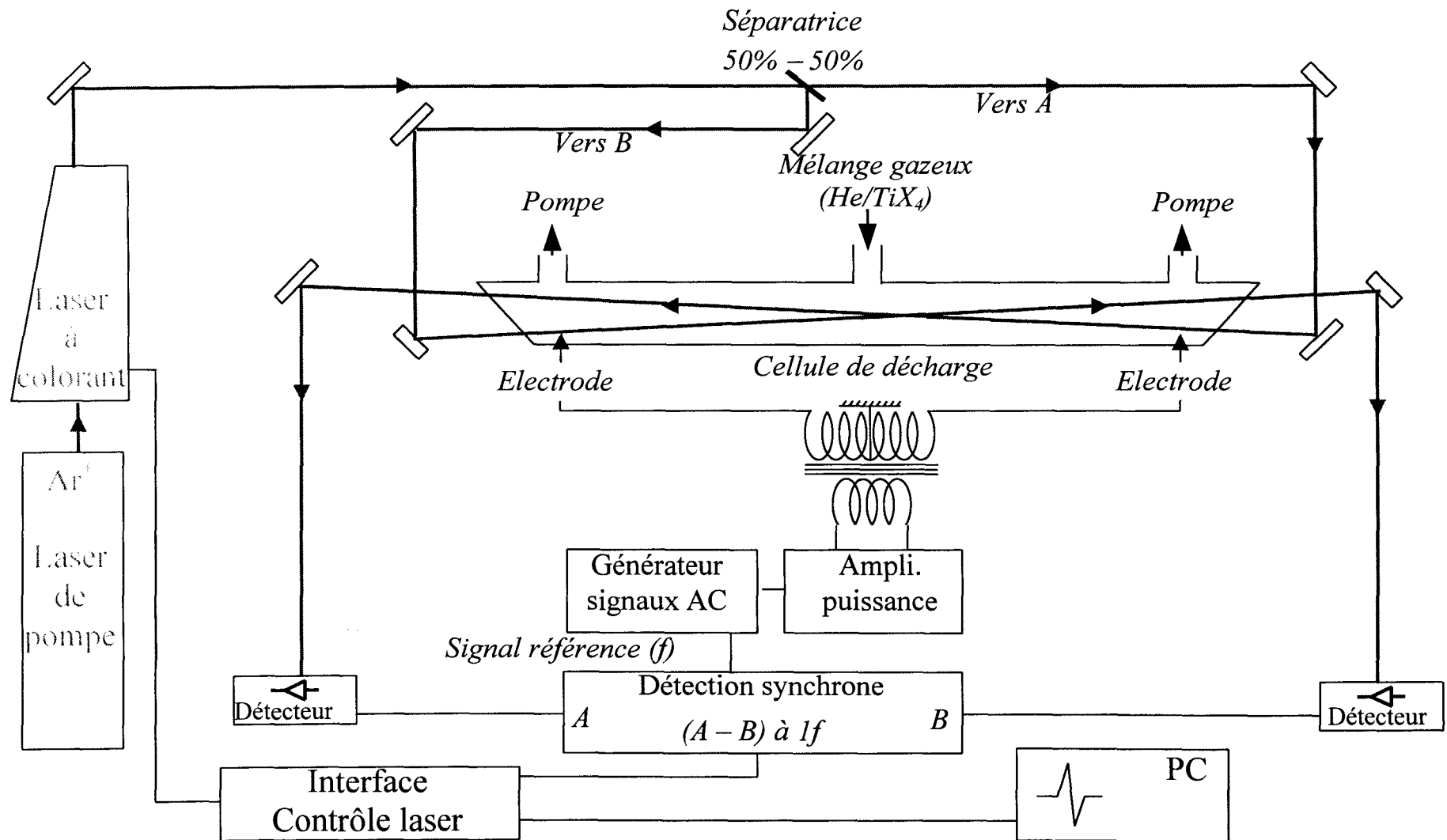
Le schéma de principe du dispositif expérimental utilisé dans notre travail est présenté dans la Figure II.4. On peut remarquer sur ce schéma la présence de trois parties distinctes:

1. la source de rayonnement laser;
2. le module de production des ions;
3. le module de détection.

Chacune de ces trois parties sera présentée en détail ci-après.

### II.3.2 Le rayonnement laser

Le rayonnement laser que nous avons utilisé pour nos expériences de modulation de vitesse a été fourni par un laser à colorant, modèle Coherent 899-29. Le laser à colorant présente bien les qualités requises pour la mise en œuvre de cette technique: outre son accordabilité sur un large domaine spectral (de 500 à 900 nm par pompage avec un laser à argon ionisé et moyennant l'utilisation de différents colorants), il est capable (dans sa configuration "en anneau") de fournir un rayonnement monomode, de



**Figure II.4** Schéma général du dispositif expérimental utilisé pour l'étude d'ions moléculaires par spectroscopie laser à modulation de vitesse



largeur spectrale inférieure à 0.5 MHz (en effet, une largeur spectrale du laser très inférieure à la largeur des raies d'absorption des ions moléculaires constitue une condition indispensable pour l'application de la technique de modulation de vitesse).

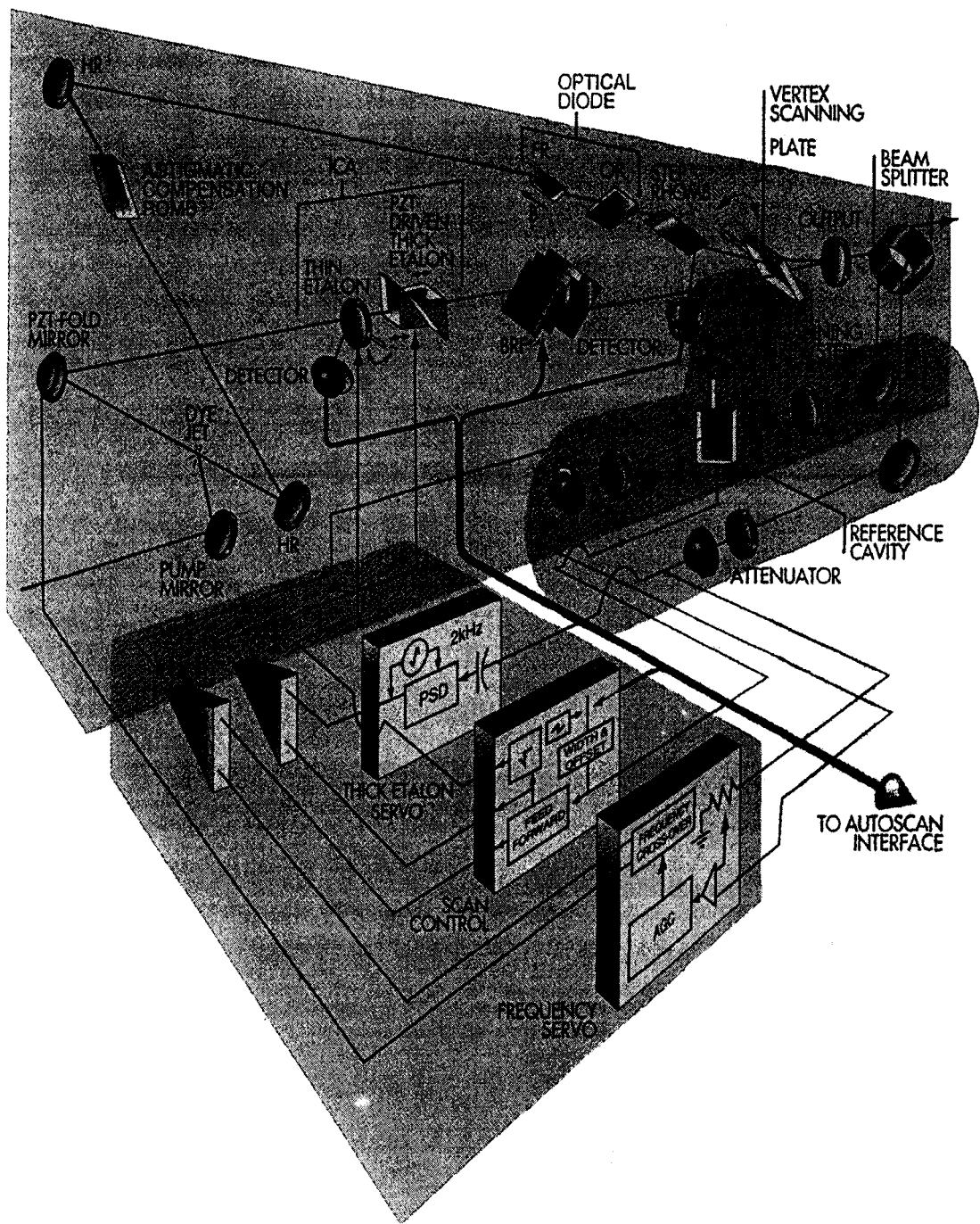
Le laser à colorant est un outil bien connu par les spectroscopistes qui travaillent dans le domaine visible. On présentera de ce fait dans ce qui suit seulement une brève description de cet instrument, en essayant d'esquisser les principaux points du principe de fonctionnement, pour donner ensuite les détails propres à nos expériences.

### II.3.2.1 Présentation du laser à colorant

Le schéma de principe du laser à colorant continûment accordable Coherent 899-29 disponible au laboratoire est présenté dans la figure II.5, mettant en évidence la cavité en anneau, la cavité de référence et la partie électronique de stabilisation en fréquence. Le principe de fonctionnement du laser à colorant repose sur la fluorescence des colorants (molécules organiques complexes) suite au pompage optique au moyen de lasers de forte puissance. Le faisceau pompe (fourni dans notre cas par un laser à argon ionisé Coherent Innova 100) est focalisé (par un miroir de pompe) sur le jet de colorant, issu d'une buse insérée dans un module de circulation, placée à incidence de Brewster par rapport au faisceau de pompe afin de minimiser les pertes. Le rayonnement de fluorescence émis par le colorant (dont la largeur de bande couvre plus de 50 nm) est ensuite "traité" par la cavité en anneau afin d'obtenir un rayonnement monomode continûment accordable en fréquence.

#### La cavité en anneau

La cavité laser en anneau comporte des éléments qui permettent une émission laser monomode à fréquence donnée. L'ensemble des composantes optiques est situé dans le plan vertical afin que seules les ondes polarisées dans le plan d'incidence se propagent sans pertes dans la cavité et puissent osciller. La cavité en anneau proprement dite est constituée de trois miroirs sphériques totalement réfléchissants et un miroir de sortie plan partiellement réfléchissant. A ces éléments s'ajoutent deux rhomboèdres de



**Figure II.5** Schéma de principe du laser à colorant Autoscans 899-29 (documentation Coherent). Les trois modules séparés (cavité en anneau, cavité de référence, système électronique d'asservissement et de balayage de la fréquence du laser) sont mis en évidence (zones ombrées).

compensation corrigeant les défauts d'astigmatisme, une diode optique à effet Faraday permettant la propagation de l'oscillation optique sur un seul sens dans la cavité, et trois éléments sélectifs permettant un accord en longueur d'onde plus ou moins fin, que nous allons présenter ci-après. La cavité est compensée thermiquement afin d'assurer une bonne stabilité en fréquence. Tous les éléments optiques sont montés sur barreau d'INVAR.

### Les éléments sélectifs en fréquence

L'obtention d'un fonctionnement de type monomode longitudinal s'effectue par l'insertion dans la cavité de trois éléments de sélectivité croissante: un filtre biréfringent (ou filtre de Lyot), un étalon Pérot – Fabry "fin", et un étalon Perot – Fabry "épais".

Le filtre biréfringent, placé à l'incidence de Brewster afin de minimiser les pertes par transmission, est constitué de trois lames de quartz à très faible absorption sur une large bande spectrale. En faisant tourner ce filtre autour d'un axe perpendiculaire à la surface conservant l'incidence de Brewster, l'angle et l'indice de réfraction extraordinaire du cristal de quartz sont modifiés. Le filtre biréfringent ne transmet que les longueurs d'onde pour lesquelles la polarisation reste verticale après traversée du cristal. La transmission du filtre est donc une fonction périodique de la longueur d'onde et une modification de la fréquence d'émission du laser peut être obtenue par une simple rotation du filtre. Muni de ce seul élément sélectif, le laser émet un rayonnement "large bande" dont la largeur spectrale est d'environ 2 GHz.

L'étalon fin est constitué d'une lame de verre d'épaisseur 0.5 mm (intervalle spectral libre 225 GHz) montée sur un galvanomètre. L'étalon épais est constitué d'une lame d'air d'épaisseur 10 mm (intervalle spectral libre 1.5 GHz), comprise entre deux surfaces transparentes. L'utilisation de ces deux filtres assure un fonctionnement monomode longitudinal et la largeur spectrale du rayonnement laser est réduite à 10 MHz. Pour réduire encore cette largeur spectrale on utilise un asservissement sur une cavité de référence externe.

Il faut noter qu'en fait un laser à colorant uni - directionnel est intrinsèquement monomode, car les effets de "hole burning" spatial sont éliminés. Pourtant, un tel laser serait très instable et inutilisable pour la spectroscopie, car sa fréquence ne pourrait pas

être balayée. Les étalons et le filtre de Lyot assurent le fonctionnement stable et l'accordabilité du laser en maintenant un régime monomode à tout moment.

### Asservissement et balayage de la fréquence du laser

La stabilisation en fréquence de la raie laser est assurée par l'asservissement de certains composants intracavités. Une faible part de la puissance du faisceau laser de sortie est envoyée à l'aide d'une lame séparatrice dans une cavité de référence. Un système de contrôle électronique assure l'asservissement sur le flanc d'un des modes de cette cavité: si la fréquence du laser dérive, on détecte une variation du signal sortant de la cavité de référence et en conséquence un signal d'erreur est appliqué à deux éléments compensant les variations de longueur de la cavité du laser. Les variations rapides (<10 kHz) sont corrigées par un des miroirs sphériques, monté sur un dispositif de translation piézo – électrique, alors que les variations lentes (<100 Hz) sont compensées par de faibles rotations d'une lame de Brewster montée sur un galvanomètre et placée près du miroir de sortie. Ces moyens permettent de compenser les différentes perturbations liées aux fluctuations d'ambiance telles que les vibrations et les variations de température et de ramener la largeur de raie à moins de 500 kHz.

Le balayage en fréquence est alors réalisé en faisant tourner la lame de Brewster pour modifier la longueur optique de la cavité, sur un intervalle de maximum 30 GHz, avec un pas en fréquence préalablement défini, compris entre 1 MHz et 5 GHz. Le système Autoscan offre la possibilité de balayer un intervalle de fréquence beaucoup plus étendu (pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers de GHz, si la capacité en mémoire de l'ordinateur associé le permet), en alignant plusieurs segments consécutifs de 10 GHz. Après chaque segment, le système ajuste automatiquement les éléments du laser pour placer le début du segment suivant exactement à l'endroit où le précédent a fini. La vitesse de balayage peut varier entre 0.1 s et 2000 s pour 10 GHz.

### Mesure de la fréquence du laser

Le système Autoscan est équipé d'un lambdamètre qui permet de déterminer la fréquence d'émission avec une erreur absolue de  $\pm 200$  MHz. Ce dispositif est constitué de deux systèmes optiques stabilisés thermiquement: un monochromateur à activité

optique (OAM), qui assure une précision de 75 GHz, dont le principe repose sur la dépendance en fréquence du pouvoir de rotation par un cristal de quartz d'un faisceau linéairement polarisé au long de son axe optique, et un vernier étalon (VET), composé d'un système étalon double à intervalle spectral légèrement distinct, assurant une précision de 200 MHz.

### II.3.2.2 Utilisation du laser à colorant dans le cadre de la technique de modulation de vitesse

Au cours des travaux présentés dans cette thèse, nous avons balayé un domaine spectral allant de  $14700\text{ cm}^{-1}$  à  $18600\text{ cm}^{-1}$  en utilisant comme colorants la Rhodamine 110, la Rhodamine 6G et le DCM. Les puissances obtenues pour le rayonnement monomode à la sortie du laser ont été de 200 à 600 mW, pour une puissance du laser de pompe ( $\text{Ar}^+$ ) d'environ 6 W.

Le rayonnement laser ainsi obtenu est divisé en deux faisceaux d'intensités à peu près égales à l'aide d'une lame séparatrice et les deux faisceaux sont ensuite envoyés dans la décharge, le long de l'axe de la cellule et en sens opposés. Il faut noter que les deux faisceaux doivent parcourir une distance relativement longue (3-4 mètres) et subir un certain nombre de réflexions avant d'arriver sur les fenêtres de la cellule, ce qui donne naissance à une divergence importante. Afin d'éliminer cet effet, qui peut être gênant, compte tenu du diamètre intérieur du tube de décharge (1.5 cm), nous avons utilisé un télescope, formé de deux lentilles, de focales  $f_1 = 10\text{ cm}$  et  $f_2 = 2\text{ cm}$ , placé entre la sortie du laser et la lame séparatrice. Nous avons ainsi obtenu des faisceaux ayant un diamètre de l'ordre de 1 mm sur les fenêtres de la cellule, ce qui nous a permis d'avoir un bon alignement à l'intérieur de celle-ci.

Les spectres d'absorption des ions moléculaires  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$  ont été enregistrés par balayage de la fréquence de la raie laser sur plusieurs centaines de GHz (le plus souvent sur  $400\text{ GHz} = 13.333\text{ cm}^{-1}$ ), par incrément fréquentiel de 25 MHz ( $8.333 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ), avec une vitesse de balayage typiquement de 30 s pour 10 GHz. Il faut noter qu'entre deux enregistrements les conditions expérimentales (décharge électrique, laser, détecteurs) sont optimisées, ce qui conduit à un temps moyen d'environ 30 minutes pour 400 GHz. Le pas en fréquence de 25 MHz que nous avons choisi assure une précision

dans la détermination des centres des raies d'absorption des ions moléculaires jugée suffisante par rapport à l'élargissement Doppler des raies mesurées ( $\sim 0.04 \text{ cm}^{-1}$ ) et à la précision absolue ( $0.005 \text{ cm}^{-1}$ ) obtenue à la suite de la calibration externe de l'échelle des nombres d'onde (voir ci-après).

La calibration des spectres a été effectuée à l'aide des raies moléculaires bien connues de l'iode [Gerstenkorn and Luc 1978]. Cette calibration externe a été mise en œuvre en envoyant une faible partie de la puissance du faisceau laser (quelques pour cent), à l'aide d'une lame séparatrice, vers une cellule de fluorescence remplie d'iode (tension de vapeurs:  $\sim 0.4 \text{ Torr}$  à  $\sim 50 \text{ Pa}$ ). Ce faisceau est modulé à une fréquence de  $1200 \text{ Hz}$  par un chopper mécanique. Le signal de fluorescence émis par les molécules d'iode et détecté par un photomultiplicateur sera ensuite démodulé à la même fréquence par un amplificateur à détection synchrone (voir le paragraphe dédié au module de détection). Le spectre de l'iode moléculaire est ainsi enregistré simultanément et servira par la suite pour la calibration en fréquence des spectres des ions moléculaires.

La précision absolue estimée par Gerstenkorn et Luc [1978] pour leurs mesures sur les raies de l'iode moléculaire est de  $0.005 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est du même ordre de grandeur que la précision relative que nous avons estimée pour nos spectres d'ions moléculaires. Il faut noter que les raies observées n'ont pas été corrigées par la soustraction de  $0.0056 \text{ cm}^{-1}$ , comme suggéré par les mêmes auteurs dans la référence [Gerstenkorn and Luc 1979].

### II.3.3 La production des ions moléculaires

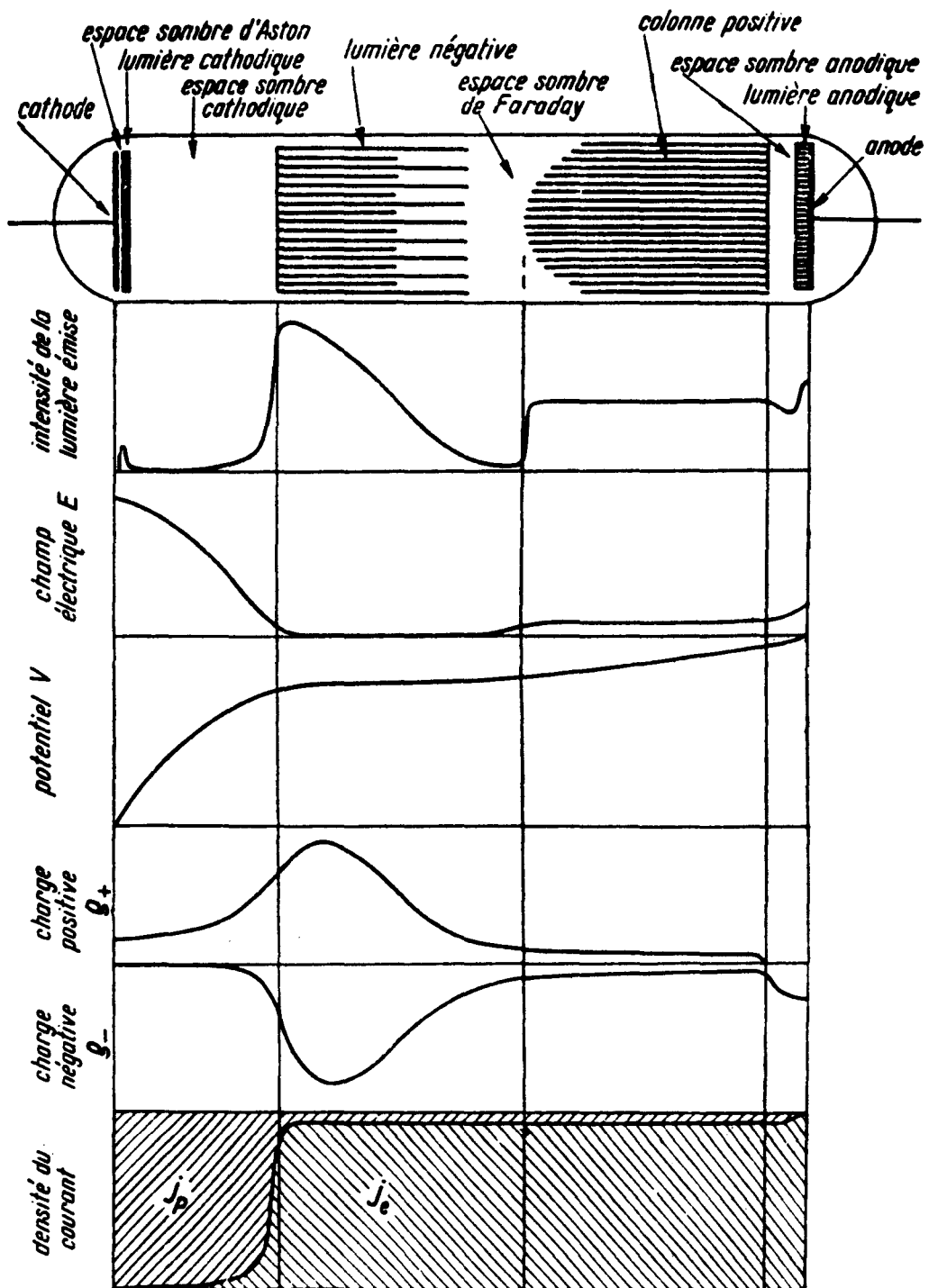
Dans le cadre des travaux présentés dans cette thèse nous avons étudié les ions moléculaires produits dans la colonne positive des décharges luminescentes à haute tension dans des gaz à basse pression. Le choix de la colonne positive comme milieu d'étude par la spectroscopie à modulation de vitesse repose sur plusieurs considérations, qui seront développées ci-après.

### II.3.3.1 Caractéristiques des décharges luminescentes

Une décharge est généralement établie par le passage d'un courant électrique à travers un gaz à basse pression. Plusieurs types de décharges sont rencontrés, en fonction de l'intensité du courant de décharge (pour une étude exhaustive des propriétés des décharges voir, par exemple, [von Engel 1994] ou [Badareu et Popescu 1965]), parmi lesquels la *décharge luminescente normale* (qu'on va appeler par la suite *décharge luminescente*) est la plus communément utilisée pour les études de spectroscopie moléculaire.

La figure II.6 présente les caractéristiques d'une décharge luminescente en courant continu (pour l'application de la technique de modulation de vitesse nous travaillons en courant alternatif, mais les remarques qui suivent restent valables de manière "instantanée"). Une telle décharge présente une déviation assez importante par rapport à l'équilibre thermodynamique et le plasma ainsi créé n'est pas homogène, il est divisé en plusieurs régions entre la cathode et l'anode, chacune de ces régions ayant des propriétés distinctives en termes de potentiel, champ électrique, densités de charge, densités de courant etc. Parmi ces régions, qui ont été largement discutées dans le passé, les plus intéressantes du point de vue spectroscopique sont la lumière négative et la colonne positive.

Dans la lumière négative, les collisions entre les électrons rapides et les espèces neutres conduisent à une ionisation intense, ayant comme conséquence une augmentation significative des densités d'ions et d'électrons, qui peuvent atteindre  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  [von Engel 1994]. En revanche, l'intensité du champ électrique dans la lumière négative est extrêmement réduite et de ce fait la vitesse de dérive induite par le champ électrique sur les ions et les déplacements Doppler dans leurs spectres sont très petits. En plus, la lumière négative a une longueur très réduite sous conditions normales (pressions de l'ordre du Torr). Ces deux inconvénients font de cette région un milieu qui n'est pas adapté à l'application de la spectroscopie laser d'absorption à modulation de vitesse. Pourtant, la lumière négative a la concentration d'ions la plus importante dans la décharge et quelques techniques spéciales, comme les décharges à cathode creuse ou l'extension de la lumière négative à l'aide d'un champ magnétique [De Lucia *et al.* 1983, Bogey *et al.* 1986, 1987], ont été développées afin de mieux exploiter les propriétés favorables de cette région.



**Figure II.6** Caractéristiques d'une décharge luminescente en courant continu (d'après [Badareu et Popescu 1965]).



La colonne positive présente des caractéristiques très différentes par rapport aux régions situées près de la cathode. Le champ électrique est presque constant tout au long de cette région, les électrons ont une énergie constante et la concentration des électrons en tout point est égale à la concentration des ions positifs. La radiation émise par unité de longueur axiale est la même partout et les réactions chimiques ont lieu également de manière uniforme au long de l'axe. Au contraire des zones cathodiques, la colonne positive peut être étendue à n'importe quelle longueur, à condition que la différence de potentiel entre les électrodes soit suffisante pour allumer et maintenir la décharge. Par contre, les densités des ions dans la colonne positive (de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  pour des régimes de pression de l'ordre du Torr) sont inférieures à celles atteintes dans la lumière négative, à cause de l'énergie inférieure des électrons. Cependant, tous les avantages énumérés plus haut prévalent devant cet inconvénient et la colonne positive est généralement choisie comme milieu d'application de la technique de modulation de vitesse.

Les processus physico – chimiques à l'intérieur des décharges luminescentes sont très compliqués et assez mal connus, malgré le fait que ces décharges sont étudiées depuis longtemps. En général, le plasma d'une décharge luminescente est formé d'une variété de composantes (électrons libres, atomes, molécules, ions positifs et négatifs, radicaux libres, photons etc.) et les interactions entre ces espèces donnent lieu à une chimie complexe. Notre étude étant focalisée sur les ions moléculaires, nous essayons de présenter succinctement ci-dessous les principaux processus impliqués dans la création et la destruction de ces espèces.

### II.3.3.2 Génération et destruction des ions moléculaires

#### *Ionisation par impact électronique*

Dans un plasma produit dans le laboratoire, les ions moléculaires sont initialement produits par l'impact des électrons. Les processus d'ionisation suivants conduisent à la création d'ions moléculaires positivement chargés:

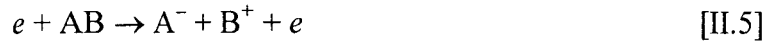
1. Ionisation directe:



2. Ionisation dissociative:



3. Dissociation polaire:

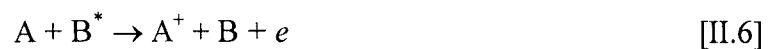


où  $e$  dénote l'électron et A, B et AB les atomes ou les molécules. Il faut remarquer que, du fait que le maximum de la distribution en énergie des électrons dans le plasma est situé vers 2 – 3 eV, à une valeur considérablement inférieure au potentiel d'ionisation des molécules (généralement supérieur à 10 eV), l'ionisation de celles-ci est produite grâce à une faible fraction des électrons présents.

### Ionisation par collisions avec des neutres énergétiques

Dans un plasma de décharge luminescente, les atomes et les molécules neutres ne sont pas accélérés par le champ électrique, donc ils ne sont pas assez énergétiques (du point de vue de l'énergie cinétique) pour produire des ions moléculaires. Cependant, l'ionisation peut se produire par collisions avec des espèces excitées dans des états métastables, qui ont une énergie cinétique réduite, mais une énergie interne importante. Deux processus de ce genre apparaissent dans un plasma de laboratoire:

1. Ionisation de Penning:



2. Ionisation associative:



où A et B sont des atomes ou des molécules.

L'ionisation de Penning a lieu si l'énergie portée par l'espèce métastable  $B^*$  est supérieure au potentiel d'ionisation de l'espèce A. L'ionisation associative apparaît quand la somme de l'énergie d'excitation de B et de l'énergie de dissociation de  $AB^+$  dépasse le potentiel d'ionisation de A.

L'ionisation de Penning apparaît de manière significative dans les décharges utilisant un gaz rare peu réactif, par exemple l'hélium, comme gaz tampon,

habituellement en quantité beaucoup plus importante que les molécules neutres précurseurs (par exemple, dans nos expériences, nous estimons un rapport 1000:1 entre les quantités d'hélium et de  $TiX_4$ , où  $X = Cl$  ou  $F$ ). L'hélium a un potentiel d'ionisation élevé (24.6 eV) et les états métastables  $2^3S_1$  et  $2^1S_0$  ont également des énergies d'excitation élevées (respectivement 19.82 eV et 20.61 eV, valeurs bien supérieures aux potentiels d'ionisation de la plupart des molécules). En conséquence,  $He^*$  et  $He^+$  vont aider dans la décharge à ioniser et à fragmenter les molécules neutres, produisant d'une manière efficace une variété d'ions moléculaires dans le plasma.

### Réactions ions – neutres

Les ions moléculaires générés par impact électronique ou collisions entre neutres réagissent avec les molécules neutres et produisent une quantité significative d'ions secondaires. Les réactions de ce type rencontrées dans un plasma de décharge peuvent être classifiées comme suit:

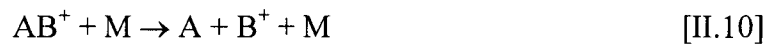
1. Transfert de charge:



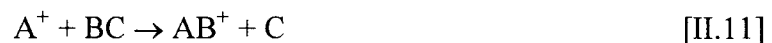
2. Association:



3. Dissociation:



4. Echange ion – atome:



5. Echange:



Les réactions ions – neutres sont généralement assez mal connues, à cause de la multitude de processus de réaction possibles dans le plasma. La caractéristique positive de ces réactions est de produire de nouvelles espèces ioniques, mais en revanche l'aspect négatif est que ces réactions détruisent également des ions moléculaires. Dans certains

cas les processus de destruction peuvent être dominants, conduisant à des difficultés dans l'observation de certains ions moléculaires.

### Processus de destruction des ions moléculaires

Les ions moléculaires positifs formés par les divers processus énumérés ci-dessus peuvent être neutralisés en phase gazeuse ou sur une surface solide (la paroi du tube de décharge) par recombinaison avec des électrons ou avec des ions négatifs. Les processus les plus importants sont:

1. Recombinaison dissociative:



2. Neutralisation réciproque:



3. Recombinaison à trois corps:



Les processus de recombinaison apparaissent généralement très vite à cause de l'interaction coulombienne à longue échelle. Dans un plasma de laboratoire, le mécanisme de destruction des ions dominant est habituellement la recombinaison sur les parois de la cellule suivant la diffusion ambipolaire. Les électrons (légers) diffusent plus vite que les ions moléculaires, conduisant à l'apparition d'une charge négative sur la paroi, qui en retour attire les ions positifs, sur laquelle ils se recombinaient avec les électrons. Un moyen de réduire l'ampleur de ce phénomène est d'utiliser des pressions d'hélium plus élevées dans la décharge.

#### II.3.3.3 Mise en œuvre pour la production de $TiCl^+$ et $TiF^+$

Afin d'allumer et de maintenir une décharge électrique la source de tension doit fournir une puissance importante. Nous avons utilisé un amplificateur modèle Analogue Associates 800 MOS FET, délivrant une puissance maximale de 800 Watts, couplé à un

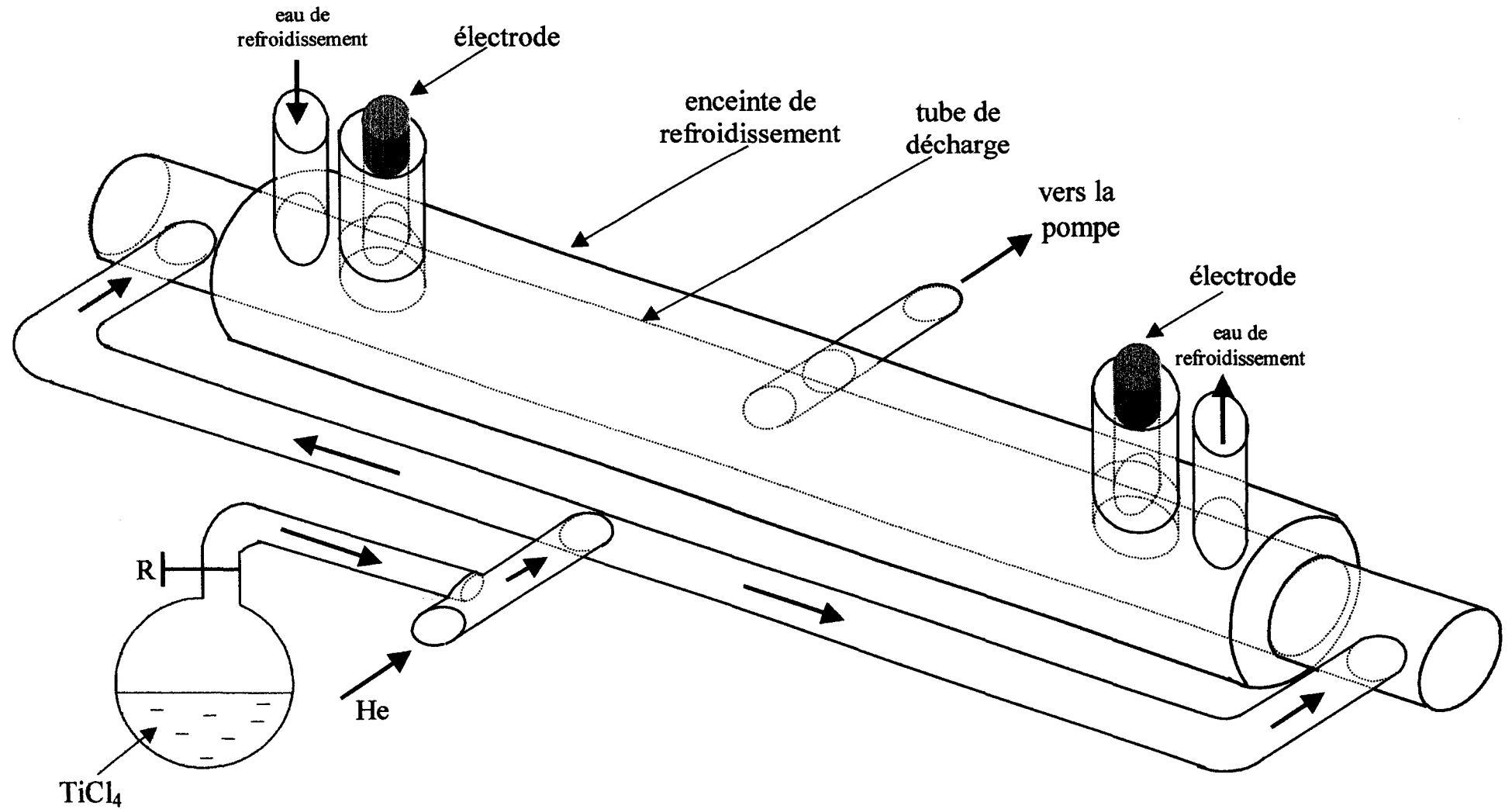
transformateur capable de travailler à haute fréquence et à haute puissance. Toutes les expériences présentées dans cette thèse ont été effectuées en courant alternatif. On a utilisé une modulation sinusoïdale, le signal d'entrée de l'amplificateur (1 V crête – à – crête, 30 kHz) étant fourni par un générateur de signaux incorporé à la détection synchrone. Le signal de sortie de l'amplificateur est appliqué au transformateur, qui délivre aux électrodes de la cellule de décharge une tension typiquement de 4 kV crête – à – crête. Dans ces conditions standard de travail, nous avons obtenu des courants de décharge allant de 300 à 500 mA crête – à – crête pour les deux espèces étudiées.

Les ions  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$  ont été produits en utilisant deux cellules de décharges différentes, à cause du fait que les molécules précurseurs  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{TiF}_4$  se trouvent dans des phases d'agrégation différentes sous les conditions normales de température et de pression. Nous allons donc décrire séparément les points les plus significatifs dans la production de  $\text{TiCl}^+$  (produit en utilisant une cellule de décharge refroidie à l'eau) et de  $\text{TiF}^+$  (produit en utilisant une cellule non-refroidie).

### Production de $\text{TiCl}^+$

L'ion  $\text{TiCl}^+$  a été produit en utilisant comme précurseur le tétrachlorure de titane  $\text{TiCl}_4$  (Aldrich, pureté 99.9%). A la température ambiante,  $\text{TiCl}_4$  est en phase liquide (point de fusion:  $-25^\circ\text{C}$ ) et nous avons utilisé pour la production de  $\text{TiCl}^+$  une cellule de décharge refroidie à l'eau, déjà disponible au laboratoire au moment où ce travail commençait. Cette cellule (représentée dans la figure II.7), en verre pyrex, d'un diamètre intérieur de 15 mm, est munie d'une enceinte extérieure dans laquelle circule l'eau de refroidissement (à environ  $15^\circ\text{C}$ ).

Les deux électrodes (refroidies également à l'eau) sont en acier inoxydable, de forme cylindrique, et sont placées perpendiculairement à l'axe de la cellule à ses deux extrémités. Deux fenêtres en verre, placées à l'angle de Brewster pour minimiser les pertes par réflexion, sont montées aux deux extrémités de la cellule. Deux entrées de gaz sont situées sur les côtés, à proximité des électrodes. Le pompage, effectué par une sortie située au centre du tube de décharge, est assuré par une pompe primaire mécanique. Pour éviter l'endommagement de la pompe à cause des composés chlorés, un piège à azote liquide est placé entre la cellule et la pompe.

**Figure II.7**Cellule de décharge refroidie à l'eau, utilisée pour la production de  $\text{TiCl}^+$ .

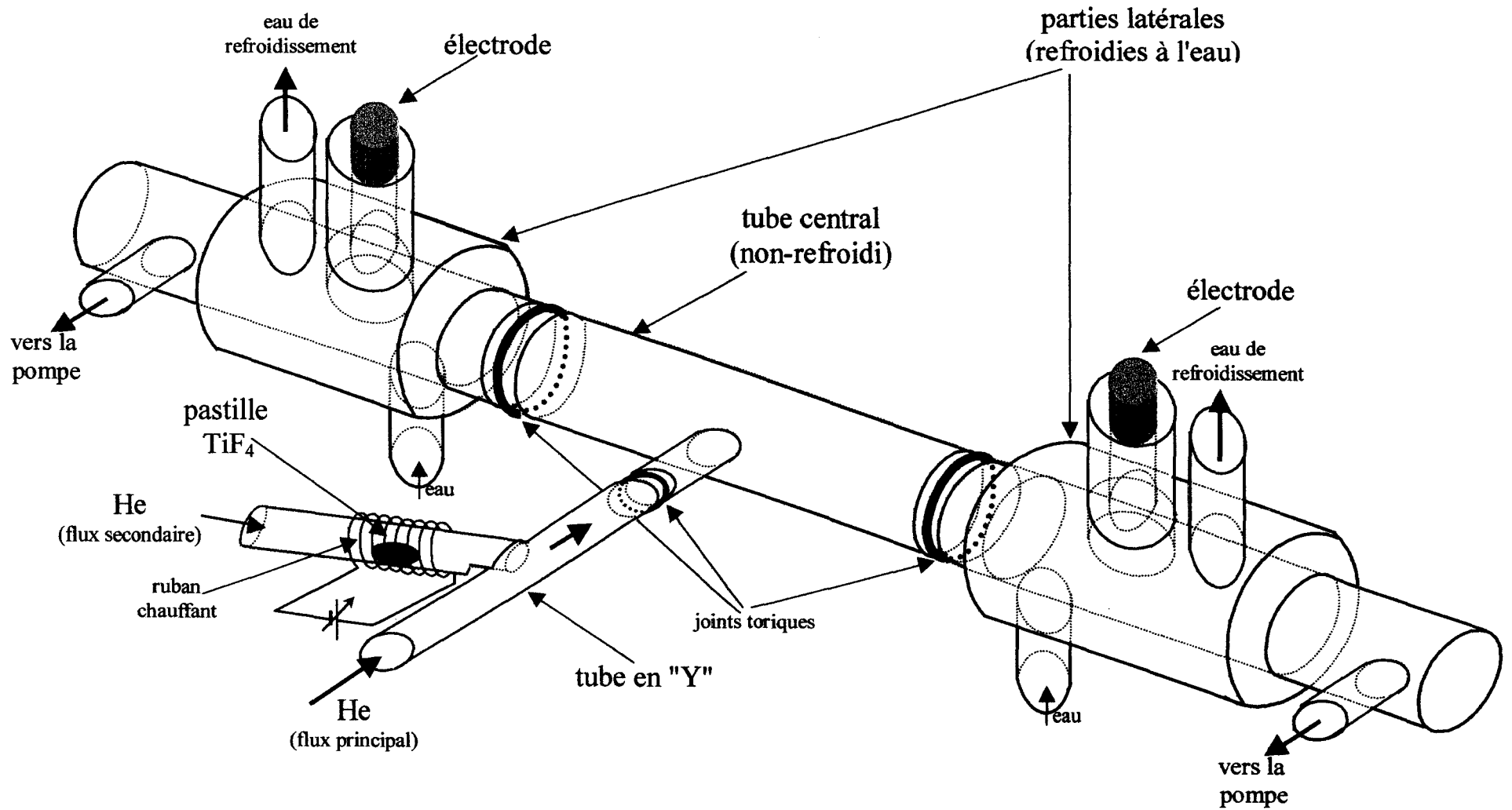
Le tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ) est un produit toxique et qui réagit très rapidement en présence de l'eau. Sa manipulation est en conséquence très délicate et s'effectue sous atmosphère d'argon. Le liquide ( $\text{TiCl}_4$ ) a été placé dans un tube à essai et les vapeurs de  $\text{TiCl}_4$  ont été acheminées vers le tube de décharge par simple pompage, à travers une vanne à aiguille qui règle le débit (voir Figure II.6). L'hélium, utilisé comme gaz tampon, est acheminé séparément vers la décharge, et les deux gaz sont mélangés avant d'entrer dans la cellule. Les pressions que nous avons employées ont été typiquement 100 mTorr pour la vapeur de  $\text{TiCl}_4$  et 10 Torr pour l'hélium.

Les molécules de  $\text{TiCl}_4$  ainsi introduites (en phase gazeuse) dans la décharge subissent par la suite les différents processus de fragmentation et d'ionisation décrits ci-dessus, menant à la formation de l'ion moléculaire  $\text{TiCl}^+$ . Parmi ces divers processus, une place importante est occupée, à notre avis, par l'ionisation de Penning due aux atomes d'hélium métastables, vu la valeur très élevée du rapport entre les quantités d'hélium et de gaz précurseur. Il faut noter que nous avons observé des raies atomiques très intenses de Ti,  $\text{Ti}^+$  et Cl, ce qui prouve que des processus énergétiques très "violents" ont lieu à l'intérieur de la décharge, conduisant à la fragmentation de la molécule mère  $\text{TiCl}_4$  et à l'ionisation des produits de fragmentation.

### Production de $\text{TiF}^+$

Si pour l'étude de  $\text{TiCl}^+$  nous avons pu utiliser une cellule refroidie, dans le cas de  $\text{TiF}^+$  nous avons dû faire construire une nouvelle cellule de décharge capable de travailler à température plus élevée. En effet, le précurseur que nous avons utilisé pour la production de  $\text{TiF}^+$  a été le tétrafluorure de titane,  $\text{TiF}_4$  (Aldrich, pureté 99%) qui sous des conditions normales de température et pression est en phase solide (point de sublimation:  $284^\circ\text{C}$ ). Il fallait donc d'abord amener ce produit à sa température de sublimation, en le chauffant en dehors du tube de décharge, et ensuite assurer une température suffisamment élevée à l'intérieur de la cellule pour qu'il ne se recondense pas.

Ce raisonnement nous a amené à imaginer la cellule non-refroidie qui est présentée dans la figure II.8. Cette cellule est composée principalement de quatre parties. Les deux extrémités, qui comportent les électrodes, restent refroidies, car il faut



**Figure II.8**

Cellule de décharge non – refroidie, utilisée pour la production de  $\text{TiF}^+$ .



éliminer la quantité de chaleur importante dégagée par les électrodes lorsqu'on travaille à de fortes puissances. Par contre, la partie centrale n'est pas refroidie, permettant ainsi d'atteindre une température plus élevée (température extérieure du pyrex  $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ) sur toute sa longueur. Les trois parties sont reliées à l'aide de joints en téflon résistant à haute température et de colliers.

La quatrième partie de la cellule de décharge est la partie latérale, en forme de "Y" (en quartz), qui sert à chauffer le produit initialement en phase solide et à acheminer la vapeur de  $\text{TiF}_4$  vers l'entrée dans le tube central de décharge. Dans un des bras du tube en "Y" on place une pastille de  $\text{TiF}_4$  (obtenue en pressant le produit vendu sous forme de poudre). Le chauffage est assuré par un ruban chauffant capable d'atteindre une température de  $900^{\circ}\text{C}$ . Une isolation thermique à l'aide de silice recouvre toute la surface du tube en "Y".

Les vapeurs de  $\text{TiF}_4$  ainsi obtenues sont entraînées vers le tube de décharge par un faible flux d'hélium, réglé à l'aide d'une vanne à aiguille, placée sur le bras du tube en "Y" qui contient la pastille de  $\text{TiF}_4$ . Sur l'autre bras, on fait entrer un flux beaucoup plus important d'hélium, réglé à l'aide d'une deuxième vanne à aiguille, afin d'assurer la pression requise de gaz tampon pour le bon fonctionnement de la décharge. L'utilisation de ces deux flux d'hélium, pouvant être réglés indépendamment l'un de l'autre, s'est avérée très efficace pour optimiser les conditions de décharge. En effet, l'intensité du signal et la stabilité de la décharge se trouvent être très sensibles aux débits et aux pressions partielles du gaz précurseur et du gaz tampon. Un fonctionnement stable de la décharge pendant plusieurs heures a été obtenu en utilisant une pression totale d'environ 10 Torr, avec une pastille de  $\text{TiF}_4$  d'environ 1 g. La pression partielle de  $\text{TiF}_4$  n'a pas pu être mesurée avec précision, mais elle est estimée à environ 100 mTorr.

Il faut remarquer que, contrairement à la cellule refroidie à l'eau, dans le cas de la cellule non-refroidie l'entrée de gaz se fait par le centre du tube et le pompage par deux sorties situées auprès des électrodes. Ceci permet au produit d'arriver directement dans la zone centrale qui est à température plus élevée que les extrémités et de subir ensuite les réactions qui conduisent à la formation des ions dans cette zone. En effet, on observe une région centrale beaucoup plus lumineuse et de couleur différente par rapport aux extrémités. Le maximum de signal a été obtenu quand la zone centrale avait une couleur blanchâtre (due probablement à l'émission du titane atomique), alors que les

deux extrémités gardaient une couleur rose – orange, caractéristique pour une décharge en hélium.

## II.3.4 Le module de détection

### II.3.4.1 Soustraction de bruit

Depuis son invention en 1983 [Gudeman *et al.* 1983], quelques développements ont été proposés afin d'améliorer les performances de la technique de modulation de vitesse en terme de rapport signal / bruit. Ainsi, en 1984, le groupe de Berkeley [Nesbitt *et al.* 1984] propose une technique pour réduire le bruit dû à la source de rayonnement en utilisant un faisceau de référence. En 1987, Radunsky et Saykally suggèrent l'utilisation d'un prisme dispersif pour réduire le fond continu dû à la source d'ions [Radunsky and Saykally 1987], alors qu'en 1990, le groupe de Chicago [Bawendi *et al.* 1990] introduit la technique de soustraction du bruit décrite plus bas, qui permet de réduire simultanément le bruit dû au laser et celui dû à la décharge électrique. En 1991, Lan *et al.* proposent une technique de double modulation pour éliminer le fond continu [Lan *et al.* 1991].

Le but de la technique de soustraction du bruit proposée en 1990 par le groupe de Chicago [Bawendi *et al.* 1990] pour la spectroscopie à modulation de vitesse est de réduire le bruit dû aux lasers et à la décharge électrique. Pour ce faire, le rayonnement laser est divisé en deux faisceaux d'intensités égales et les deux faisceaux vont traverser la décharge dans la direction axiale, mais en sens opposés l'un par rapport à l'autre. Après leur passage dans la décharge, les deux faisceaux sont détectés par des photodiodes et les réponses des deux détecteurs sont soustraites, la différence résultante étant ensuite démodulée à la fréquence  $f$  de la décharge par un amplificateur à détection synchrone.

Le principe de la technique de soustraction du bruit repose toujours sur l'effet Doppler: les deux faisceaux se propageant en sens opposés dans la cellule sont à un moment donné en résonance avec deux classes d'ions de vitesses opposées sur l'axe de la décharge. En conséquence, les signaux donnés par ces deux classes de vitesses, donc

par les deux faisceaux laser, seront en opposition de phase, et par la soustraction effectuée après la détection on additionne en fait les deux signaux utiles. Le bruit affectant les deux signaux, ne provenant pas de l'effet Doppler, ne présente pas cette relation d'opposition de phase, au contraire, les deux "bruits" sont en phase et donc par soustraction s'annulent.

En utilisant la technique de soustraction du bruit on peut améliorer le rapport signal sur bruit d'un ordre de grandeur par rapport à la technique de modulation de vitesse "classique" présentée plus haut. Il faut noter qu'une technique pour améliorer le rapport signal sur bruit avait été proposée par le groupe de Berkeley dès 1984 [Nesbitt *et al.* 1984]. Leur méthode était de diviser le faisceau laser et d'envoyer une partie dans la décharge et l'autre partie directement sur un détecteur et de faire ensuite la soustraction, mais en faisant ainsi seul le bruit du laser était diminué, alors que le bruit optique de la décharge restait entier. En plus, une partie de la puissance laser n'était pas utilisée, car elle était envoyée directement sur le détecteur de référence, sans contribuer au signal utile.

#### II.3.4.2 Arrangement expérimental

Après avoir traversé la décharge, les deux faisceaux laser sont détectés par deux photodiodes (Hamamatsu PIN silicium S2506-04), montées dans un circuit amplificateur réalisé à l'atelier d'électronique du laboratoire. Ce circuit joue aussi le rôle de convertisseur courant – tension et le facteur d'amplification est réglé de telle sorte que l'on obtienne une tension continue de 0 à -11 V à la sortie, pour une bande passante de 0 à 100 kHz.

La technique de soustraction du bruit [Bawendi *et al.* 1990] présentée plus haut permet une nette diminution du bruit dû à la décharge et au laser (nous estimons avoir gagné jusqu'à un ordre de grandeur sur le rapport signal / bruit), mais elle impose que les deux signaux dont on fait la soustraction soient d'amplitudes égales. Nous avons utilisé à cet effet des papiers diffuseurs (qui permettent en même temps d'éviter la saturation des photodiodes) placés sur des diaphragmes, face aux détecteurs. Les deux détecteurs sont placés sur des supports que l'on peut translater par une vis micrométrique. En modifiant leurs positions on adapte l'intensité d'un signal par rapport

à l'autre. Nous avons généralement travaillé avec des signaux de  $-8$  V à la sortie des deux photodiodes.

Avant d'être traités par l'amplificateur à détection synchrone, les deux signaux passent à travers deux filtres RC passifs, qui coupent les basses fréquences, de l'ordre du kHz (on rappelle que la fréquence de modulation de la décharge est de 30 kHz). Les deux signaux ainsi filtrés sont ensuite soustraits et le signal résultant est démodulé et amplifié par un amplificateur à détection synchrone (modèle Stanford SR830 DSP), à la fréquence  $f$  de la décharge. Nous avons utilisé des constantes de temps allant de 300 ms à 3 s et des sensibilités dans le domaine  $100 \mu\text{V} - 50 \text{ mV}$ , en fonction de la zone spectrale étudiée et de l'intensité du signal.

Un deuxième amplificateur à détection synchrone a été utilisé pour enregistrer le signal de calibration fourni par la cellule à iode (voir le paragraphe II.3.2.2), en utilisant une constante de temps de 0.3 s et une sensibilité de 100 mV. Les deux signaux de sortie (le signal dû à la décharge et le signal de calibration), ainsi qu'un signal interne du laser (fourni par un des deux verniers étalons, voir la section II.3.2.1) destiné à détecter une éventuelle anomalie dans le fonctionnement de celui-ci, ont été enregistrés à travers l'interface du système Autoscan sous forme de fichiers binaires.

## II.4 La spectroscopie d'émission comme technique complémentaire

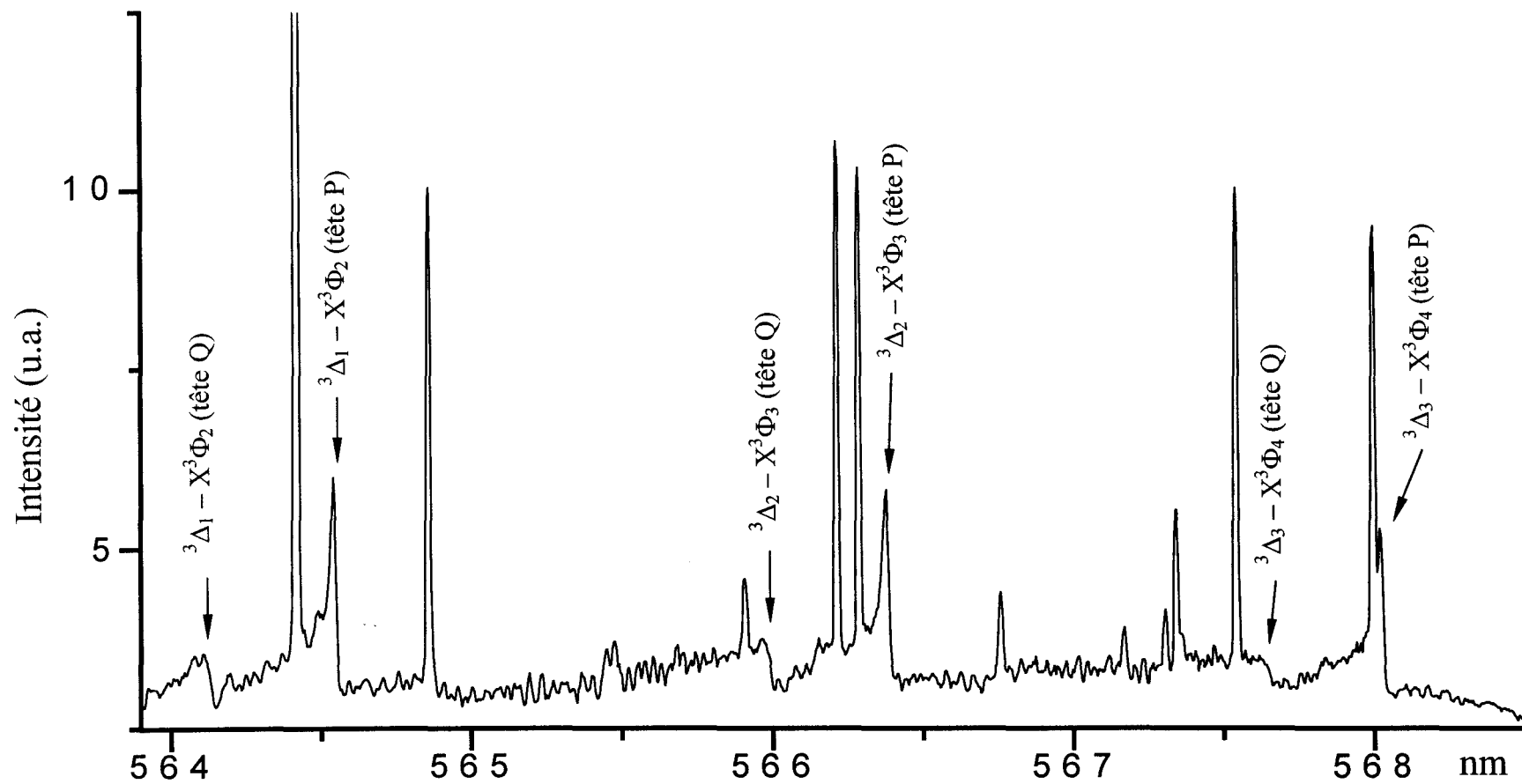
Les techniques laser, bien que très sensibles et hautement résolvantes, sont des techniques lentes, qui nécessitent beaucoup de temps pour balayer un domaine de fréquence étendu. Cela s'avère particulièrement gênant lorsqu'on est en présence de molécules nouvelles, pour lesquelles ni observations antérieures, ni prédictions théoriques ne sont disponibles et donc on ne connaît pas, même de manière approximative, la région où se trouve le spectre. Dans ce cas, un spectre d'émission sur un large domaine spectral, à résolution plus faible, mais nécessitant beaucoup moins de temps pour être enregistré, peut être très utile.

L'ion  $\text{TiF}^+$  a été ainsi observé pour la première fois sur un spectre d'émission enregistré à l'aide d'un spectromètre classique (Jobin – Yvon THR, 1.5 m de focale, utilisé en simple passage) à réseau de dispersion (2400 traits/mm) et d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R928). L'achat récent d'une barrette CCD (Hamamatsu C5809) a beaucoup amélioré l'utilisation de cette technique comme première étape dans l'étude d'un ion, en réduisant encore plus le temps d'enregistrement, tout en permettant d'optimiser les conditions de production des ions moléculaires étudiés, afin de passer ensuite à la deuxième étape qui est l'étude détaillée de la structure de rotation à l'aide de la technique de modulation de vitesse. Nous présentons à titre d'exemple dans la Figure II.9 le spectre d'émission de l'ion  $\text{TiF}^+$  qui nous a permis la première mise en évidence de cette espèce moléculaire.

Il faut noter que nous avons également essayé d'utiliser comme technique complémentaire l'excitation de la fluorescence sélectionnée en longueur d'onde, une technique que nous maîtrisons bien au laboratoire [Focsa *et al.* 1997c,d]. En effet, dans le cas des molécules présentant des spectres superposés, comme  $\text{TiCl}^+$ , l'enregistrement du signal de fluorescence à travers un spectromètre utilisé comme élément sélectif peut simplifier énormément l'analyse, en permettant d'identifier avec certitude les transitions qui partagent un même état supérieur et de mettre en évidence des bandes faibles en s'affranchissant des bandes plus intenses qui les "recouvrent". Malheureusement ces essais sont restés sans résultat probant pour les ions moléculaires, alors que nous avons bien réussi à enregistrer la fluorescence de molécules neutres ( $\text{TiO}$ ,  $\text{TiN}$  [Lorenc 1997]) produites dans la même cellule de décharge.

## II.5 Conclusions et perspectives

Nous avons présenté dans ce chapitre le dispositif expérimental mis en œuvre à Lille pour l'étude d'ions moléculaires dans la région du visible, à l'aide de la technique de modulation de vitesse. Cette technique a été appliquée pour la première fois à un ion métallique "lourd" lors de notre étude de l'ion moléculaire  $\text{TiCl}^+$  [Focsa *et al.* 1997a]. Les bonnes performances atteintes par notre dispositif expérimental nous ont permis d'obtenir une information expérimentale beaucoup plus consistante sur cet ion par



**Figure II.9** Spectre d'émission de  $\text{TiF}^+$ : les têtes Q et P des trois bandes (0,0) du système visible  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  sont indiquées par des flèches. Les raies atomiques appartiennent à Ti I.

rapport à l'étude antérieure effectuée en spectroscopie d'émission [Balfour and Chandrasekhar 1990]. Ainsi, la très bonne sensibilité de cette technique nous a conduit à la réattribution du système visible  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  de cet ion grâce à l'identification des premières raies de la structure de rotation des bandes observées. La structure spin-orbite de ces deux états a été également mise en évidence pour la première fois, grâce à l'observation des bandes "satellites" ( $\Delta\Sigma \neq 0$ ) du système mentionné. Enfin, un nouvel état électronique,  $A^3\Delta$ , de cet ion moléculaire a été identifié et de fortes perturbations entre cet état et l'état fondamental  $X^3\Phi$  ont été observées. Tous ces aspects seront présentés en détail dans le Chapitre III, consacré à l'étude de  $TiCl^+$ .

La technique de modulation de vitesse a également contribué à la première observation spectroscopique de l'ion moléculaire  $TiF^+$ , à travers l'étude du système  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  qui sera présentée dans le Chapitre IV. L'utilité de la spectroscopie d'émission comme technique complémentaire dans l'investigation de nouveaux ions moléculaires a été démontrée dans ce cas.

Nous pouvons donc conclure que, d'un point de vue expérimental, ce travail renforce la conviction que la technique de modulation de vitesse se révèle être une des méthodes les plus adaptées pour l'observation de faibles signaux dus aux spectres des ions moléculaires. Les récents efforts faits à Lille (dans le cadre de la thèse de D. Collet) pour l'utilisation de cette technique dans le domaine spectral de l'ultraviolet et les résultats très encourageants obtenus [Collet and Huet 1998] témoignent des perspectives très prometteuses qui sont réservées à l'application de la technique de modulation de vitesse pour l'enrichissement de nos connaissances sur les spectres des ions moléculaires.

Parmi les ouvertures possibles de la technique de modulation de vitesse, la plus intéressante nous semble l'application de son principe à la spectroscopie d'émission. En effet, bien que cette technique ait été introduite comme une technique d'absorption laser, rien dans son principe physique ne lui interdit d'être utilisée comme une technique d'émission. Pourtant, ce n'est qu'en 1990 que la modulation de vitesse en émission a été utilisée pour la première fois par Martin et Guelachvili dans leur étude sur  $ArH^+$ , en couplage avec un spectromètre à transformée de Fourier [Martin and Guelachvili 1990]. Depuis, la modulation de vitesse en émission a été utilisée, à notre connaissance, seulement deux fois : par Hong et Miller en 1994, en utilisant également

un spectromètre à transformée de Fourier [Hong and Miller 1994] (il faut cependant noter que leur technique expérimentale n'était pas vraiment de la modulation de vitesse: ils ont tout simplement fait la soustraction de deux spectres enregistrés séparément avec les polarités des électrodes inversées) et par Fan et Hamilton en 1994, en utilisant un spectromètre à réseau de diffraction [Fan and Hamilton 1994].

Une explication possible à ce manque de continuité dans l'utilisation de cette technique en émission serait la sensibilité moins bonne des méthodes TF par rapport aux méthodes laser. Cependant, la spectroscopie TF présente l'avantage de couvrir un domaine spectral large, alors que les sources laser sont limitées de ce point de vue et rendent difficile la recherche de nouveaux ions sur des régions spectrales étendues. Martin et Guelachvili ont proposé en 1996 une technique de détection sélective des ions moléculaires dans des décharges en courant continu par spectroscopie TF à deux faisceaux [Martin and Guelachvili 1996], basée également sur le déplacement Doppler subi par les espèces chargées sous l'influence du champ électrique de la décharge. En conséquence, la technique de modulation de vitesse en émission, couplée aux spectromètres TF, semble retrouver de l'intérêt et de nouveaux résultats sont attendus dans un futur proche [Picqué *et al.* 1998].



# Chapitre III

Etude de  $\text{TiCl}^+$ . Analyse des systèmes

$[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  et  $[17.8]^3\Delta - A^3\Delta$ .

Déperturbation du complexe  $X^3\Phi - A^3\Delta$

## III.1 Motivation et historique

L'intérêt de l'étude spectroscopique des ions moléculaires à base de métaux de transition a été présenté dans le premier chapitre de ce mémoire. C'est à partir de ces considérations qu'a été entreprise cette thèse qui se situe donc dans le cadre d'une étude systématique de ces espèces. Un dispositif expérimental (présenté en détail dans le Chapitre II) adapté à ce genre d'études a été développé et nous avons choisi dans un premier temps de tester la faisabilité de ces expériences sur l'ion  $\text{TiCl}^+$ . A notre connaissance, c'était la première fois que la technique de modulation de vitesse était appliquée à des ions moléculaires "lourds".

L'ion  $\text{TiCl}^+$  avait déjà été observé par Balfour et Chandrasekhar [1990] en utilisant la spectroscopie d'émission. Ils avaient identifié trois bandes dans la région jaune – vert du spectre, présentant une structure typique pour une transition triplet - triplet, et avaient attribué ce système à une transition  $^3\Pi - ^3\Delta$ . L'intérêt "spectroscopique" qui nous a conduit à choisir  $\text{TiCl}^+$  pour cette première étude reposait sur la contradiction qui existait entre cette attribution expérimentale [Balfour and

Chandrasekhar 1990] et les résultats théoriques obtenus par Kaledin *et al.* [1995] en utilisant la théorie du champ de ligand. En effet, dans leur étude de TiO, Kaledin, McCord et Heaven avaient entrepris une étude comparative TiO – TiS – TiCl<sup>+</sup>, en utilisant le même modèle ionique, et avaient obtenu un état  $^3\Phi$  comme état fondamental de TiCl<sup>+</sup>. En conséquence, d'après les résultats théoriques, le système observé par Balfour et Chandrasekhar devait être une transition  $^3\Delta - ^3\Phi$  et non une transition  $^3\Pi - ^3\Delta$ .

La confirmation du résultat théorique allait être obtenue en parallèle par le groupe de Lille en utilisant la technique de modulation de vitesse [Focsa *et al.* 1997a] et par le groupe d'Atlanta en utilisant la modulation de concentration [Kaledin and Heaven 1997a]. Quelques considérations comparatives entre ces deux travaux seront données plus loin (section III.3.3.4).

Une autre raison qui nous a motivé dans notre choix initial de TiCl<sup>+</sup> a été le fait que la structure spin – orbite de l'état fondamental de cet ion était inconnue. Balfour et Chandrasekhar avaient observé seulement les trois bandes "principales"  $\Delta\Sigma=0$  (ou "permises", au sens d'une transition entre deux états appartenant au cas (a) de Hund) de ce système, alors que pour déterminer la structure spin – orbite des deux états impliqués dans la transition il est nécessaire d'observer les bandes "satellites" (ou "interdites")  $\Delta\Sigma\neq 0$ . Grâce à la sensibilité de notre technique expérimentale, nous avons réussi à observer et à enregistrer les bandes "satellites", ce qui nous a permis de déterminer pour la première fois la structure spin – orbite de l'état fondamental  $X^3\Phi$  et de l'état excité [17.8] $^3\Delta$  de TiCl<sup>+</sup> [Focsa *et al.* 1997a]. On peut noter que ce résultat n'a pas pu être obtenu par Kaledin et Heaven [1997a] en utilisant la technique de modulation de concentration.

L'analyse de la transition [17.8] $^3\Delta - X^3\Phi$  et la détermination de la structure spin – orbite des deux états ont constitué la première étape dans notre étude de TiCl<sup>+</sup>. Cette étape sera présentée dans la section III.3. Dans une deuxième étape (section III.4) nous avons entrepris d'analyser les structures de faible intensité observées sur le spectre, en améliorant en même temps la qualité de notre technique de détection afin d'obtenir de meilleurs enregistrements de ces bandes faibles. Ceci nous a conduit à la mise en évidence d'une nouvelle transition [17.8] $^3\Delta - A^3\Delta$ , liant l'état supérieur [17.8] $^3\Delta$  déjà connu à un nouvel état électronique de TiCl<sup>+</sup>,  $A^3\Delta$ .

L'analyse de cette transition nous a révélé le fait que le nouvel état  $A^3\Delta$  se trouvait seulement  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de l'état fondamental  $X^3\Phi$ . Cette proximité se traduit par de fortes interactions entre ces deux états électroniques, à l'origine des perturbations observées dans les spectres expérimentaux. Nous avons en conséquence effectué une déperturbation du complexe  $X^3\Phi(v=0,1) - A^3\Delta(v=0)$  en utilisant un modèle matriciel incluant des termes de couplage entre les différents niveaux observés, au-delà de l'approximation Born – Oppenheimer (section III.5). Des paramètres déperturbés ont ainsi été obtenus pour les deux états électroniques impliqués et un diagramme complet (basé exclusivement sur des données expérimentales) des niveaux d'énergie de  $\text{TiCl}^+$  en-dessous de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  a été obtenu [Focsa *et al.* 1997b].

L'état électronique  $A^3\Delta$  a été observé en même temps par le groupe d'Atlanta [Kaledin and Heaven 1997b] en utilisant conjointement la technique de modulation de vitesse et de modulation de concentration. Une déperturbation du complexe  $X^3\Phi(v=0,1) - A^3\Delta(v=0)$  a été également proposée par Kaledin et Heaven, mais en utilisant un modèle basé sur la théorie du champ de ligand (LFT), différent du nôtre. Une comparaison critique des deux modèles sera donnée plus loin (section III.5.2.5).

## III.2 Détails expérimentaux

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'ion  $\text{TiCl}^+$  a été décrit en détail dans le chapitre II. Seules quelques valeurs des paramètres expérimentaux, caractéristiques à cette étude, seront données ici.

Les ions ont été produits dans la cellule refroidie à l'eau (voir section II.3.3.3), en utilisant comme précurseur le tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ) et comme gaz tampon l'hélium. Les pressions partielles ont été d'environ 100 mTorr pour les vapeurs de  $\text{TiCl}_4$  et de 7 à 10 Torr pour l'hélium. La tension alternative sinusoïdale (de fréquence  $f = 30 \text{ kHz}$ ) appliquée aux électrodes de la décharge est typiquement d'environ 4 kV crête-à-crête et l'intensité du courant de décharge résultant est comprise entre 300 et 500 mA crête-à-crête.

L'intensité des signaux de  $\text{TiCl}^+$  s'est révélée être très sensible à de faibles variations des débits et des pressions partielles des vapeurs de  $\text{TiCl}_4$  et du gaz tampon. Nous avons observé que les conditions expérimentales étaient optimums quand la couleur de la décharge était bleue – blanchâtre ("laiteuse"), ce qui peut s'expliquer par la présence de fortes émissions dues aux raies du titane atomique (en effet, en plus du spectre de  $\text{TiCl}^+$ , des raies atomiques intenses de Ti et  $\text{Ti}^+$  ont été enregistrées dans la région spectrale étudiée). Il a été possible dans ces conditions de travailler avec une décharge stable pendant plusieurs heures.

Dans un premier temps nous avons balayé avec le laser la région spectrale  $17100 - 18600 \text{ cm}^{-1}$ , en utilisant les colorants Rhodamine 6G et Rhodamine 110. La puissance du faisceau à la sortie du laser se situe entre 200 et 600 mW, en fonction de la zone spectrale. Au niveau de la détection synchrone nous avons utilisé systématiquement un temps d'intégration de 300 ms et des sensibilités allant de 50 mV à 500  $\mu\text{V}$ . Cependant, dans une deuxième étape, consacrée à l'étude des bandes faibles, nous avons dû enregistrer certaines bandes peu intenses en utilisant une constante de temps  $\tau = 1 \text{ s}$  et une sensibilité de 200  $\mu\text{V}$ . Dans un troisième temps, nous avons procédé à une recherche systématique plus rapide (en balayant  $3 \text{ cm}^{-1}$  tous les  $10 \text{ cm}^{-1}$ ) de nouvelles bandes dans la région spectrale  $14700 - 17100 \text{ cm}^{-1}$ , en utilisant comme colorants (Exciton) le DCM et la Rhodamine 6G (les puissances obtenues ont été typiquement entre 400 et 600 mW). On a utilisé dans ce cas des temps d'intégration de 300 ms et 1 s et une sensibilité de 300  $\mu\text{V}$ . Cette recherche systématique n'a pas donné de résultat significatif: aucune bande supplémentaire de  $\text{TiCl}^+$  n'a été observée dans cette zone spectrale. Pourtant, des prédictions obtenues à l'aide de calculs basés sur la théorie du champ de ligand (voir Chapitre V) indiquent la présence d'un état  $^3\Pi$  situé à environ  $1900 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus du fondamental. On devrait donc pouvoir observer une transition autorisée  $[17.8]^3\Delta - [1.9]^3\Pi$  à environ  $16000 \text{ cm}^{-1}$ . Une possible explication pour le fait que cette transition n'a pas été observée sur nos spectres d'absorption serait que la source utilisée n'est pas assez "chaude" pour permettre d'avoir une population significative sur les niveaux excités à plus de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  par rapport au fondamental.

## III.3 Première étape: étude des bandes intenses de la transition $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$

### III.3.1 Introduction

#### Objectifs

La première étape dans notre étude de l'ion moléculaire  $\text{TiCl}^+$  a porté sur l'analyse des bandes relativement intenses et isolées appartenant à la transition  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  [Focsa *et al.* 1997a]. Dans ce qui suit on va détailler les aspects les plus importants qui caractérisent cette étape préliminaire de l'étude de  $\text{TiCl}^+$ :

1. L'analyse rotationnelle effective des transitions observées et l'accumulation d'informations indiquant la présence d'une perturbation;
2. La preuve expérimentale de la nature  $^3\Phi$  de l'état fondamental de cet ion, en accord avec le résultat théorique de Kaledin *et al.* [1995];
3. La première détermination de la structure spin – orbite des états électroniques  $X^3\Phi$  et  $[17.8]^3\Delta$ ;
4. La détermination des constantes de vibration des états électroniques  $X^3\Phi$  et  $[17.8]^3\Delta$ .

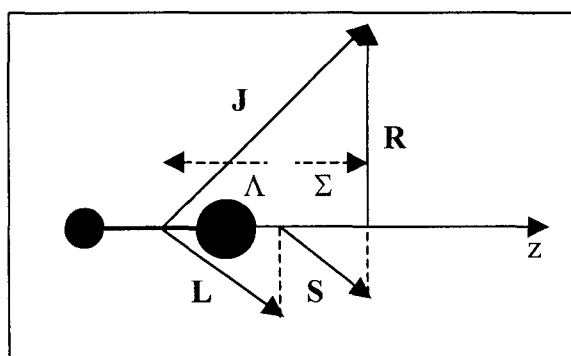
#### Notations spectroscopiques utilisées

Dans la suite du manuscrit nous utiliserons les notations habituelles pour décrire la structure des niveaux d'énergie des molécules diatomiques (voir, par exemple, [Hougen 1970] ou [Lefebvre – Brion and Field 1986]). Nous considérerons les opérateurs moments angulaires orbital électronique  $\mathbf{L}$ , de spin électronique  $\mathbf{S}$ , et de rotation  $\mathbf{R}$  des noyaux autour du centre de masse. Les nombres quantiques qui leurs sont associés sont repris dans la Table III.1. L'opérateur moment angulaire  $\mathbf{I}$  associé au spin nucléaire n'est pas considéré ici.

**Table III.1:** Opérateurs moments angulaires et nombres quantiques associés, conventionnellement utilisés dans les molécules diatomiques.

Moment angulaire	Opérateur	Nombres quantiques	
		Total	Projection
Orbital électronique	<b>L</b>	$L$	$\Lambda$
Spin électronique	<b>S</b>	$S$	$\Sigma$
Rotation	<b>R</b>	$R$	...
Total	<b>J=R+L+S</b>	$J$	$\Omega=\Lambda+\Sigma$
Total moins le spin	<b>N=R+L</b>	$N$	$\Lambda$

Les états sont désignés par  $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ . Nous utiliserons comme point de départ dans notre étude le cas (a) de Hund (voir Figure III.1). Les fonctions d'onde  $|nJS\Omega\Lambda\Sigma\rangle$  sont dans ce cas de couplage des fonctions propres des opérateurs  $\mathbf{J}^2$ ,  $\mathbf{S}^2$ ,  $J_z$ ,  $S_z$ ,  $L_z$ , dont les valeurs propres associées sont respectivement  $J(J+1)$ ,  $S(S+1)$ ,  $\Omega$ ,  $\Sigma$ ,  $\Lambda$ .  $L^2$  n'est pas un opérateur diagonal.



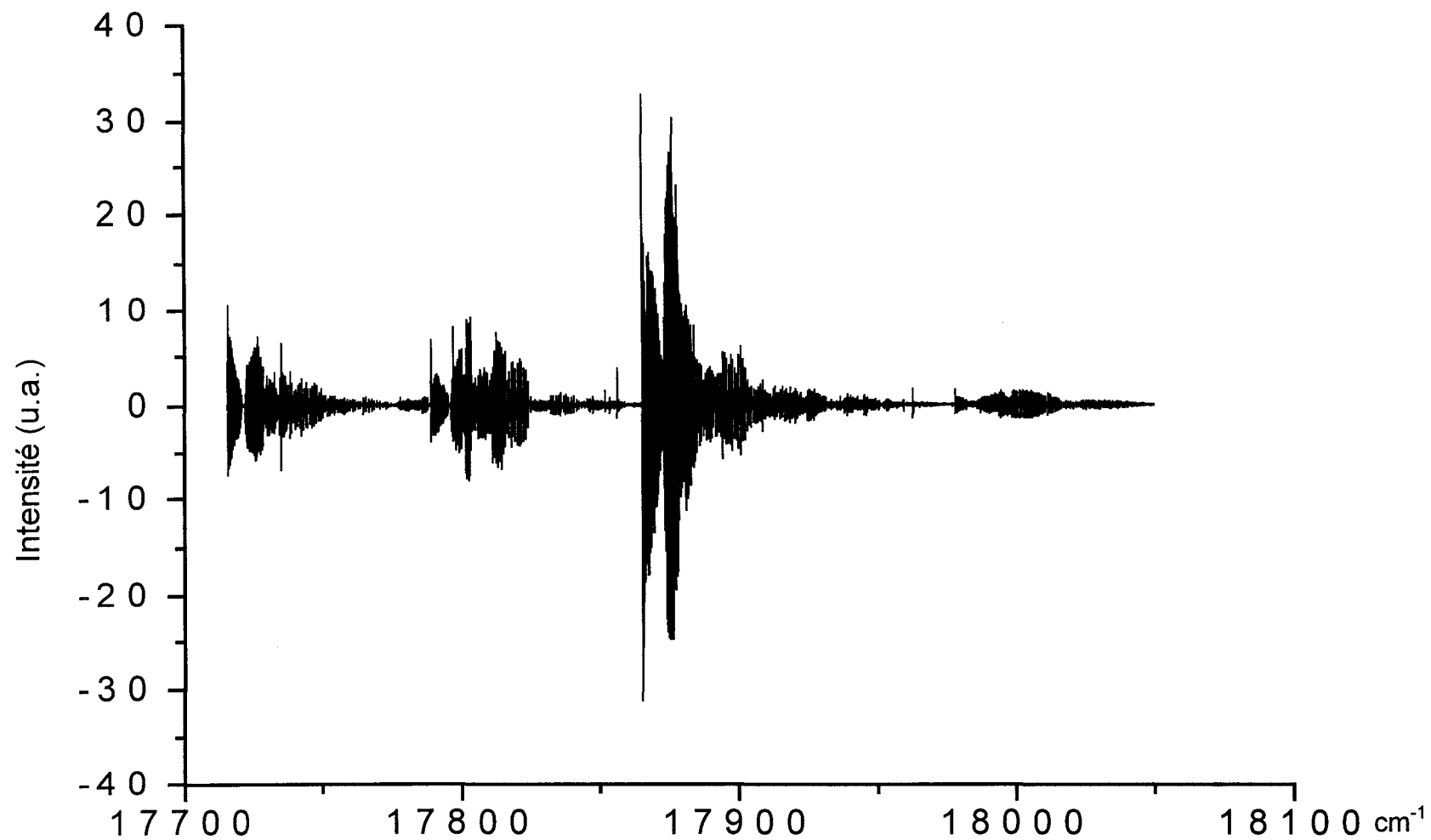
**Figure III.1:** Diagramme de couplage vectoriel dans le cas (a) de Hund.

Dans cette base, la structure des niveaux d'énergie associée à la partie diagonale du Hamiltonien est constituée de groupes de  $2S+1$  sous-niveaux (qu'on appellera par la suite composantes spin-orbite), caractérisés par le nombre quantique  $\Omega$  ( $|\Lambda| - S \leq \Omega \leq |\Lambda| + S$ ). Ceux-ci ont tous une structure rotationnelle caractérisée par la même constante et ils appartiennent à la même courbe d'énergie potentielle.

### III.3.2 Bandes observées

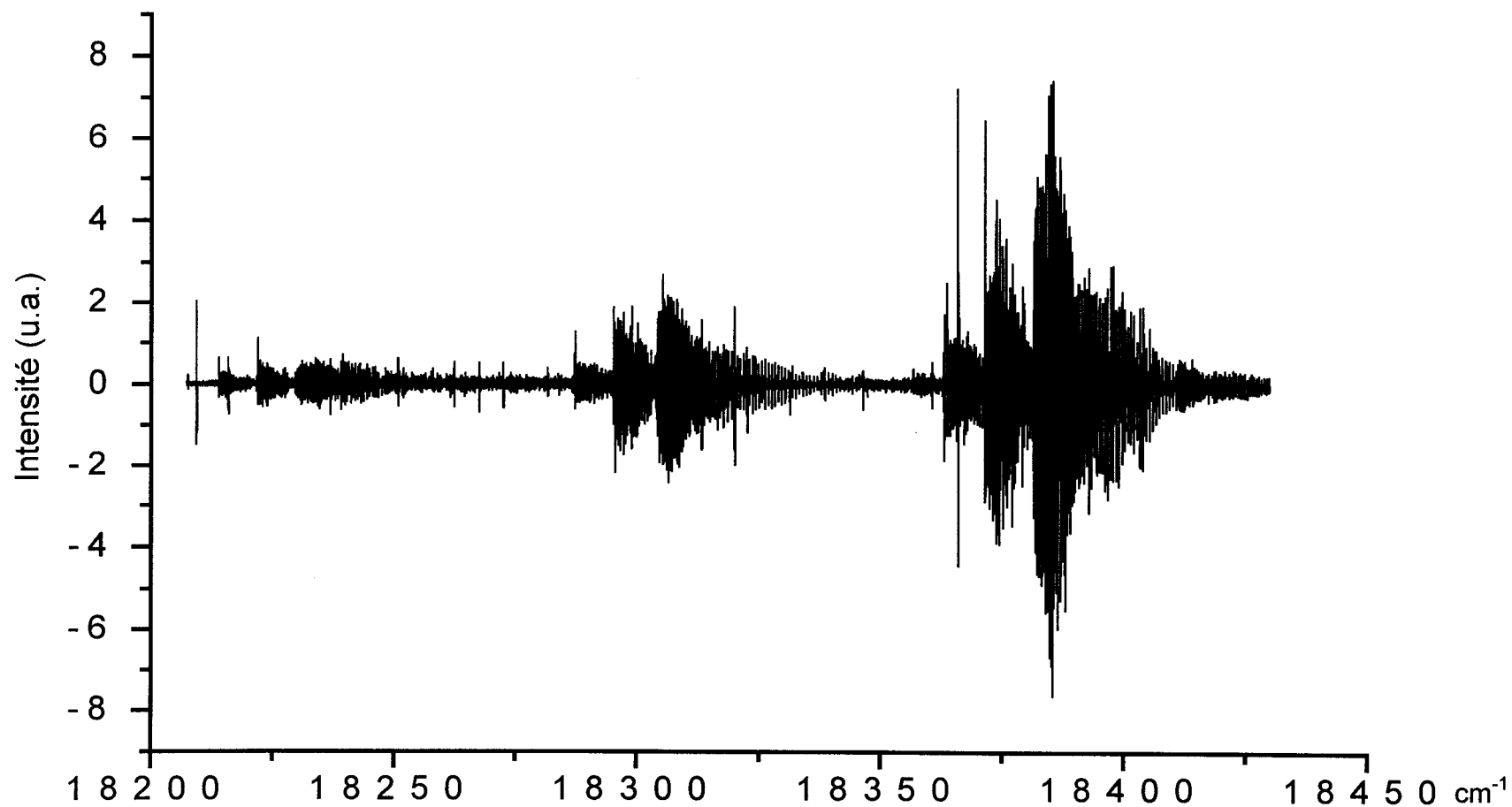
Lors de cette première étape de notre étude sur  $\text{TiCl}^+$ , nous avons concentré notre attention sur l'analyse de deux zones du spectre: la zone située entre  $17700 \text{ cm}^{-1}$  et  $18100 \text{ cm}^{-1}$ , où se situent les bandes  $0 - 0$  de la transition  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$ , et la zone  $18200 - 18500 \text{ cm}^{-1}$ , où se situent les bandes  $1 - 0$  de la même transition. Deux vues d'ensemble de ces régions spectrales sont présentées dans les Figures III.2 et III.3. Il faut noter que ces spectres sur des régions étendues sont obtenus *a posteriori*, en juxtaposant des enregistrements individuels (d'environ  $13 \text{ cm}^{-1}$ ) pris à des moments différents et donc dans des conditions de décharge différentes. De ce fait, les intensités relatives sur ces spectres ne représentent pas les rapports d'intensité réels entre les diverses bandes observées.

Les trois bandes principales  $0 - 0$ , observées par Balfour et Chandrasekhar [1990] en émission, ont été identifiées sur nos spectres d'absorption (origines à  $17721.930 \text{ cm}^{-1}$ ,  $17796.189 \text{ cm}^{-1}$ ,  $17873.181 \text{ cm}^{-1}$  avec têtes P très marquées à  $17715.69 \text{ cm}^{-1}$ ,  $17789.19 \text{ cm}^{-1}$ ,  $17865.55 \text{ cm}^{-1}$  respectivement) et ce avec un rapport signal / bruit amélioré de un à deux ordres de grandeur. Outre ces bandes, nous avons pu identifier les trois bandes correspondantes  $1 - 0$  (origines à  $18229.456 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18303.878 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18381.064 \text{ cm}^{-1}$  avec têtes P à  $18221.93 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18295.25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18371.48 \text{ cm}^{-1}$  respectivement) de la séquence  $\Delta v = +1$ , ayant ainsi accès pour la première fois à des informations spectroscopiques concernant le niveau vibrationnel  $v = 1$  de l'état excité  $[17.8]^3\Delta$ . De plus, nous avons identifié les deux bandes "satellites" ( $\Delta\Sigma = +1$ ) de la transition  $[17.8]^3\Delta(v=0) - X^3\Phi(v=0)$ :  $^3\Delta_2 - ^3\Phi_2$  et  $^3\Delta_3 - ^3\Phi_3$ , caractérisées par l'absence de branche Q ( $\Delta\Omega = 0$ ). On peut ainsi déterminer directement à partir de l'expérience la structure spin - orbite de l'état fondamental  $X^3\Phi$  et de l'état excité  $[17.8]^3\Delta$  (voir plus bas). Les huit transitions citées ci-dessus sont présentées de manière synthétique sur le diagramme des niveaux d'énergie présenté dans la Figure III.4.

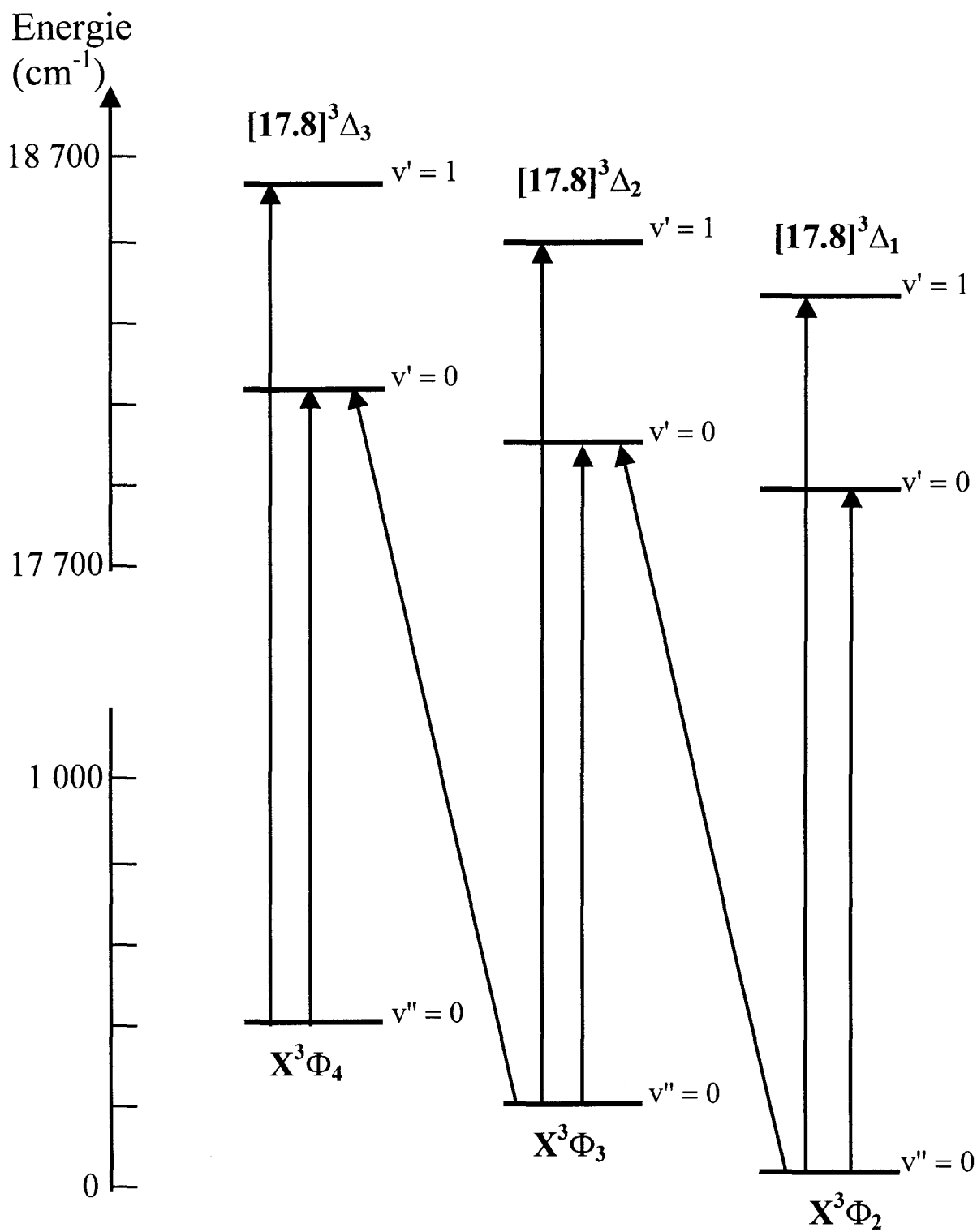


**Figure III.2** Portion comprimée du spectre d'absorption laser par modulation de vitesse de la séquence  $\Delta v = 0$  du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiCl}^+$ .





**Figure III.3** Portion comprimée du spectre d'absorption laser par modulation de vitesse de la séquence  $\Delta v = +1$  du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiCl}^+$ .



**Figure III.4** Diagramme des niveaux d'énergie et transitions observées lors de la première étape de l'étude de  $\text{TiCl}^+$ .

### III.3.3 Analyse et résultats

#### III.3.3.1 Analyse effective. Mise en évidence de la présence d'une perturbation dans l'état fondamental $X^3\Phi$

Les huit bandes observées à ce stade de l'étude (voir Figure III.4) ont été analysées ensemble en utilisant un modèle polynomial effectif. Les niveaux rovibrationnels ont été décrits par l'expression bien connue [Herzberg 1950]:

$$F_v(J) = T_v^{\text{eff}} + B_v^{\text{eff}} J(J+1) - D_v^{\text{eff}} [J(J+1)]^2 \quad [\text{III.1}]$$

où  $T_v^{\text{eff}}$  représente le terme vibronique,  $B_v^{\text{eff}}$  – la constante de rotation effective, et  $D_v^{\text{eff}}$  – la constante de distorsion centrifuge effective, pour un niveau de nombre quantique de vibration  $v$ .

Un total de 1269 raies rotationnelles (à comparer aux 235 raies observées par Kaledin et Heaven [1997a] et aux 380 raies observées par Balfour et Chandrasekhar [1990]), appartenant aux six bandes "principales" ( $\Delta\Sigma=0$ ) des transitions  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  (0,0) et (1,0) et aux deux bandes "satellites" ( $\Delta\Sigma\neq 0$ ) de la transition  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  (0,0) de l'isotopomère principal  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ , ont été traitées à l'aide d'un programme basé sur la méthode des moindres carrés. Nous avons attribué à chaque raie le même poids statistique, correspondant à une incertitude expérimentale estimée à  $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$  (le poids statistique d'une raie est proportionnel à l'inverse du carré de son incertitude expérimentale). La déviation standard de l'ensemble des données, retournée par la procédure d'ajustement global, a été dans ces conditions de  $0.0042 \text{ cm}^{-1}$ , inférieure à l'incertitude expérimentale estimée. On peut remarquer que notre précision sur les nombres d'onde des raies est un ordre de grandeur meilleure que la précision obtenue en utilisant un spectrographe classique ( $0.05 \text{ cm}^{-1}$ , [Balfour and Chandrasekhar 1990]).

Les constantes moléculaires effectives ainsi déterminées pour les niveaux  $X^3\Phi(v=0)$  et  $[17.8]^3\Delta(v=0,1)$  de l'isotopomère principal  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$  sont présentées dans la Table III.2. Dans ce qui suit on va présenter quelques considérations sur les valeurs de ces constantes, permettant de mettre en évidence des indices sur la présence d'une

**Table III.2** Paramètres effectifs (en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenus en utilisant le modèle polynomial pour les composantes spin – orbite des états  $[17.8]^3\Delta(v = 0, 1)$  et  $X^3\Phi(v = 0)$  de  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$  (toutes les incertitudes sont  $1\sigma$ ).

Niveau	$T_v^{\text{eff}}$	$B^{\text{eff}}$	$D^{\text{eff}} \times 10^7$
$[17.8]^3\Delta_3(v = 1)$	18612.186(1)	0.178136(4)	0.919(7)
$[17.8]^3\Delta_2(v = 1)$	18492.436(1)	0.177661(4)	0.875(5)
$[17.8]^3\Delta_1(v = 1)$	18381.064(1)	0.177091(4)	0.856(6)
$[17.8]^3\Delta_3(v = 0)$	18104.662(1)	0.178990(4)	0.894(6)
$[17.8]^3\Delta_2(v = 0)$	17984.747(1)	0.178520(4)	0.879(5)
$[17.8]^3\Delta_1(v = 0)$	17873.179(1)	0.177943(4)	0.854(5)
$X^3\Phi_4(v = 0)$	382.731(1)	0.174013(4)	0.809(6)
$X^3\Phi_3(v = 0)$	188.558(1)	0.174099(4)	0.880(5)
$X^3\Phi_2(v = 0)$	0	0.173902(4)	0.887(5)

perturbation dans l'état fondamental  $X^3\Phi$ . Quelques autres commentaires, notamment en ce qui concerne la comparaison de notre travail avec les travaux de Balfour et Chandrasekhar [1990] et de Kaledin et Heaven [1997a], seront présentés au niveau de la section III.3.3.4.

Les valeurs des constantes de rotation effectives présentées dans la Table III.2 ont été pour nous le premier indice de la présence d'une perturbation dans l'état fondamental  $X^3\Phi$ . Dans le cas d'un état triplet  $^3\Lambda$  non-perturbé, proche du cas (a) de Hund, les constantes de rotation effectives des trois composantes spin – orbite devraient vérifier dans une première approximation la relation suivante [Herzberg 1950]:

$$B_v^{\text{eff}}(\Sigma) \cong B_v \left( 1 + \Sigma \frac{2B_v}{A_v \Lambda} \right) \quad [\text{III.2}]$$

où  $A_v$  est la constante du couplage spin – orbite et  $B_v$  est la constante de rotation dans le cas (a) de Hund, associées à un niveau vibrationnel  $v$  de l'état électronique considéré.

On doit donc avoir une évolution quasi – linéaire des constantes effectives  $B_v^{\text{eff}}$  avec une valeur maximale pour la composante de spin  $\Sigma = S$ . En analysant les valeurs des constantes de rotation effectives présentées dans la Table III.2, on peut observer que

cette évolution quasi – linéaire est bien suivie par les constantes correspondant aux deux niveaux de vibration  $v = 0$  et  $v = 1$  de l'état électronique supérieur  $[17.8]^3\Delta$ ; par contre, pour l'état inférieur  $X^3\Phi(v=0)$  cette évolution n'est pas suivie et on peut observer que ce n'est pas la composante spin – orbite caractérisée par la plus grande valeur de  $\Sigma$  (dans notre cas  $^3\Phi_4$ ) qui a la plus grande valeur de  $B_v^{\text{eff}}$ , mais la composante  $^3\Phi_3$  (caractérisée par  $\Sigma = 0$ ).

Les arguments présentés plus haut nous conduisent à conclure que l'état supérieur  $[17.8]^3\Delta$  n'est pas perturbé, alors que l'état inférieur  $X^3\Phi$  est vraisemblablement affecté par une perturbation. Cette conclusion allait être confirmée dans la deuxième partie de notre travail sur  $\text{TiCl}^+$  par la mise en évidence de l'état  $A^3\Delta$  situé à seulement  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus du niveau  $X^3\Phi(v=0)$ . A ce stade de l'étude, la présence de cette perturbation empêche le traitement matriciel complet du niveau inférieur  $X^3\Phi(v=0)$ , en absence d'information expérimentale sur le niveau perturbateur (le traitement matriciel dans le cas (a) de Hund est cependant possible pour l'état supérieur  $[17.8]^3\Delta$ , non-perturbé). Dans la publication incluant les travaux développés dans cette première partie de l'étude [Focsa *et al.* 1997a] nous avons proposé un modèle semi-effectif pour l'état perturbé  $X^3\Phi(v=0)$ . Pourtant, nous préférons dans ce mémoire présenter le traitement matriciel complet dans la section III.5, lors de la déperturbation du complexe  $X^3\Phi - A^3\Delta$ .

### III.3.3.2 Caractère $^3\Phi$ de l'état fondamental de $\text{TiCl}^+$

La bonne sensibilité de la technique expérimentale utilisée nous a permis d'obtenir un très bon rapport signal / bruit, notamment pour les bandes  $0 - 0$ . Notre premier objectif a été de tirer avantage de cette qualité pour établir avec certitude la nature de la transition observée et, implicitement, la nature de l'état fondamental de  $\text{TiCl}^+$ .

Dans le cadre de leur étude du spectre d'émission de  $\text{TiCl}^+$ , Balfour et Chandrasekhar [1990] avaient attribué le système triplet – triplet situé dans la région jaune – vert du spectre à une transition  $^3\Pi - ^3\Delta$ , en s'appuyant sur une analogie avec la molécule isovalente  $\text{TiS}$ . Le rapport signal / bruit qu'ils ont obtenu en utilisant une

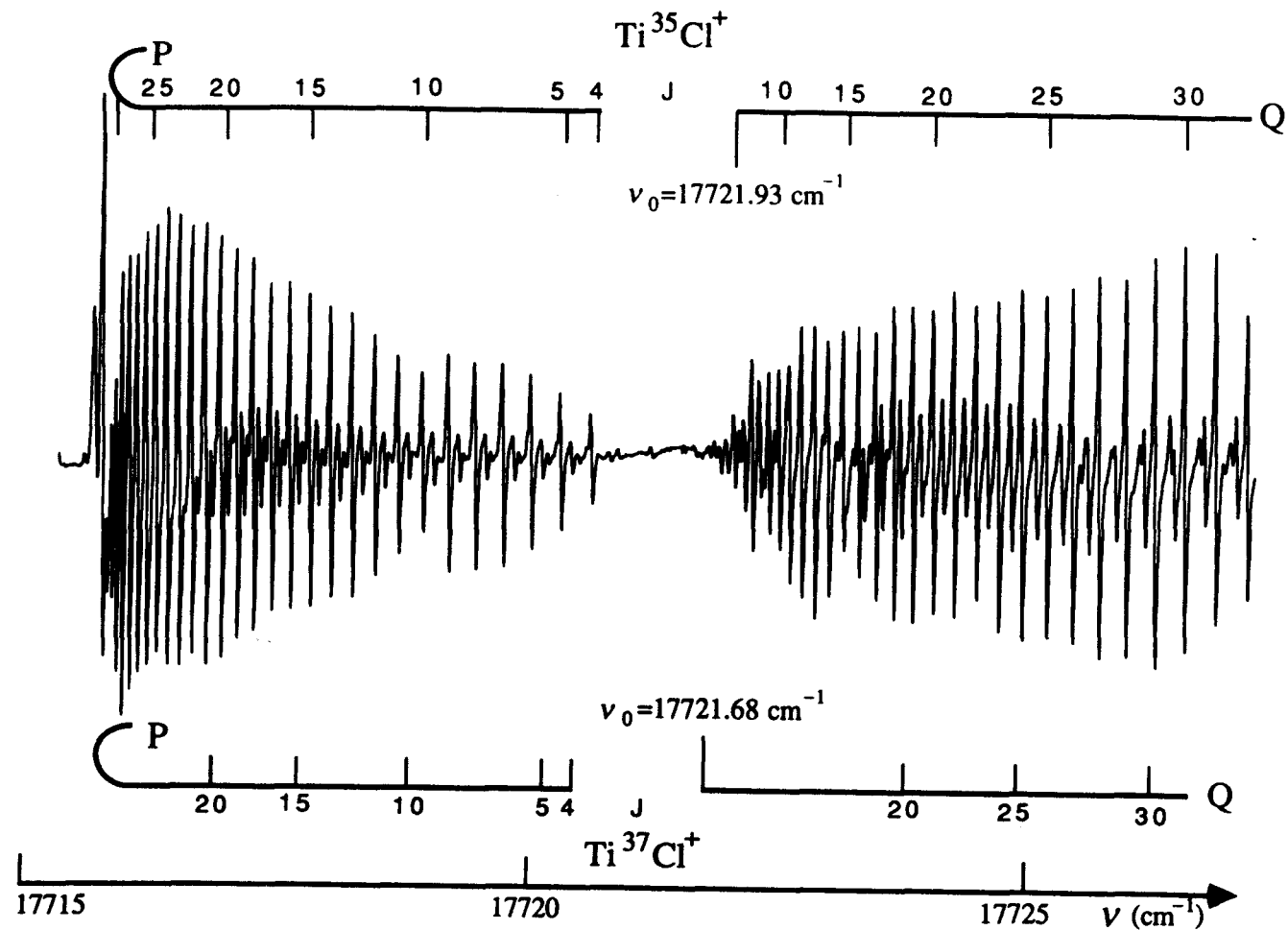
plaque photographique comme détecteur ne leur a pas permis de distinguer les premières raies de chaque bande, à la seule exception de la raie P(3) qu'ils disent avoir vue dans la bande attribuée à une transition  ${}^3\Pi_2 - {}^3\Delta_3$  (voir la Table III de [Balfour and Chandrasekhar 1990]).

Pour établir le caractère de l'état fondamental nous avons donc regardé en premier lieu les régions autour des origines des trois bandes "principales"  $0 - 0$ , puisque dans le cas d'une transition  $\Delta\Omega = \Delta\Sigma = +1$  les premières raies P, Q et R doivent correspondre à une valeur de J égale à la valeur de  $\Omega$  de la composante spin – orbite de l'état inférieur intervenant dans la transition [Herzberg 1950]. La Figure III.5 présente une portion de la bande située à  $\sim 17720 \text{ cm}^{-1}$ , bande qui avait été attribuée par Balfour et Chandrasekhar à une transition  ${}^3\Pi_2 - {}^3\Delta_3$ . L'absence évidente de la raie P(3) sur le spectre présenté dans la Figure III.5 infirme l'attribution de ce système à une transition  ${}^3\Pi - {}^3\Delta$  et confirme le résultat théorique obtenu par Kaledin *et al.* [1995].

En effet, la première raie P de cette bande s'avère être la raie P(4), correspondant à une transition entre un premier niveau rotationnel  $J''=4$  de l'état inférieur  ${}^3\Phi_4$  et un premier niveau rotationnel  $J'=3$  de l'état supérieur  ${}^3\Delta_3$ . On peut donc affirmer que la Figure III.5 représente la preuve indubitable permettant de réattribuer ce système à une transition  ${}^3\Delta - {}^3\Phi$  [Focsa *et al.* 1997a]. Cette réattribution basée sur des données expérimentales a été publiée presque simultanément par le groupe d'Atlanta [Kaledin and Heaven 1997a] en utilisant la technique de modulation de concentration. Pourtant, leur démonstration repose sur l'attribution de la raie Q(2) pour la bande  ${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$ , or la mauvaise résolution des premières raies Q, qui se superposent en outre à des raies appartenant à l'isotopomère  ${}^{48}\text{Ti}{}^{37}\text{Cl}^+$ , rend cette attribution moins évidente que celle basée sur la valeur de  $J''$  de la première raie de la branche P de la transition  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4$ .

### III.3.3.3 Première détermination de la structure spin – orbite des états électroniques [17.8] ${}^3\Delta$ et $X^3\Phi$

Au début de cette étude, aucune information expérimentale n'était disponible sur les structures spin – orbite des deux états électroniques impliqués dans la transition



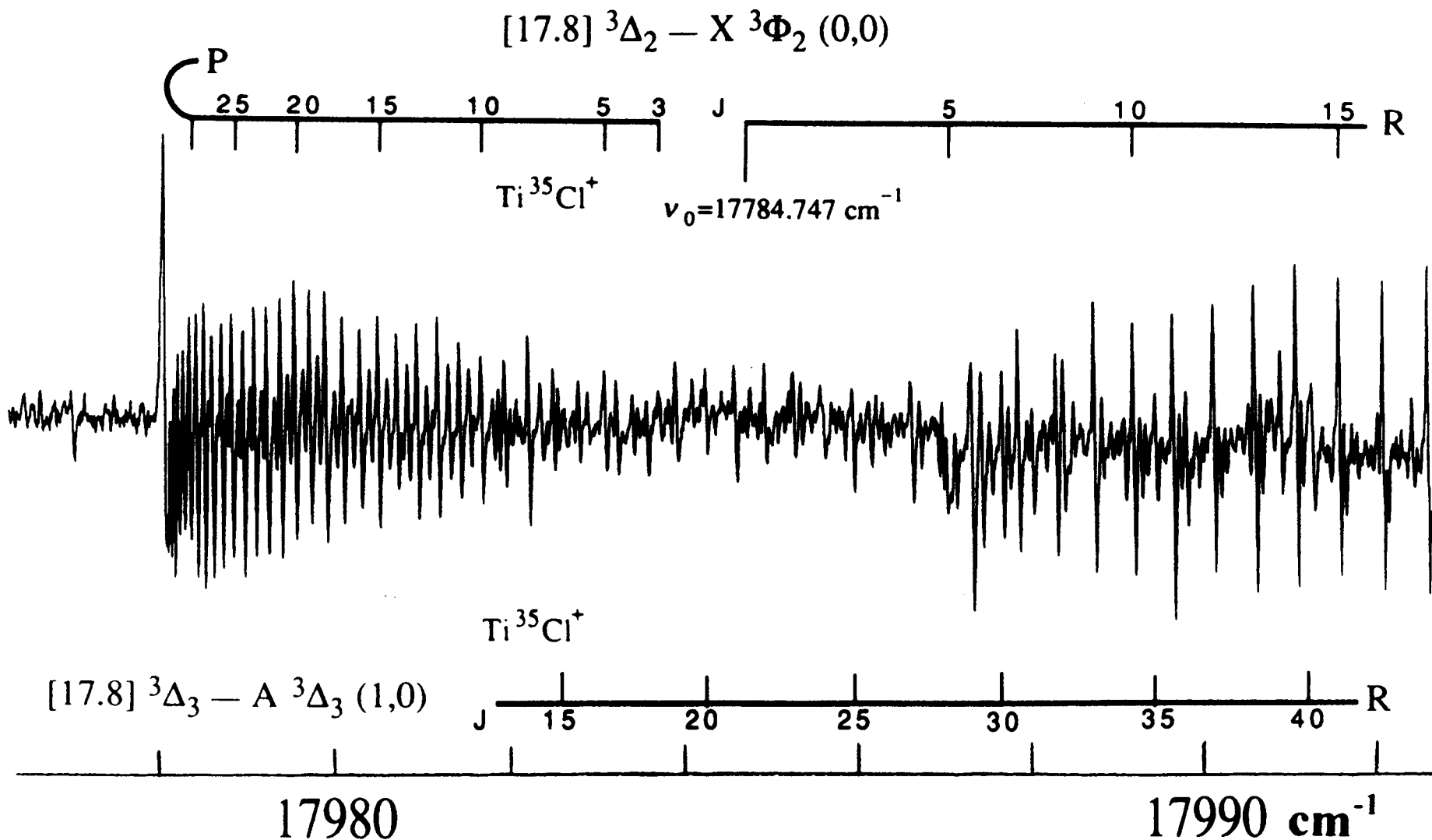
**Figure III.5** Spectre du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiCl}^+$  autour de l'origine de la bande  $[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_4(0,0)$ . L'absence de la raie P(3) confirme la réattribution de ce système (voir texte).

$[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$ . Seulement des prédictions théoriques basées sur la théorie du champ de ligand (LFT) avaient été proposées par Kaledin et ses collaborateurs [Kaledin *et al.* 1995]. La technique expérimentale utilisée par Balfour et Chandrasekhar [1990] ne leur avait pas permis d'observer les bandes "satellites" ( $\Delta\Sigma \neq 0$ ) de ce système. L'observation de ces bandes (normalement interdites par les règles de sélection) aurait été le seul moyen de remonter à la structure spin – orbite des deux états.

Dans les spectres d'absorption que nous avons enregistrés à l'aide de la technique de modulation de vitesse, nous avons observé dans un premier temps une bande bien résolue, mais relativement faible, dont l'origine était située à environ  $17985 \text{ cm}^{-1}$ . Une portion du spectre de cette bande, autour de l'origine, est représentée dans la Figure III.6. L'absence de la branche Q, caractéristique pour une transition  $\Delta\Omega = 0$ , nous a conduit à attribuer cette bande à la transition entre la composante spin – orbite  $^3\Delta_2$  de l'état électronique supérieur et la composante  $^3\Phi_2$  de l'état fondamental. Cette attribution allait nous être confirmée par la suite par l'analyse rotationnelle effective (voir section III.3.3.1). En effet, l'étude préalable des transitions intenses  $[17.8]^3\Delta_2 - X^3\Phi_3 (0,0)$  et  $[17.8]^3\Delta_1 - X^3\Phi_2 (0,0)$  nous avait donné accès aux valeurs effectives des constantes de rotation  $B([17.8]^3\Delta_2(v=0))$  et  $B(X^3\Phi_2(v=0))$  et nous avons retrouvé ces mêmes valeurs lors de l'analyse de la bande "satellite" que nous venons de décrire.

Nous avons ainsi réussi à placer les composantes spin – orbite  $\Sigma = 0$  et  $\Sigma = -1$  des états  $X^3\Phi$  et  $[17.8]^3\Delta$  sur la même échelle d'énergie. Pour une caractérisation complète de la structure spin – orbite de ces deux états électroniques, nous avons besoin d'établir un lien entre les composantes  $\Sigma = 0$  et  $\Sigma = +1$ , à travers l'autre bande "satellite"  $[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_3$ . L'identification de cette deuxième bande "satellite" s'est avérée beaucoup plus difficile que dans le cas de la première. En utilisant une simulation basée sur les constantes rotationnelles des composantes  $[17.8]^3\Delta_3$  et  $X^3\Phi_3$  (déterminées auparavant en étudiant les bandes "principales"), nous avons réussi finalement à identifier cette bande "satellite" dont l'origine se situe à  $\sim 17916 \text{ cm}^{-1}$ . La difficulté dans l'identification de cette bande provient du fait qu'elle est de faible intensité et fortement "mélangée" avec la branche R de la bande plus intense  $[17.8]^3\Delta_1 - X^3\Phi_2 (0,0)$  et avec une autre bande, d'intensité comparable, que nous allons identifier par la suite (voir section III.4) comme étant la bande  $[17.8]^3\Delta_1 - X^3\Phi_2 (1,1)$ .





**Figure III.6** Spectre de la bande "satellite" [17.8] ${}^3\Delta_2 - X {}^3\Phi_2 (0,0)$  de  $\text{TiCl}^+$  autour de l'origine. Une portion de la branche R de la bande [17.8] ${}^3\Delta_3 - A {}^3\Delta_3 (1,0)$  (qui sera identifiée ultérieurement, lors de la deuxième étape de notre étude de  $\text{TiCl}^+$ ) est également visible.

L'observation de ces deux bandes "satellites" nous a permis de construire le diagramme des niveaux d'énergie représenté dans la Figure III.4. On observe que tous les niveaux vibroniques sont représentés sur la même échelle d'énergie. On peut donc calculer les écarts entre les composantes spin – orbite  $\Sigma = +1, 0$  et  $-1$  et en déduire les constantes spin – orbite  $A$  des deux états. L'approche directe habituelle est de réduire les données expérimentales à l'aide d'un modèle matriciel dans le cas (a) de Hund, afin d'obtenir ces constantes moléculaires. Cependant, comme nous l'avons précisé dans la section III.3.3.1, nous réservons la présentation du traitement matriciel complet pour la section III.5, afin de pouvoir inclure dans ce traitement toute l'information expérimentale que nous avons obtenue sur  $\text{TiCl}^+$ .

Il faut cependant remarquer que les intervalles entre les composantes spin – orbite représentent en eux-mêmes une caractérisation de la structure spin – orbite des deux états et en première approximation on a:

$$T_v(\Sigma, \Lambda) \cong T_{v0} + A_v \Sigma \Lambda + \frac{2\lambda_v}{3} [3\Sigma^2 - S(S+1)] \quad \text{[III.3]}$$

où  $\lambda_v$  est la constante spin – spin et dans notre cas  $S = 1, \Sigma = -1, 0, +1$ .

On obtient donc, en utilisant les paramètres  $T_v$  listés dans la Table III.2, les valeurs (approximatives) suivantes:

$$A([17.8]^3\Delta(v=0)) \cong 57.9 \text{ cm}^{-1} \quad A([17.8]^3\Delta(v=1)) \cong 57.8 \text{ cm}^{-1} \quad A(X^3\Phi(v=0)) \cong 63.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda([17.8]^3\Delta(v=0)) \cong 2.1 \text{ cm}^{-1} \quad \lambda([17.8]^3\Delta(v=1)) \cong 2.1 \text{ cm}^{-1} \quad \lambda(X^3\Phi(v=0)) \cong 1.4 \text{ cm}^{-1}$$

(les constantes  $A$  et  $\lambda$  du niveau  $X^3\Phi(v=0)$  doivent être considérées avec prudence, du fait de la perturbation affectant cet état  $X^3\Phi$ ).

### III.3.3.4 Discussion

Les résultats expérimentaux présentés dans les sections précédentes permettent une discussion critique des travaux expérimentaux publiés par Balfour et Chandrasekhar [1990] et Kaledin et Heaven [1997a] sur  $\text{TiCl}^+$ . On peut noter, en regardant la Table III.2, que nos constantes de rotation effectives sont en assez bon accord ( $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) avec les constantes effectives déterminées par Balfour et Chandrasekhar [1990] dans leur étude en émission, tout en étant au moins deux ordres de grandeur plus précises.

Par contre, en ce qui concerne les constantes de distorsion centrifuge, on peut observer une différence significative entre nos valeurs et les valeurs correspondantes obtenues par l'étude en émission (voir la Table I de [Balfour and Chandrasekhar 1990]). Les paramètres  $D^{\text{eff}}$  obtenus en émission sont presque deux fois plus grands que les paramètres correspondants obtenus en modulation de vitesse [Focsa *et al.* 1997a], ce qui est surprenant car dans les deux travaux l'analyse rotationnelle inclut des raies allant jusqu'à  $J \sim 110$ , et de plus les nombres d'onde des raies que nous avons observées sont en bon accord avec les nombres d'onde listés dans la Table II de [Balfour and Chandrasekhar 1990]. Dans ces conditions, cette différence ne pourrait être expliquée que par un "oubli" du facteur "2" qui apparaît [Herzberg 1950] dans le terme  $2(D^+D^-)J^3$  quand les branches P et R de la même bande sont analysées ensemble, comme c'est le cas dans l'analyse effectuée par Balfour et Chandrasekhar. On peut aussi remarquer que les valeurs des constantes de distorsion centrifuge que nous avons obtenues sont en bon accord avec les valeurs obtenues par Kaledin et Heaven [1997a] dans leur étude parallèle, ce qui renforce l'hypothèse émise plus haut sur les valeurs des paramètres  $D^{\text{eff}}$  obtenues par Balfour et Chandrasekhar [1990].

Par contre, on ne peut pas comparer les valeurs de nos constantes de rotation  $B^{\text{eff}}$  avec celles de Kaledin et Heaven [1997a] car ils ont utilisé pour leur analyse non pas un modèle polynomial effectif mais un modèle matriciel dans le cas (a) de Hund, en obtenant ainsi une seule valeur B pour un niveau vibrationnel là où nous avons trois valeurs effectives  $B^{\text{eff}}$ , une pour chaque composante spin – orbite. Cependant, l'utilisation d'un modèle matriciel dans leur travail n'est, à notre avis, pas justifiée, car ils n'ont pas observé les bandes "satellites", et l'utilisation d'un tel modèle dans ces conditions peut conduire à des résultats erronés, comme on va le voir plus bas.

En effet, outre le fait que ce traitement ne soit pas approprié du fait de la présence d'une perturbation dans l'état inférieur (perturbation que Kaledin et Heaven ne signalent pas), la non-observation des bandes "satellites" dans leur travail rend cette approche pratiquement impossible. En absence des bandes "satellite", les positions relatives des trois composantes spin – orbite de chaque état ne peuvent pas être situées sur une même échelle d'énergie, donc la structure spin – orbite de chaque état ne peut pas être déterminée. Kaledin et Heaven [1997a] justifient l'utilisation d'un modèle matriciel dans le cas (a) de Hund par la prise en compte du découplage de spin (*i.e.* la transition vers le cas (b) de Hund) qui apparaîtrait à hautes valeurs de J. Pourtant, le

découplage de spin ne devient significatif que pour des valeurs de  $J$  tel que [Lefebvre – Brion and Field 1986]:

$$A\Lambda \sim BJ(2S)^{1/2} \quad [\text{III.4}]$$

Par exemple, pour l'état inférieur  $X^3\Phi(v=0)$ , avec des valeurs  $A\Lambda \sim 190 \text{ cm}^{-1}$  et  $B \sim 0.174 \text{ cm}^{-1}$ , on obtient une valeur de  $J \sim 800$  (!), or dans leur travail, Kaledin et Heaven n'ont jamais dépassé  $J_{\text{max}} \sim 110$ . En utilisant ce modèle matriciel dans un contexte inadapté, Kaledin et Heaven [1997a] obtiennent des intervalles entre les composantes spin – orbite erronés de 20% par rapport à la valeur réelle (voir la Table III de [Kaledin and Heaven 1997a]).

### III.3.4 Etude de l'isotopomère secondaire $^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ .

#### Estimation des constantes de vibration

L'atome de titane présente cinq isotopes, avec les abondances naturelles suivantes [Mills *et al.* 1988]:  $^{48}\text{Ti}$ : 73.8%,  $^{46}\text{Ti}$ : 8.0 %,  $^{47}\text{Ti}$ : 7.3%,  $^{49}\text{Ti}$ : 5.5%, et  $^{50}\text{Ti}$ : 5.4%, alors que l'atome de chlore ne possède que deux isotopes, d'abondances naturelles:  $^{35}\text{Cl}$ : 75.77% et  $^{37}\text{Cl}$ : 24.23%. On peut donc créer avec ces deux atomes un total de dix molécules isotopomères  $\text{TiCl}^+$ . Nous avons présenté jusqu'à présent la première étape de l'étude de l'isotopomère principal  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ . Dans le cadre de cette première étape nous avons aussi étudié l'isotopomère secondaire  $^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ , présent en concentration environ trois fois plus faible que l'isotopomère principal (un exemple de la présence des deux isotopomères les plus abondants peut être observé sur le spectre présenté dans la Figure III.5). Les spectres des isotopomères créés à partir des quatre isotopes minoritaires de titane n'ont pas été étudiés en détail. Leur présence est toutefois observée, ayant comme incidence sur le spectre un "fond" plus ou moins dense.

Un total de 769 raies rotationnelles de l'isotopomère secondaire  $^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ , appartenant aux mêmes huit bandes du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  décrites pour l'isotopomère principal  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$  (voir Figure III.4), ont été analysées ensemble, en utilisant la procédure présentée dans la section III.3.3.1. Les paramètres effectifs ainsi obtenus sont présentés dans la Table III.3. La déviation standard obtenue est de  $0.0045 \text{ cm}^{-1}$ , inférieure à l'incertitude expérimentale estimée de  $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$ .

**Table III.3** Paramètres effectifs (en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenus en utilisant le modèle polynomial pour les composantes spin – orbite des états  $[17.8]^3\Delta(v = 0, 1)$  et  $X^3\Phi(v = 0)$  de  $^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$  (toutes les incertitudes sont  $1\sigma$ ).

Niveau	$T_v^{\text{eff}}$	$B^{\text{eff}}$	$D^{\text{eff}} \times 10^7$
$[17.8]^3\Delta_3(v = 1)$	18612.186(1)	0.172564(16)	0.83(6)
$[17.8]^3\Delta_2(v = 1)$	18492.436(1)	0.172116(7)	0.83(2)
$[17.8]^3\Delta_1(v = 1)$	18372.904(1)	0.171569(7)	0.78(1)
$[17.8]^3\Delta_3(v = 0)$	18104.451(9)	0.173383(16)	0.81(5)
$[17.8]^3\Delta_2(v = 0)$	17984.517(1)	0.172928(7)	0.80(1)
$[17.8]^3\Delta_1(v = 0)$	17872.943(1)	0.172381(7)	0.77(1)
$X^3\Phi_4(v = 0)$	382.766(9)	0.168574(16)	0.71(5)
$X^3\Phi_3(v = 0)$	188.575(1)	0.168653(7)	0.81(1)
$X^3\Phi_2(v = 0)$	0	0.168459(7)	0.80(1)

A partir des constantes présentées dans les Tables III.2 et III.3, plusieurs comparaisons peuvent être effectuées entre les deux isotopomères. Ainsi, les relations simples qui décrivent l'effet isotopique [Herzberg 1950] peuvent être vérifiées sur ces données expérimentales. Théoriquement, les constantes de rotation des deux isotopomères doivent se trouver dans les rapports:

$$\frac{B(^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+)}{B(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+)} = \rho^2 \quad \text{[III.5]}$$

avec le rapport isotopique  $\rho$  défini comme:

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+)}{\mu(^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+)}} \quad \text{[III.6]}$$

où  $\mu$  représente la masse réduite de la molécule. Dans notre cas, en considérant les valeurs des masses isotopiques données par Mills *et al.* [1988], on obtient:

$$\mu(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) = 20.22129 \text{ u.a.m.}$$

$$\mu(^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+) = 20.87338 \text{ u.a.m.}$$

ce qui nous conduit à une valeur du rapport isotopique:

$$\rho = 0.98426$$

En utilisant les constantes effectives données dans les Tables III.2 et III.3, on obtient un rapport entre les constantes de rotation expérimentales compris entre 0.96867 et 0.96882 pour une valeur attendue (d'après la relation [III.5]) de  $\rho^2 = 0.96876$ , ce qui représente un très bon accord entre la théorie et l'expérience. Il faut remarquer qu'en toute rigueur la relation [III.5] est vérifiée pour les constantes de rotation à l'équilibre, car les distances internucléaires à l'équilibre sont les mêmes pour les deux isotopomères, ce qui n'est pas le cas des distances internucléaires effectives pour une valeur de  $v$  donnée. En considérant les valeurs des constantes de rotation à l'équilibre pour l'état supérieur  $[17.8]^3\Delta$ , un meilleur accord est obtenu [Focsa *et al.* 1997a].

Le très bon accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques nous permet d'une part de valider la qualité de nos données expérimentales et d'autre part nous permet d'utiliser par la suite l'effet isotopique pour estimer d'autres constantes moléculaires qui n'ont pas pu être déterminées directement de l'expérience.

Dans ce qui suit on va essayer d'obtenir des estimations pour les constantes vibrationnelles des états  $[17.8]^3\Delta$  et  $X^3\Phi$ . Cette démarche est motivée par le fait que nous allons tenter de trouver, dans la deuxième partie de l'étude de  $TiCl^+$ , les transitions  $\Delta v = -1$  du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$ , qui n'avaient pas été identifiées dans la première étape. Nous avons donc besoin de connaître, même de manière approximative, la zone spectrale où ces bandes se situent.

L'identification des niveaux vibrationnels  $v=0$  et  $v=1$  de l'état excité  $[17.8]^3\Delta$  donne accès à la détermination de l'intervalle vibrationnel  $\Delta G_{1/2} = T_1 - T_0$ . En utilisant les données de la Table III.2 on obtient pour l'isotopomère principal  $^{48}Ti^{35}Cl^+$  :

$$\Delta G_{1/2} (^3\Delta_1) = 507.885(2) \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta G_{1/2} (^3\Delta_2) = 507.689(2) \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta G_{1/2} (^3\Delta_3) = 507.524(2) \text{ cm}^{-1}$$

En faisant une moyenne de ces trois valeurs, on obtient  $\Delta G_{1/2} ([17.8]^3\Delta) = 507.7 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est à comparer avec la valeur "théorique":

$$\Delta G_{1/2} ([17.8]^3\Delta) = \omega_e([17.8]^3\Delta) - 2\omega_e x_e([17.8]^3\Delta) \quad \text{[III.7]}$$

On peut avoir une estimation de la constante de vibration  $\omega_e([17.8]^3\Delta)$  à partir de la relation de Kratzer [Herzberg 1950]:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{4B_e^3}{D_e}} \quad \text{[III.8]}$$

D'autre part:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad \text{[III.9]}$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad \text{[III.10]}$$

En utilisant les valeurs expérimentales des constantes de rotation effectives (Table III.2), on obtient pour les trois composantes spin – orbite:

$$\begin{aligned} \alpha_e \cong B_0 - B_1 = & 0.000852(8) \text{ cm}^{-1} & \text{pour } [17.8]^3\Delta_1 \\ & 0.000859(8) \text{ cm}^{-1} & \text{pour } [17.8]^3\Delta_2 \\ & 0.000854(8) \text{ cm}^{-1} & \text{pour } [17.8]^3\Delta_3 \end{aligned}$$

Notons en passant que l'excellent accord entre les valeurs correspondant aux trois composantes spin – orbite constitue encore une preuve que l'état supérieur  $[17.8]^3\Delta$  n'est pas perturbé. En prenant la moyenne des trois valeurs on obtient:

$$\begin{aligned} \alpha_e ([17.8]^3\Delta) &= 0.000855(8) \text{ cm}^{-1} \\ B_e ([17.8]^3\Delta) &= 0.178911(8) \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

D'une manière analogue:

$$D_e ([17.8]^3\Delta) = 0.872(11) \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

En introduisant ces valeurs dans la relation [III.7] on trouve:

$$\omega_e ([17.8]^3\Delta) \cong 512 \text{ cm}^{-1}$$

Par ailleurs, la relation de Pekeris [Pekeris 1934]:

$$\alpha_e = \frac{6\sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6B_e^2}{\omega_e} \quad \text{[III.11]}$$

nous conduit à une valeur:

$$\omega_e x_e ([17.8]^3\Delta) \cong 2 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui donne d'après la relation [III.7]:

$$\Delta G_{1/2} ([17.8]^3\Delta) \cong 508 \text{ cm}^{-1}$$

Notons ici également le très bon accord qui existe entre cette valeur et la valeur expérimentale moyenne  $\Delta G_{1/2} ([17.8]^3\Delta) = 507.7 \text{ cm}^{-1}$ .

En l'absence d'information expérimentale concernant le niveau vibrationnel  $v = 1$  de l'état fondamental  $X^3\Phi$ , nous ne pouvons pas déterminer de valeurs "directes" pour  $\Delta G_{1/2} (X^3\Phi)$ ,  $\omega_e (X^3\Phi)$  ou  $\omega_e x_e (X^3\Phi)$ . Cependant, on peut obtenir une estimation de la constante de vibration de l'état fondamental en utilisant les données obtenues pour l'isotopomère secondaire  $^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ . En effet, quand les spectres des deux espèces isotopiques sont observés, il est possible de déterminer la différence  $\omega'_e - \omega''_e$  entre les constantes de vibration des états supérieur et inférieur à partir du décalage en énergie entre les origines  $\nu_0$  des bandes 0-0 des deux isotopes. Ce déplacement dépend du rapport isotopique  $\rho$ :

$$\nu_0(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) - \nu_0(^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+) \cong \frac{1}{2} \left[ \omega'_e(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) - \omega''_e(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) \right] (1 - \rho^2) \quad \text{[III.12]}$$

Pour les trois bandes "principales" 0-0 on a, à partir des données présentées dans les Tables III.2 et III.3:

$$[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_4 (0,0): \quad \nu_0(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) - \nu_0(^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+) = 0.246 \text{ cm}^{-1}$$

$$[17.8]^3\Delta_2 - X^3\Phi_3 (0,0): \quad \nu_0(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) - \nu_0(^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+) = 0.247 \text{ cm}^{-1}$$

$$[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_4 (0,0): \quad \nu_0(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) - \nu_0(^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+) = 0.236 \text{ cm}^{-1}$$

En considérant la moyenne pour les trois composantes spin – orbite, on obtient:

$$[17.8]^3\Delta - X^3\Phi (0,0): \quad \nu_0(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) - \nu_0(^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+) = 0.243 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui nous conduit à une différence entre les constantes de vibration des deux états:

$$\omega'_e(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) - \omega''_e(^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) \cong 31 \text{ cm}^{-1}$$

Comme  $\omega_e ([17.8]^3\Delta) \cong 512 \text{ cm}^{-1}$  (voir plus haut), on obtient pour la constante de vibration de l'état fondamental:  $\omega_e (X^3\Phi) \cong 481 \text{ cm}^{-1}$  (pour l'isotopomère principal).



Cette valeur, même approximative, a une grande importance, car elle nous permet de situer à peu près la zone spectrale où se trouvent les transitions  $\Delta v = -1$  du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiCl}^+$ . Dans la mesure où la zone des origines des bandes 0-0 de ce système se trouve approximativement entre 17700 et 18000  $\text{cm}^{-1}$ , nous obtenons comme zone de présence probable des bandes 0-1 la région spectrale 17200 – 17500  $\text{cm}^{-1}$ . C'est pourquoi nous allons commencer la deuxième étape de notre étude sur  $\text{TiCl}^+$  en concentrant notre attention sur cette région spectrale.

## III.4 Deuxième étape: observation de l'état perturbateur $A^3\Delta$

### III.4.1 Introduction

Nous avons présenté dans la section précédente (III.3) la première étape de notre étude concernant l'ion moléculaire  $\text{TiCl}^+$ . A la fin de cette première étape, qui a déjà apporté des résultats nouveaux très intéressants (détermination de la nature des états et de leur structure spin – orbite), nous avons mis en évidence quelques raisons sérieuses qui nous ont conduits à continuer notre recherche. Tout d'abord, la présence sur nos spectres de quelques bandes faibles et "mêlées" non encore attribuées, nous a incités à optimiser l'ensemble des paramètres de notre technique expérimentale afin d'obtenir un meilleur rapport signal / bruit. D'une part nous cherchions les bandes vibrationnelles 0-1 du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$ , que nous n'avions pas réussi à observer lors de la première étape de l'étude et pour lesquelles nous avons maintenant des estimations concernant leur emplacement (voir la section III.3.4). D'autre part nous souhaitons clarifier l'origine des perturbations mises en évidence dans le niveau inférieur  $X^3\Phi(v=0)$ , éventuellement par l'observation d'un état électronique perturbateur.

Toutes ces questions trouveront leur réponse à la fin de cette deuxième étape du travail sur  $\text{TiCl}^+$ , comme nous allons le décrire dans ce qui suit.

## III.4.2 Schéma global des niveaux observés

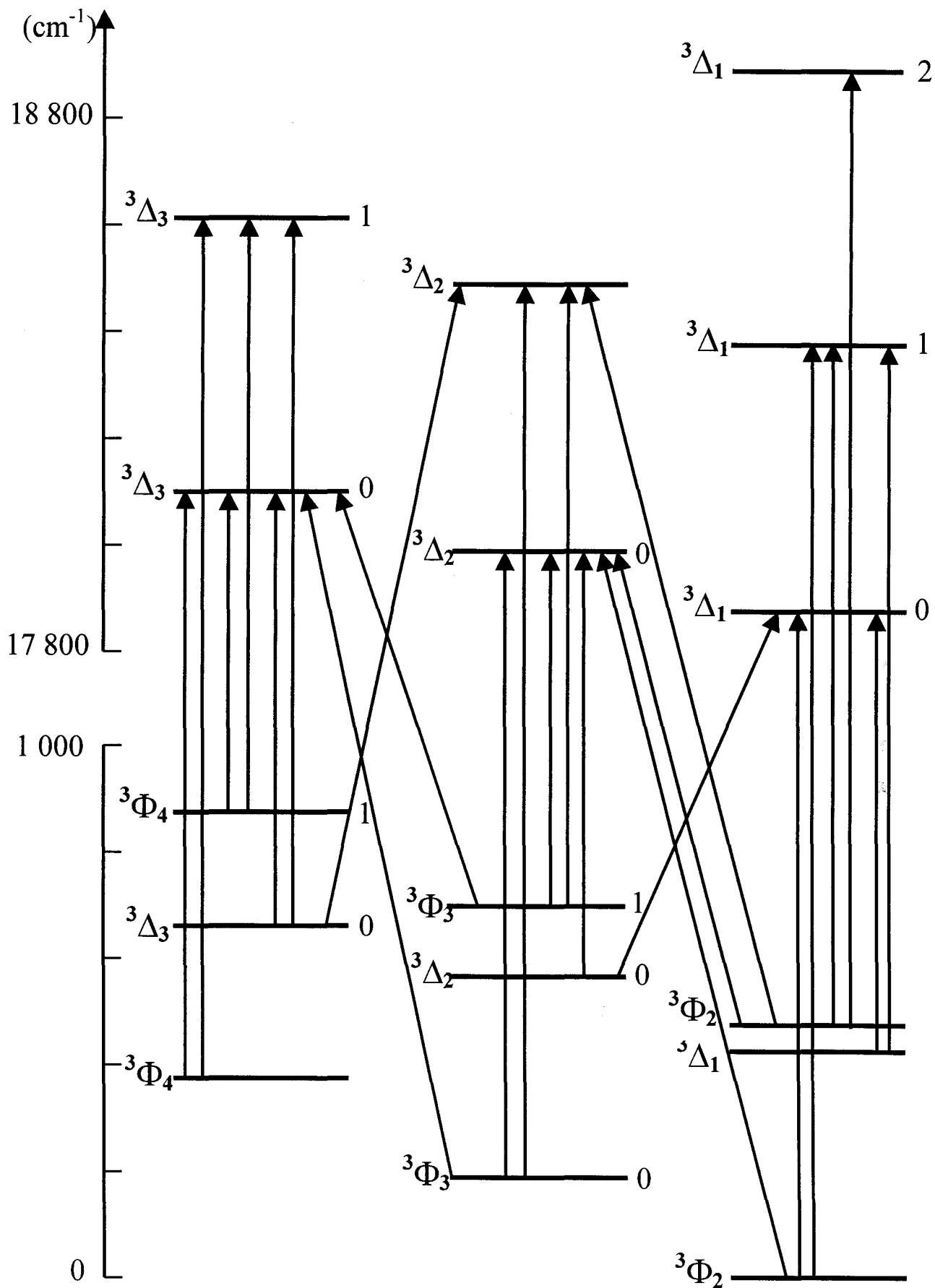
### Introduction

Comme nous l'avons remarqué à la fin de la section III.3.4, l'estimation obtenue pour la constante de vibration de l'état fondamental  $X^3\Phi$  nous conduit à chercher la séquence  $\Delta v = -1$  du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  dans la région spectrale 17200 – 17500  $\text{cm}^{-1}$ . Lors de la première étape de ce travail, nous avons remarqué l'existence dans cette région de signaux faibles, mais qui ne présentaient pas une structure classique. Notre premier souci au début de cette deuxième étape a été donc de réenregistrer cette région spectrale afin d'obtenir des spectres de meilleure qualité (pour ce faire nous avons notamment utilisé une constante de temps  $\tau = 1$  s et une sensibilité de 200  $\mu\text{V}$ ).

L'analyse de ces spectres, outre l'identification de bandes 0-1 du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$ , nous a révélé l'existence dans cette région d'un deuxième système de bandes, reliant l'état supérieur déjà connu  $[17.8]^3\Delta$  à un nouvel état électronique inférieur  $A^3\Delta$ . La mise en évidence de cet état nous a permis ensuite d'interpréter les bandes faibles et "mêlées" situées dans la région des transitions (0,0) du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  qui restaient non-attribuées lors de la première étape de l'étude. En réanalysant cette zone spectrale nous avons pu identifier des transitions (1,1) du système déjà connu  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$ , ainsi que des bandes (1,0) du nouveau système  $[17.8]^3\Delta - A^3\Delta$ . Enfin, même une transition (2,1) du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  a été identifiée dans la séquence  $\Delta v = +1$ .

En tout, 16 nouvelles bandes ont été identifiées lors de cette deuxième étape. En les ajoutant aux 8 bandes identifiées lors de la première étape, on obtient un total de 24 bandes mettant en jeu les états électroniques  $[17.8]^3\Delta$ ,  $A^3\Delta$  et  $X^3\Phi$  de  $\text{TiCl}^+$ . L'ensemble de ces transitions est réuni sur le diagramme global des niveaux d'énergie, représenté dans la Figure III.7.

La présentation succincte faite plus haut, ainsi que la Figure III.7, mettent en évidence la proximité des niveaux  $v = 0$  de l'état  $A^3\Delta$  et  $v = 1$  de l'état  $X^3\Phi$ , ce qui conduit d'une part à des spectres très "denses", où plusieurs bandes sont mêlées sur une zone spectrale peu étendue, et d'autre part à la présence de perturbations dans ces



**Figure III.7** Diagramme global des niveaux d'énergie et transitions observées de  $\text{TiCl}^+$ .

spectres, liées aux interactions entre ces deux niveaux. Tout ceci rend l'analyse de ces zones spectrales très difficile, comme nous allons le voir par la suite. Il nous semble utile, dans ce qui suit, de décrire brièvement (sous la forme d'une "excursion" dans le spectre, en allant dans le sens croissant des nombres d'onde) les nouvelles bandes identifiées, dans un souci de clarté pour une éventuelle future étude. Notons également que, à cause de la faible intensité des signaux observés et de l'aspect très "dense" du spectre, nous avons limité notre étude dans cette deuxième partie à l'isotopomère principal  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ .

### Description des bandes

#### $[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_4(0,1)$

Cette bande, dont l'origine se situe à  $17236.568\text{ cm}^{-1}$ , présente une structure classique pour une bande non – perturbée, avec une tête P à  $17230.81\text{ cm}^{-1}$  et avec les branches Q et R bien développées. L'écart entre les origines des bandes  $[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_4(0,0)$  et  $(0,1)$  est de  $485.362\text{ cm}^{-1}$ , en bon accord avec l'estimation de  $\omega_e(X^3\Phi) \cong 481\text{ cm}^{-1}$ . Cette concordance, ainsi que l'aspect non – perturbé de la bande  $(0,1)$ , constituent déjà un premier indice pour pouvoir avancer l'hypothèse que le niveau  $X^3\Phi_4(v=1)$  n'est pas perturbé de manière significative.

D'autre part, on remarque que cette bande se trouve à peu près à l'endroit où on l'attendait (ce ne sera pas le cas pour toutes les bandes, comme on va le voir plus bas). Pourtant, elle est très peu intense et nous avons eu beaucoup de difficultés à la mettre en évidence. Cette faible intensité relative est probablement due à la technique d'absorption utilisée, on peut noter en effet que le niveau  $X^3\Phi_4(v=1)$  est le niveau le plus élevé en énergie de tous les niveaux observés pour les états  $X^3\Phi$  et  $A^3\Delta$ , donc le moins peuplé. Finalement, les trois branches P, Q et R de cette bande ont été observées, avec une valeur maximale de  $J''$  égale à 66.

#### $[17.8]^3\Delta_2 - X^3\Phi_3(0,1)$

C'est la première bande (en continuant à se déplacer dans le spectre du "rouge" vers le "violet") qui témoigne de l'existence d'une forte perturbation dans le niveau

$X^3\Phi(v=1)$ . En effet, son origine, située à  $17284.608 \text{ cm}^{-1}$  est déplacée d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à la position estimée ( $\sim 17315 \text{ cm}^{-1}$ ) à partir de l'origine de la bande (0,0) correspondante et de la valeur de  $\omega_e(X^3\Phi)$ . A ce déplacement d'origine s'ajoute son aspect inhabituel: une branche Q très "compacte" et des branches P et R qui ne forment pas tête, avec un espacement entre deux raies consécutives presque constant jusqu'à une valeur maximale observée  $J''_{\max} = 54$ . Ces indices témoignent d'une différence  $B' - B''$  très petite, ce qui est inhabituel, car cette différence devrait, normalement, être supérieure à la différence correspondante dans la bande  $[17.8]^3\Delta_2 - X^3\Phi_3(0,0)$  (voir la Table III.2).

D'une intensité supérieure à la transition présentée plus haut ( $[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_4(0,1)$ ), cette bande a l'avantage (sur le plan de l'analyse) d'être relativement "isolée" dans le spectre, ce qui facilite l'identification de la structure rotationnelle.

### $[17.8]^3\Delta_1 - A^3\Delta_2(0,0)$

Cette transition, mettant en jeu la composante spin – orbite  $\Sigma = 0$  du nouvel état électronique observé  $A^3\Delta$ , est une transition normalement interdite par les règles de sélection, car  $\Delta\Sigma \neq 0$  (pour  $\Delta\Lambda \neq 0$ ). Pourtant, elle est sur nos spectres d'une intensité comparable à la transition permise  $[17.8]^3\Delta_2 - X^3\Phi_3(0,1)$  que nous venons de présenter plus haut. Avec son origine située à  $17314.568 \text{ cm}^{-1}$ , cette bande présente un aspect inhabituel. Les branches P et R ne forment pas tête, jusqu'à une valeur maximale observée  $J''_{\max} = 50$ . La branche Q ( $J''_{\max} = 61$ ) est dégradée non pas vers le violet comme pour les bandes rencontrées jusqu'à présent, mais vers le rouge, indiquant la présence d'une différence  $B' - B''$  négative. La branche P est "mélangée" avec la branche R de la bande  $[17.8]^3\Delta_2 - X^3\Phi_3(0,1)$ , mais l'identification des raies est assez facile, grâce à leur espacement relativement grand.

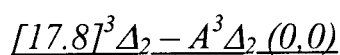
### $[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_3(0,1)$

Avec cette transition on entre dans une région spectrale très "dense", où sur environ  $100 \text{ cm}^{-1}$  se trouvent les origines de cinq bandes! Ceci a pour résultat un spectre

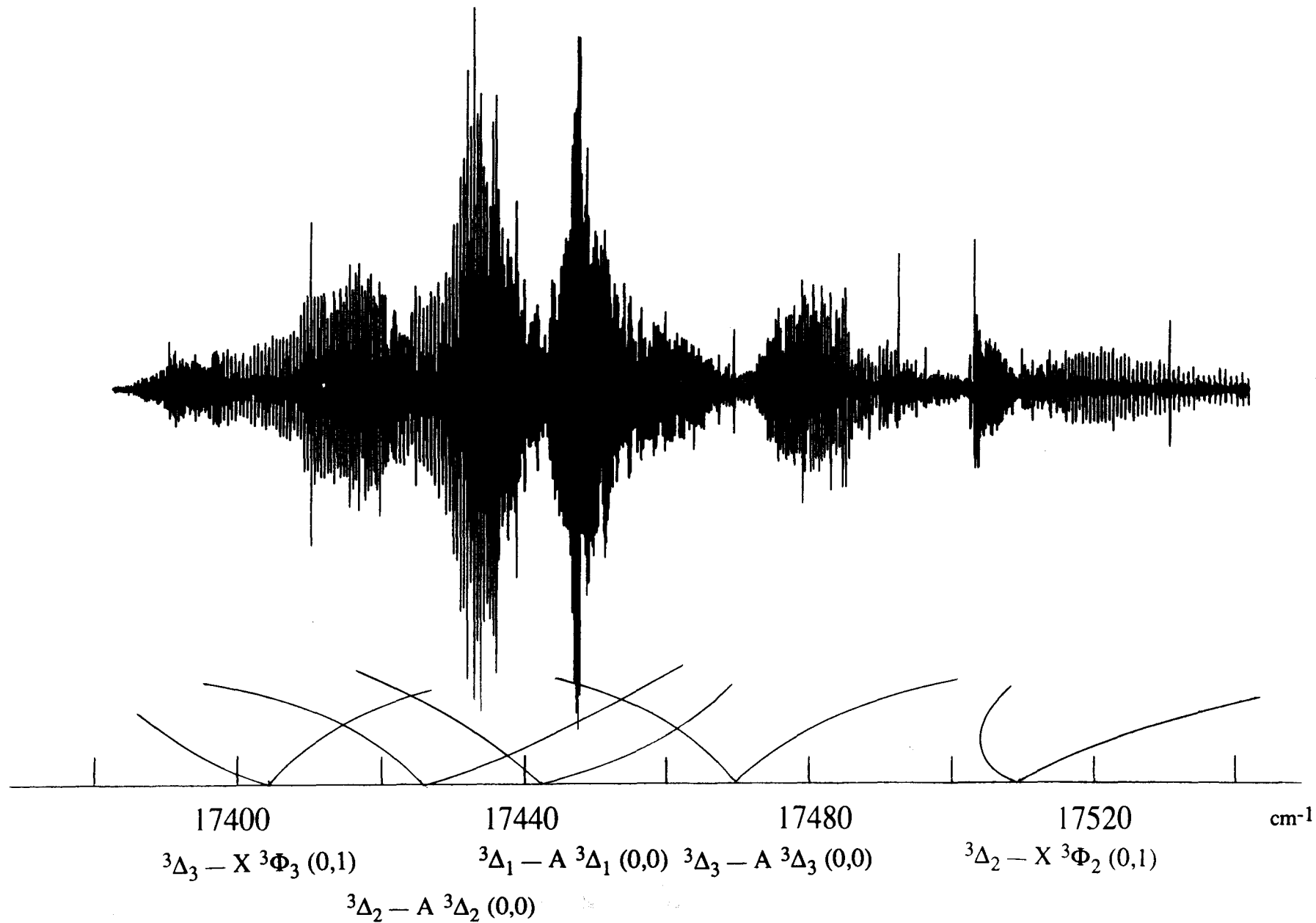
très congestionné et difficilement analysable, comme on peut l'observer sur la Figure III.8.

L'origine de cette bande se situe à  $17404.521 \text{ cm}^{-1}$ . Elle ne présente pas de branche Q, ce qui est caractéristique d'une transition  $\Delta\Omega = 0$  (pourtant, on verra plus bas que l'identification de l'état inférieur de cette transition comme étant le niveau  $X^3\Phi_3(v=1)$  n'était pas évidente). La branche P est très développée, ne formant pas tête jusqu'à une valeur maximale observée  $J''_{\max} = 80$ . La branche R par contre a été suivie seulement jusqu'à  $J''_{\max} = 32$ , car elle est fortement "mélangée" avec les branches P (plus intenses) des transitions  $[17.8]^3\Delta_2 - A^3\Delta_2(0,0)$  et  $[17.8]^3\Delta_1 - A^3\Delta_1(0,0)$ .

Une autre remarque s'impose concernant cette région congestionnée du spectre: parmi les trois transitions principales  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi(0,1)$ , seule la bande  $[17.8]^3\Delta_1 - X^3\Phi_2(0,1)$  n'a pas été identifiée. Cependant, le niveau vibrationnel  $X^3\Phi_2(v=1)$  a été observé à travers d'autres transitions et le calcul effectué par la suite donne pour l'origine de la bande  $[17.8]^3\Delta_1 - X^3\Phi_2(0,1)$  une valeur de  $17399.271 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui nous laisse penser que cette bande est complètement dissimulée par la superposition de la bande plus intense  $[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_3(0,1)$ . Une tête P qui pourrait appartenir à la bande  $[17.8]^3\Delta_1 - X^3\Phi_2(0,1)$  semble être présente sur le spectre à  $\sim 17390.5 \text{ cm}^{-1}$ , mais aucune attribution consistante de raies n'a été possible. Il est intéressant de noter que, du fait de la perturbation  $X^3\Phi - A^3\Delta$ , une bande normalement interdite ( $[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_3(0,1)$ ) est devenue plus intense qu'une bande permise ( $[17.8]^3\Delta_1 - X^3\Phi_2(0,1)$ )!



C'est encore une transition  $\Delta\Omega = 0$ , donc sans branche Q, dont l'origine se trouve à  $17426.131 \text{ cm}^{-1}$ . La branche P ne forme pas tête jusqu'à une valeur maximale observée  $J''_{\max} = 73$ , alors que les raies R semblent se resserrer pour former une tête, mais celle-ci n'a pas été atteinte dans notre attribution ( $J''_{\max} = 67$ ).



**Figure III.8** Portion très dense du spectre de  $\text{TiCl}^+$ : sur environ  $100 \text{ cm}^{-1}$  se trouvent les origines de cinq bandes.

[17.8]<sup>3</sup>Δ<sub>1</sub> – A<sup>3</sup>Δ<sub>1</sub> (0,0)

C'est la plus intense des trois bandes "principales" ( $\Delta\Sigma = 0$ ) du système [17.8]<sup>3</sup>Δ – A<sup>3</sup>Δ (0,0). L'origine est située à 17441.920 cm<sup>-1</sup>, aucune tête n'a été observée, ni dans la branche P ( $J''_{\max} = 58$ ), ni dans la branche R ( $J''_{\max} = 66$ ), même si dans ce dernier cas la structure semble plus serrée pour des J élevés qu'à l'origine. La branche Q est bien sûr absente (transition  $\Delta\Omega = 0$ ). Il faut noter que nous n'avons pas observé de dédoublement  $\Lambda$  pour cette bande, comme cela a été proposé par Kaledin et Heaven [1997b].

[17.8]<sup>3</sup>Δ<sub>3</sub> – A<sup>3</sup>Δ<sub>3</sub> (0,0)

Cette bande, dont l'origine se situe à 17469.470 cm<sup>-1</sup>, présente l'avantage d'être plus "isolée", du moins pour la branche R, qui n'est donc pas "mélangée" et qui a pu être suivie jusqu'à  $J''_{\max} = 70$ . La structure est très ouverte, sans tête P ni R (la branche Q est bien sûr absente). Cette bande est plus faible que les deux autres transitions [17.8]<sup>3</sup>Δ – A<sup>3</sup>Δ ( $\Delta\Sigma = 0$ ), car on assiste à un "emprunt" d'intensité par la transition [17.8]<sup>3</sup>Δ<sub>3</sub> – X<sup>3</sup>Φ<sub>3</sub> (0,1), dû à la forte interaction entre les niveaux X<sup>3</sup>Φ<sub>3</sub>(v=1) et A<sup>3</sup>Δ<sub>3</sub>(v=0).

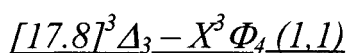
On peut aussi observer que les origines des trois transitions [17.8]<sup>3</sup>Δ<sub>Ω</sub> – A<sup>3</sup>Δ<sub>Ω</sub> (0,0) ne sont pas "rangées" dans l'ordre sur le spectre, c'est à dire  $\Omega = 1,2,3$  (du rouge vers le violet si la différence des constantes spin – orbite  $A([17.8]^3\Delta) - A(A^3\Delta) > 0$ , ou du violet vers le rouge si  $A([17.8]^3\Delta) - A(A^3\Delta) < 0$ ), fait qui témoigne de la présence d'une forte perturbation entre les deux états inférieurs X<sup>3</sup>Φ(v=1) et A<sup>3</sup>Δ(v=0).

[17.8]<sup>3</sup>Δ<sub>2</sub> – X<sup>3</sup>Φ<sub>2</sub> (0,1)

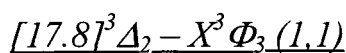
C'est la dernière des cinq transitions  $\Delta\Omega = 0$  situées dans cette zone spectrale. Normalement interdite ( $\Delta\Sigma \neq 0$ ), elle doit son intensité à l'interaction entre les niveaux X<sup>3</sup>Φ<sub>2</sub>(v=1) et A<sup>3</sup>Δ<sub>2</sub>(v=0). Cette interaction est pourtant plus faible que celle entre les niveaux X<sup>3</sup>Φ<sub>3</sub>(v=1) et A<sup>3</sup>Δ<sub>3</sub>(v=0) et la constante de rotation de l'état inférieur X<sup>3</sup>Φ<sub>2</sub>(v=1) est moins perturbée, ce qui a pour résultat un spectre d'une forme plus classique. En effet, la branche P forme une tête bien visible (voir Figure III.8) à 17503.22 cm<sup>-1</sup>, alors que la branche R est bien développée et a été suivie jusqu'à une



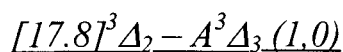
valeur maximale de  $J''$  égale à 67. L'analyse de cette bande est facilitée par le fait qu'elle est relativement bien isolée sur le spectre (origine de la bande:  $\nu_0 = 17510.834 \text{ cm}^{-1}$ ).



Cette bande faible, dont l'origine se situe à  $17744.094 \text{ cm}^{-1}$  (on est donc passé dans la région des bandes intenses (0,0) du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$ ), est presque complètement "noyée" dans la bande correspondante (0,0), plus intense. Les trois branches P, Q, R ont été observées (jusqu'à  $J''_{\text{max}} = 69$ ); une tête P est formée à  $\sim 17737.2 \text{ cm}^{-1}$ .



Seule la branche P de cette bande (dont l'origine se situe à  $17792.297 \text{ cm}^{-1}$ ) a été observée ( $J''_{\text{max}} = 51$ , sans tête), car les branches Q et R (et le début de la branche P) sont totalement "cachées" par la transition correspondante (0,0), qui est environ 20 fois plus intense. Si la bande  $[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_4(1,1)$  présentée plus haut était mélangée avec des raies de  $J$  élevés de la bande correspondante (0,0), ce qui faisait que le rapport des intensités soit diminué, dans le cas présent, à cause de la perturbation du niveau  $X^3\Phi_3$  ( $\nu=1$ ), l'origine de la bande (1,1) est déplacée et se retrouve à moins de  $4 \text{ cm}^{-1}$  de l'origine de la bande (0,0) correspondante, ce qui fait que le rapport des intensités reste très élevé et que les raies de la bande (1,1) ne sont pas visibles "en-dessous" de celles de la bande (0,0).



C'est la bande qui a l'aspect le plus inhabituel de tout le spectre. Avec l'origine située à  $17857.246 \text{ cm}^{-1}$ , elle présente une branche Q très "serrée" (16 raies Q sur  $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$  !) dégradée à bas  $J$  vers le rouge et qui forme une tête à  $\sim 17856.2 \text{ cm}^{-1}$ . Les branches P et R ne forment pas tête; la branche R a pu être suivie jusqu'à  $J''_{\text{max}} = 23$ , car elle est recouverte à des  $J$  supérieurs par la transition  $\sim 20$  fois plus intense  $[17.8]^3\Delta_1 - A^3\Phi_2(0,0)$ . L'aspect de cette bande indique la présence de constantes  $B''$  et  $D''$  ayant des

valeurs inhabituelles, ce qui sera en effet vérifié par l'analyse rotationnelle effectuée par la suite. On peut aussi noter que cette transition est normalement interdite par les règles de sélection (car  $\Delta\Sigma \neq 0$ ) et que sa présence est due à l'interaction  $A^3\Delta_3(v=0) - X^3\Phi_3(v=1)$ , interaction qui expliquerait également les valeurs inhabituelles des constantes B et D de l'état inférieur  $X^3\Phi_3(v=1)$ .

$$\underline{[17.8]^3\Delta_1 - X^3\Phi_2(1,1)}$$

Cette bande (origine  $\nu_0 = 17907.154 \text{ cm}^{-1}$ ) se trouve dans une zone très congestionnée du spectre: elle est "mélangée" avec la bande "satellite"  $[17.8]^3\Delta_3 - X^3\Phi_3(0,0)$  et avec les branches R et Q de la bande  $[17.8]^3\Delta_1 - X^3\Phi_2(0,0)$ . Le début de la branche Q est bien visible sur le spectre et nous avons pu suivre cette branche jusqu'à  $J''_{\max} = 67$ . La branche P a été suivie jusqu'à  $J''_{\max} = 46$  (les raies P semblent converger vers une tête, mais celle-ci n'a pas été atteinte), alors que la branche R a été suivie jusqu'à  $J''_{\max} = 63$ .

$$\underline{[17.8]^3\Delta_1 - A^3\Delta_1(1,0)}$$

Seule la branche R de cette transition très faible a été identifiée, avec une tête à  $17959.44 \text{ cm}^{-1}$ . L'origine de la bande se trouve à  $17949.803 \text{ cm}^{-1}$ .

$$\underline{[17.8]^3\Delta_3 - A^3\Delta_3(1,0)}$$

L'origine de cette bande se trouve à  $17976.996 \text{ cm}^{-1}$ , c'est à dire en plein milieu de la branche P appartenant à la transition "satellite"  $[17.8]^3\Delta_2 - X^3\Phi_2(0,0)$ . La branche P est relativement bien isolée à partir de  $J'' = 11$ , elle est identifiée jusqu'à  $J''_{\max} = 43$  et ne forme pas tête. La branche R a été suivie jusqu'à une valeur maximale  $J''_{\max} = 63$ . Seules cette bande et la précédente ont été observées parmi les trois transitions permises ( $\Delta\Sigma = 0$ )  $[17.8]^3\Delta - A^3\Delta(1,0)$ . L'origine de la troisième bande,  $[17.8]^3\Delta_2 - A^3\Delta_2(1,0)$ , devrait se trouver à  $17933.820 \text{ cm}^{-1}$ , dans une zone très dense, ce qui explique le fait que son identification n'a pas été possible.

### [17.8]<sup>3</sup>Δ<sub>2</sub> - X<sup>3</sup>Φ<sub>2</sub>(1,1)

La présence de cette bande "satellite" ( $\Delta\Sigma \neq 0$ ) est rendue possible par l'interaction entre les états  $X^3\Phi_2(v=1)$  et  $A^3\Delta_2(v=0)$ . L'origine se situe à  $18018.523 \text{ cm}^{-1}$ , les branches P et R sont bien développées ( $J''_{\text{max}} = 49$ ), mais sans tête visible.

### [17.8]<sup>3</sup>Δ<sub>1</sub> - X<sup>3</sup>Φ<sub>2</sub>(2,1)

C'est la seule transition observée qui met en jeu une composante spin – orbite du niveau vibrationnel  $v = 2$  de l'état  $[17.8]^3\Delta$ . L'origine de la bande se situe à  $18410.444 \text{ cm}^{-1}$ . Les trois branches ont été observées, aucune tête n'est visible jusqu'à une valeur maximale de  $J''$  égale à 49.

### Conclusions

Après avoir passé en revue les nouvelles bandes observées, quelques commentaires peuvent être faits à propos du diagramme global des niveaux d'énergie présenté dans la Figure III.7. Tout d'abord, la présence de bandes "satellites" permet à chaque composante spin – orbite des trois états électroniques étudiés, et pour chaque niveau vibrationnel, d'être impliquée dans deux à quatre transitions. Ceci conduit à un diagramme de niveaux d'énergie qui présente un degré élevé de confiance et permet donc de lever toute ambiguïté sur la position expérimentale de ces niveaux.

Deuxièmement, comme on a pu le voir lors de la description du spectre, les diverses transitions étudiées mettent en jeu des états très proches en énergie et fortement perturbés à cause des interactions qu'ils présentent. Ceci est en effet visible sur la Figure III.7: l'image la plus frappante de ces interactions est la proximité des composantes  $\Omega = 3$  des états  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=1)$ . Il faut noter que l'attribution même de ces niveaux  $\Omega = 3$  à un état  $\Lambda = 2$  ( $A^3\Delta(v=0)$ ) ou  $\Lambda = 3$  ( $X^3\Phi(v=1)$ ) n'était pas évidente, car ni l'intensité ni l'aspect des bandes observées ne pouvaient permettre de déterminer la nature de ces deux niveaux (on verra plus loin que les deux niveaux sont fortement mélangés et que leurs dénominations correspondent en fait à leur caractère dominant  $\Delta$  ou  $\Phi$  aux basses valeurs de  $J$ , établi à travers l'étude des vecteurs propres).

Troisièmement, même si la description rapide du spectre présenté plus haut peut donner l'impression que l'identification de ces bandes a été assez vite menée à bien, ceci n'a pas été le cas. Le caractère complexe du spectre nous a en fait posé beaucoup de problèmes même pour la simple mise en évidence de certains niveaux. Dans la compréhension du spectre, les estimations fournies par le Professeur J. – L. Féménias de l'Université de Nice, avec qui nous avons collaboré pour cette deuxième étape de l'étude sur  $\text{TiCl}^+$ , ont été d'une grande aide. Il a utilisé une méthode diagrammatique, présentée dans la référence [Féménias 1977], qui s'est avérée particulièrement efficace dans la localisation de la composante spin – orbite  $\Omega = 3$  du niveau  $A^3\Delta(v=0)$ . Une déperturbation préliminaire du complexe  $X^3\Phi(v=1) - A^3\Delta(v=0)$ , utilisant cette méthode et prenant en compte des contributions jusqu'au quatrième ordre, a permis de prédire les paramètres effectifs du niveau  $A^3\Delta_3(v=0)$ : le terme vibronique  $T_v$  a été estimé entre 626 et 654  $\text{cm}^{-1}$ , la constante de rotation effective  $B^{\text{eff}}$  entre 0.1766 et 0.1779  $\text{cm}^{-1}$  et la constante de distorsion centrifuge effective  $D^{\text{eff}}$  à environ  $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  (cette valeur est exceptionnellement grande pour  $\text{TiCl}^+$ , à comparer avec les résultats affichés dans la Table III.2). Ces valeurs, même si inhabituelles, seront confirmées lors de l'analyse rotationnelle effective présentée dans la section suivante.

### III.4.3 Analyse rotationnelle effective. Confirmation quantitative de la présence des perturbations

La présence des perturbations a été confirmée de manière quantitative par une analyse rotationnelle basée sur un modèle polynomial effectif, utilisé pour décrire chaque composante spin – orbite des niveaux vibrationnels observés, appartenant aux états  $X^3\Phi$ ,  $A^3\Delta$  et  $[17.8]^3\Delta$  de  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ . Les termes spectraux ont été représentés par la formule [III.1]. Pour certains niveaux, l'introduction du terme suivant  $(H_v^{\text{eff}} [J(J+1)])^3$ , [Herzberg 1950]) dans ce développement polynomial a été nécessaire, afin de rendre compte des données expérimentales.

Un total de 3009 raies (1740 raies appartenant aux 16 nouvelles bandes observées et 1269 raies appartenant aux 8 bandes observées dans la première étape de l'étude) ont été traitées simultanément à l'aide de la procédure non – linéaire de moindres carrés décrite précédemment (voir section III.3.3). L'incertitude expérimentale

estimée à  $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à toutes les raies comme facteur de pondération. La déviation standard obtenue a été de  $0.0054 \text{ cm}^{-1}$ , très proche de l'incertitude expérimentale estimée.

Les paramètres effectifs ainsi obtenus pour les 16 niveaux mis en jeu sont présentés dans la Table III.4. De nombreuses valeurs affichées dans cette table indiquent que les niveaux inférieurs  $A^3\Delta(v=0)$ ,  $X^3\Phi(v=1)$ , et même  $X^3\Phi(v=0)$  ne peuvent pas être considérés comme des états isolés suivant l'approximation de Born – Oppenheimer [Herzberg 1950, Lefebvre – Brion and Field 1986], au contraire de ce qui est observé pour l'état supérieur  $[17.8]^3\Delta$ .

On peut analyser les valeurs des paramètres effectifs présentés dans la Table III.4 suivant deux directions:

1. leur évolution avec le nombre quantique de vibration  $v$  (pour les états  $[17.8]^3\Delta$  et  $X^3\Phi$  où cela est possible);
2. leur évolution avec le nombre quantique  $\Omega$ , c'est à dire pour les trois composantes spin – orbite à l'intérieur d'un même niveau vibrationnel.

Pour l'état supérieur  $[17.8]^3\Delta$ , l'analyse effectuée sur les niveaux vibrationnels  $v = 0$  et  $v = 1$  lors de la première étape de cette étude (voir les sections III.3.3 et III.3.4) nous avait conduit à la conclusion que cet état n'était pas perturbé. Cette conclusion est renforcée par la mise en évidence du niveau  $[17.8]^3\Delta_1(v=2)$  qui, lui – aussi, présente des paramètres effectifs conformes à l'évolution attendue pour un état non – perturbé. Ainsi, en considérant les termes vibroniques  $T_v$ , on obtient une différence

$$\Delta G_{3/2}([17.8]^3\Delta_1) = T_2 - T_1 = 503.290 \text{ cm}^{-1}$$

en bon accord avec la valeur  $\Delta G_{1/2}([17.8]^3\Delta_1) = 507.883 \text{ cm}^{-1}$  et les estimations (voir section III.3.4)  $\omega_e([17.8]^3\Delta) \cong 512 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_e x_e([17.8]^3\Delta) \cong 2 \text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, la valeur de la constante de rotation effective de ce niveau s'inscrit parfaitement dans l'évolution linéaire en  $v$  donnée par la relation [III.9]:

$$B^{\text{eff}}([17.8]^3\Delta_1(v=2)) - B^{\text{eff}}([17.8]^3\Delta_1(v=1)) = 0.000858(7) \text{ cm}^{-1}$$

à comparer avec

$$B^{\text{eff}}([17.8]^3\Delta_1(v=1)) - B^{\text{eff}}([17.8]^3\Delta_1(v=0)) = 0.000851(6) \text{ cm}^{-1}$$

**Table III.4**

Paramètres effectifs (en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenus en utilisant le modèle polynomial pour les 16 composantes spin – orbite observées, appartenant aux états  $[17.8]^3\Delta(v=0, 1, 2)$ ,  $X^3\Phi(v=0, 1)$  et  $A^3\Delta(v=0)$  de  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$  (toutes les incertitudes sont  $1\sigma$ ).

	$[17.8]^3\Delta(v=0)$			$[17.8]^3\Delta(v=1)$			$[17.8]^3\Delta(v=2)$		
	$\Omega = 1$	$\Omega = 2$	$\Omega = 3$	$\Omega = 1$	$\Omega = 2$	$\Omega = 3$	$\Omega = 1$		
$T_v^{\text{eff}}$	17873.1810(6)	17984.7440(7)	18104.6570(11)	18381.0640(7)	18492.4330(9)	18612.1830(14)	18884.3540(13)		
$B^{\text{eff}}$	0.1779528(33)	0.1785317(32)	0.1790050(33)	0.1771022(34)	0.1776728(32)	0.1781503(35)	0.1762443(40)		
$10^7 D^{\text{eff}}$	0.8547(53)	0.8809(51)	0.9158(61)	0.8597(58)	0.8778(51)	0.9378(68)	0.8921(100)		

	$X^3\Phi(v=0)$			$X^3\Phi(v=1)$			$A^3\Delta(v=0)$		
	$\Omega = 2$	$\Omega = 3$	$\Omega = 4$	$\Omega = 2$	$\Omega = 3$	$\Omega = 4$	$\Omega = 1$	$\Omega = 2$	$\Omega = 3$
$T_v^{\text{eff}}$	0	188.5552(8)	382.7270(12)	473.9102(9)	700.1360(11)	868.0895(14)	431.2613(11)	558.6134(9)	635.1872(12)
$B^{\text{eff}}$	0.1739125(33)	0.1741108(32)	0.1740285(33)	0.1746212(37)	0.1764118(35)	0.1736141(35)	0.1804788(48)	0.1796915(37)	0.1787935(36)
$10^7 D^{\text{eff}}$	0.8884(56)	0.8817(51)	0.8313(62)	2.038(12)	-1.789(9)	0.7962(69)	0.803(27)	0.109(11)	3.733(12)
$10^{11} H^{\text{eff}}$				1.548(18)	-0.486(9)		-1.121(54)	-0.504(13)	0.269(18)

Enfin, la constante de distorsion centrifuge  $D^{\text{eff}}$  de ce niveau a une valeur qui est proche des valeurs obtenues pour les niveaux  $v = 0$  et  $v = 1$ .

Remarquons que pour le niveau vibrationnel  $v = 2$  de l'état supérieur  $[17.8]^3\Delta$  le deuxième critère énoncé plus haut n'est pas applicable, car seule la composante spin – orbite  $\Omega = 1$  a été observée. On peut cependant conclure, à la vue des considérations développées ci-dessus et dans les sections III.3.3 et III.3.4, que l'état électronique  $[17.8]^3\Delta$  n'est pas perturbé, du moins en ce qui concerne les niveaux de vibration observés,  $v = 0, 1$  et  $2$ .

Une situation complètement différente se présente pour les deux états inférieurs,  $X^3\Phi$  et  $A^3\Delta$ , comme on peut le voir immédiatement en considérant les valeurs des paramètres effectifs présentées dans la partie inférieure de la Table III.4. On remarque la présence de valeurs  $D^{\text{eff}}$  négatives (ce qui est impossible pour un état non – perturbé) et une évolution chaotique de ces valeurs, avec des extrêmes très éloignés des valeurs attendues. L'apparition des constantes d'ordre supérieur  $H^{\text{eff}}$  pour certains niveaux est en elle-même un signe de perturbation, pour une molécule relativement "lourde" comme  $\text{TiCl}^+$ .

En analysant les niveaux  $v = 0$  et  $v = 1$  de l'état  $X^3\Phi$  du point de vue des différences des termes vibroniques  $T_v$ , on observe que les distances entre les composantes spin – orbite du même  $\Omega$  appartenant à ces deux niveaux de vibration ne conduisent pas à une valeur commune de  $\Delta G_{1/2}$ , contrairement à la situation observée dans l'état non – perturbé  $[17.8]^3\Delta$  (voir section III.3.4):

$$\begin{aligned} \Delta G_{1/2} = T_1 - T_0 = 473.910 \text{ cm}^{-1} & \quad \text{pour } X^3\Phi_2 \\ & 511.581 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour } X^3\Phi_3 \\ & 485.362 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour } X^3\Phi_4 \end{aligned}$$

Ces différences très importantes entre les trois valeurs prouvent que certains niveaux sont déplacés par rapport à leur position normale, ce qui ne peut s'expliquer que par une perturbation induite par l'état  $A^3\Delta$ .

En regardant sur la Table III.4 les valeurs de  $B^{\text{eff}}$  on constate aussi des valeurs sans rapport avec l'évolution quasi – linéaire en  $\Omega$  attendue à l'intérieur d'un même niveau de vibration (relation [III.2]). Ce phénomène avait déjà été signalé pour le niveau

$v = 0$  et se retrouve beaucoup amplifié pour le niveau  $v = 1$ . Quant à l'évolution en vibration de ces constantes, on trouve:

$$\begin{aligned} B_0 - B_1 &= -0.000709(7) \text{ cm}^{-1} && \text{pour } X^3\Phi_2 \\ & -0.002401(6) \text{ cm}^{-1} && \text{pour } X^3\Phi_3 \\ & +0.000415(6) \text{ cm}^{-1} && \text{pour } X^3\Phi_4 \end{aligned}$$

On observe donc à nouveau trois valeurs très différentes, qui ne peuvent pas mener à une constante  $\alpha_e \cong B_0 - B_1$  commune. De plus, la différence  $B_0 - B_1$  devrait être positive, or nous trouvons une différence négative, à l'exception de la composante  $\Omega = 4$ . Ceci est un premier indice que cette composante spin – orbite n'est pas perturbée (de manière significative) par l'état  $A^3\Delta$  (ce résultat se justifie par les règles de sélection des perturbations et sera démontré plus loin). D'autres indices qui soutiennent cette hypothèse sont la valeur de la constante  $D^{\text{eff}}$  du niveau  $X^3\Phi_4(v=1)$  et l'absence d'un paramètre  $H^{\text{eff}}$  pour ce niveau.

On peut également affirmer, à partir des données présentées dans la Table III.4, que le niveau  $X^3\Phi(v=0)$  est moins perturbé que le niveau  $X^3\Phi(v=1)$ , ce qui s'explique immédiatement en regardant les distances de ces deux niveaux vibrationnels par rapport au niveau perturbateur  $A^3\Delta(v=0)$  sur le diagramme des niveaux d'énergie (Figure III.7).

Les constantes effectives obtenues pour l'état  $A^3\Delta$  peuvent être analysées seulement du point de vue du deuxième critère énoncé plus haut, car un seul niveau vibrationnel ( $v=0$ ) a été observé. En considérant les termes vibroniques  $T_v$  des trois composantes spin – orbite de ce niveau on obtient:

$$\begin{aligned} T_0(A^3\Delta_3) - T_0(A^3\Delta_2) &= 76.574(2) \text{ cm}^{-1} \\ T_0(A^3\Delta_2) - T_0(A^3\Delta_1) &= 127.352(2) \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Dans des conditions normales (état non – perturbé) ces deux quantités devraient être à peu près égales à deux fois la constante spin – orbite de cet état, avec une petite différence (de l'ordre de quelques  $\text{cm}^{-1}$ ) due à la constante spin – spin. La différence que l'on trouve dans ce cas, de presque  $50 \text{ cm}^{-1}$ , est le signe évident de la perturbation entre les états  $A^3\Delta$  et  $X^3\Phi$ .

En regardant les constantes de rotation des trois composantes, on observe qu'elles décroissent avec  $\Omega$ , alors qu'elles devraient normalement croître quasi –



linéairement dans les conditions d'un état triplet régulier (relation [III.2]). Les valeurs des constantes  $D^{\text{eff}}$  et  $H^{\text{eff}}$  complètent ces observations, nous conduisant à conclure sur la présence d'une forte perturbation dans le niveau  $A^3\Delta(v=0)$ . Faisons ici une courte parenthèse pour mentionner que les constantes effectives obtenues pour le niveau  $A^3\Delta_3(v=0)$  (présentées dans la Table III.4) sont en très bon accord avec les valeurs prédites par l'étude préliminaire de J.-L. Féménias (voir section précédente).

Les arguments développés ci-dessus peuvent paraître redondants, mais chacun d'entre eux a été un indice précieux pour la compréhension de la structure du spectre au cours de son analyse. Tous ces arguments nous conduisent à la conclusion que les états  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=0,1)$  interagissent fortement et qu'un traitement adéquat de ce complexe  $A^3\Delta - X^3\Phi$  doit prendre en compte des termes qui vont au-delà de l'approximation de Born – Oppenheimer, utilisée habituellement dans les études spectroscopiques pour les états isolés. Le modèle développé pour la déperturbation de ce complexe est présenté dans la section suivante.

## III.5 Déperturbation du complexe $X^3\Phi - A^3\Delta$

### III.5.1 Modèle théorique

#### III.5.1.1 Traitement général d'une perturbation

Les perturbations sont définies [Lefebvre – Brion and Field 1986] comme des déviations dans le comportement d'une observable par rapport aux prédictions d'un modèle moléculaire à l'ordre zéro basé sur l'approximation de Born – Oppenheimer. Rappelons brièvement que l'approximation de Born – Oppenheimer concerne la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système donné. La résolution exacte de cette équation est rarement possible et l'approximation de Born – Oppenheimer découle de la factorisation de la fonction d'onde en une partie électronique et une partie nucléaire, et consiste en la séparation des mouvements des électrons par rapport aux mouvements des noyaux. D'après Lefebvre – Brion et Field [1986], on peut considérer

que dans cette approximation chaque état électronique est isolé. Dès lors, l'étude des perturbations implique d'aller au-delà de l'approximation Born – Oppenheimer, dans le sens où l'on considérera ci-après des éléments de couplage entre les fonctions de base définies au niveau Born – Oppenheimer.

La procédure usuelle de déperturbation suppose de choisir d'abord un hamiltonien à l'ordre zéro  $\mathbf{H}^0$ , en ignorant certains termes  $\mathbf{H}'$  dans le hamiltonien moléculaire exact  $\mathbf{H}$ . Parmi ces termes  $\mathbf{H}'$  se trouvent ceux qui couplent les fonctions d'onde d'ordre zéro ( $\Psi_i^0$ , fonctions propres de  $\mathbf{H}^0$ ) associées aux différents états. Il faut remarquer que le choix du hamiltonien de départ  $\mathbf{H}^0$  n'est pas unique et la définition d'une perturbation dépend du choix du modèle à l'ordre zéro.

Une fois le modèle à l'ordre zéro choisi, les effets des termes  $\mathbf{H}'$  négligés dans la définition des fonctions de base à l'ordre zéro  $\Psi_i^0$  peuvent être pris en compte. Un modèle de déperturbation est alors construit dans lequel les paramètres de perturbation (c'est à dire les éléments de matrice de  $\mathbf{H}'$  entre les fonctions de base  $\Psi_i^0$ ) rendent compte des différences entre les valeurs propres (observables) de  $\mathbf{H}$  (les niveaux perturbés) et les valeurs propres (non – observables, mais calculables) de  $\mathbf{H}^0$  (les niveaux déperturbés).

Le choix d'un modèle à l'ordre zéro détermine les noms utilisés pour étiqueter les niveaux d'énergie observés. Les fonctions propres du hamiltonien exacte  $\mathbf{H}^0$  sont des combinaisons linéaires des fonctions de base:

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \Psi_j^0 \quad [\text{III.13}]$$

Il n'est pas évident d'étiqueter les niveaux observés d'une manière non – ambiguë et compacte. Il est habituel d'utiliser le nom de la fonction de base  $\Psi_j^0$  qui a le coefficient  $|c_{ij}|$  (ou  $c_{ij}^2$ ) le plus important dans le développement de la fonction propre  $\Psi_i$ , comme nom du niveau d'énergie  $E_i$ .

Nous essayerons dans ce qui suit d'illustrer l'application de cette "stratégie" de déperturbation à l'étude de l'ion moléculaire  $\text{TiCl}^+$ .

### III.5.1.2 $H^0$ : l'approximation de Born – Oppenheimer

Le point de départ dans le traitement de déperturbation consiste à définir la forme exacte du hamiltonien  $\mathbf{H}$ , afin de pouvoir ensuite le séparer en  $\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}'$ , comme nous l'avons décrit dans la section précédente. Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser le hamiltonien  $\mathbf{H}$  sous la forme:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{EV} + \mathbf{H}_{ROT} + \mathbf{H}_{SO} + \mathbf{H}_{SS} \quad [\text{III.14}]$$

Les différents termes qui apparaissent dans cette expression sont détaillés ci-dessous.

#### Le terme vibronique

L'opérateur  $\mathbf{H}_{EV}$  défini comme:

$$\mathbf{H}_{EV} = \mathbf{H}_{el} + \mathbf{T}^N(\mathbf{R}) \quad [\text{III.15}]$$

représente la partie vibronique du hamiltonien, où

$$\mathbf{H}_{el} = \mathbf{T}^e(\mathbf{r}) + \mathbf{V}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad [\text{III.16}]$$

est la somme des opérateurs énergie cinétique des électrons  $\mathbf{T}^e(\mathbf{r})$  et énergie potentielle électrostatique pour les noyaux et les électrons  $\mathbf{V}(\mathbf{r},\mathbf{R})$  (incluant les interactions électrons – électrons, électrons – noyaux et noyaux – noyaux).

$\mathbf{T}^N(\mathbf{R})$  est la partie vibrationnelle de l'opérateur énergie cinétique des noyaux:

$$\mathbf{T}^N(\mathbf{R},\theta,\phi) = \mathbf{T}^N(\mathbf{R}) + \mathbf{H}_{ROT}(\mathbf{R},\theta,\phi) \quad [\text{III.17}]$$

Dans les expressions ci-dessus,  $\mathbf{R}$  est la distance internucléaire,  $\theta$  et  $\phi$  sont les angles qui spécifient l'orientation de l'axe internucléaire par rapport au système de coordonnées lié au laboratoire, et  $\mathbf{r}$  représente toutes les coordonnées des électrons par rapport au système de coordonnées lié à la molécule.

Dans notre approche, la partie vibronique du hamiltonien est traitée comme un tout, dans l'approximation de Born – Oppenheimer, c'est à dire:

$$\langle \Psi_{i,v}^{BO} | \mathbf{H}_{EV} | \Psi_{i,v}^{BO} \rangle = T_{i,v} \quad [\text{III.18}]$$

#### Le terme rotationnel

Le deuxième terme dans la relation [III.14] est représenté par la partie rotationnelle du hamiltonien, introduite dans l'expression [III.17]:

$$\mathbf{H}_{ROT} = \frac{1}{2\mu\mathbf{R}^2} \mathbf{R}^2 \quad [\text{III.19}]$$

où  $\mu$  est la masse réduite de la molécule et  $\vec{\mathbf{R}}$  est l'opérateur moment angulaire de rotation des noyaux. Le mouvement des noyaux s'effectue nécessairement dans un plan qui contient l'axe internucléaire, donc  $\vec{\mathbf{R}}$  est perpendiculaire à cet axe ( $z$ ) et  $\mathbf{R}_z = 0$ .

Le moment angulaire de rotation des noyaux peut être exprimé en fonction du moment angulaire total  $\vec{\mathbf{J}}$ , du moment angulaire orbitale des électrons  $\vec{\mathbf{L}}$  et du moment angulaire de spin des électrons  $\vec{\mathbf{S}}$  (voir Figure III.1):

$$\vec{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{J}} - \vec{\mathbf{L}} - \vec{\mathbf{S}} \quad [\text{III.20}]$$

afin d'exprimer  $\mathbf{H}_{\text{ROT}}$  sous la forme utilisée dans le cas (a) de Hund:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{ROT}} &= \frac{1}{2\mu\mathbf{R}^2} (\mathbf{R}_x^2 + \mathbf{R}_y^2) = \frac{1}{2\mu\mathbf{R}^2} \left[ (\mathbf{J}_x - \mathbf{L}_x - \mathbf{S}_x)^2 + (\mathbf{J}_y - \mathbf{L}_y - \mathbf{S}_y)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2\mu\mathbf{R}^2} \left[ (\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_z^2) + (\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2) + (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_z^2) \right. \\ &\quad \left. + (\mathbf{L}^+ \mathbf{S}^- + \mathbf{L}^- \mathbf{S}^+) - (\mathbf{J}^+ \mathbf{L}^- + \mathbf{J}^- \mathbf{L}^+) - (\mathbf{J}^+ \mathbf{S}^- + \mathbf{J}^- \mathbf{S}^+) \right] \end{aligned} \quad [\text{III.21}]$$

où on définit les opérateurs "échelle":

$$\mathbf{J}^\pm = \mathbf{J}_x \pm i\mathbf{J}_y, \quad \mathbf{L}^\pm = \mathbf{L}_x \pm i\mathbf{L}_y, \quad \mathbf{S}^\pm = \mathbf{S}_x \pm i\mathbf{S}_y \quad [\text{III.22}]$$

Dans l'approximation de Born – Oppenheimer les termes de la dernière ligne de l'équation [III.21] sont négligés, donc:

$$\mathbf{H}_{\text{ROT}}^0 = \frac{1}{2\mu\mathbf{R}^2} \left[ (\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_z^2) + (\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2) + (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_z^2) \right] \quad [\text{III.23}]$$

### Le terme spin - orbite

La partie spin – orbite du hamiltonien est exprimée par l'opérateur

$$\mathbf{H}_{\text{SO}} = A(\mathbf{R}) \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \quad [\text{III.24}]$$

qui rend compte de l'interaction entre les moments angulaires orbital et de spin des électrons. On a utilisé la notation  $A(\mathbf{R})$  pour la "constante" de couplage spin – orbite  $A$  afin d'attirer l'attention sur le fait que  $A$  doit être plutôt regardé comme un opérateur qui dépend de la distance internucléaire  $R$ , à l'image de son correspondant microscopique  $\hat{a}$  [Lefebvre – Brion and Field 1986], et en toute rigueur:

$$A_v = \langle v | A(\mathbf{R}) | v \rangle \quad [\text{III.25}]$$

où  $|v\rangle$  représente la partie vibrationnelle de la fonction d'onde du niveau de vibration  $v$ .

En développant l'opérateur spin – orbite on obtient:

$$\mathbf{H}_{\text{SO}} = A(\text{R})\mathbf{L}_z\mathbf{S}_z + \frac{1}{2}A(\text{R})(\mathbf{L}^-\mathbf{S}^+ + \mathbf{L}^+\mathbf{S}^-) \quad [\text{III.26}]$$

Dans l'approximation de Born – Oppenheimer, seul le premier terme de ce développement, diagonal en  $\Lambda$  et  $\Sigma$ , est pris en considération, c'est à dire:

$$\mathbf{H}_{\text{SO}}^0 = A(\text{R})\mathbf{L}_z\mathbf{S}_z \quad [\text{III.27}]$$

### Le terme spin - spin

L'interaction entre les moments angulaires de spin des différents électrons est représentée dans l'expression [III.14] du hamiltonien par l'opérateur spin – spin:

$$\mathbf{H}_{\text{SS}} = \frac{2}{3}\lambda(3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2) \quad [\text{III.28}]$$

Comme cet opérateur est diagonal dans la base du cas (a) de Hund utilisée pour l'étude de  $\text{TiCl}^+$ , nous n'avons pas à négliger des termes au niveau Born – Oppenheimer, donc:

$$\mathbf{H}_{\text{SS}}^0 = \mathbf{H}_{\text{SS}} = \frac{2}{3}\lambda(3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2) \quad [\text{III.29}]$$

### Le terme spin - rotation

Il faut noter que, habituellement, aux termes énumérés plus haut, on ajoute (dans l'expression [III.14]) le terme spin – rotation, qui rend compte de l'interaction entre le spin des électrons et la rotation des noyaux:

$$\mathbf{H}_{\text{SR}} = \gamma\vec{\mathbf{R}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \quad [\text{III.30}]$$

Pourtant, Brown *et al.* [1979] ont montré qu'une indétermination existait entre les constantes  $B$ ,  $A_D$ ,  $\lambda_D$  et  $\gamma$  pour un état triplet proche du cas (a) de Hund, car il y a quatre paramètres à déterminer à partir de seulement trois valeurs effectives  $B^{\text{eff}}$  pour les trois composantes spin – orbite. En conséquence, nous avons fixé le paramètre spin – rotation à 0, comme suggéré par Brown *et al.* [1979], en excluant ainsi cette partie du hamiltonien.

### Les fonctions de base $\Psi^0$

L'étape suivante, après avoir défini l'expression du hamiltonien, consiste à choisir un ensemble de fonctions de base. Dans notre cas, ayant affaire à des états  $^3\Delta$  et

$^3\Phi$  perturbés, les fonctions de base à l'ordre zéro que nous allons choisir seront celles spécifiques à ce genre d'états dans le cas (a) de Hund, c'est à dire:

$$\Psi^0 = |v; JS\Omega\Lambda\Sigma\rangle \quad [\text{III.31}]$$

où les nombres quantiques  $v$ ,  $J$ ,  $S$ ,  $\Omega$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  ont les significations spectroscopiques usuelles, rappelées dans la Table III.1.

Le choix du cas (a) de Hund est entièrement justifié pour notre situation, car la condition

$$A\Lambda \gg BJ(2S)^{1/2} \quad [\text{III.32}]$$

est bien vérifiée pour les valeurs de  $J$  observées (allant jusqu'à  $J_{\max} \sim 110$ ), si l'on regarde les valeurs typiques de  $A$  ( $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ ) et de  $B$  ( $\sim 0.18 \text{ cm}^{-1}$ ).

### Les éléments de matrice de $\mathbf{H}^0$

On peut donc à ce stade évaluer les éléments de matrice du hamiltonien à l'ordre zéro  $\mathbf{H}^0$ , entre les fonctions de base  $\Psi^0$ . On obtient ainsi:

– pour la partie vibronique:

$$\langle v; JS\Omega\Lambda\Sigma | \mathbf{H}_{\text{EV}}^0 | v; JS\Omega\Lambda\Sigma \rangle = T_v \quad [\text{III.33}]$$

– pour la partie rotationnelle:

$$\langle v; JS\Omega\Lambda\Sigma | \mathbf{H}_{\text{ROT}}^0 | v; JS\Omega\Lambda\Sigma \rangle = B_v [J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2] \quad [\text{III.34}]$$

avec

$$B_v = \langle v | \frac{1}{2\mu R^2} | v \rangle \quad [\text{III.35}]$$

Il faut préciser que la contribution

$$\langle v; JS\Omega\Lambda\Sigma | \frac{1}{2\mu R^2} (\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2) | v; JS\Omega\Lambda\Sigma \rangle \quad [\text{III.36}]$$

a été incluse dans le terme vibronique  $T_v$ . En général, les fonctions d'onde électroniques ne sont pas des fonctions propres de l'opérateur  $\mathbf{L}^2$ , car  $L(L+1)$  n'est pas quantifié, et la valeur attendue de  $\mathbf{L}^2$  dépend faiblement de  $R$  pour un état électronique donné [Lefebvre – Brion and Field 1986], ce qui justifie le choix fait ci-dessus.

– pour la partie spin - orbite:

$$\langle v; JS\Omega\Lambda\Sigma | \mathbf{H}_{SO}^0 | v; JS\Omega\Lambda\Sigma \rangle = A_v \Lambda \Sigma \quad [\text{III.37}]$$

où la constante  $A_v$  a été définie par la relation [III.25].

– pour la partie spin - spin:

$$\langle v; JS\Omega\Lambda\Sigma | \mathbf{H}_{SS}^0 | v; JS\Omega\Lambda\Sigma \rangle = \frac{2}{3} \lambda_v \left[ 3\Sigma^2 - S(S+1) \right] \quad [\text{III.38}]$$

### III.5.1.3 $\mathbf{H}'$ : les termes négligés dans l'approximation de Born – Oppenheimer

Comme nous avons pu le voir dans la section précédente, il y a deux parties du hamiltonien où on a négligé des termes  $\mathbf{H}'$ : la partie rotationnelle  $\mathbf{H}_{ROT}$  et la partie spin – orbite  $\mathbf{H}_{SO}$ . On va traiter séparément ces deux parties.

#### La partie rotationnelle

Les termes négligés à l'ordre zéro sont:

$$\mathbf{H}'_{ROT} = \frac{1}{2\mu R^2} \left[ (\mathbf{L}^+ \mathbf{S}^- + \mathbf{L}^- \mathbf{S}^+) - (\mathbf{J}^+ \mathbf{L}^- + \mathbf{J}^- \mathbf{L}^+) - (\mathbf{J}^+ \mathbf{S}^- + \mathbf{J}^- \mathbf{S}^+) \right] \quad [\text{III.39}]$$

Occupons nous d'abord du terme:

$$-\frac{1}{2\mu R^2} (\mathbf{J}^+ \mathbf{S}^- + \mathbf{J}^- \mathbf{S}^+) \quad [\text{III.40}]$$

Ce terme est responsable de perturbations hétérogènes (d'après Lefebvre – Brion et Field [1986], les perturbations sont classifiées en homogènes, pour lesquelles  $\Delta\Omega = 0$ , et hétérogènes, avec  $\Delta\Omega \neq 0$ ) entre des vecteurs de base de valeurs de  $\Omega$  différentes ayant des valeurs identiques de  $S$  et de  $\Lambda$ , mais des valeurs de  $\Sigma$  différentes.

Cet opérateur agit donc à l'intérieur d'un état électronique même isolé, entre deux composantes de spins différents, raison pour laquelle il est connu comme "opérateur de découplage du spin" [Lefebvre – Brion and Field 1986]. Son action se traduit par l'apparition d'un élément non-diagonal de matrice entre les fonctions de base du cas (a) de Hund (*i.e.* entre les composantes spin – orbite de l'état):

$$\begin{aligned} \langle v; J, S, \Omega, \Lambda, \Sigma | -\frac{1}{2\mu R^2} \mathbf{J}^\pm \mathbf{S}^\mp | v; J, S, \Omega \pm 1, \Lambda, \Sigma \pm 1 \rangle = \\ = -B_v \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \end{aligned} \quad [\text{III.41}]$$

Il faut remarquer que l'utilisation du mot "perturbation" associé à cet opérateur pose un certain problème de langage. Il est évident que dans le cadre théorique que nous avons développé plus haut cet opérateur est responsable d'une "perturbation", car il "mélange" des fonctions de base  $\Psi_j^0$  choisies à l'ordre zéro de ce traitement. Cependant, la contribution de cet opérateur se traduit par des éléments de matrice qui couplent les composantes spin – orbite d'un *même* état électronique isolé, au sens de l'approximation de Born - Oppenheimer. Ces éléments non – diagonaux apparaissent par exemple dans la matrice de l'état  $[17.8]^3 \Delta$  qui n'est pas considéré comme perturbé. Dans la suite de notre travail, seules les interactions couplant des états électroniques différents seront appelées *perturbations*. Comme nous le disions au début de cette section, tout dépend en fait du choix du hamiltonien  $\mathbf{H}^0$ .

Un autre terme de  $\mathbf{H}_{\text{ROT}}$  négligé à l'ordre zéro est:

$$\frac{1}{2\mu R^2} (\mathbf{L}^+ \mathbf{S}^- + \mathbf{L}^- \mathbf{S}^+) \quad [\text{III.42}]$$

qui donne naissance à des perturbations homogènes entre des fonctions de base caractérisées par les mêmes valeurs de  $\Omega$  et  $S$ , mais par des valeurs de  $\Lambda$  et  $\Sigma$  différentes. L'élément de matrice résultant est de la forme:

$$\langle v; J, S, \Omega, \Lambda, \Sigma | \frac{1}{2\mu R^2} \mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp | v; J, S, \Omega, \Lambda \mp 1, \Sigma \pm 1 \rangle = \beta_{vv'} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \quad [\text{III.43}]$$

où nous avons introduit le paramètre de couplage:

$$\beta_{vv'} = \langle v; \Lambda | \frac{1}{2\mu R^2} \mathbf{L}^\pm | v; \Lambda \mp 1 \rangle \quad [\text{III.44}]$$

Enfin, le dernier terme de  $\mathbf{H}'_{\text{ROT}}$  est:

$$-\frac{1}{2\mu R^2} (\mathbf{J}^+ \mathbf{L}^- + \mathbf{J}^- \mathbf{L}^+) \quad [\text{III.45}]$$



qui induit des perturbations hétérogènes entre des vecteurs de base de  $\Lambda$  et  $\Omega$  différents, mais ayant des valeurs identiques de  $S$  et de  $\Sigma$ . A cause de sa tendance à "mélanger" les fonctions de base de  $\Lambda$  différents, cet opérateur est appelé "opérateur de découplage du moment angulaire orbital" ( $\bar{L}$  – uncoupling [Lefebvre – Brion and Field 1986]).

Les éléments de matrice de cet opérateur entre les fonctions de base du cas (a) de Hund ont pour forme:

$$\langle v; J, S, \Omega, \Lambda, \Sigma | -\frac{1}{2\mu R^2} \mathbf{J}^\mp \mathbf{L}^\pm | v; J, S, \Omega \mp 1, \Lambda \mp 1, \Sigma \rangle = -\beta_{vv'} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)} \quad [\text{III.46}]$$

où  $\beta_{vv'}$  est le paramètre de couplage introduit par la relation [III.44]. On remarque que cet élément de matrice varie en  $\sqrt{J(J+1)}$ , alors que l'autre élément de matrice où intervient  $\beta_{vv'}$  (voir la relation [III.44]) est indépendant de  $J$ . Cette différence de comportement sera particulièrement utile pour la détermination du paramètre  $\beta_{vv'}$ , comme on le verra plus loin.

### La partie spin - orbite

Pour cette partie du hamiltonien, le terme négligé à l'ordre zéro

$$\mathbf{H}'_{\text{SO}} = \frac{1}{2} A(R) (\mathbf{L}^- \mathbf{S}^+ + \mathbf{L}^+ \mathbf{S}^-) \quad [\text{III.47}]$$

donne naissance à des perturbations homogènes entre des états de base ayant les mêmes valeurs de  $\Omega$  et  $S$ , mais des valeurs de  $\Lambda$  et  $\Sigma$  différentes. Les éléments de matrice de cet opérateur sont:

$$\langle v; J, S, \Omega, \Lambda, \Sigma | \frac{1}{2} A(R) \mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp | v; J, S, \Omega, \Lambda \mp 1, \Sigma \pm 1 \rangle = \alpha_{vv'} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \quad [\text{III.48}]$$

où on introduit le paramètre:

$$\alpha_{vv'} = \langle v; \Lambda | \frac{1}{2} A(R) \mathbf{L}^\pm | v; \Lambda \mp 1 \rangle \quad [\text{III.49}]$$

Comme on peut le voir, les opérateurs  $\frac{1}{2} A(R) \mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp$  et  $\frac{1}{2\mu R^2} \mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp$  agissent entre les mêmes deux fonctions de base et les éléments de matrice résultants [III.43] et

[III.48] ont la même forme. Cela devrait conduire à une indétermination entre les deux paramètres  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$ . Heureusement cette indétermination sera levée par la forme différente de l'élément [III.46] dû à l'opérateur  $-\frac{1}{2\mu R^2} \mathbf{J}^\mp \mathbf{L}^\pm$ , qui contient le paramètre  $\beta_{vv'}$ , comme nous l'avons signalé plus haut.

### III.5.1.4 Application à $\text{TiCl}^+$

Après la présentation de ces éléments théoriques, nous allons nous intéresser maintenant à leur application concrète à  $\text{TiCl}^+$ . En tenant compte des remarques que nous avons faites lors de l'analyse rotationnelle effective des bandes observées, les niveaux vibrationnels  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=1)$  sont situés très près l'un de l'autre et se perturbent fortement, donc ils doivent être traités d'une manière unitaire dans un seul *complexe* (nous entendons par "complexe" l'ensemble des états couplés par des éléments de matrice non – diagonaux qui vont rendre compte des perturbations). Le niveau  $X^3\Phi(v=0)$  est moins perturbé, car situé plus loin du niveau  $A^3\Delta(v=0)$ , cependant il fait également partie du complexe.

L'étude du complexe  $A^3\Delta(v=0) - X^3\Phi(v=0,1)$  suppose donc de considérer un ensemble de neuf fonctions de base  $|v; J\Omega\Lambda\Sigma\rangle$  dans le cas (a) de Hund, avec  $S=1$ ,  $\Sigma=0, \pm 1$  pour les deux états électroniques,  $\Lambda=2$  et  $3$  (pour les états  $^3\Delta$  et  $^3\Phi$ , respectivement) et  $\Omega=1,2,3$  (pour un état  $^3\Delta$ ) et  $2,3,4$  (pour un état  $^3\Phi$ ). En introduisant les valeurs de ces nombres quantiques dans les formules générales trouvées plus haut, nous obtenons les matrices présentées dans les Figures III.9, III.10 et III.11.

La Figure III.9 présente la matrice globale de dimension  $9 \times 9$  du complexe  $A^3\Delta(v=0) - X^3\Phi(v=0,1)$  avec 20 éléments non – diagonaux faisant intervenir les quatre paramètres de couplage  $\alpha_{00}$ ,  $\alpha_{10}$ ,  $\beta_{00}$  et  $\beta_{10}$  (voir la définition des paramètres  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$  dans les équations [III.44] et [III.49]). Les blocs diagonaux correspondent aux matrices  $3 \times 3$  qu'on retrouve dans les Figures III.10 et III.11, c'est à dire respectivement aux matrices des deux états électroniques  $^3\Delta$  et  $^3\Phi$  non – perturbés (par un autre état électronique). De ce fait, la matrice présentée dans la Figure III.10 est bien adaptée à la description de l'état supérieur non – perturbé [17.8]  $^3\Delta(v=0,1)$ .

	$ \ ^3\Phi_{4,v=1}\rangle$	$ \ ^3\Phi_{3,v=1}\rangle$	$ \ ^3\Phi_{2,v=1}\rangle$	$ \ ^3\Delta_{3,v=0}\rangle$	$ \ ^3\Delta_{2,v=0}\rangle$	$ \ ^3\Delta_{1,v=0}\rangle$	$ \ ^3\Phi_{4,v=0}\rangle$	$ \ ^3\Phi_{3,v=0}\rangle$	$ \ ^3\Phi_{2,v=0}\rangle$	
$ \ ^3\Phi_{4,v=1}\rangle$	$X^3\Phi(v=1)$	$-\beta_{01}\sqrt{X-12}$								
$ \ ^3\Phi_{3,v=1}\rangle$		$\sqrt{2}(\alpha_{01} + \beta_{01})$	$-\beta_{01}\sqrt{X-6}$							
$ \ ^3\Phi_{2,v=1}\rangle$			$\sqrt{2}(\alpha_{01} + \beta_{01})$	$-\beta_{01}\sqrt{X-2}$						
$ \ ^3\Delta_{3,v=0}\rangle$	<b>sym</b>	$A^3\Delta(v=0)$				$-\beta_{00}\sqrt{X-12}$	$\sqrt{2}(\alpha_{00} + \beta_{00})$			
$ \ ^3\Delta_{2,v=0}\rangle$							$-\beta_{00}\sqrt{X-6}$	$\sqrt{2}(\alpha_{00} + \beta_{00})$		
$ \ ^3\Delta_{1,v=0}\rangle$								$-\beta_{00}\sqrt{X-2}$		
$ \ ^3\Phi_{4,v=0}\rangle$	<b>sym</b>	<b>sym</b>				$X^3\Phi(v=0)$				
$ \ ^3\Phi_{3,v=0}\rangle$										
$ \ ^3\Phi_{2,v=0}\rangle$										

**Figure III.9**

Matrice 9×9 utilisée pour la déperturbation du complexe  $X^3\Phi(v=0,1) - A^3\Delta(v=0)$  de  $\text{TiCl}^+$ . Les trois blocs diagonaux 3×3 sont présentés dans les Figures III.10 et III.11, pour les états  $^3\Delta$  et  $^3\Phi$  respectivement. Dans les éléments non-diagonaux  $X = J(J+1)$ .

	$ ^3\Delta_3\rangle$	$ ^3\Delta_2\rangle$	$ ^3\Delta_1\rangle$
$ ^3\Delta_3\rangle$	$E + 2A + \frac{2\lambda}{3}$ $+ \left( B + 2A_D + \frac{2\lambda_D}{3} \right) (X - 8)$ $- D(X^2 - 14X + 52)$	$-\sqrt{2(X-6)} \left( B + A_D - \frac{\lambda_D}{3} \right)$ $- 2D(X-5)$	$- 2D\sqrt{(X-2)(X-6)}$
$ ^3\Delta_2\rangle$	Sym	$E - \frac{4\lambda}{3}$ $+ \left( B - \frac{4\lambda_D}{3} \right) (X - 2)$ $- D(X^2 - 12)$	$-\sqrt{2(X-2)} \left( B - A_D - \frac{\lambda_D}{3} \right)$ $- 2D(X-1)$
$ ^3\Delta_1\rangle$	Sym	Sym	$E - 2A + \frac{2\lambda}{3}$ $+ \left( B - 2A_D + \frac{2\lambda_D}{3} \right) X$ $- D(X^2 + 2X - 4)$

**Figure III.10** Matrice du hamiltonien pour un état  $^3\Delta$  isolé ( $X = J(J+1)$ ).

	$ ^3\Phi_4\rangle$	$ ^3\Phi_3\rangle$	$ ^3\Phi_2\rangle$
$ ^3\Phi_4\rangle$	$E + 3A + \frac{2\lambda}{3}$ $+ \left( B + 3A_D + \frac{2\lambda_D}{3} \right) (X - 15)$ $- D(X^2 - 28X + 201)$	$-\sqrt{2(X-12)} \left( B + \frac{3}{2}A_D - \frac{\lambda_D}{3} \right)$ $- 2D(X-11)$	$- 2D\sqrt{(X-6)(X-12)}$
$ ^3\Phi_3\rangle$	sym	$E - \frac{4\lambda}{3}$ $+ \left( B - \frac{4\lambda_D}{3} \right) (X - 7)$ $- D(X^2 - 10X + 13)$	$-\sqrt{2(X-6)} \left( B - \frac{3}{2}A_D - \frac{\lambda_D}{3} \right)$ $- 2D(X-5)$
$ ^3\Phi_2\rangle$	sym	sym	$E - 3A + \frac{2\lambda}{3}$ $+ \left( B - 3A_D + \frac{2\lambda_D}{3} \right) (X - 3)$ $- D(X^2 - 4X - 3)$

**Figure III.11** Matrice du hamiltonien pour un état  $^3\Phi$  isolé ( $X = J(J+1)$ ).

On remarque également dans les matrices présentées dans les Figures III.10 et III.11 la présence de termes de distorsion centrifuge en  $D$ ,  $A_D$  et  $\lambda_D$ . Les éléments de matrice correspondant à ces paramètres ont été calculés par multiplication de matrices ( $D = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}$ ,  $A_D = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{A})/2$ ,  $\lambda_D = (\lambda \cdot \mathbf{B} + \mathbf{B} \cdot \lambda)/2$ ).

## III.5.2 Analyse globale des deux systèmes

$$[17.8]^3\Delta - X^3\Phi \text{ et } [17.8]^3\Delta - A^3\Delta$$

### III.5.2.1 Réduction des données expérimentales

Le modèle matriciel présenté ci-dessus a été implémenté dans une procédure non – linéaire basée sur la méthode des moindres carrés afin de traiter les 3009 raies observées, appartenant aux 24 transitions représentées de façon schématique dans la Figure III.7. Les termes spectraux des composantes spin – orbite des trois niveaux vibrationnels inférieurs ( $v = 0$  de l'état  $A^3\Delta$  et  $v = 0, 1$  de l'état  $X^3\Phi$ ) ont été décrits par la matrice globale  $9 \times 9$  présentée dans la Figure III.9, alors que les termes spectraux de l'état supérieur non – perturbé  $[17.8]^3\Delta$  ont été décrits par la matrice  $3 \times 3$  présentée dans la Figure III.10, pour les niveaux vibrationnels  $v = 0$  et 1. Le niveau vibrationnel  $v=2$  n'a été observé que par une seule composante spin – orbite ( $\Omega = 1$ ), ce niveau a donc été décrit par le modèle polynomial effectif présenté dans la section III.3.3.1. Toutes les raies se sont vues attribuer le même poids statistique, correspondant à une incertitude expérimentale estimée à  $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$ .

On peut trouver dans la littérature de nombreuses études traitant des transitions entre des états électroniques perturbés de molécules diatomiques (voir par exemple [Stern *et al.* 1970], [Gammon *et al.* 1971], [Field and Bergeman 1971], [Field *et al.* 1972a,b], [Wicke *et al.* 1972], [Cossart *et al.* 1977]). Habituellement, l'observation, pour un état électronique donné, de niveaux vibrationnels perturbés, mais aussi de niveaux vibrationnels non-perturbés, permet d'effectuer une extrapolation à partir des paramètres déterminés pour les niveaux vibrationnels non-perturbés, afin d'obtenir des prédictions sur les valeurs attendues des constantes (déperturbées) caractérisant les niveaux vibrationnels perturbés. Ensuite, ces valeurs extrapolées sont souvent introduites et gardées fixes dans la procédure de moindres carrés afin de réduire le nombre de degrés

de liberté du système et, implicitement, les corrélations existantes entre les divers paramètres inclus dans le modèle [Gammon *et al.* 1971].

Une telle opportunité ne se présente pas dans le cas de  $\text{TiCl}^+$ , où tous les niveaux vibrationnels observés des états électroniques  $A^3\Delta$  et  $X^3\Phi$  s'avèrent être perturbés. De ce fait, nous avons permis à tous les paramètres de varier librement dans la procédure de moindres carrés. Chacune des matrices  $3 \times 3$  correspondant à un niveau vibrationnel donné inclut sept paramètres à déterminer: le terme vibronique  $T_v$ , la constante de rotation  $B$ , la constante spin – orbite  $A$ , la constante spin – spin  $\lambda$  (en fait, on n'a pas plus de raison d'appeler cette constante "spin – spin" plutôt que "spin – orbite de deuxième ordre", comme on va le voir par la suite); à chacun de ces trois derniers paramètres il faut associer une constante de distorsion centrifuge, respectivement  $D$ ,  $A_D$  et  $\lambda_D$ . L'unique contrainte imposée a été de considérer un seul jeu de paramètres  $\lambda$  et  $\lambda_D$  pour les niveaux vibrationnels  $v = 0$  et  $v = 1$  de l'état fondamental  $X^3\Phi$ . Wicke *et al.* [1972] ont montré en effet que ces deux paramètres sont essentiellement indépendants de  $v$ . Ceci sera effectivement observé pour l'état supérieur non-perturbé  $[17.8]^3\Delta$ . En suivant le modèle décrit précédemment, quatre paramètres de couplage apparaissent dans les vingt termes hors – diagonaux rendant compte des perturbations observées:  $\alpha_{00}$  et  $\beta_{00}$  pour l'interaction entre les niveaux  $X^3\Phi(v=0)$  et  $A^3\Delta(v=0)$ , et  $\alpha_{10}$  et  $\beta_{10}$  pour l'interaction entre les niveaux  $X^3\Phi(v=1)$  et  $A^3\Delta(v=0)$ .

Les paramètres moléculaires dérivés de cette procédure de moindres carrés pour les états  $X^3\Phi(v=0,1)$ ,  $A^3\Delta(v=0)$  et  $[17.8]^3\Delta(v=0,1)$  sont présentés dans la Table III.5. Les valeurs obtenues pour les paramètres de couplage  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$  sont données dans la Table III.6.

Une discussion détaillée sur les valeurs de tous ces paramètres expérimentaux sera présentée dans la section suivante. Afin de pouvoir comparer les données présentées dans la Table III.5 avec celles de la Table III.4 (section III.4.3), il faut noter que l'origine de l'échelle d'énergie utilisée pour le modèle polynomial effectif (Table III.4) a été fixée par

$$T_0(X^3\Phi_2(v=0)) = 0 \quad \text{[III.50]}$$

alors que pour le modèle matriciel de déperturbation cette origine a été fixée par

$$T_0(X^3\Phi(v=0)) = 0 \quad \text{[III.51]}$$

**Table III.5** Constantes moléculaires (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des états  $[17.8]^3\Delta(v = 0, 1)$ ,  $A^3\Delta(v = 0)$  et  $X^3\Phi(v = 0, 1)$  de  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ , obtenues en utilisant le traitement matriciel pour la déperturbation du complexe  $A^3\Delta(v = 0) - X^3\Phi(v = 0, 1)$  (toutes les incertitudes sont  $1\sigma$ ).

	$[17.8]^3\Delta$		$A^3\Delta$	$X^3\Phi$	
	$v = 1$	$v = 0$	$v = 0$	$v = 1$	$v = 0$
T	18301.3140(37)	17793.6150(37)	348.2433(81)	484.5598(31)	0(fixé)
A	58.13685(29)	58.22709(24)	55.9767(23)	63.79060(22)	63.52984(90)
$10^4 A_D$	-0.1421(19)	-0.1353(15)	-0.873(12)	-0.8019(17)	-0.1634(57)
$\lambda$	2.27509(32)	2.26735(25)	0.69386(52)	0.3678(17)	0.3678(17)
$10^5 \lambda_D$	0.272(21)	0.263(15)	7.391(48)	1.689(21)	1.689(21)
B	0.1776368(33)	0.1784970(32)	0.1808234(59)	0.1734105(33)	0.1743226(64)
$10^7 D$	0.8710(49)	0.8757(48)	0.9725(49)	0.8950(57)	0.9103(51)

**Table III.6** Paramètres de couplage  $\Delta\Lambda \neq 0$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) rendant compte des interactions dans le complexe  $A^3\Delta(v = 0) - X^3\Phi(v = 0, 1)$  (toutes les incertitudes sont  $1\sigma$ ).

Paramètre de couplage	Etats en interaction	
	$X^3\Phi(v = 1) - A^3\Delta(v' = 0)$	$X^3\Phi(v = 0) - A^3\Delta(v' = 0)$
$\alpha_{vv'}$	21.86147(60)	31.006(23)
$\beta_{vv'}$	0.14002(22)	0.3395(27)

La relation de conversion entre ces deux échelles d'énergie est:

$$E_0(\text{modèle matriciel}) = E_0(\text{modèle effectif}) + 194.501 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{III.52}]$$

La valeur de  $194.501 \text{ cm}^{-1}$  a été obtenue à partir de l'écart entre les positions du niveau  $[17.8]^3\Delta_1(v=2)$  sur les deux échelles (on rappelle que ce niveau a été décrit par le même modèle polynomial dans les deux cas).

La déviation standard obtenue en utilisant le modèle matriciel est de  $0.0056 \text{ cm}^{-1}$ , proche de l'incertitude expérimentale estimée ( $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$ ). La comparaison avec la déviation standard obtenue en utilisant le modèle polynomial ( $0.0054 \text{ cm}^{-1}$ ) suggère que le modèle matriciel déperturbatif utilisé pour traiter les données expérimentales est satisfaisant.

En utilisant les données présentées dans les Tables III.4 et III.5, on a dérivé les constantes à l'équilibre des états  $[17.8]^3\Delta$  et  $X^3\Phi$ , pour lesquels au moins deux niveaux vibrationnels ont été observés. Ces constantes sont présentées dans la Table III.7.

**Table III.7** Paramètres d'équilibre (en  $\text{cm}^{-1}$ , sauf si précisé autrement) pour les états électroniques  $[17.8]^3\Delta$  et  $X^3\Phi$  (toutes les incertitudes sont  $1\sigma$ ).

Paramètre	$[17.8]^3\Delta$	$X^3\Phi$
$\omega_e$	511.930(3)	488.66(1)
$\omega_e x_e$	2.114(3)	2.05(1)
$A_e$	58.2672(5)	63.399(1)
$B_e$	0.178927(6)	0.174779(9)
$\alpha_e$	0.000860(6)	0.000912(9)
$10^7 D_e$	0.878(10)	0.917(9)
$R_e$ (Å)	2.15777(8)	2.1832(1)

### III.5.2.2 Analyse des paramètres déperturbés

Afin de valider le modèle théorique utilisé pour le traitement de déperturbation du complexe constitué par les états  $X^3\Phi(v=0,1)$  et  $A^3\Delta(v=0)$ , il nous semble utile d'analyser les valeurs des paramètres moléculaires présentés dans la Table III.5. Parmi les différents points qui peuvent être examinés, on peut observer tout d'abord que l'évolution irrégulière des paramètres B et D des états perturbés, mise en évidence lors



de l'analyse rotationnelle effective (section III.4.3), est maintenant éliminée. Cette observation est plus évidente pour l'état  $X^3\Phi$ , où deux niveaux vibrationnels ont été étudiés: la constante de rotation B présente maintenant une évolution régulière, comparable à ce qui est observé pour l'état supérieur non-perturbé  $[17.8]^3\Delta$ ; la constante de distorsion centrifuge a maintenant à peu près la même valeur pour les deux niveaux vibrationnels étudiés et ces valeurs sont proches des valeurs effectives obtenues pour la composante  $X^3\Phi_4$  qui est très peu perturbée (voir plus loin). La même comparaison peut être faite pour la composante  $X^3\Phi_4$  du point de vue des termes vibroniques  $T_v$ : ainsi, l'évolution très irrégulière des intervalles vibrationnels  $\Delta G_{1/2}$  associés au modèle effectif ( $\Delta G_{1/2}^{\text{eff}} = 473.910 \text{ cm}^{-1}$  pour  $X^3\Phi_2$ ,  $511.581 \text{ cm}^{-1}$  pour  $X^3\Phi_3$ , et  $485.362 \text{ cm}^{-1}$  pour  $X^3\Phi_4$ ) est réduite à une valeur commune déperturbée  $\Delta G_{1/2}^{\text{dép}} = 484.560 \text{ cm}^{-1}$ , qui est proche de la valeur effective trouvée pour le niveau  $X^3\Phi_4$ .

Dans le cas de l'état électronique  $A^3\Delta$ , pour lequel un seul niveau vibrationnel a été observé, on peut seulement comparer l'ordre de grandeur des paramètres obtenus avec les paramètres correspondants des autres états. On remarque également que l'évolution irrégulière des valeurs effectives des constantes B et D a été maintenant éliminée et que les valeurs communes obtenues sont comparables aux valeurs caractéristiques des états  $X^3\Phi$  et  $[17.8]^3\Delta$ .

### Les constantes spin – orbite A

En analysant de plus près les valeurs des constantes spin – orbite A des trois états électroniques observés, on peut obtenir des informations utiles concernant la structure moléculaire de l'espèce étudiée. Il est bien connu que dans la plupart des molécules diatomiques composées d'un élément de transition et d'un halogène ou d'un chalcogène, les structures moléculaires sont en étroite relation avec la configuration électronique de l'atome ou de l'ion de l'élément de transition impliqué, et plus précisément avec celle de la couche ouverte 3d [Merer 1989]. On verra dans le Chapitre V, consacré à la théorie du champ de ligand, que l'ion moléculaire  $\text{TiCl}^+$  pourra être bien décrit par la structure ionique  $\text{Ti}^{2+}-\text{Cl}^-$  [Bencheikh 1997b, Focsa *et al.* 1998b], et que les configurations moléculaires des états  $X^3\Phi$  et  $A^3\Delta$  sont respectivement  $[\dots]5\pi 1\delta$  et

[...]11 $\sigma$ 1 $\delta$ , où les orbitales moléculaires de valence 1 $\delta$ , 5 $\pi$  et 11 $\sigma$  sont essentiellement associées aux orbitales atomiques 3d<sub>Ti</sub>.

Nous allons voir que la comparaison des constantes spin – orbite des états moléculaires et des configurations atomiques renforce cette conclusion. Nous suivrons dans ce qui suit l'approche proposée par Lefebvre - Brion et Field [1986]. Afin de pouvoir effectuer cette comparaison, nous devons exprimer les éléments de matrice de l'interaction spin – orbite de deux manières: d'une part en utilisant le hamiltonien "macroscopique" donné par la relation [III.24] et d'autre part en utilisant le hamiltonien "microscopique":

$$\mathbf{H}_{\text{SO}}^{\text{micro}} = \sum_i \hat{a}_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad [\text{III.53}]$$

où la sommation se fait sur tous les électrons  $i$ ,  $\vec{s}_i$  représente le moment angulaire de spin de l'électron  $i$ , et l'opérateur  $\hat{a}_i \mathbf{l}_i$  est défini par:

$$\hat{a}_i \mathbf{l}_i = \sum_K \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z_{\text{eff},K}}{r_{iK}^3} \mathbf{l}_{iK} \quad [\text{III.54}]$$

où  $\alpha$  est la constante de structure fine,  $\mathbf{l}_{iK}$  est le moment angulaire orbital de l'électron  $i$  par rapport au noyau  $K$ ,  $Z_{\text{eff},K}$  est la charge effective du noyau  $K$ , et  $r_{iK}$  est la distance entre l'électron  $i$  et le noyau  $K$ . Il est à noter que  $\hat{a}$  est un opérateur qui agit seulement sur la partie radiale de la fonction d'onde.

Considérons maintenant un élément de matrice diagonal, exprimé en utilisant les deux écritures ("macroscopique" et "microscopique") du hamiltonien spin – orbite. En général, il est plus commode de dériver une relation entre le paramètre "macroscopique" (multi – électronique)  $A_\Lambda$  et le paramètre "microscopique" (mono – électronique)  $a_\lambda$  à partir des éléments de matrice diagonaux de la fonction de base  $|S, \Omega, \Lambda, \Sigma = S\rangle$ , car pour la composante  $\Sigma = S$  la combinaison linéaire de déterminants de Slater est plus simple, comme on va le voir plus bas. Ainsi, pour les trois états électroniques étudiés de  $\text{TiCl}^+$ , on obtient:

- pour l'état  $X^3\Phi$ :

$$\langle X^3\Phi_4 | \mathbf{H}_{\text{SO}}^{\text{macro}} | X^3\Phi_4 \rangle = \langle \Omega = 4, \Lambda = 3, \Sigma = 1 | \mathbf{AL} \cdot \mathbf{S} | \Omega = 4, \Lambda = 3, \Sigma = 1 \rangle$$

$$= 3A(X^3\Phi) \quad [\text{III.55}]$$

- pour l'état  $A^3\Delta$ :

$$\begin{aligned} \langle A^3\Delta_3 | \mathbf{H}_{\text{SO}}^{\text{macro}} | A^3\Delta_3 \rangle &= \langle \Omega = 3, \Lambda = 2, \Sigma = 1 | \mathbf{AL} \cdot \mathbf{S} | \Omega = 3, \Lambda = 2, \Sigma = 1 \rangle \\ &= 2A(A^3\Delta) \end{aligned} \quad [\text{III.56}]$$

- pour l'état  $[17.8]^3\Delta$ :

$$\begin{aligned} \langle [17.8]^3\Delta_3 | \mathbf{H}_{\text{SO}}^{\text{macro}} | [17.8]^3\Delta_3 \rangle &= \langle \Omega = 3, \Lambda = 2, \Sigma = 1 | \mathbf{AL} \cdot \mathbf{S} | \Omega = 3, \Lambda = 2, \Sigma = 1 \rangle \\ &= 2A([17.8]^3\Delta) \end{aligned} \quad [\text{III.57}]$$

Pour l'évaluation des éléments de matrice du hamiltonien "microscopique" on doit considérer les configurations atomiques de  $\text{Ti}^{2+}$  auxquelles sont associés les états moléculaires  $X^3\Phi$ ,  $A^3\Delta$ , et  $[17.8]^3\Delta$  de  $\text{TiCl}^+$ . Ces configurations seront déduites dans le Chapitre V, et nous les présentons ici juste pour leur utilité vis-à-vis de ce calcul:

- $X^3\Phi$  provient de la configuration  $3d^2$  de  $\text{Ti}^{2+}$ , plus précisément du terme atomique  $a^3F$ . La fonction d'onde de la composante  $X^3\Phi_4$  peut être écrite sous la forme (voir Chapitre V):

$$|X^3\Phi_4(3d^2[{}^3F])\rangle = |\delta^+ \alpha \pi^+ \alpha\rangle \quad [\text{III.58}]$$

Dans la notation que nous avons utilisée pour le déterminant de Slater ci-dessus, les symboles  $\delta$  et  $\pi$  correspondent aux valeurs de  $\lambda$  pour les deux orbitales mono-électroniques  $3d$  considérées; les exposants "+" de ces symboles indiquent le signe positif de  $\lambda$ , alors que les symboles " $\alpha$ " attachés représentent la composante positive de la projection du moment angulaire de spin  $\sigma = +\frac{1}{2}$  pour ces orbitales (la composante négative  $\sigma = -\frac{1}{2}$  sera identifiée par le symbole  $\beta$ ) [Lefebvre - Brion and Field 1986].

- $A^3\Delta$  provient du même terme atomique  $a^3F$  de la configuration  $3d^2$  de  $\text{Ti}^{2+}$  et la fonction d'onde de la composante de spin maximum  $A^3\Delta_3$  sera:

$$|A^3\Delta_3(3d^2[{}^3F])\rangle = |\delta^+ \alpha \sigma_d \alpha\rangle \quad [\text{III.59}]$$

- $[17.8]^3\Delta$  provient de la configuration  $3d(2D)4s$  de  $Ti^{2+}$  (terme atomique  $a^3D$ ) et la fonction d'onde de la composante  $[17.8]^3\Delta_3$  est:

$$|[17.8]^3\Delta_3(3d4s[{}^3D])\rangle = |\delta^+\alpha\sigma_s\alpha\rangle \quad [III.60]$$

Nous avons utilisé les indices "d" et "s" pour les deux orbitales  $\sigma\alpha$  qui interviennent dans les relations [III.59] et [III.60] afin de mettre en évidence qu'elles ont des caractères différents (3d et 4s, respectivement).

On peut maintenant calculer les éléments de matrice du hamiltonien spin – orbite "microscopique":

$$\begin{aligned} \langle X^3\Phi_4 | \mathbf{H}_{SO}^{micro} | X^3\Phi_4 \rangle &= \langle \delta^+\alpha\pi^+\alpha | \hat{a}_1\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{s}_1 + \hat{a}_2\mathbf{l}_2 \cdot \mathbf{s}_2 | \delta^+\alpha\pi^+\alpha \rangle \\ &= \langle \delta | \hat{a}_1 | \delta \rangle + \frac{1}{2} \langle \pi | \hat{a}_2 | \pi \rangle = a_\delta(3d^2) + \frac{1}{2} a_\pi(3d^2) \end{aligned} \quad [III.61]$$

D'une manière analogue:

$$\langle A^3\Delta_3 | \mathbf{H}_{SO}^{micro} | A^3\Delta_3 \rangle = a_\delta(3d^2) \quad [III.62]$$

$$\langle [17.8]^3\Delta_3 | \mathbf{H}_{SO}^{micro} | [17.8]^3\Delta_3 \rangle = a_\delta(3d4s) \quad [III.63]$$

Dans les relations [III.60], [III.61] et [III.62] dérivées ci-dessus les notations  $a_\delta(3d^2)$ ,  $a_\pi(3d^2)$  et  $a_\delta(3d4s)$  représentent des paramètres spin – orbite moléculaires, analogues au paramètre spin – orbite atomique [Lefebvre - Brion and Field 1986]:

$$\zeta_K(nl) = \langle nl | \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z_{eff,K}}{r_K^3} | nl \rangle \quad [III.64]$$

En comparant maintenant les éléments de matrice trouvés à partir des écritures macroscopique et microscopique de l'opérateur spin – orbite, on obtient:

$$A(X^3\Phi) = \frac{1}{6} (2a_\delta(3d^2) + a_\pi(3d^2)) \quad [III.65]$$

$$A(A^3\Delta) = \frac{1}{2} a_\delta(3d^2) \quad [III.66]$$

$$A([17.8]^3\Delta) = \frac{1}{2} a_\delta(3d4s) \quad [III.67]$$

Dans le cas d'une liaison moléculaire présentant un fort caractère ionique, les orbitales  $3d(\delta)$  et  $3d(\pi)$  centrées sur l'atome métallique ne sont pas modifiées d'une manière appréciable quand la liaison est formée. On peut donc écrire:

$$a_{\delta}(3d^2) \cong \zeta_{3d}(3d^2); \quad a_{\pi}(3d^2) \cong \zeta_{3d}(3d^2); \quad a_{\delta}(3d4s) \cong \zeta_{3d}(3d4s) \quad \text{[III.68]}$$

ce qui nous conduit à:

$$A(X^3\Phi) \cong \frac{1}{2}\zeta_{3d}(3d^2); \quad A(A^3\Delta) \cong \frac{1}{2}\zeta_{3d}(3d^2); \quad A([17.8]^3\Delta) \cong \frac{1}{2}\zeta_{3d}(3d4s) \quad \text{[III.69]}$$

En considérant les valeurs atomiques [Shadmi *et al.* 1969]:

$$\zeta_{3d}(3d^2) = 121 \text{ cm}^{-1} \qquad \zeta_{3d}(3d4s) = 114 \text{ cm}^{-1}$$

on obtient:

$$A(X^3\Phi) \cong 60.5 \text{ cm}^{-1} \qquad A(A^3\Delta) \cong 60.5 \text{ cm}^{-1} \qquad A([17.8]^3\Delta) \cong 57 \text{ cm}^{-1}$$

On observe un très bon accord entre ces valeurs et les valeurs expérimentales déterminées par notre procédure de moindres carrés (respectivement  $\sim 63.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 56.0 \text{ cm}^{-1}$ , et  $\sim 58.3 \text{ cm}^{-1}$ , voir Tables III.5 et III.7). Cet accord prouve d'une part que les approximations faites plus haut sont justifiées, donc  $\text{TiCl}^+$  présente un fort caractère ionique  $\text{Ti}^{2+} - \text{Cl}^-$ . D'autre part, comme l'accord est sensiblement le même pour les états perturbés  $X^3\Phi$  et  $A^3\Delta$  et pour l'état non – perturbé  $[17.8]^3\Delta$ , ceci constitue une validation supplémentaire du modèle matriciel utilisé pour la déperturbation du complexe  $X^3\Phi - A^3\Delta$ .

### Les constantes spin – spin $\lambda$

Comme nous l'avons mentionné lors de la présentation du traitement de déperturbation par la procédure de moindres carrés non – linéaire (section III.5.2.1), la seule contrainte que nous avons imposée au système afin de réduire le nombre de degrés de liberté a été de considérer que les constantes spin – spin  $\lambda$ , d'une part, et les constantes de distorsion centrifuge  $\lambda_D$  associées, d'autres part, des deux niveaux vibrationnels  $v=0$  et  $v=1$  de l'état fondamental  $X^3\Phi$  sont égales. On peut voir maintenant, en regardant les valeurs des constantes  $\lambda$  (et  $\lambda_D$ ) obtenues pour les niveaux

$v = 0$  et  $v = 1$  de l'état non – perturbé  $[17.8]^3\Delta$  (Table III.5), que cette supposition est parfaitement justifiée.

On peut aussi remarquer que les trois états électroniques étudiés présentent des constantes spin – spin  $\lambda$  du même ordre de grandeur. En fait, se référer à la constante  $\lambda$  comme à la constante spin – spin constitue un abus de langage, car cette constante, à part l'effet de l'opérateur spin – spin, englobe aussi l'effet de l'interaction spin – orbite de deuxième ordre. En effet, l'action de ces deux opérateurs résulte en des éléments de matrice ayant la même forme [Lefebvre - Brion and Field 1986] et on peut écrire en conséquence:

$$\lambda = \lambda^{SS} + \lambda^{SO} \quad \text{[III.70]}$$

où  $\lambda^{SS}$  est le paramètre spin – spin direct et  $\lambda^{SO}$  est la contribution spin – orbite de deuxième ordre.

On peut avoir une estimation de la constante  $\lambda^{SO}$  en considérant les contributions des états appartenant à la même configuration (ces contributions sont connues sous le nom d'effets spin – orbite de second – ordre isoconfigurationnels, voir [Lefebvre - Brion and Field 1986]). Par exemple, pour l'état triplet  $[17.8]^3\Delta$  ( $3d4s$ ), l'interaction spin – orbite de second – ordre avec l'état singulet  $^1\Delta_2$  provenant de la même configuration  $3d4s$  conduira à un déplacement  $2\lambda^{SO}$  de la composante centrale  $[17.8]^3\Delta_2$  par rapport à la position centrale, symétrique entre  $[17.8]^3\Delta_1$  et  $[17.8]^3\Delta_3$ , qu'elle occuperait en absence de cette interaction (et de l'interaction spin – spin directe, bien sûr). Dans le Chapitre V nous allons présenter des calculs effectués à l'aide de la théorie de champ de ligand sur l'ion moléculaire  $TiCl^+$ . Ces résultats pourraient dès lors être utilisés pour quantifier la contribution de  $\lambda^{SO}$ . En effet, nos calculs offrent des prédictions sur les positions des états électroniques moléculaires provenant des configurations atomiques  $3d^2$  et  $3d4s$  de  $Ti^{2+}$ , ainsi que sur leurs vecteurs propres associés (voir Table V.3). Toutefois, les mélanges importants des fonctions d'onde constatés, dus à l'interaction de champ de ligand  $s \sim d$  entre les deux configurations citées, ainsi que la précision limitée de la théorie de champ de ligand sur les énergies d'excitation, nous conduisent à considérer avec prudence une démarche quantitative dans le cadre d'un modèle isoconfigurationnel. C'est pourquoi nous avons décidé dans ce travail d'attirer l'attention du lecteur vis à vis de cette question sur un plan qualitatif seulement.

### Les paramètres de distorsion centrifuge $A_D$ et $\lambda_D$

Contrairement aux constantes discutées jusque là, l'évolution des constantes  $A_D$  et  $\lambda_D$  en fonction de  $v$  est moins satisfaisante. Ainsi, on peut observer en regardant la Table III.5 que la constante  $A_D$  associée au niveau vibrationnel  $v = 1$  de l'état fondamental  $X^3\Phi$  est environ cinq fois plus grande que la valeur correspondante du niveau  $v = 0$ . On peut remarquer également que la constante  $\lambda_D$  du niveau  $A^3\Delta(v=0)$  est beaucoup plus grande que la même constante correspondant aux niveaux  $[17.8]^3\Delta(v=0,1)$ . Des résultats similaires ont été trouvés pour de petits paramètres de second ordre lors d'études d'états perturbés [Stern *et al.* 1970, Field and Bergeman 1971].

Ces différences peuvent trouver leur origine dans des termes négligés dans le hamiltonien au-delà du second ordre. Par exemple, la distorsion centrifuge est incluse dans les 3 blocs diagonaux  $3 \times 3$  de la matrice globale  $9 \times 9$  du complexe  $A^3\Delta(v=0) - X^3\Phi(v=0,1)$ , mais elle n'est pas incluse dans les éléments de couplage non – diagonaux en  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$ . Il faut également rappeler que nous avons choisi de fixer la constante spin – rotation  $\gamma$  à zéro (voir section III.5.1.2) à cause de l'indétermination qui existe entre les paramètres  $B$ ,  $A_D$ ,  $\lambda_D$  et  $\gamma$ , ce qui se traduit par des valeurs effectives de  $A_D$  et  $\lambda_D$  [Brown *et al.* 1979]. D'autre part, on peut noter que l'influence des niveaux vibrationnels supérieurs, non – observés, n'a pas été prise en compte (on verra plus bas que cette influence est assez importante pour certains paramètres).

### III.5.2.3 Analyse de la composition des vecteurs propres.

#### Mélange des fonctions de base

L'étude de la composition des vecteurs propres de la matrice du hamiltonien en terme de fonctions de base représente un outil indispensable pour la caractérisation des niveaux d'énergie observés. Cette étude est particulièrement intéressante lorsqu'on a affaire à des interactions fortes donnant naissance à des niveaux d'énergie fortement perturbés, pour lesquels l'attribution de nombres quantiques n'est pas évidente sur la base des seules observations expérimentales. Ceci est en effet le cas du complexe

$A^3\Delta - X^3\Phi$  de  $TiCl^+$ , où les fortes perturbations affectant les composantes spin – orbite  $\Omega = 2$  et  $\Omega = 3$  des états  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=1)$  ne permettent pas une attribution évidente de ces niveaux directement à partir du spectre observé.

Ces raisons ont motivé notre analyse des vecteurs propres de la matrice  $9 \times 9$  correspondant au complexe  $A^3\Delta(v=0) - X^3\Phi(v=0,1)$ . Dans ce cas, les vecteurs propres des neuf niveaux observés seront des combinaisons linéaires des neuf fonctions de base que nous avons choisies à l'ordre zéro (approximation de Born – Oppenheimer) du traitement de déperturbation:

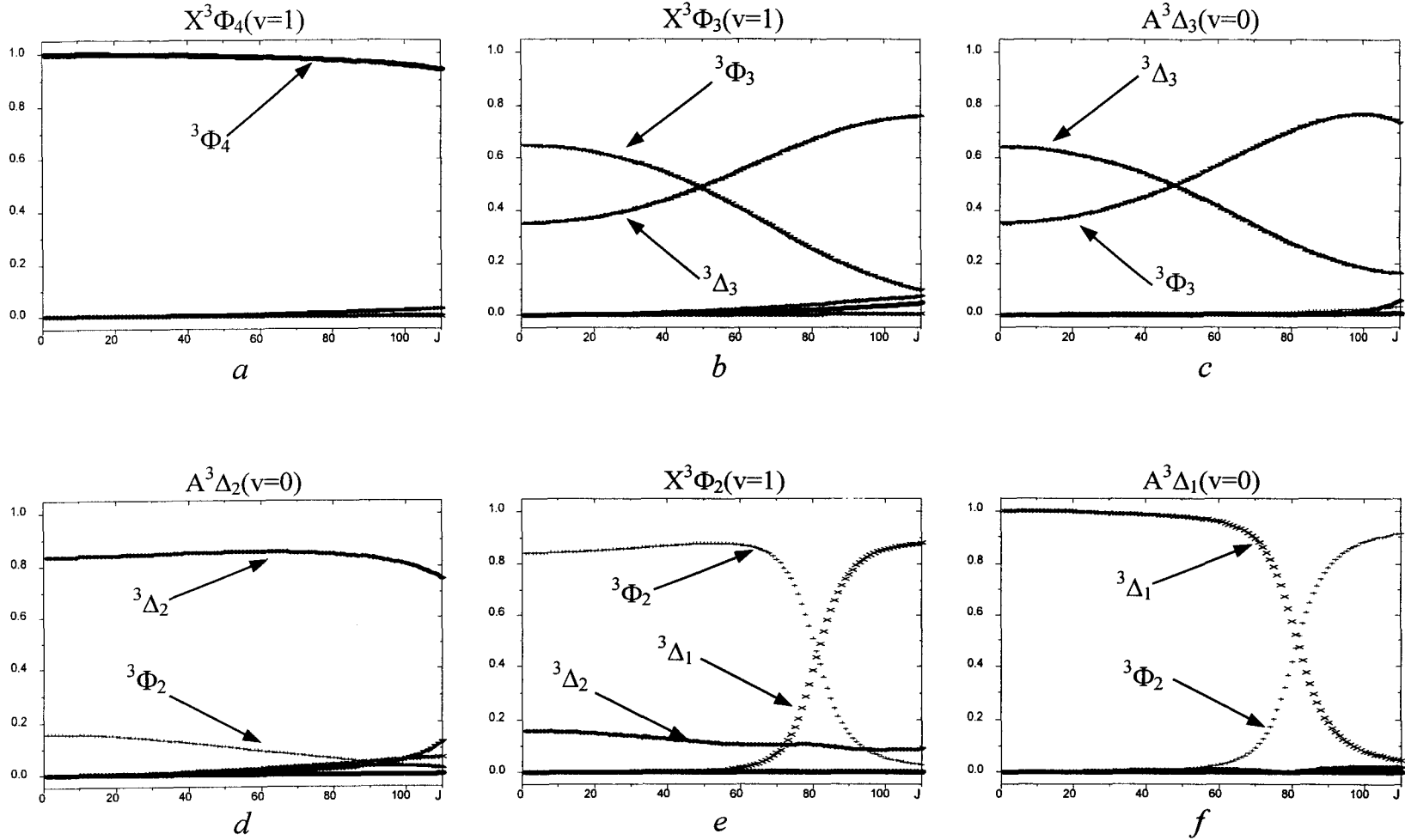
$$|\Psi_i\rangle = \sum_{j=1}^9 c_{ij} |\Psi_j^0\rangle \quad \text{pour } i=1..9 \quad [\text{III.71}]$$

Les quantités  $c_{ij}^2$  vont définir le pourcentage de "caractère"  $|\Psi_j^0\rangle$  présent dans le niveau observé "i". En étudiant l'évolution de ces quantités  $c_{ij}^2$  avec J, on peut obtenir des informations intéressantes concernant l'évolution en fonction de J de la perturbation dans les niveaux de rotation d'un niveau vibrationnel donné. Nous avons représenté dans la Figure III.12 l'évolution en J des contributions  $c_{ij}^2$  des fonctions de base, et ce pour les vecteurs propres associés aux six composantes spin – orbite des états  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=1)$  pour lesquelles la perturbation est plus forte (les trois composantes spin – orbite du niveau  $X^3\Phi(v=0)$ , beaucoup moins perturbé, gardent leur caractère "normal"  $^3\Phi_2, ^3\Phi_3, ^3\Phi_4$  à plus de 95% pour tous les niveaux de rotation considérés  $J \leq 110$ ).

Il faut noter qu'un petit problème de langage apparaît ici car les noms des fonctions de base sont utilisés à la fois pour spécifier les fonctions de base elles-mêmes mais aussi les noms des niveaux observés, à travers leur caractère dominant (fonction  $|\Psi_j^0\rangle$  présentant le coefficient  $c_{ij}^2$  le plus important). Afin de réduire les risques de confusion, nous signalons que les fonctions de base seront spécifiées tout simplement par  $^{2S+1}\Lambda_\Omega$ , alors que les niveaux observés auront en plus marqué l'étiquette de l'état électronique et du niveau vibrationnel (par exemple  $X^3\Phi_\Omega(v=1)$ ,  $A^3\Delta_\Omega(v=0)$  etc.).

Plusieurs aspects intéressants peuvent être mis en évidence en analysant les graphiques représentés dans la Figure III.12. Tout d'abord, on remarque que le niveau situé à  $\sim 868 \text{ cm}^{-1}$  (voir Table III.4), que nous avons nommé jusqu'ici  $X^3\Phi_4(v=1)$ , ne présente pas de mélange significatif et il garde son caractère  $^3\Phi_4$  presque à 100% pour





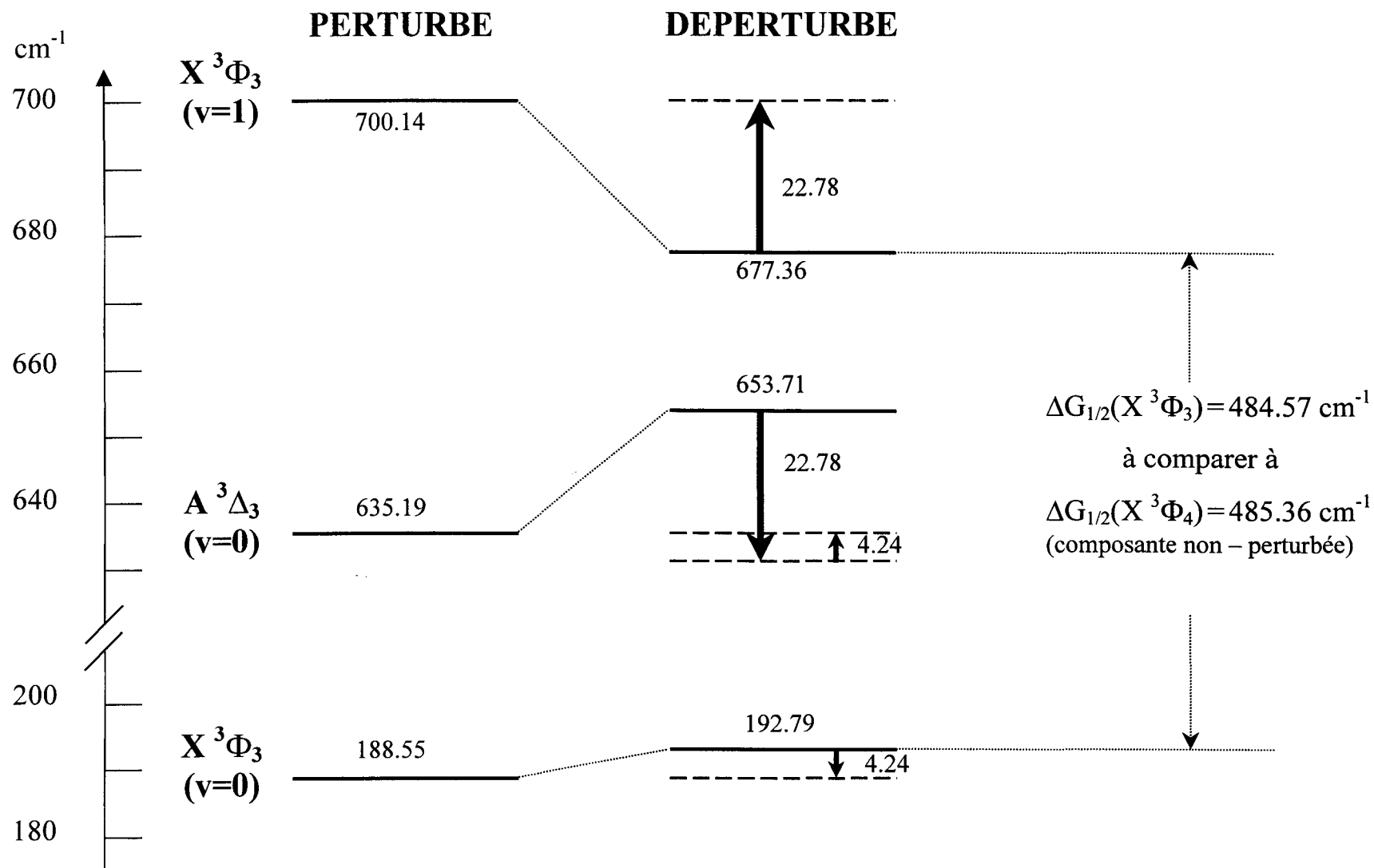
**Figure III.12** Composition des vecteurs propres associés aux niveaux suivants: a)  $X^3\Phi_4(v=1)$ ; b)  $X^3\Phi_3(v=1)$ ; c)  $A^3\Delta_3(v=0)$ ; d)  $A^3\Delta_2(v=0)$ ; e)  $X^3\Phi_2(v=1)$ ; f)  $A^3\Delta_1(v=0)$ . Les carrés des coefficients  $c_{ij}$  associés aux fonctions de base sont représentés en fonction de  $J$ . Les fonctions de base dont les contributions aux vecteurs propres sont inférieures à 5% n'ont pas été étiquetées sur la figure.

la gamme de  $J$  étudiée (Figure III.12a). Ce comportement correspond bien à ce que l'on peut attendre, car il n'y a pas d'autre niveau  $\Omega = 4$  dans le complexe considéré pour engendrer une perturbation homogène forte ( $\Delta\Omega = 0$ ). D'autre part le niveau  $A^3\Delta_3(v=0)$ , qui est responsable de l'interaction plus faible  $\Delta\Omega \neq 0$ , se trouve trop loin (plus de  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) pour que cette perturbation inhomogène puisse être détectée.

Deuxièmement, les Figures III.12b et III.12c, pratiquement symétriques l'une de l'autre, donnent une bonne illustration de l'interaction homogène très forte entre les composantes spin – orbite  $\Omega = 3$  des états  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=1)$ . Nous avons déjà signalé le fait qu'une attribution non – ambiguë de ces deux niveaux n'était pas possible en se basant seulement sur l'aspect des bandes observées, et ces figures nous donnent la clef pour leur attribution. On peut observer un mélange très fort ( $\sim 65\%$  et  $35\%$  à  $J = 0$ ) des fonctions de base  $^3\Phi_3$  et  $^3\Delta_3$  et une évolution très impressionnante de ce mélange avec  $J$ , conduisant au changement du caractère dominant des deux états à partir de  $J \cong 50$ . Il faut spécifier en conséquence que l'étiquetage de ces deux états comme  $^3\Phi_3$  et  $^3\Delta_3$  dans la Table III.4 et la Figure III.7 correspond à leur caractère dominant à faibles valeurs de  $J$  ( $J = 0$ ).

Afin d'avoir une image quantitative de l'importance de cette perturbation d'un point de vue "énergétique" (*i.e.*, amplitude de la répulsion des niveaux) et en même temps d'illustrer par un exemple le mécanisme de déperturbation, nous avons représenté sur la Figure III.13 les positions perturbées et déperturbées des composantes  $\Omega = 3$  des états  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=1)$ . Les positions perturbées sont celles présentées dans la Table III.4 et les positions déperturbées ont été calculées pour le niveau de rotation virtuel  $J = 0$  en utilisant les constantes moléculaires de la Table III.5 et la relation de conversion entre les deux échelles d'énergie [III.52].

En considérant d'abord les niveaux  $X^3\Phi_3(v=1)$  et  $A^3\Delta_3(v=0)$ , on obtient une différence entre les positions perturbées et déperturbées de  $22.78 \text{ cm}^{-1}$  et  $18.52 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. La différence entre ces deux valeurs provient du fait que le niveau  $A^3\Delta_3(v=0)$  subit une deuxième influence, celle du niveau  $X^3\Phi_3(v=0)$  qui le repousse vers le haut de  $4.24 \text{ cm}^{-1}$ . L'accord presque parfait obtenu (à  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  près) représente encore une preuve de la consistance du modèle de déperturbation utilisé. On remarque également que les positions déperturbées des niveaux  $A^3\Delta_3(v=0)$  et  $X^3\Phi_3(v=1)$  sont séparées par seulement  $\sim 23.5 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui, à l'échelle des énergies électroniques, équivaut à une quasi – dégénérescence, d'où la répulsion énorme de  $22.78 \text{ cm}^{-1}$ !



**Figure III.13**

Illustration du mécanisme de perturbation: positions perturbées et déperturbées pour les composantes spin-orbite  $\Omega = 3$  des états  $X^3\Phi(v = 0,1)$  et  $A^3\Delta(v = 0)$ . On observe que, après déperturbation, la valeur de l'intervalle vibrationnel  $\Delta G_{1/2}$  pour la composante  $\Omega = 3$  devient proche de la valeur correspondante pour la composante  $\Omega = 4$ , qui n'est pas perturbée.

Un mélange moins important est observé pour les composantes spin – orbite  $\Omega = 2$  des états  $X^3\Phi(v=1)$  et  $A^3\Delta(v=0)$  (voir Figure III.12d) et ce mélange ne conduit pas à l'inversion du caractère dominant de ces niveaux. Même si l'interaction entre les composantes  $\Omega = 2$  est du même type que celle entre les composantes  $\Omega = 3$  (interaction spin – orbite  $\Delta\Omega = 0$ , donc potentiellement forte), ses effets sont réduits du fait de l'écart plus important qui sépare les niveaux  $\Omega = 2$  ( $\sim 54 \text{ cm}^{-1}$ , par rapport à  $\sim 23.5 \text{ cm}^{-1}$  pour les niveaux  $\Omega = 3$ , positions déperturbées des niveaux  $J = 0$ ).

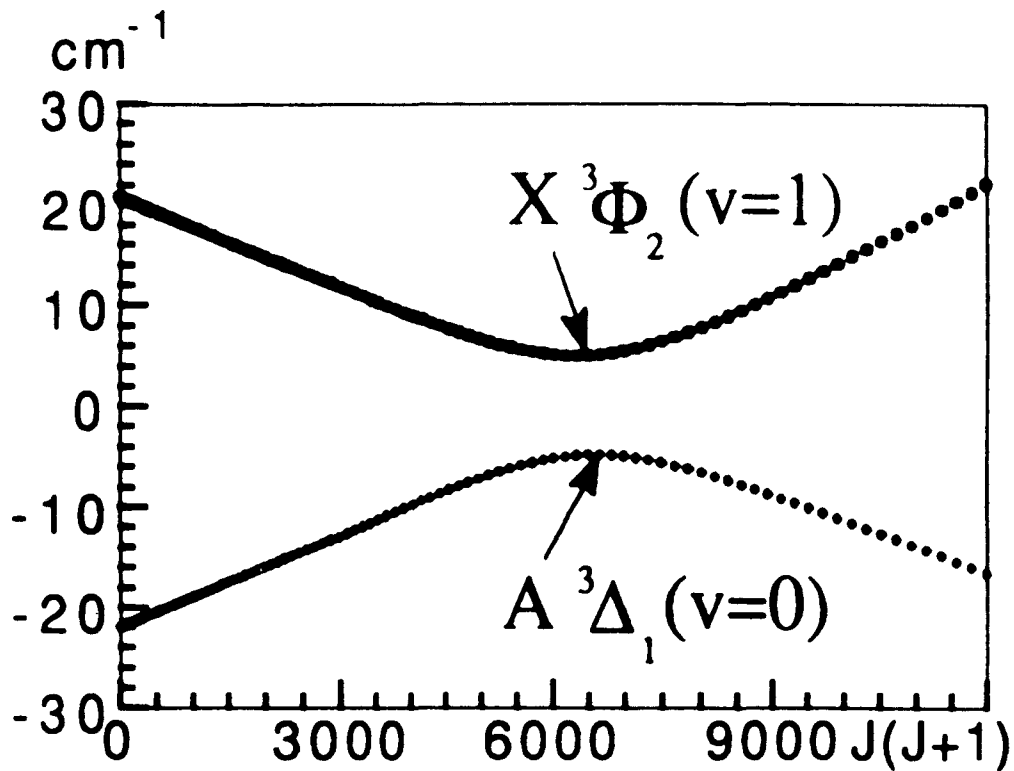
En regardant la figure III.12e, on aurait pu s'attendre à ce qu'elle soit symétrique de la Figure III.12d (comme cela est le cas des Figures III.12b et III.12c), avec les rôles des fonctions de base  $^3\Delta_2$  et  $^3\Phi_2$  permutés. Pourtant, ceci n'est pas le cas et on observe un fort mélange entre les fonctions  $^3\Phi_2$  et  $^3\Delta_1$  pour  $J \geq 70$ , allant jusqu'au changement du caractère dominant du niveau à  $J = 82$ . Ce mélange correspond à une forte interaction  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ,  $\Delta\Omega = \pm 1$  entre les états  $X^3\Phi_2(v=1)$  et  $A^3\Delta_1(v=0)$ , due à l'opérateur de L – uncoupling (voir section III.5.1.3). Un comportement symétrique est observé sur la Figure III.12f pour l'état  $A^3\Delta_1(v=0)$ .

Cette perturbation inhomogène, normalement faible (à bas J, la valeur de l'élément de matrice  $\beta_{10}\sqrt{J(J+1)}-2$  est faible,  $\beta_{10}$  étant petit) prend de l'importance du fait de l'évolution de l'élément de matrice en fonction de J, et surtout du fait que les niveaux de rotation de l'état  $X^3\Phi_2(v=1)$ , qui aux faibles valeurs de J sont assez éloignés des niveaux correspondants (même J) de l'état  $A^3\Delta_1(v=0)$ , sont "rattrapés", au fur et à mesure que J augmente, par ces derniers, à cause de la différence des valeurs effectives de B des deux états. Le maximum de l'interaction se produit à  $J = 82$ , valeur pour laquelle les deux niveaux de rotation correspondants sont pratiquement dégénérés.

On peut également représenter cette perturbation du point de vue de l'énergie des termes spectraux: la Figure III.14 représente un exemple remarquable de *croisement évité* entre les états  $X^3\Phi_2(v=1)$  et  $A^3\Delta_1(v=0)$ . On a représenté l'évolution des termes spectraux réduits:

$$T_v^{\text{réd}}(J) = T_v(J) - \bar{T}_v - \bar{B}J(J+1) + \bar{D}[J(J+1)]^2 \quad [\text{III.72}]$$

en fonction de  $J(J+1)$ ;  $\bar{T}_v$ ,  $\bar{B}$  et  $\bar{D}$  sont respectivement les moyennes des termes vibroniques, des constantes de rotation et des constantes de distorsion centrifuge des deux niveaux en interaction. Comme pour le changement de caractère dominant observé



**Figure III.14** Exemple de croisement évité: l'évolution des termes spectraux réduits  $T_v^{\text{red}}(J) = T_v(J) - \bar{T}_v - \bar{B}J(J+1) + \bar{D}[J(J+1)]^2$  en fonction de  $J(J+1)$  a été représentée pour les niveaux  $X^3\Phi_2(v=1)$  et  $A^3\Delta_1(v=0)$ ;  $\bar{T}_v$ ,  $\bar{B}$  et  $\bar{D}$  sont les moyennes des paramètres correspondants des deux états.

dans les Figures III.12e et III.12f, le maximum de la perturbation se trouve bien sûr à  $J \cong 80$ .

#### III.5.2.4 Analyse des paramètres de couplage $\alpha_{vv'}$ et $\beta_{vv'}$ . Interprétation en termes de recouvrement vibrationnel

Les paramètres non – diagonaux  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$  peuvent être écrits sous la forme de produits d'un facteur vibrationnel et d'un facteur électronique (qui est indépendant de  $v$  et  $v'$  et qui peut être utilisé comme un test pour la validité des valeurs expérimentales  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$ ) [Lefebvre - Brion and Field 1986]:

$$\alpha_{vv'} = \frac{1}{2} \langle E, v, \Lambda' \pm 1 | A(R) L^\pm | E', v', \Lambda' \pm 1 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \langle E, v, \Lambda' \pm 1 | \mathbf{L}^\pm | E', v', \Lambda' \pm 1 \rangle \langle E, v | A(R) | E', v' \rangle \quad [\text{III.73}]$$

$$\begin{aligned} \beta_{vv'} &= \left\langle E, v, \Lambda' \pm 1 \left| \frac{1}{2\mu R^2} \mathbf{L}^\pm \right| E', v', \Lambda' \pm 1 \right\rangle \\ &= \left\langle E, v, \Lambda' \pm 1 | \mathbf{L}^\pm | E', v', \Lambda' \pm 1 \right\rangle \left\langle E, v \left| \frac{1}{2\mu R^2} \right| E', v' \right\rangle \end{aligned} \quad [\text{III.74}]$$

Dans le cas du complexe  $A^3\Delta(v=0) - X^3\Phi(v=0,1)$  de  $\text{TiCl}^+$  on peut observer (voir Table III.6) que les valeurs expérimentales obtenues pour les paramètres de couplage entre les niveaux  $v = 1$  de l'état  $X^3\Phi$  et  $v = 0$  de l'état  $A^3\Delta$  ( $\alpha_{10} = 21.8615(6) \text{ cm}^{-1}$  et  $\beta_{10} = 0.1400(2) \text{ cm}^{-1}$ ) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le couplage entre les niveaux  $v=0$  de l'état  $X^3\Phi$  et  $v=0$  de l'état  $A^3\Delta$  ( $\alpha_{00} = 31.01(2) \text{ cm}^{-1}$  et  $\beta_{00} = 0.340(3) \text{ cm}^{-1}$ ).

La question de la pertinence physique de ces valeurs expérimentales a été soumise à notre attention par R. W. Field et J. Rostas [1997], en notant que les configurations électroniques des deux états en interactions sont très similaires. En effet, en utilisant les constantes de rotation des niveaux étudiés, on trouve que les distances internucléaires à l'équilibre  $R_e(A^3\Delta)$  et  $R_e(X^3\Phi)$  sont différentes de seulement  $\sim 0.04 \text{ \AA}$  (en considérant  $\alpha_e(A^3\Delta) \cong \alpha_e(X^3\Phi) = 0.000912 \text{ cm}^{-1}$ , on obtient  $B_e(A^3\Delta) \cong 0.18127 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui nous conduit à une valeur  $R_e(A^3\Delta) \cong 2.1437 \text{ \AA}$ , à comparer à  $R_e(X^3\Phi) = 2.1832 \text{ \AA}$ ). Par conséquent, on peut s'attendre à ce que les courbes de potentiel des états  $X^3\Phi$  et  $A^3\Delta$  soient presque alignées verticalement. En suivant la théorie de l'oscillateur harmonique, une telle situation devrait conduire à des intégrales de recouvrement vibrationnel ayant une forme presque orthonormale:

$$\langle E, v | E', v' \rangle \cong \delta_{vv'} \quad [\text{III.75}]$$

On devrait donc s'attendre, dans notre cas, à ce que les valeurs des paramètres de couplage correspondant à des interactions  $\Delta v = 0$  ( $\alpha_{00}$  et  $\beta_{00}$ ) soient beaucoup plus importantes (au moins d'un ordre de grandeur) que celles des paramètres rendant compte des interactions  $\Delta v = \pm 1$  ( $\alpha_{10}$  et  $\beta_{10}$ ), ce qui n'est pas le cas pour nos valeurs expérimentales. Dans certains cas, l'anharmonicité des courbes de potentiel peut être présentée comme une raison possible pour expliquer les déviations observées par rapport à une distribution de Kronecker, mais dans le cas de  $\text{TiCl}^+$  ce raisonnement ne peut pas être vrai, car de telles déviations sont observées pour des niveaux de vibration

$v = 0$  et  $1$ , où les effets d'anharmonicité sont clairement négligeables. On va donc essayer dans ce qui suit de justifier l'ordre de grandeur des paramètres non – diagonaux  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$  pour la perturbation  $X^3\Phi - A^3\Delta$  de  $TiCl^+$ .

En utilisant une méthode de calcul des intégrales de recouvrement vibrationnel à deux centres [Sharp and Rosenstock 1964, Kuzmenko and Chumak 1986] basée sur le modèle de l'oscillateur harmonique, J.-L. Féménias [1997] a déterminé les valeurs théoriques des parties vibrationnelles des relations [III.72] et [III.73], à travers le calcul des quantités  $\langle E, v | R^p | E', v' \rangle$ . Notons en passant que les valeurs des intégrales de recouvrement vibrationnel sont (d'après [Féménias 1997]) 0.887 pour les niveaux  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=0)$  et 0.435 pour les niveaux  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=1)$ , ce qui montre que même une faible différence  $\Delta R_e = 0.04 \text{ \AA}$  (qui est comparable à la variation de la distance internucléaire dans le niveau  $X^3\Phi(v=0)$  [Féménias 1997]) peut induire des déviations importantes par rapport à la loi en  $\delta_{vv'}$  exprimée par la relation [III.75].

L'évaluation de la partie électronique présente dans les expressions [III.73] et [III.74] des paramètres  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$  a été faite en utilisant les résultats obtenus par la théorie du champ de ligand (voir Chapitre V). Les paramètres théoriques  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$  ainsi dérivés par Féménias [1997] sont présentés dans la Table III.8.

Tout d'abord, on peut noter un bon accord entre les valeurs calculées (Table III.6) et les valeurs expérimentales (Table III.8), à l'exception du paramètre  $\alpha_{00}$ . Les signes opposés pour les paramètres  $\alpha_{10}$  et  $\beta_{10}$  proviennent d'un choix de phase arbitraire dans les fonctions d'onde vibrationnelles. Nous avons vérifié que, en partant des valeurs des paramètres  $\alpha_{10}$  et  $\beta_{10}$  assez proches des valeurs "théoriques" négatives, la procédure

**Table III.8** Valeurs théoriques des paramètres de couplage  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$ , obtenues par Féménias [1997] à l'aide d'un calcul des intégrales de recouvrement vibrationnel dans la base de l'oscillateur harmonique (voir texte).

Paramètre	Etats en interaction	
de couplage	$X^3\Phi(v = 1) - A^3\Delta(v' = 0)$	$X^3\Phi(v = 0) - A^3\Delta(v' = 0)$
$\alpha_{vv'}$	-27.3659	55.8605
$\beta_{vv'}$	-0.1731	0.329

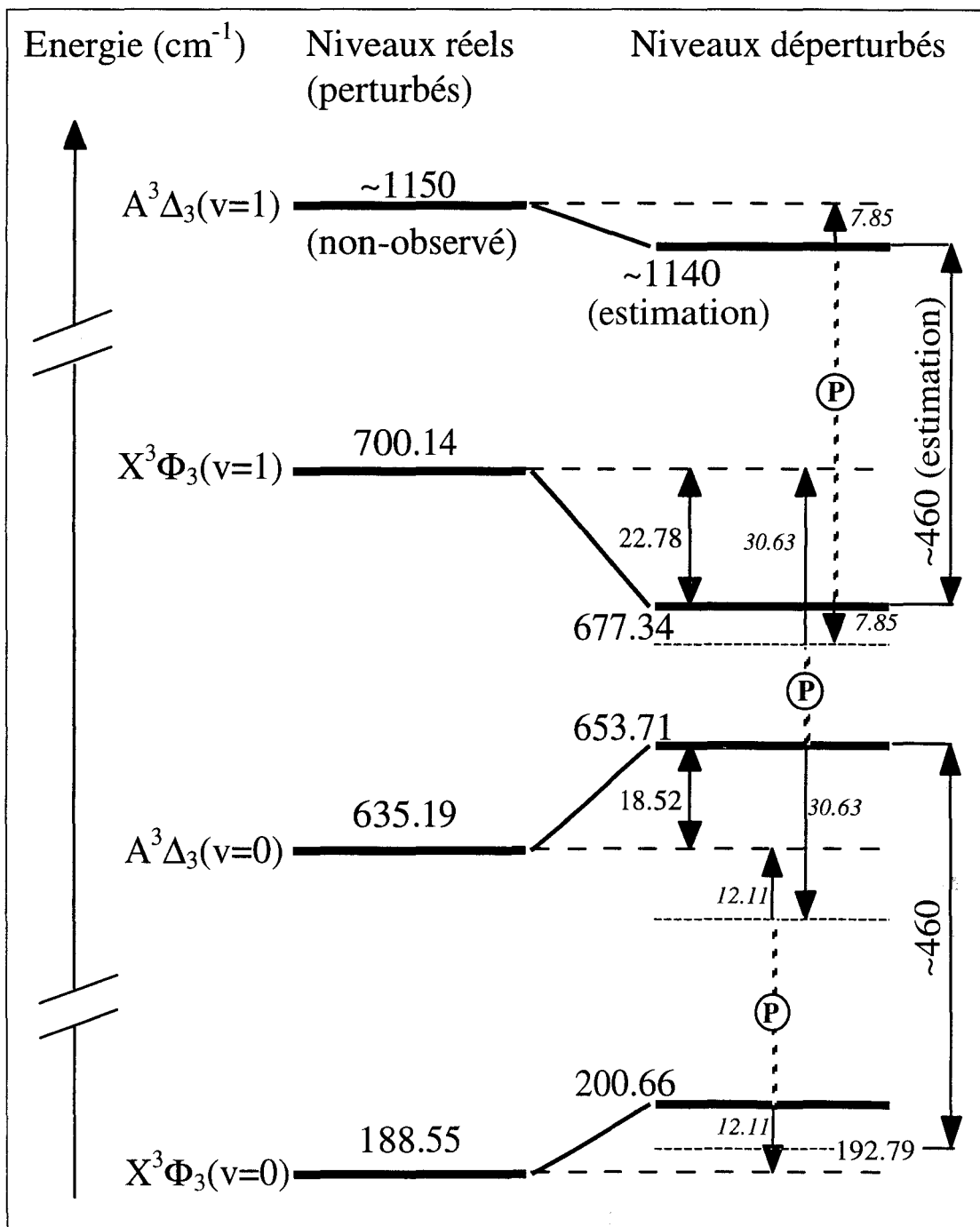
de moindres carrés sur les raies expérimentales converge vers les mêmes valeurs que précédemment pour tous les paramètres (Table III.5), mais avec des signes opposés pour  $\alpha_{10}$  et  $\beta_{10}$  (Table III.6), et avec la même déviation standard.

Dans ce qui suit on va essayer de donner une interprétation pour la différence observée entre les valeurs calculée et expérimentale de  $\alpha_{00}$ . Parmi les possibles origines de cette différence, on peut noter que le modèle théorique implémenté dans la procédure de fit prend en compte seulement les interactions entre les niveaux  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=0)$  et entre  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=1)$ , alors que l'influence, par exemple, du niveau  $A^3\Delta(v=1)$  (non – observé) sur le niveau  $X^3\Phi(v=1)$  est négligée. Dans ces conditions, où les niveaux de vibrations supérieurs ne sont pas observés, le hamiltonien utilisé devient effectif (dans le sens de [Lefebvre - Brion and Field 1986, p. 164]) par la troncature opérée dans le développement de la base des fonctions d'onde. Les paramètres  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$  de la Table III.6 ont donc eux aussi un caractère effectif dû à cette limitation dans les informations expérimentales. Dans ce qui suit nous allons essayer d'évaluer l'influence de la prise en considération de l'interaction entre les états  $A^3\Delta(v=1)$  et  $X^3\Phi(v=1)$  sur les valeurs des paramètres  $\alpha_{vv'}$  et  $\beta_{vv'}$ .

La Figure III.15, construite sur la base de la Figure III.13, résume les considérations suivantes dans le cas de la composante spin – orbite  $\Omega = 3$ . La position déperturbée de l'état non – observé  $A^3\Delta_3(v=1)$  a été estimée à  $\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$  par une "translation" de la distance ( $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ ) entre les positions déperturbées (sur la Figure III.13 initiale) des niveaux  $X^3\Phi_3(v=0)$  et  $A^3\Delta_3(v=0)$  aux niveaux correspondants  $X^3\Phi_3(v=1)$  et  $A^3\Delta_3(v=1)$ . Notons en passant que la position réelle (perturbée) du niveau  $A^3\Delta_3(v=1)$  est approximative à cause de l'interaction avec le niveau  $X^3\Phi_3(v=2)$ ; en tout cas cette position n'est pas critique pour la suite.

On peut estimer la valeur de la répulsion entre les niveaux  $X^3\Phi_3(v=1)$  et  $A^3\Delta_3(v=1)$  en connaissant le paramètre de couplage  $\alpha_{11}$  (on néglige  $\beta_{11}$  dans l'élément de matrice correspondant, car il est très petit devant  $\alpha_{11}$ ). Pour la valeur expérimentale  $\Delta R_e = 0.04 \text{ \AA}$ , Féménias [1997] trouve un paramètre théorique  $\alpha_{11} = 42.5 \text{ cm}^{-1}$ . En utilisant une méthode simple (voir, par exemple, [Atkins and Friedman 1997]) de diagonalisation de la matrice  $2 \times 2$  incluant les deux états  $X^3\Phi_3(v=1)$  et  $A^3\Delta_3(v=1)$ , on obtient une répulsion mutuelle de  $7.85 \text{ cm}^{-1}$ .





**Figure III.15** Diagramme des niveaux d'énergie pour les composantes  $\Omega = 3$  des états  $X^3\Phi$  et  $A^3\Delta$  ( $v = 0, 1$ ) de  $TiCl^+$ . Les positions perturbées et déperturbées des niveaux sont présentées afin d'expliquer la différence entre les valeurs théorique et expérimentale du paramètre  $\alpha_{00}$ , due à l'influence du niveau  $A^3\Delta(v = 1)$ . Les symboles  $\textcircled{P}$  indiquent les interactions prises en compte.

La contribution du niveau  $A^3\Delta_3(v=1)$  n'a pas été considérée dans le modèle utilisé pour analyser les données expérimentales et en conséquence le déplacement de  $22.78 \text{ cm}^{-1}$  "vers le haut" observé pour le niveau  $X^3\Phi_3(v=1)$  est dû à la perturbation par le niveau  $A^3\Delta_3(v=0)$  moins  $7.85 \text{ cm}^{-1}$ . On peut donc estimer la répulsion entre les niveaux  $X^3\Phi_3(v=1)$  et  $A^3\Delta_3(v=0)$  à  $22.78 \text{ cm}^{-1} + 7.85 \text{ cm}^{-1} = 30.63 \text{ cm}^{-1}$ . Un calcul déperturbatif sur une matrice  $2 \times 2$  incluant ces deux niveaux nous conduit maintenant à une valeur "corrigée"  $\alpha_{10} = 28.8 \text{ cm}^{-1}$ , en meilleur accord avec la valeur théorique de  $27.4 \text{ cm}^{-1}$ .

Ensuite, en itérant le raisonnement, le déplacement de  $18.52 \text{ cm}^{-1}$  "vers le bas" du niveau  $A^3\Delta_3(v=0)$  est la différence entre le déplacement de  $30.63 \text{ cm}^{-1}$  "vers le bas" causé par l'état  $X^3\Phi_3(v=1)$  et la répulsion "vers le haut" due au niveau  $X^3\Phi_3(v=0)$ , qui est donc calculé à  $12.11 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur nous conduit à un paramètre de couplage "corrigé"  $\alpha_{00} = 52.7 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de la valeur initiale (Table III.6)  $\alpha_{00} = 31.01 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est en bien meilleur accord avec la valeur théorique [Féménias 1997]  $\alpha_{00} = 55.86 \text{ cm}^{-1}$ .

Notons par ailleurs que les paramètres  $\alpha_{00}$  et  $\alpha_{10}$  sont liés en grande partie à un déplacement des origines, qui ne dépend donc pas de  $J$ , au contraire des paramètres  $\beta_{vv'}$ , dépendants de  $J$ , qui ne sont pas affectés par les décalages des origines des niveaux.

Quelques critiques tout à fait justifiées peuvent être faites sur l'interprétation proposée plus haut. Tout d'abord, nous avons supposé que les positions "déperturbées" des niveaux  $A^3\Delta_3(v=0)$  et  $X^3\Phi_3(v=1)$  calculées avec notre modèle sont exactes. De plus, nous avons considéré seulement l'interaction avec les niveaux voisins les plus proches. Cependant, nous avons cherché à donner au mieux un ordre de grandeur des effets rencontrés et il nous semble satisfaisant que l'explication proposée soit capable de corriger les paramètres de couplage dans le sens souhaité, en les rapprochant des valeurs théoriques. Sur un plan plus général, nous avons en même temps voulu attirer l'attention sur le fait que tout traitement matriciel déperturbatif est amené à prendre un caractère effectif dans la mesure où l'information expérimentale qu'il doit décrire est limitée. Dans notre cas, comme les constantes de vibration des états  $A^3\Delta$  et  $X^3\Phi$  sont à peu près égales, on aura toujours (*i.e.* à tous les  $v$ ) une résonance très forte  $\Delta v = 1$ , donc on aurait besoin, pour une caractérisation complète, de connaître expérimentalement tous les niveaux vibrationnels associés aux courbes potentielles des deux états.

### III.5.2.5 Discussion

Une étude parallèle et menée indépendamment de l'état  $A^3\Delta$  et du complexe  $A^3\Delta - X^3\Phi$  de  $TiCl^+$  a été publiée presque simultanément par le groupe d'Atlanta [Kaledin and Heaven 1997b]. Nous essayerons de donner dans ce qui suit une comparaison critique des deux travaux [Focsa *et al.* 1997b, Kaledin and Heaven 1997b].

Un total de 16 bandes appartenant aux systèmes  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  et  $[17.8]^3\Delta - A^3\Delta$  de  $TiCl^+$  a été observé par Kaledin et Heaven [1997b], en utilisant comme techniques expérimentales la modulation de vitesse et la modulation de concentration. Vraisemblablement, leur technique expérimentale a été moins sensible que la nôtre (on rappelle que nous avons identifié 24 bandes appartenant à ces deux systèmes) et ne leur a pas permis de mettre en évidence certains éléments très importants pour l'analyse complète du spectre. Ainsi, ils n'ont pas pu identifier le niveau  $X^3\Phi_3(v=1)$ , qui offre la "clef" pour une déperturbation complète du complexe  $A^3\Delta(v=0) - X^3\Phi(v=0,1)$ . Pour le système  $[17.8]^3\Delta - A^3\Delta$  ils n'ont observé que les trois bandes "principales" (0,0), par rapport aux sept bandes mettant en jeu l'état  $A^3\Delta(v=0)$  que nous avons observées, conférant un degré élevé de confiance au diagramme des niveaux d'énergie (voir Figure III.7).

Sur le plan de l'analyse, Kaledin et Heaven [1997b] appliquent aux niveaux observés un traitement polynomial effectif (voir relation III.1), équivalent à notre étude préliminaire présentée dans la section III.4.3. Par contre, en ce qui concerne la déperturbation du complexe  $A^3\Delta - X^3\Phi$ , leur travail se réduit à un traitement par la théorie du champ de ligand (LFT) qui prend en considération les niveaux  $v = 0, 1$ , et 2 de tous les états électroniques de  $TiCl^+$  provenant des configurations atomiques  $3d^2$ ,  $3d4s$ , et  $4s^2$  de  $Ti^{2+}$ . A notre avis, on ne peut pas se référer à ce genre de traitement comme à un traitement de déperturbation du complexe  $A^3\Delta - X^3\Phi$ , car le modèle LFT employé par Kaledin et Heaven [1997b] peut au mieux rendre compte des déplacements des termes vibroniques  $T_v$ , mais ne peut pas donner un jeu de valeurs communes des autres constantes du cas (a) de Hund (B, D etc.) pour toutes les composantes d'un état électronique, comme nous l'avons fait dans notre étude [Focsa *et al.* 1997b]. Il faut noter que leur traitement LFT a été appliqué aux valeurs des termes vibroniques  $T_v$  déduites de l'analyse effective, et non directement aux raies expérimentales, comme cela a été le cas pour notre modèle matriciel de déperturbation.

Quelques critiques peuvent également être faites sur les hypothèses du modèle de déperturbation proposé par Kaledin et Heaven [1997b]. Ainsi, ils considèrent des courbes potentielles "parallèles" (*i.e.* même  $\omega_e$ , même  $R_e$ , même  $D_e$  etc.) pour les états moléculaires provenant d'une configuration atomique donnée et, de ce fait, ils prennent en compte seulement les interactions  $\Delta v = 0$ . Or nous avons justement démontré, dans les sections précédentes, que les interactions  $\Delta v \neq 0$  jouent également un rôle très important (voir l'interaction très forte  $A^3\Delta(v=0) - X^3\Phi(v=1)$ ), même pour une différence très petite entre les distances d'équilibre des deux états en interaction.

Le choix même d'un modèle LFT pour la déperturbation du complexe  $A^3\Delta - X^3\Phi$  nous semble inadéquat. L'utilité de la théorie du champ de ligand pour obtenir une image (même approximative) de la structure du spectre électronique d'une molécule fortement ionique est bien connue, mais sa précision est assez limitée, du fait de ses approximations intrinsèques (voir Chapitre V). Son application à un cas de perturbation "ponctuelle", très précisément localisée (à l'échelle des énergies électroniques), ne peut donc pas assurer la précision souhaitée dans un traitement de déperturbation correct.

C'est pourquoi, à notre avis, ce modèle est plus facilement comparable (en ce qui concerne les fondements physiques et la qualité des résultats) au traitement LFT [Focsa *et al.* 1998b] que nous proposons dans le Chapitre V, qu'au modèle de déperturbation que nous avons utilisé dans la section III.5 et qui conduit à l'obtention de paramètres moléculaires ayant un sens physique.

## III.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude que nous avons entreprise sur l'ion moléculaire  $TiCl^+$  [Focsa *et al.* 1997a,b]. Cette étude, pensée au début comme un test de faisabilité pour la mise en œuvre de la technique d'absorption laser par modulation de vitesse aux ions moléculaires métalliques, s'est finalement révélée très fructueuse, et une série de nouveaux résultats très intéressants concernant cette espèce a pu être obtenue.

La technique expérimentale utilisée s'est montrée très performante (du point de vue de la sensibilité et de la sélectivité) ce qui nous a permis d'obtenir une information expérimentale plus complète sur cet ion moléculaire, par rapport à l'étude antérieure par

spectroscopie d'émission de Balfour et Chandrasekhar [1990] et aux études simultanées par modulation de vitesse ou modulation de concentration de Kaledin et Heaven [1997a,b].

Le travail sur  $\text{TiCl}^+$  a connu deux étapes. Dans une première étape nous avons étudié les bandes les plus intenses du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$ . Nous avons obtenu lors de cette phase de l'étude quelques informations très importantes, comme la réattribution de ce système, la première détermination de la structure spin – orbite des deux états concernés, ou la mise en évidence d'indices permettant de conclure à la présence d'une perturbation dans l'état fondamental  $X^3\Phi$ .

La deuxième étape de l'étude a permis de mettre en évidence la source de cette perturbation, par l'identification d'un nouvel état électronique,  $A^3\Delta$ , ayant une énergie d'excitation très basse ( $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ ). Le diagramme des niveaux d'énergie a été également complété par la mise en évidence du niveau vibrationnel  $v = 1$  de l'état fondamental  $X^3\Phi$ , qui interagit fortement avec le niveau  $v = 0$  de l'état  $A^3\Delta$  mentionné ci-dessus.

Les interactions du complexe  $A^3\Delta - X^3\Phi$  ont été traitées par un modèle matriciel de déperturbation allant au-delà de l'approximation de Born – Oppenheimer. Les résultats fournis par ce modèle ont été très satisfaisants, en réussissant à rendre compte des perturbations très fortes observées sur le spectre au niveau expérimental. Quelques aspects intéressants (du point de vue pédagogique également) rencontrés au cours de ce traitement de déperturbation ont été illustrés en détail dans la section III.5.

Nous avons également présenté, aux divers stades de l'étude, des comparaisons critiques entre notre travail et les travaux de Balfour et Chandrasekhar [1990] et de Kaledin et Heaven [1997a,b], en essayant de mettre en évidence les points forts ou faibles de chaque approche.

Rappelons également que notre étude sur  $\text{TiCl}^+$  a été complétée par un travail de nature plus théorique. Nous avons en effet effectué des calculs à l'aide de la théorie du champ de ligand pour  $\text{TiCl}$ ,  $\text{TiCl}^+$ ,  $\text{TiF}$  et  $\text{TiF}^+$  et ces résultats seront présentés dans le dernier chapitre du manuscrit.



# Chapitre IV

## Observation de l'ion $\text{TiF}^+$ . Analyse du système $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$

### IV.1 Introduction

L'étude fructueuse de l'ion  $\text{TiCl}^+$  à l'aide de la technique de modulation de vitesse, présentée dans le chapitre précédent, nous a conduits à envisager l'étude d'autres ions moléculaires à base de titane. Nous nous sommes orientés vers l'ion  $\text{TiF}^+$ , isovalent à  $\text{TiCl}^+$ , qui devait donc présenter une structure similaire des états électroniques, permettant ainsi d'utiliser l'expérience acquise au cours de l'analyse de  $\text{TiCl}^+$ . Une recherche bibliographique nous a permis de constater qu'il n'y avait à ce jour aucune étude spectroscopique concernant  $\text{TiF}^+$ , et ceci était une motivation de plus pour notre recherche.

Afin de produire l'ion  $\text{TiF}^+$ , nous avons dû mettre au point une nouvelle source d'ions, capable de porter le mélange gazeux He / molécule mère à une température plus élevée. En effet, contrairement à la molécule mère  $\text{TiCl}_4$  qui est en phase liquide, la molécule mère  $\text{TiF}_4$ , utilisée pour produire  $\text{TiF}^+$ , est en phase solide sous conditions normales de pression et de température. On doit donc d'abord la chauffer pour l'amener en phase gazeuse et ensuite assurer une température suffisante dans la cellule de décharge pour éviter sa condensation. La nouvelle cellule ainsi réalisée a été présentée en détail dans le chapitre consacré à la technique expérimentale (section II.3.3.3).

Quelques paramètres expérimentaux spécifiques pour le travail sur  $\text{TiF}^+$  seront présentés dans le paragraphe "Détails expérimentaux" qui suit.

Mis à part l'aspect visuel de la décharge, qui devient blanche dans sa zone centrale, non-refroidie, couleur également observée pendant l'étude de  $\text{TiCl}^+$  et caractéristique de l'émission du titane atomique, nous n'avons aucun indice sur la formation de  $\text{TiF}^+$  à l'intérieur de la décharge. Une recherche directe d'un spectre électronique à l'aide de la technique de modulation de vitesse se serait avérée longue (vu le temps nécessaire pour le balayage du laser sur une zone spectrale étendue) et probablement peu efficace (dans la mesure où les conditions de décharge n'étaient pas optimisées). Nous avons donc procédé, dans un premier temps, à une observation du spectre d'émission de la décharge à basse résolution, à l'aide d'un spectromètre à réseau (décrit dans le chapitre relatif à la technique expérimentale, section II.4), équipé d'abord d'un photomultiplicateur, ensuite d'une barrette CCD comme détecteurs.

En procédant ainsi, nous avons pu observer dans la région jaune-vert du spectre un système de bandes de faible intensité présentant un aspect caractéristique d'une transition triplet – triplet  $\Delta\Lambda \neq 0$ . Par analogie avec l'étude précédente sur  $\text{TiCl}^+$ , nous avons fait l'hypothèse que ce système appartenait à l'ion  $\text{TiF}^+$  et cette hypothèse a été rapidement confirmée par l'étude à haute résolution, à l'aide de la technique laser.

La description des bandes observées est donnée dans la section IV.3. L'analyse rotationnelle de ce système est présentée dans la section IV.4, suivie dans la section IV.5 d'une discussion sur les valeurs des paramètres obtenus. On présente également dans la section IV.5 la dérivation indirecte des valeurs de certains paramètres qui n'ont pas pu être déterminés directement, à cause de manque d'information expérimentale. On tirera les conclusions de ce travail concernant l'ion moléculaire  $\text{TiF}^+$  dans la section IV.6.

## IV.2 Détails expérimentaux

Nous avons utilisé pour la production de  $\text{TiF}^+$  la nouvelle cellule de décharge (voir section II.3.3.3) spécialement conçue pour l'étude des ions dont la molécule



précurseur se trouve en phase solide. La pastille de  $\text{TiF}_4$ , obtenue en pressant la poudre (Sigma – Aldrich, pureté 99.5%), est chauffée par la résistance thermique (voir figure II.8) à environ  $400^\circ\text{C}$  (on rappelle que le point de sublimation de  $\text{TiF}_4$  est de  $284^\circ\text{C}$ ) dans le tube en quartz de diamètre 20 mm de la cellule en Y. La vapeur ainsi obtenue est entraînée par un faible flux d'He (de pureté 99.9999%) vers le tube central de décharge, qui se mélange ensuite avec le flux principal d'hélium qui assure la pression nécessaire au fonctionnement de la décharge.

Les conditions de décharge sont optimisées en ajustant simultanément les deux flux à l'aide de deux vannes à aiguille. Les conditions optimales d'intensité du signal et de stabilité de la décharge sont obtenues pour une pression totale dans la cellule d'environ 10 Torr. La tension alternative appliquée entre les deux électrodes est de l'ordre de 4 kV, pour un courant d'intensité  $\sim 400$  mA. La fréquence de modulation de la décharge est de 30 kHz, comme pour l'étude de  $\text{TiCl}^+$ . Dans ces conditions, on obtient une couleur blanche brillante de la décharge, sur environ 15 cm de part et d'autre de l'entrée centrale du gaz, ce qui nous laisse penser que c'est dans cette zone centrale (non-refroidie) que l'ion est produit en concentration suffisante pour l'étude spectroscopique.

Après cette étape d'optimisation de la décharge, pour laquelle nous avons utilisé la spectroscopie d'émission à basse résolution, l'étude à haute résolution, à l'aide de la technique laser, a été entreprise. La région spectrale  $16800 - 18600 \text{ cm}^{-1}$  a été balayée par le laser à colorant monomode afin d'enregistrer le spectre de  $\text{TiF}^+$ . Les colorants utilisés ont été les Rhodamines 110 et 6G, selon le domaine spectral, fournissant une puissance à la sortie du laser allant de 400 à 600 mW.

En ce qui concerne les paramètres de la détection synchrone, la plupart des spectres ont été enregistrés en utilisant une constante de temps de 300 ms et une sensibilité allant de  $200 \mu\text{V}$  à  $2 \text{ mV}$ .

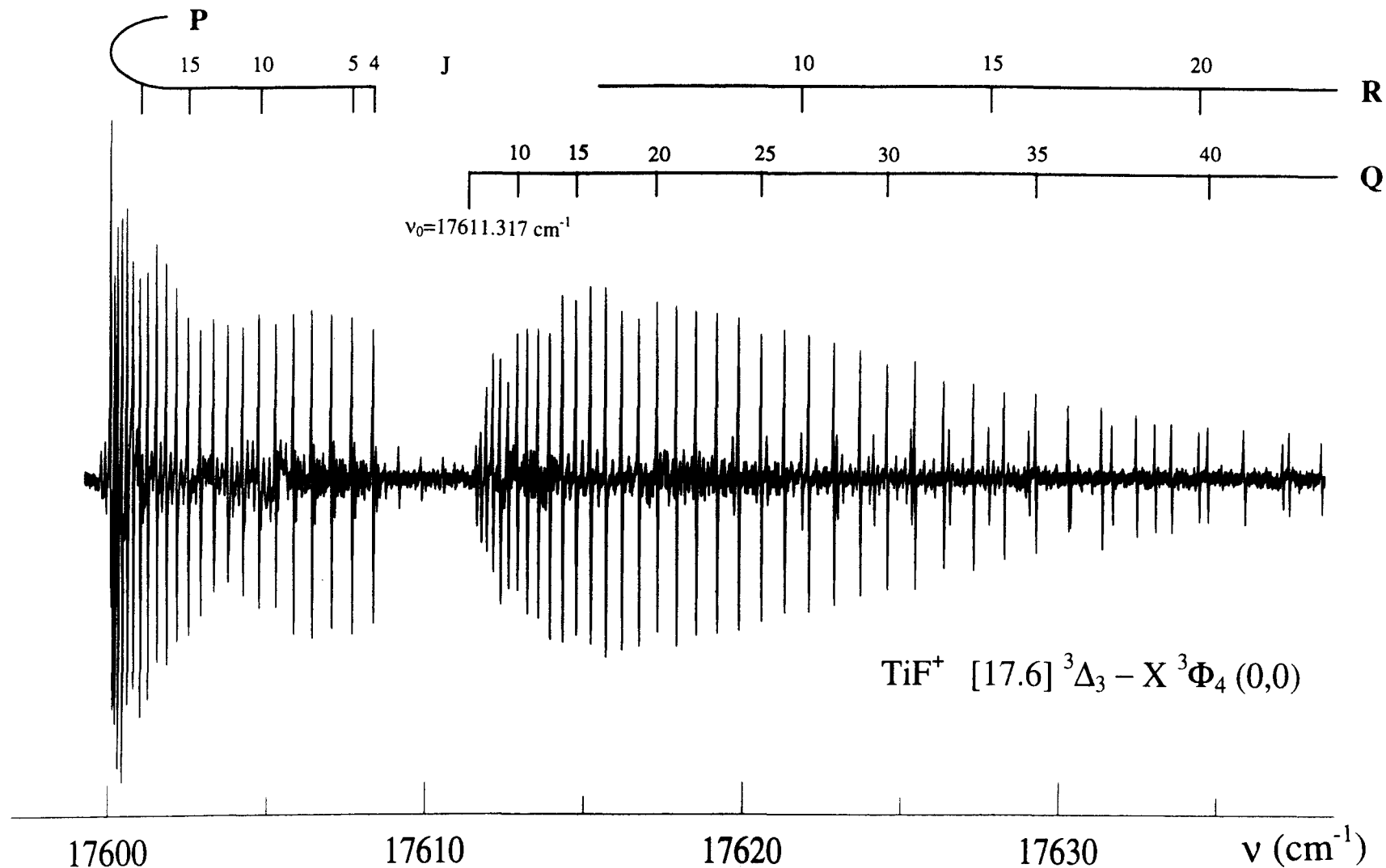
## IV.3 Description des bandes observées

Le spectre d'émission de la décharge, enregistré à l'aide du spectromètre et de la barrette CCD, avait révélé l'existence de trois bandes dégradées vers le violet, chacune présentant une tête P et une tête Q intenses dans la région  $17600 - 17800 \text{ cm}^{-1}$ . C'est donc d'abord cette région que nous avons étudiée à l'aide du laser à colorant accordable en fréquence, en utilisant la modulation de vitesse comme technique de détection en absorption. La présence des trois bandes observées en émission a été mise en évidence par la technique de modulation de vitesse également, ce qui nous a fourni la preuve qu'il s'agissait bien d'un spectre d'ion moléculaire.

Chacune des trois bandes de ce système présente une branche P, une branche Q et une branche R, sans aucune trace de structure fine pour les raies attribuées (allant jusqu'à une valeur maximale de J égale à 77). Les trois têtes P, formées à des valeurs de J d'environ 30, sont situées à  $17600.1$ ,  $17650.9$  et  $17708.5 \text{ cm}^{-1}$ . Parmi les trois branches (P, Q et R), la branche P est plus intense que la branche R pour les trois bandes, ce qui est caractéristique d'une transition  $\Delta\Lambda=-1$ .

La bonne sensibilité de la technique de modulation de vitesse nous a permis d'obtenir un rapport signal / bruit élevé et nous avons ainsi été capables d'enregistrer les premières raies, près de l'origine, de chacune des trois bandes. Par exemple, la Figure IV.1 présente une portion du spectre de la bande dont l'origine se situe à  $17611.3 \text{ cm}^{-1}$ . On voit clairement sur la Figure IV.1 l'origine de cette bande, et l'analyse rotationnelle (présentée dans la section suivante) a montré que la première raie P était la raie P(4), correspondant à la transition entre le premier niveau rotationnel  $J'=4$  d'un état électronique inférieur  ${}^3\Phi_4$  et le premier niveau rotationnel  $J'=3$  d'un état électronique excité  ${}^3\Delta_3$ . De même, l'observation des raies P(3) et P(2) pour les deux autres bandes ont permis de les identifier comme étant les transitions  ${}^3\Delta_2 - {}^3\Phi_3$  (la bande dont l'origine se trouve à  $17662.913 \text{ cm}^{-1}$ ) et  ${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$  (la bande dont l'origine se trouve à  $17721.610 \text{ cm}^{-1}$ ) du même système  ${}^3\Delta - {}^3\Phi$ .

Cette attribution nous a été bien sûr suggérée dès le début par la ressemblance entre le spectre observé et le spectre de la transition  $[17.8]{}^3\Delta - X{}^3\Phi$  de  $\text{TiCl}^+$ , présentée dans le chapitre précédent. La présence de transitions "satellites" ( $\Delta\Sigma\neq 0$ ) dans le spectre



**Figure IV.1** Exemple de spectre obtenu par modulation de vitesse pour le système visible  $[17.6] {}^3\Delta(3d4s) - \text{X } {}^3\Phi(3d^2)$  de  $\text{TiF}^+$ . Une portion de la bande  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4 (0,0)$  est présentée, autour de l'origine. L'identification des premières raies confirme l'attribution de ce système.

de  $\text{TiCl}^+$  nous a incité à chercher leur équivalent dans le spectre de la décharge à base de  $\text{TiF}_4$ , ce qui nous a conduit à élargir la zone spectrale balayée par le laser. Malgré nos efforts, aucune transition "satellite" n'a été observée. Une discussion sur l'absence de ces bandes dans notre spectre sera développée dans la section IV.5.

En revanche, en plus des trois bandes "intenses" présentées ci-dessus, une autre bande, beaucoup moins intense a été observée du côté violet du spectre. En balayant la fréquence du laser vers les nombres d'onde croissants nous avons mis en évidence une tête P (située à  $17806.3 \text{ cm}^{-1}$ ). La présence d'une branche Q exclut l'attribution de cette bande à une transition  $\Delta\Omega = 0$  (ce qui est équivalent à  $\Delta\Sigma = +1$ , car  $\Delta\Lambda = -1$ ).

L'analyse effective que nous avons entreprise par la suite nous a conduit à considérer cette bande comme la transition entre les niveaux  ${}^3\Delta_1(v=1)$  et  ${}^3\Phi_2(v=1)$ , les trois bandes "intenses" étant elles-mêmes attribuées aux transitions  $v'=0 - v''=0$  du même système  ${}^3\Delta - {}^3\Phi$ . Cette attribution s'appuie également sur des considérations d'intensité: les bandes attribuées comme étant des transitions (1,1) (celle qui vient d'être décrite,  ${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$ , et les deux autres,  ${}^3\Delta_2 - {}^3\Phi_3$  et  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4$ , présentées ci-dessous) sont entre 5 et 10 fois plus faibles que les trois bandes considérées comme (0,0).

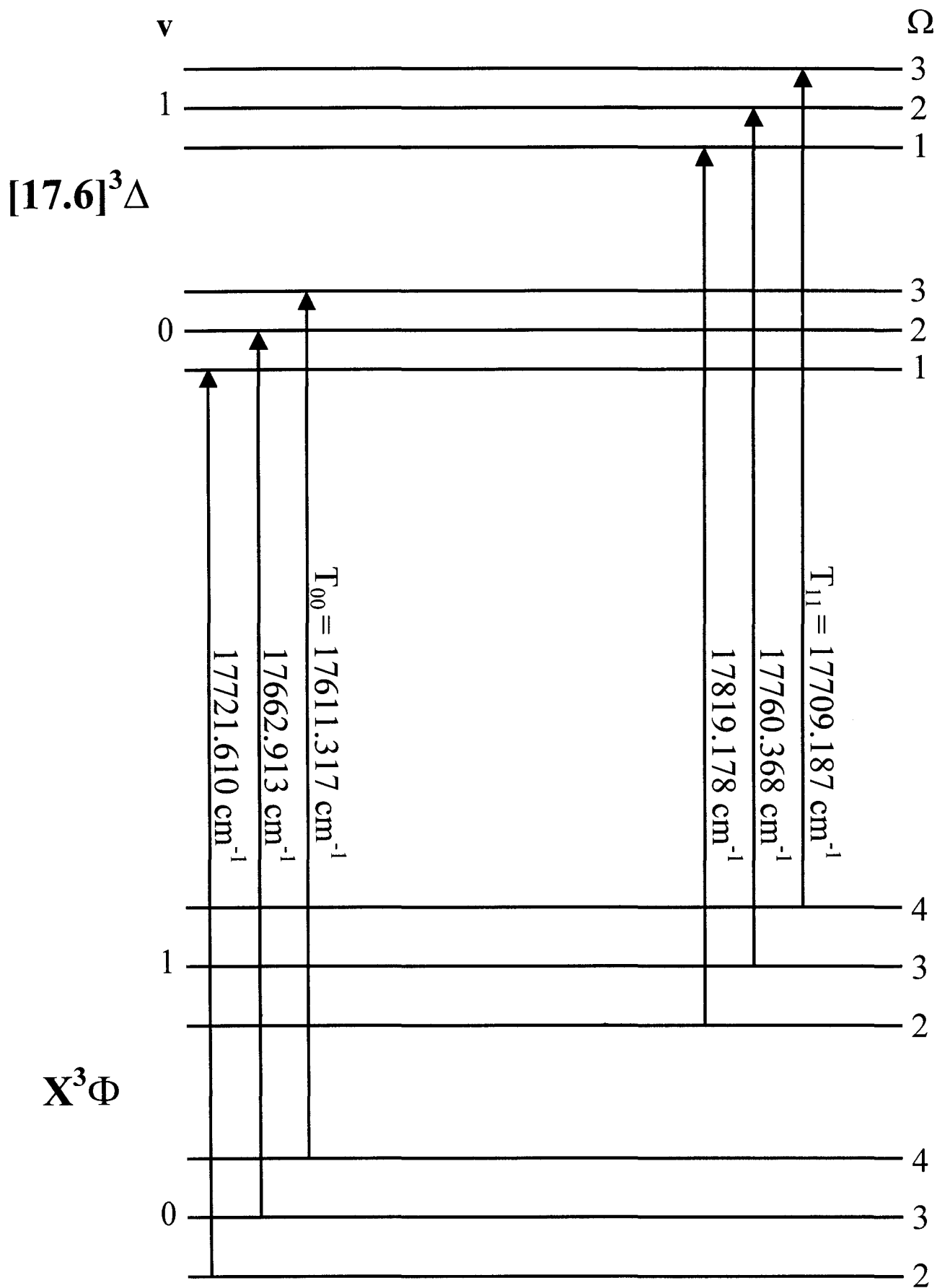
Compte tenu de ces rapports d'intensité, nous avons eu de la chance que cette transition  ${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$  (1,1) se trouve relativement isolée dans le spectre, et ne soit pas recouverte par les transitions (0,0), beaucoup plus intenses. Ainsi, en utilisant la valeur qui a pu être obtenue pour le décalage entre les origines des transitions 1-1 et 0-0 correspondantes, nous avons recherché les deux autres transitions 1-1,  ${}^3\Delta_2 - {}^3\Phi_3$  et  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4$ , situées dans une région où se trouvent également les transitions beaucoup plus intenses 0-0.

Les trois branches P, Q, R ont été identifiées pour la transition  ${}^3\Delta_2 - {}^3\Phi_3$  (1,1), dont l'origine se situe à  $17760.368 \text{ cm}^{-1}$ , et qui n'est que légèrement recouverte par la transition  ${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$  (0,0). Par contre, la transition  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4$  (1,1) est fortement recouverte par la transition  ${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$  (0,0) et dans ce cas seule la branche P a pu être identifiée. En effet, l'origine de la transition faible  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4$  (1,1) se situe à  $17709.187 \text{ cm}^{-1}$ , alors que la tête P de la transition intense  ${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$  (0,0) se trouve à  $17708.5 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui fait que les branches R et Q de la transition (1,1) sont complètement recouvertes par les branches P et Q de la transition (0,0).

Un schéma résumant les transitions observées et les niveaux d'énergie impliqués est présenté dans la figure IV.2. Ce système a été attribué à la transition  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiF}^+$ , ayant comme base de départ l'analogie avec  $\text{TiCl}^+$ . En effet, à part l'absence des bandes satellites, la structure du spectre est fortement similaire à la situation rencontrée lors de l'étude du système  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiCl}^+$ . Le fait que  $\text{TiCl}_4$  ait été remplacé par  $\text{TiF}_4$  dans cette étude nous suggère que ce nouveau spectre puisse être attribué à  $\text{TiF}^+$ . Ceci nous a été confirmé en identifiant les raies isotopiques dans le spectre. Le titane présente cinq isotopes (voir les abondances présentées dans la section III.3.4), alors que le fluor est à 100%  $^{19}\text{F}$  [Mills *et al.* 1988]. Nous avons d'abord considéré que le spectre observé appartenait à l'isotopomère principal  $^{48}\text{TiF}^+$  et ensuite nous avons cherché les raies des ions moléculaires contenant les 4 autres isotopes du titane. Ceci a été entrepris en utilisant une simulation basée sur les relations isotopiques "classiques" [Herzberg 1950] et sur les données fournies par l'analyse des transitions vibrationnelles 0-0 de l'isotopomère principal  $^{48}\text{TiF}^+$ . En conséquence, une série de raies isotopiques appartenant à  $^{46}\text{TiF}^+$ ,  $^{47}\text{TiF}^+$ ,  $^{49}\text{TiF}^+$  et  $^{50}\text{TiF}^+$  a pu être rapidement attribuée dans la région spectrale  $17700 - 17800 \text{ cm}^{-1}$  pour les trois sous-systèmes, confirmant l'identification de  $\text{TiF}^+$ .

## IV.4 Analyse rotationnelle effective

En l'absence de bande "satellite", il ne nous a pas été possible de traiter les données expérimentales dont nous disposons à l'aide d'un modèle matriciel. En effet, seule l'observation de bandes "satellites" permet de déterminer les intervalles entre les composantes spin – orbite. En effet, si l'on se situe dans le cas (a) de Hund pour les deux états mis en jeu par la transition considérée, les constantes spin – orbites des états supérieur et inférieur ne peuvent pas être déduites directement des données expérimentales. Tout ceci se traduit par le fait que les niveaux représentant les diverses valeurs de  $\Omega$  sur la Figure IV.2 ne peuvent pas être positionnés ensemble sur la même échelle d'énergie.



**Figure IV.2** Schéma des transitions observées pour le système visible  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiF}^+$ .

En conséquence, les six transitions observées, correspondant aux diverses composantes spin – orbite (voir Figure IV.2), ont été analysées séparément (bande par bande), en utilisant pour les termes spectraux l'expression polynomiale "classique" [Herzberg 1950] donnée par la relation [III.1].

Dans le traitement des données expérimentales, effectué à l'aide de la même procédure de moindres carrés que celle utilisée pour l'étude de  $\text{TiCl}^+$ , chaque raie a été pondérée par l'incertitude expérimentale estimée à  $0.005 \text{ cm}^{-1}$ . Au total, 620 raies rotationnelles appartenant aux transitions vibrationnelles 0-0 et 1-1 du système  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiF}^+$  ont été attribuées. Les nombres d'onde de ces raies, ainsi que les différences "observé – calculé" résultant de la procédure d'ajustement, peuvent être retrouvés dans la Table 1 de notre publication [Focsa *et al.* 1998a], présentée dans l'Annexe A de ce mémoire.

Les constantes effectives déduites de l'analyse rotationnelle pour les niveaux  $[17.6]^3\Delta(v=0,1)$  et  $X^3\Phi(v=0,1)$  de  $^{48}\text{TiF}^+$  sont présentées dans la Table IV.1. On peut noter (Table IV.1) que le nombre de raies introduites dans la procédure d'ajustement de chaque transition est suffisant pour donner des paramètres significatifs sauf pour la transition  $^3\Delta_3 - ^3\Phi_4 (1,1)$  pour laquelle seulement 20 raies P ont été observées (avec une valeur maximale de J égale à 23) du fait des recouvrements qui ont été discutés dans la section précédente. En conséquence, nous avons décidé de fixer, dans le traitement par moindres carrés de cette bande, les valeurs des constantes D' et D" à zéro, puisque l'influence de ces paramètres du deuxième ordre n'est pas significative pour de si faibles valeurs de J. Comme on peut remarquer en regardant la Table IV.1, le fait de fixer ces paramètres n'a pas détérioré la qualité de l'ajustement et la valeur RMS obtenue ( $0.0055 \text{ cm}^{-1}$ ) est de l'ordre de l'incertitude expérimentale.

De plus, les constantes rotationnelles B' et B" obtenues pour cette transition sont bien dans le domaine attendu, comme on peut le vérifier en calculant les paramètres  $\alpha'$  et  $\alpha''$  (où  $\alpha = B(v=0) - B(v=1)$ ). En effet, en utilisant les données de la Table IV.1, on obtient:

- $\alpha' = 0.002491 \text{ cm}^{-1}$  et  $\alpha'' = 0.002236 \text{ cm}^{-1}$  pour les transitions  $^3\Delta_3 - ^3\Phi_4$
- $\alpha' = 0.002415 \text{ cm}^{-1}$  et  $\alpha'' = 0.002378 \text{ cm}^{-1}$  pour les transitions  $^3\Delta_2 - ^3\Phi_3$
- $\alpha' = 0.002158 \text{ cm}^{-1}$  et  $\alpha'' = 0.002192 \text{ cm}^{-1}$  pour les transitions  $^3\Delta_2 - ^3\Phi_3$

**Table IV.1**

Paramètres effectifs obtenus en utilisant le modèle polynomial pour les bandes principales ( $\Delta\Sigma = 0$ ) 0 – 0 et 1 – 1 du système visible  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $^{48}\text{TiF}^+$ .

Paramètre <sup>a</sup>	<sup>3</sup> $\Delta_3 - ^3\Phi_4$		<sup>3</sup> $\Delta_2 - ^3\Phi_3$		<sup>3</sup> $\Delta_1 - ^3\Phi_2$	
	0-0	1-1	0-0	1-1	0-0	1-1
$T_{v'v''}$	17 611.317(1)	17 709.187(7)	17 662.913(1)	17 760.368(1)	17 721.610(1)	17 819.178(1)
$B_v^{\text{eff}'}$	0.407 885(22)	0.405 394(592)	0.405 177(20)	0.402 762(38)	0.402 336(20)	0.400 178(33)
$B_v^{\text{eff}''}$	0.393 675(22)	0.391 107(551)	0.392 000(20)	0.389 622(38)	0.390 434(20)	0.388 242(32)
$D_v^{\text{eff}'} \times 10^7$	4.00(7)	0 <sup>b</sup>	3.35(7)	3.49(25)	2.86(5)	3.50(21)
$D_v^{\text{eff}''} \times 10^7$	4.23(7)	0 <sup>b</sup>	3.86(7)	3.57(25)	3.65(5)	4.28(21)
R.M.S.	0.0045	0.0055	0.0040	0.0050	0.0050	0.0045
Raies attribuées	112	20	123	93	156	116

<sup>a</sup> Les valeurs des constantes sont en  $\text{cm}^{-1}$ . Toutes les incertitudes sont  $1\sigma$ .

<sup>b</sup> Fixé (voir texte).



Pourtant, à cause du nombre limité de raies identifiées, les paramètres B' et B'' sont moins précis pour la transition  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4$  (1,1) que pour les deux autres transitions (1,1). En conséquence, nous n'avons utilisé que les paramètres correspondant aux transitions  ${}^3\Delta_2 - {}^3\Phi_3$  (1,1) et  ${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$  (1,1) dans la détermination des structures d'équilibre, comme expliqué dans la section suivante.

Pour les cinq autres bandes (0-0 et 1-1) tous les paramètres effectifs ont été ajustés librement par le programme de moindres carrés. Les valeurs RMS obtenues ne dépassent pas l'incertitude expérimentale et aucune déviation n'a été observée dans les différences "observé – calculé", ce qui confirme que les niveaux étudiés ne sont pas affectés par des perturbations (aucune perturbation locale n'a été observée jusqu'à la valeur maximale de J égale à 77 des raies identifiées et utilisées dans l'analyse).

La faible intensité des signaux dus aux quatre autres isotopomères, n'a pas permis d'entreprendre une analyse rotationnelle et l'identification de quelques raies dans le spectre a été seulement utilisée pour confirmer l'attribution de ce spectre à l'espèce moléculaire  $\text{TiF}^+$ .

## IV.5 Estimation des paramètres spin – orbite et des constantes de vibration des états $[17.6]{}^3\Delta$ et $X{}^3\Phi$ de $\text{TiF}^+$

### Les paramètres spin – orbite

La détermination "directe" à partir des données expérimentales (en utilisant un modèle matriciel dans le cas (a) de Hund) des constantes spin – orbite A des deux états électroniques impliqués dans le système  $[17.6]{}^3\Delta - X{}^3\Phi$  de  $\text{TiF}^+$  n'est pas possible dans le cas que nous étudions à cause de l'absence des bandes "satellites" ( $\Delta\Sigma \neq 0$ ) de ce système. Nous pouvons faire ici quelques remarques sur l'absence de ces bandes dans le spectre de  $\text{TiF}^+$ . La présence de ces bandes (normalement interdites par les règles de sélection) dans le spectre de  $\text{TiCl}^+$  était induite par la forte interaction entre l'état fondamental  $X{}^3\Phi$  et le premier état excité  $A{}^3\Delta$ , séparés par seulement  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  (voir

Chapitre III). Comme on va le voir dans le Chapitre V, les calculs effectués à l'aide de la théorie du champ de ligand indiquent que la distance entre les états correspondants de  $\text{TiF}^+$  est beaucoup plus importante que dans le cas de  $\text{TiCl}^+$ . En conséquence, l'interaction entre ces deux états est beaucoup plus faible dans le cas de  $\text{TiF}^+$  et la perturbation produite n'est pas assez forte pour être observée dans le spectre.

Ceci peut être vérifié au niveau purement expérimental en considérant deux aspects. Tout d'abord, on peut remarquer que les espacements entre les origines des bandes 1 – 1 et 0 – 0 des trois transitions observées sont presque égaux:

$$\begin{aligned} T_{1-1} - T_{0-0} &= 97.567 \text{ cm}^{-1} && \text{pour } [17.6]^3\Delta_1 - X^3\Phi_2 \\ &97.455 \text{ cm}^{-1} && \text{pour } [17.6]^3\Delta_2 - X^3\Phi_3 \\ &97.873 \text{ cm}^{-1} && \text{pour } [17.6]^3\Delta_3 - X^3\Phi_4 \end{aligned}$$

En tenant compte du fait que l'état supérieur  $[17.6]^3\Delta$  n'est affecté par aucune perturbation (comme cela a déjà été observé pour l'état correspondant  $[17.8]^3\Delta$  de  $\text{TiCl}^+$ ), ces espacements égaux prouvent que l'état inférieur  $X^3\Phi$  de  $\text{TiF}^+$  n'est pas perturbé non plus.

Deuxièmement, on observe que les constantes de rotation effectives  $B^{\text{eff}}$  des trois composantes spin – orbite  $\Sigma = -1, 0, +1$  pour les niveaux de vibration observés  $v = 0$  et  $v = 1$  de l'état fondamental  $X^3\Phi$  suivent l'évolution régulière (quasi – linéaire en  $\Sigma$ ) prédite par l'équation [III.2] pour un état non – perturbé proche du cas (a) de Hund. Ainsi, en considérant par exemple les valeurs effectives listées dans la Table IV.1 pour les niveaux  $v = 0$ , on trouve:

- pour l'état fondamental  $X^3\Phi$

$$B_v^{\text{eff}}(\Sigma = +1) - B_v^{\text{eff}}(\Sigma = 0) = 0.001675(42) \text{ cm}^{-1}$$

$$B_v^{\text{eff}}(\Sigma = 0) - B_v^{\text{eff}}(\Sigma = -1) = 0.001566(40) \text{ cm}^{-1}$$

- pour l'état excité  $[17.6]^3\Delta$

$$B_v^{\text{eff}}(\Sigma = +1) - B_v^{\text{eff}}(\Sigma = 0) = 0.002708(42) \text{ cm}^{-1}$$

$$B_v^{\text{eff}}(\Sigma = 0) - B_v^{\text{eff}}(\Sigma = -1) = 0.002841(40) \text{ cm}^{-1}$$

On remarque que cette évolution quasi – linéaire en  $\Sigma$  est suivie par les constantes de rotation de l'état  $X^3\Phi$  dans la même mesure que par les constantes de rotation de l'état (non – perturbé)  $[17.6]^3\Delta$ , ce qui renforce l'idée que l'état fondamental de  $TiF^+$  n'est pas perturbé. Notons également que les deux points de vérification détaillés plus haut n'ont pas été satisfaits lors de l'étude de  $TiCl^+$  (voir section III.4.3).

En l'absence d'information expérimentale permettant de relier les trois composantes spin – orbite d'un niveau vibrationnel donné sur une même échelle d'énergie, nous pouvons dériver indirectement une estimation de la constante spin – orbite  $A$  en utilisant l'équation [III.2]. A partir de cette relation on obtient:

$$A_v \cong \frac{4B_v^2}{\Lambda \left( B_v^{\text{eff}}(\Sigma = +1) - B_v^{\text{eff}}(\Sigma = -1) \right)} \quad [\text{IV.1}]$$

avec

$$B_v \cong \frac{B_v^{\text{eff}}(\Sigma = +1) + B_v^{\text{eff}}(\Sigma = 0) + B_v^{\text{eff}}(\Sigma = -1)}{3} \quad [\text{IV.2}]$$

En utilisant les constantes de rotation effectives présentées dans la Table IV.1, on obtient:

$$A(X^3\Phi(v=0)) \cong 63.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$A([17.6]^3\Delta(v=0)) \cong 59.2 \text{ cm}^{-1}$$

On peut comparer ces valeurs à des estimations théoriques. En effet, en adoptant pour l'ion  $TiF^+$  le même modèle ionique  $Ti^{2+} - F^-$  que pour l'espèce isovalente  $TiCl^+$ , on trouve (voir Chapitre V) que les états  $X^3\Phi$  et  $[17.6]^3\Delta$  de  $TiF^+$  proviennent respectivement des mêmes configurations atomiques  $3d^2(\delta\pi)$  et  $3d4s(\delta\sigma)$  de  $Ti^{2+}$  que les états  $X^3\Phi$  et  $[17.8]^3\Delta$  de  $TiCl^+$ . Dans ces conditions, d'après les formules [III.69] on obtient comme valeurs des constantes spin – orbite de ces deux états:

$$A(X^3\Phi(v=0)) \cong 60.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$A([17.6]^3\Delta(v=0)) \cong 57.0 \text{ cm}^{-1}$$

L'excellent accord (différence inférieure à 4%) constaté entre les valeurs théoriques et expérimentales renforce la validité du modèle ionique pour  $TiF^+$ . D'autre

part, la relation [III.2] (et donc [IV.1] qui en découle) est valable pour un état  $^3\Lambda$  proche du cas (a) de Hund. On peut aisément vérifier que la relation [Lefebvre – Brion and Field 1986]:

$$A\Lambda \gg BJ(2S)^{1/2} \quad [IV.3]$$

qui établit le domaine de validité du cas (a) de Hund est bien satisfaite pour les valeurs de  $J$  observées (allant jusqu'à  $J_{\max} \sim 80$ ), donc l'application des équations [III.2] et [IV.1] est tout à fait justifiée.

### Les constantes de vibration

Les bandes vibrationnelles 0 – 1 et 1 – 0 du système  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  n'ont pas été observées dans nos spectres, à cause de leur faible intensité. Ceci signifie que les intervalles vibrationnels ne peuvent pas être déterminés directement à partir de données expérimentales. Cependant, on peut avoir une estimation indirecte sur les valeurs des constantes de vibration  $\omega_e$  et  $\omega_e x_e$  des deux états en utilisant les relations bien connues de Kratzer (voir l'équation [III.8]) et de Pekeris (équation [III.11]).

En appliquant la relation de Kratzer on trouve pour l'état supérieur  $[17.6]^3\Delta$  une valeur:

$$\omega'_e \cong 880 \text{ cm}^{-1}$$

Dans le calcul de cette constante nous avons utilisé les valeurs:

$$B'_e = B'_0 + \frac{1}{2}\alpha'_e = 0.403990 \text{ cm}^{-1}$$

$$D'_e \cong D'_0 = 3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

où  $B'_0$  et  $D'_0$  sont les moyennes (voir équation [IV.2]) des valeurs effectives des constantes de rotation et de distorsion centrifuge, respectivement, correspondant aux trois composantes spin – orbite du niveau  $[17.6]^3\Delta(v=0)$ . Par contre,  $\alpha'_e$  a été calculé comme la moyenne des valeurs  $\alpha' = B_1^{\text{eff}} - B_0^{\text{eff}}$  (voir plus haut) correspondant seulement aux composantes spin – orbite  $\Sigma = 0$  et  $\Sigma = -1$ , à cause de l'importante incertitude de la constante effective  $B_1^{\text{eff}}$  correspondant à la composante  $\Sigma = +1$  (voir Table IV.1).

D'une manière similaire, on trouve pour l'état inférieur  $X^3\Phi$ :

$$B_e'' = 0.390894 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_e'' = 3.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e'' \cong 781 \text{ cm}^{-1}$$

Ensuite, en utilisant les valeurs des paramètres  $B_e$ ,  $\alpha_e$  et  $\omega_e$  déterminées plus haut, on peut trouver, à l'aide de la relation de Pekeris:

$$\omega_e' x_e' \cong 3.8 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour l'état } [17.6]^3\Delta$$

$$\omega_e'' x_e'' \cong 3.4 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour l'état } X^3\Phi$$

On peut faire une comparaison entre ces estimations et la différence (expérimentale) entre les origines des bandes  $1-1$  et  $0-0$ , car:

$$T_{1-1} - T_{0-0} \cong \omega_e' - \omega_e'' - 2(\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e'') \quad [\text{IV.4}]$$

Un très bon accord est trouvé entre la valeur calculée sur la base des estimations faites ci-dessus:

$$\omega_e' - \omega_e'' - 2(\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e'') = 98.2 \text{ cm}^{-1}$$

et les valeurs expérimentales "directes"  $T_{1-1} - T_{0-0}$  correspondant aux trois composantes spin-orbite (à savoir,  $97.567 \text{ cm}^{-1}$ ,  $97.455 \text{ cm}^{-1}$ , et  $97.873 \text{ cm}^{-1}$ ).

La Table IV.2 rassemble les valeurs des constantes à l'équilibre (déterminées directement ou indirectement à partir des données expérimentales) des états  $X^3\Phi$  et  $[17.6]^3\Delta$  de  $\text{TiF}^+$ . Il faut noter que les incertitudes affichées dans la Table IV.2 prennent en compte seulement les incertitudes sur les données expérimentales utilisées, mais ne tiennent pas compte du caractère approximatif des relations employées pour déduire les diverses constantes présentées dans cette Table. La contribution de ces approximations dans l'incertitude finale ("réelle") affectant chaque constante est difficile à quantifier, cependant nous estimons que les incertitudes "réelles" sont au maximum un ordre de grandeur plus importantes que les incertitudes "expérimentales" affichées dans la Table IV.2.

Par exemple, en utilisant les données  $T_{00}$  de la Table IV.1 et la relation [III.3], on obtient un système de trois équations avec trois inconnues dont la solution est:

**Table IV.2** Constantes moléculaires d'équilibre pour les états électroniques  $[17.6]^3\Delta$  et  $X^3\Phi$  de  $^{48}\text{TiF}^+$ .

Constante <sup>a</sup>	$[17.6]^3\Delta$	$X^3\Phi$
$\omega_e$	880(8) <sup>b</sup>	781(6) <sup>b</sup>
$\omega_e x_e$	3.8(2) <sup>c</sup>	3.4(2) <sup>c</sup>
$A_e$	59.2(5) <sup>d</sup>	63.2(8) <sup>d</sup>
$\alpha_e$	0.002287(55) <sup>e</sup>	0.002285(55) <sup>e</sup>
$B_e$	0.403990(48) <sup>f</sup>	0.390894(48) <sup>f</sup>
$10^7 D_e$	3.40(6) <sup>g</sup>	3.91(6) <sup>g</sup>
$R_e$ (Å)	1.7509(1) <sup>h</sup>	1.7800(1) <sup>h</sup>

<sup>a</sup> Les valeurs des constantes sont en  $\text{cm}^{-1}$  si pas indiqué autrement. Toutes les incertitudes sont  $1\sigma$ . Ces incertitudes prennent en compte seulement les incertitudes sur les données expérimentales utilisées, et non pas le caractère approximatif des relations employées pour déduire les diverses constantes présentées.

<sup>b</sup> Valeur estimée à partir de la relation de Kratzer.

<sup>c</sup> Valeur estimée à partir de la relation de Pekeris.

<sup>d</sup>  $A_e \cong A_0$ , estimée à l'aide de la théorie des perturbations, en utilisant les données expérimentales pour les niveaux  $v=0$

<sup>e</sup> Calculé comme la moyenne des valeurs  $\alpha$  pour les composantes spin – orbite  $\Sigma=0$  et  $\Sigma=-1$  (les composantes  $\Sigma=+1$  n'ont pas été considérées du fait de l'importante incertitude affectant les paramètres  $B(v=1)$ ).

<sup>f</sup> Calculé en utilisant les paramètres  $\bar{B}$  ( $v=0$ ) et les valeurs des  $\alpha_e$ .

<sup>g</sup>  $D_e \cong D_0$ , calculé comme moyenne des paramètres effectifs  $D_0^{\text{eff}}$  correspondant aux trois composantes spin – orbite.

<sup>h</sup> Calculé en utilisant les paramètres  $B_e$ .

$$T_0([17.6]^3\Delta(v=0)) = 17665.280(1) \text{ cm}^{-1} \text{ (avec } T_0(X^3\Phi(v=0)) \text{ fixé à 0)}$$

$$3A(X^3\Phi(v=0)) - 2A([17.6]^3\Delta(v=0)) = 55.146(1) \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda([17.6]^3\Delta(v=0)) - \lambda(X^3\Phi(v=0)) = 1.775(4) \text{ cm}^{-1}$$

Par ailleurs, en utilisant les estimations présentées dans la Table IV.2, on obtient une valeur:

$$3A(X^3\Phi) - 2A([17.6]^3\Delta) = 71.2(34) \text{ cm}^{-1}$$

On observe donc que pour mettre en accord cette valeur avec la valeur de 55.146  $\text{cm}^{-1}$ , dérivée directement de l'expérience, les incertitudes "réelles" affectant les constantes spin-orbite présentées dans la Table IV.2 devraient être environ cinq fois plus élevées que les incertitudes "expérimentales" affichées. Enfin, outre ces considérations sur les incertitudes, ce calcul simple nous permet d'obtenir une information sur les constantes spin-spin, qui n'avaient pas été considérées dans nos estimations. On peut noter que la différence  $\lambda([17.6]^3\Delta(v=0)) - \lambda(X^3\Phi(v=0)) = 1.775(4) \text{ cm}^{-1}$  ainsi obtenue pour  $\text{TiF}^+$  est similaire à la différence  $\lambda([17.6]^3\Delta(v=0)) - \lambda(X^3\Phi(v=0)) = 1.900(2) \text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\text{TiCl}^+$  (voir Table III.5).

## IV.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la première observation de l'ion moléculaire  $\text{TiF}^+$ . Une nouvelle cellule de décharge, capable de travailler à température plus élevée, associée à notre dispositif expérimental basé sur la technique d'absorption laser à modulation de vitesse, nous a permis de produire cette nouvelle espèce moléculaire en utilisant comme précurseur le tétrafluorure de titane, qui se trouve en phase solide sous conditions normales de pression et de température.

Nous avons observé (dans un premier temps en utilisant la spectroscopie d'émission) un système de bandes dans la région jaune – vert du spectre et le spectre à haute résolution de ce système a été ensuite enregistré à l'aide de la technique de modulation de vitesse. Les bandes observées ont été identifiées comme étant les transitions 0 – 0 et 1 – 1 du système  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiF}^+$ . Une analyse rotationnelle effective (en utilisant un modèle polynomial pour les termes spectraux) de ces transitions a été effectuée et des constantes moléculaires ont été déterminées pour les niveaux  $[17.6]^3\Delta(v=0,1)$  et  $X^3\Phi(v=0,1)$ .

Seules les bandes principales ( $\Delta\Sigma \neq 0$ ) de ce système ont été identifiées, ce qui ne nous a pas permis d'analyser ce système à l'aide d'un modèle matriciel dans le cas (a) de Hund, comme cela a été fait pour l'espèce isovalente  $\text{TiCl}^+$ . La présence des bandes "satellites" dans les spectres de  $\text{TiCl}^+$  était due à la perturbation induite par l'état

$A^3\Delta(3d^2)$ , alors que l'absence de ces bandes dans le spectre de  $TiF^+$  est expliquée par l'énergie d'excitation plus élevée de l'état correspondant  $^3\Delta(3d^2)$ , comme on va le voir dans le Chapitre V. Il est significatif qu'aucune perturbation n'a été identifiée dans le spectre de  $TiF^+$ , pour les niveaux vibrationnels observés  $v = 0$  et  $1$  de l'état électronique fondamental  $X^3\Phi$ , au contraire de ce qui avait été observé pour  $TiCl^+$  (voir Chapitre III).

Une perspective possible pour ce travail serait d'essayer d'améliorer l'ensemble des paramètres de notre technique expérimentale, afin de pouvoir mettre en évidence l'état électronique  $^3\Delta(3d^2)$ , en tirant avantage des prédictions offertes par la théorie du champ de ligand sur la position de cet état (voir Chapitre V).



# Chapitre V

## Etude comparée des structures électroniques des ions $\text{TiCl}^+$ et $\text{TiF}^+$ et des molécules neutres $\text{TiCl}$ et $\text{TiF}$ par la théorie du champ de ligand

### V.1 Introduction

Bien que cette thèse ait un caractère expérimental prépondérant, nous présenterons dans ce chapitre une étude théorique comparée des ions moléculaires que nous avons étudiés du point de vue expérimental,  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$ , ainsi que des molécules neutres associées  $\text{TiCl}$  et  $\text{TiF}$ . Cette étude théorique a été effectuée à l'aide de la théorie du champ de ligand, une théorie pseudo – atomique simple à laquelle nous avons eu l'occasion de nous initier en 1996 lors d'une collaboration avec le Dr. Mohammed Bencheïkh, au Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique de l'USTL.

D'un point de vue général, l'étude des molécules contenant des métaux de transition 3d et de leurs ions s'est révélée être d'un grand intérêt pour l'astrophysique et pour la chimie à haute température [Coulson and Claydon 1967, Spinrad and Wing 1969]. Au contraire des oxydes des métaux à couche 3d ouverte [Bakalbassis *et al.* 1996 et les références citées], les investigations théoriques sur les halogénures de ces éléments sont relativement récentes: scandium [Langhoff *et al.* 1988, Boutassetta *et al.*

1996, Bencheïkh 1997a], vanadium [Averyanov and Khait 1989], chrome [Bencheïkh *et al.* 1997], fer [Delaval and Schamps 1982, Bauschlicher 1996, Bencheïkh 1997b], nickel [Carette *et al.* 1993], et cuivre [Dufour *et al.* 1982, Winter and Huestis 1987, Ramirez – Solis *et al.* 1990, 1992].

Les spectres de ces composés sont très denses à cause du très grand nombre d'états générés par la valeur importante du spin, ce qui rend leur analyse spectroscopique difficile pour les expérimentateurs. Du point de vue de la chimie quantique, prendre en compte les effets de corrélation et d'échange, dus aux couches d ouvertes, nécessite des calculs *ab initio* qui demandent beaucoup de temps – machine, et sont donc extensifs et coûteux. Pour contourner ce problème, quelques techniques variationnelles ont été proposées dans la littérature [Bacon and Zerner 1979, Szasz 1985, Labanowski and Andzelm 1991]. Une technique beaucoup plus simple, qui s'est imposée depuis les travaux de Dulick [1982], Field [1982] et Rice *et al.* [1985], est la théorie du champ de ligand. Dans le cadre de cette technique, le problème moléculaire est réduit à un problème pseudo – atomique, en incluant les effets de corrélation et d'échange dans les données atomiques d'entrée. Depuis sa parution, ce modèle a été appliqué avec succès pour reproduire les spectres électroniques des monoxydes et monohalogénures diatomiques à base de métaux à couches d et f ouvertes, ayant un fort caractère ionique [Schamps *et al.* 1995 et les références citées].

L'étude de  $\text{TiCl}^+$  par la théorie du champ de ligand a été motivée par nos observations expérimentales (voir Chapitre III), qui plaçaient l'état électronique  $A^3\Delta$  à environ  $350 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de l'état fondamental  $X^3\Phi$ . Cette position était en contradiction avec la prédiction de Kaledin *et al.* [1995], qui situait cet état environ  $2000 \text{ cm}^{-1}$  plus haut sur l'échelle des énergies électroniques. En plus, l'ordre des états proposé dans cette étude ( $X^3\Phi < ^3\Sigma < ^3\Pi < ^3\Delta$ ) était en contradiction avec l'ordre observé expérimentalement ( $X^3\Phi < ^3\Delta < \dots$ ). Nous avons réussi à résoudre ces contradictions [Focsa *et al.* 1998b], en remplaçant l'état  $A^3\Delta$  à sa position observée, par la prise en compte de l'interaction de configurations  $3d^2 - 3d4s$ , qui avait été négligée dans l'étude initiale de Kaledin *et al.* [1995]. Il faut noter qu'un résultat similaire a été obtenu par Kaledin et Heaven [1997b] dans leur étude parallèle, en considérant les interactions entre les configurations  $3d^2$ ,  $3d4s$  et  $4s^2$  de  $\text{Ti}^{2+}$ .

A notre connaissance, aucune étude, ni expérimentale ni théorique, concernant le spectre de l'ion  $\text{TiF}^+$ , n'existait dans la littérature au moment où nous avons commencé notre travail sur cet ion. Par contre, l'espèce isovalente  $\text{TiCl}^+$  faisait depuis quelques temps l'objet d'un grand intérêt, tant de point de vue expérimental [Kaledin and Heaven 1997a,b, Focsa *et al.* 1997a,b] que théorique [Kaledin *et al.* 1995, Focsa *et al.* 1998b]. En conséquence, quelques informations utiles sur la structure électronique de l'ion  $\text{TiF}^+$  pouvaient être obtenues par une étude comparative avec  $\text{TiCl}^+$ , puisque la structure des niveaux d'énergie des deux espèces est supposée être très similaire. Cette similarité provient du fait que les états électroniques les plus bas en énergie de  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$  sont directement corrélés, dans les deux cas, aux états atomiques de  $\text{Ti}^{2+}$ , et en conséquence la liaison ionique  $\text{Ti}^{2+} - \text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) peut être traitée par le même modèle de champ de ligand.

Même si le sujet principal de cette thèse est l'étude des ions moléculaires  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$ , nous avons choisi, dans ce chapitre théorique, de présenter également nos investigations à l'aide de la théorie du champ de ligand sur la structure électronique des molécules "mères"  $\text{TiCl}$  et  $\text{TiF}$  de ces deux ions. Notre étude initiale de  $\text{TiCl}$  a été motivée par la comparaison entre les résultats obtenus par la théorie du champ de ligand (LFT) et ceux obtenus par M. Bencheïkh en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) lors d'une collaboration avec L.G.M. Pettersson à l'Institut FYSIKUM de l'Université de Stockholm. Cette étude nous a permis également d'analyser le processus d'ionisation  $\text{TiCl} \rightarrow \text{TiCl}^+ + e^-$  et a donné lieu à une publication commune [Focsa *et al.* 1998b].

Par ailleurs, les études expérimentales menées par Bernath et ses collaborateurs sur  $\text{TiCl}$  [Ram and Bernath 1997] et  $\text{TiF}$  [Ram *et al.* 1997] ont mis fin très récemment aux controverses qui existaient depuis longtemps (voir plus bas) sur la nature de l'état fondamental de ces deux molécules. Notre étude théorique sur  $\text{TiCl}$  est en très bon accord avec l'étude expérimentale, ce qui nous a encouragé à l'étendre aussi à la molécule isovalente  $\text{TiF}$ , en utilisant le même modèle. Notre démarche a également été motivée par la parution très récente d'une étude *ab initio* sur les molécules  $\text{TiCl}$  et  $\text{TiF}$  [Boldyrev and Simons 1998], traitant trois états électroniques de ces espèces, d'où la possibilité de comparer nos résultats LFT à ces résultats *ab initio*.

## V.2 La théorie du champ de ligand: brève description

### Le principe

Dans sa version la plus simple (que nous allons utiliser dans ce qui suit), la théorie du champ de ligand (LFT) est une méthode semi - empirique destinée au calcul des positions relatives des niveaux d'énergie des molécules diatomiques ayant un fort caractère ionique [Dulick 1982, Field 1982]. Ces molécules sont formées d'un ion métallique et d'un "ligand" à couche fermée, habituellement l'anion d'un halogène ( $X^-$ ) ou de l'oxygène ( $O^{2-}$ ).

L'idée centrale de la théorie du champ de ligand est d'appliquer à l'étude de problèmes moléculaires un traitement pseudo - atomique. Dans ce genre de problèmes, les hypothèses de base du modèle sont:

- a) La liaison moléculaire est supposée purement ionique. Par exemple, pour un halogénure métallique MX:



- b) Le ligand  $X^-$  est supposé ponctuel, dépourvu de toute structure interne, négligeant de ce fait le recouvrement orbital métal - ligand.
- c) Le spectre énergétique de la molécule MX est supposé être celui de l'ion libre  $M^+$  perturbé par le champ électrique créé par la charge ponctuelle  $X^-$  située à la distance d'équilibre  $R_e$ .

On peut donc affirmer que la théorie du champ de ligand se réduit à un effet Stark inhomogène intramoléculaire.

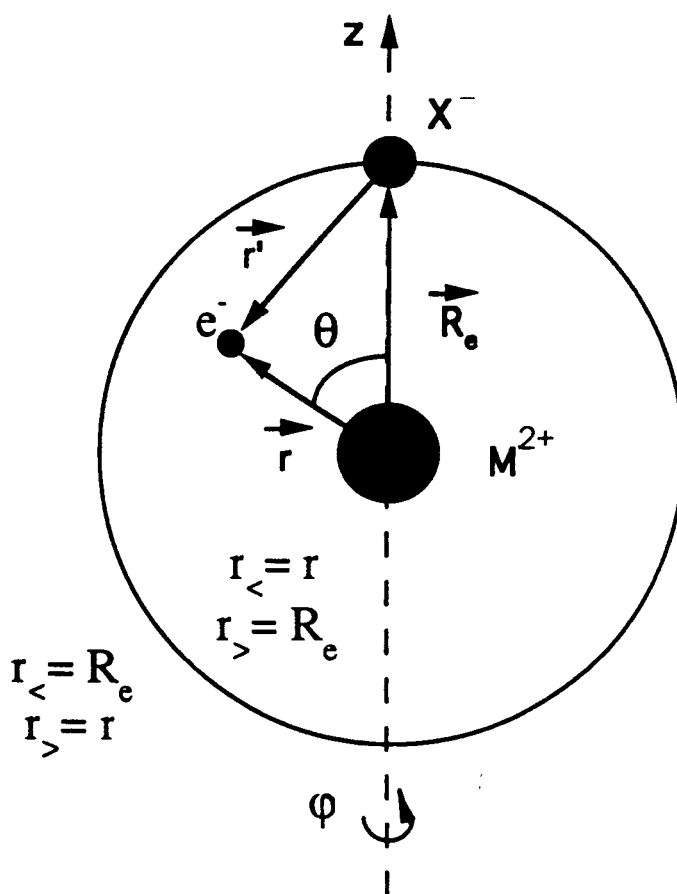
### Le hamiltonien du champ de ligand

Soit  $H_{M^+}$  le hamiltonien de l'ion atomique libre  $M^+$  et  $H^{LF}$  la perturbation due au champ électrostatique créé par  $X^-$ . Le hamiltonien total du système moléculaire MX est donc:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{M^+} + \mathbf{H}^{LF} \quad [V.2]$$

Dans le traitement général, les fonctions propres de  $\mathbf{H}_{M^+}$  sont calculées et optimisées sur les données expérimentales de  $M^+$  et pour déterminer les niveaux de la molécule  $\text{MX}$  on se limite au calcul de l'énergie perturbée au premier ordre.

Considérons le centre métallique à l'origine d'un système sphérique (Figure V.1). Pour déduire l'expression du hamiltonien du champ de ligand nous avons pris le cas le plus simple, où l'ion métallique  $M^+$  est composé d'un noyau à couche fermée  $M^{2+}$  et d'un seul électron de valence. En fait cela n'affecte pas la généralité du problème, car le



**Figure V.1** Schéma classique de la molécule  $M^+X^-$  dans le cadre du modèle de champ de ligand. Un seul électron de valence a été considéré pour l'ion  $M^+$ .

hamiltonien du champ de ligand est un opérateur mono - électronique (voir plus bas) et dans le cas de plusieurs électrons de valence on doit juste faire une sommation des hamiltoniens mono - électroniques.

L'interaction d'un électron de valence  $i$  de l'ion métallique avec le potentiel électrostatique créé par le ligand ponctuel  $X^-$  :

$$V(r'_i, \theta_i, \varphi_i) = -\frac{e}{r'_i} \quad [\text{V.3}]$$

peut être exprimée en termes de  $r_i$ , la coordonnée de l'électron  $i$  par rapport au noyau métallique, en utilisant l'expression:

$$\frac{1}{r'_i} = \frac{1}{\sqrt{r_i^2 + R_e^2 - 2r_i R_e \cos \theta_i}} = \frac{1}{r_{i>}} \sum_{k=0}^{\infty} P_k(\cos \theta_i) \left( \frac{r_{i<}}{r_{i>}} \right)^k \quad [\text{V.4}]$$

où  $P_k(\cos \theta_i)$  sont les fonctions de Legendre associées et  $r_{i<} = \min(R_e, r_i)$ ,  $r_{i>} = \max(R_e, r_i)$ . L'énergie potentielle totale du champ de ligand est obtenue en sommant les contributions  $-eV(r'_i, \theta_i, \varphi_i)$  dues aux  $N_v$  électrons de valence appartenant à l'ion métallique. Ainsi, le hamiltonien de champ de ligand est exprimé comme une somme de hamiltoniens mono - électroniques:

$$\mathbf{H}^{\text{LF}} = \sum_{i=1}^{N_v} \mathbf{h}_i^{\text{LF}} \quad [\text{V.5}]$$

où:

$$\mathbf{h}_i^{\text{LF}} = \frac{e^2}{r_{i>}} \sum_{k=0}^{\infty} P_k(\cos \theta_i) \left( \frac{r_{i<}}{r_{i>}} \right)^k \quad [\text{V.6}]$$

Cet opérateur mono - électronique peut se mettre sous forme tensorielle [Edmonds 1974, Dulick 1982]:

$$\mathbf{h}^{\text{LF}} = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{B}_0^k \mathbf{C}_0^k \quad [\text{V.7}]$$

où  $\mathbf{C}_0^k = P_k(\cos \theta)$  représente la composante  $q=0$  du tenseur sphérique  $\mathbf{C}_q^k$  défini par Racah [1942] et  $\mathbf{B}_0^k$  est donné par:

$$\mathbf{B}_0^k = \frac{e^2}{r_>} \left( \frac{r_<}{r_>} \right)^k \quad [\text{V.8}]$$

Il faut noter que dans le cas des molécules diatomiques la symétrie du groupe  $C_{\infty v}$  restreint le problème aux contributions  $q=0$  suivant l'axe internucléaire.

En considérant les fonctions d'onde mono – électroniques [Condon and Shortley 1935]:

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi) \quad [\text{V.9}]$$

on obtient l'élément de matrice:

$$\langle nlm | \mathbf{h}^{LF} | nlm \rangle = \sum_k B_0^k(nl, n'l') C_0^k(lm, l'm') \quad [\text{V.10}]$$

où les coefficients radiaux  $B_0^k(nl, n'l')$  sont définis par:

$$B_0^k(nl, n'l') = e^2 \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} r^2 dr \quad [\text{V.11}]$$

et les coefficients angulaires  $C_0^k(lm, l'm')$  ont la forme:

$$C_0^k(lm, l'm') = \delta_{mm'} (-1)^m \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ m & 0 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad [\text{V.12}]$$

Les symboles 3-j apparaissant dans la relation [V.12] limitent les termes dans la somme [V.10] aux valeurs de  $k$  telles que [Edmonds 1974]:

$$|l-l'| \leq k \leq l+l' \quad [\text{V.13}]$$

Par ailleurs, on remarque que l'intégrale [V.11] peut être séparée en deux parties correspondant aux deux régions de l'espace ( $r < R_e$  et  $r > R_e$ ) délimitées sur la Figure V.1:

$$B_0^k(nl, n'l') = e^2 \left( R_e^{-k-1} \int_0^{R_e} R_{nl} R_{n'l'} r^{k+2} dr + R_e^k \int_{R_e}^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^{l-k} dr \right) \quad [\text{V.14}]$$

Dans le cas d'une orbitale compacte centrée sur l'ion métallique on peut négliger la contribution de la deuxième intégrale et étendre le domaine de la première intégrale à l'infini, ce qui nous permet d'écrire  $B_0^k(nl)$  en fonction des moments  $\langle r^k \rangle$ :

$$B_0^k(nl) = e^2 \frac{\int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^{k+2} dr}{R_e^{k+1}} = e^2 \frac{\langle r^k \rangle}{R_e^{k+1}} \quad [V.15]$$

Comme on peut le voir dans la relation [V.12], le hamiltonien du champ de ligand est diagonal en  $m$  (dans la littérature on trouve également les notations  $m_l$  ou  $\lambda$  pour ce nombre quantique). Pourtant il faut remarquer que le hamiltonien de l'ion libre  $\mathbf{H}_{M^+}$  peut être écrit sous la forme:

$$\mathbf{H}_{M^+} = \mathbf{H}_{M^+}^{EL} + \mathbf{H}_{M^+}^{SO} \quad [V.16]$$

et que la partie spin – orbite :

$$\mathbf{H}_{M^+}^{SO} = \sum_{i=1}^{N_v} \mathbf{h}_i^{SO} = \sum_{i=1}^{N_v} \zeta(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad [V.17]$$

va "mélanger" les fonctions d'onde mono – électroniques de  $m$  différents. Nous avons choisi de traiter la contribution de la partie spin – orbite au même niveau que celle du hamiltonien du champ de ligand. Pour l'étude des ions  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$  et des molécules neutres  $\text{TiCl}$  et  $\text{TiF}$ , nous allons travailler avec les orbitales 3d et 4s du titane. Il nous semble donc utile de présenter les éléments de matrice correspondant à ces orbitales. En appliquant l'opérateur mono – électronique  $\mathbf{h}^{LF} + \mathbf{h}^{SO}$  aux fonctions d'onde d'un électron 3d, nous obtenons les éléments de matrice présentés dans la Figure V.2. Pour un électron 4s, seul le terme isotropique  $B_0^0$  apparaît:

$$\langle 4s | \mathbf{h}^{LF} + \mathbf{h}^{SO} | 4s \rangle = B_0^0(4s) \quad [V.18]$$

Comme on peut le constater, le terme  $B_0^0(nl)$  apparaît de la même manière dans tous les éléments de matrice d'une configuration donnée et il ne fait que "déplacer" les configurations les unes par rapport aux autres. De ce fait, quand on travaille dans le cadre d'une même configuration ce terme peut être omis, par contre pour les études multi – configurationnelles ce terme doit être pris en compte, dans la plupart des cas par la différence:

$$\Delta B_0^0(nl, n'l') = B_0^0(nl) - B_0^0(n'l') \quad [V.19]$$



	$ \sigma\rangle$	$ \pi\beta\rangle$	$ \pi\alpha\rangle$	$ \delta\beta\rangle$	$ \delta\alpha\rangle$
$ \sigma\rangle$	$B_0^0 + \frac{2}{7}B_0^2 + \frac{2}{7}B_0^4$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\zeta$			
$ \pi\beta\rangle$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\zeta$	$B_0^0 + \frac{1}{7}B_0^2 - \frac{4}{21}B_0^4 - \frac{\zeta}{2}$			
$ \pi\alpha\rangle$			$B_0^0 + \frac{1}{7}B_0^2 - \frac{4}{21}B_0^4 + \frac{\zeta}{2}$	$\zeta$	
$ \delta\beta\rangle$			$\zeta$	$B_0^0 - \frac{2}{7}B_0^2 + \frac{1}{21}B_0^4 - \zeta$	
$ \delta\alpha\rangle$					$B_0^0 - \frac{2}{7}B_0^2 + \frac{1}{21}B_0^4 + \zeta$

**Figure V.2** Eléments de matrice non-nuls de l'opérateur mono – électronique  $\mathbf{h}^{LF} + \mathbf{h}^{SO}$  dans la base des fonctions d'onde d'un électron 3d.

Les valeurs des paramètres  $B_0^k$  sont calculées à partir de fonctions d'onde Hartree – Fock de l'ion atomique  $M^+$  [Clementi and Roetti 1974], alors que les constantes spin – orbite  $\zeta$  sont des valeurs ajustées sur les niveaux atomiques observés [Moore 1952, Shadmi *et al.* 1968, 1969]. Il faut aussi noter que le terme électronique  $\mathbf{H}_{M^+}^{EL}$  du hamiltonien de l'ion libre  $M^+$  fait intervenir les intégrales coulombiennes et d'échange  $F^k$  et  $G^k$  [Condon and Shortley 1953, Slater 1960] et que les valeurs utilisées pour ces intégrales sont également des valeurs ajustées sur les niveaux d'énergie atomiques. En règle générale, les contribution en  $F^k$ ,  $G^k$ , et  $\zeta$  doivent reproduire le mieux possible le spectre atomique de l'ion  $M^+$ .

En résumant, on peut dire que le traitement d'un spectre électronique par la théorie du champ de ligand se déroule en trois étapes:

- 1) Calcul du hamiltonien global:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{M^+}^{EL} + \mathbf{H}_{M^+}^{SO} + \sum_k B_0^k C_0^k \quad [V.20]$$

- 2) Diagonalisation de  $\mathbf{H}$
- 3) Eventuellement, ajustement de certaines valeurs propres de  $\mathbf{H}$  aux données expérimentales disponibles.

Dans ce qui suit nous allons détailler l'application de cette procédure à l'étude des structures électroniques des ions  $TiCl^+$  et  $TiF^+$  et des espèces neutres  $TiCl$  et  $TiF$ .

## V.3 Structure électronique de $\text{TiCl}^+$ et $\text{TiF}^+$

### V.3.1 Caractère ionique $\text{Ti}^{2+} - \text{X}^-$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$ )

La procédure LFT que nous avons appliquée à l'étude des ions  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$  est basée sur le modèle des charges entières [Field 1982]. En effet, d'après le critère énergétique de Mandich *et al.* [1986], les ions moléculaires  $\text{TiX}^+$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) peuvent être raisonnablement bien traités comme étant formés des ions atomiques  $\text{Ti}^{2+}$  et  $\text{X}^-$  (voir équation (3) et Table 4 de [Mandich *et al.* 1986]). En appliquant ce critère, les états les plus bas des structures  $\text{Ti}^{2+} - \text{X}^-$  et  $\text{Ti}^+ - \text{X}^0$  sont séparés, en première approximation, par:

$$\frac{2e^2}{R_e} - [\text{IP}^{\text{II}}(\text{Ti}) - \text{EA}(\text{X})] \quad [\text{V.21}]$$

où  $R_e$  est la distance d'équilibre de  $\text{TiX}^+$ ,  $\text{IP}^{\text{II}}(\text{Ti})$  est le deuxième potentiel d'ionisation du titane, c'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de  $\text{Ti}^+$  à  $\text{Ti}^{2+} + e^-$ , et  $\text{EA}(\text{X})$  est l'affinité électronique de l'halogène  $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{F}$ .

En utilisant les valeurs atomiques:

$$\text{IP}^{\text{II}}(\text{Ti}) = 13.63 \text{ eV} \quad [\text{Moore 1952}]$$

$$\text{EA}(\text{Cl}) = 3.615 \text{ eV} \quad [\text{Hotop and Lineberger 1975}]$$

$$\text{EA}(\text{F}) = 3.399 \text{ eV} \quad [\text{Hotop and Lineberger 1975}]$$

et les valeurs des distances internucléaires:

$$R_e(\text{TiCl}^+) \cong 2.17 \text{ \AA} \quad [\text{Focsa et al. 1997a,b, Kaledin et al. 1997a,b}]$$

$$R_e(\text{TiF}^+) \cong 1.75 \text{ \AA} \quad [\text{Focsa et al. 1998a}]$$

nous obtenons les séparations:

$$[\text{Ti}^+ - \text{Cl}^0] - [\text{Ti}^{2+} - \text{Cl}^-] \cong 26300 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{Ti}^+ - \text{F}^0] - [\text{Ti}^{2+} - \text{F}^-] \cong 50200 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs sont suffisamment élevées pour nous permettre d'affirmer que les liaisons moléculaires dans les espèces  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$  ont un fort caractère ionique et pour justifier le traitement de ces ions moléculaires par le modèle des charges entières. Il faut cependant noter que cette approche formelle de l'ionicté, basée sur les charges entières, ne correspond pas à la distribution réelle des charges dans la molécule, c'est à dire qu'elle conduit à des moments dipolaires erronés [Wang and Schwarz 1995, Schamps *et al.* 1995].

### V.3.2 Les configurations atomiques considérées

Les tables de Moore [1952] nous montrent que les configurations les plus basses de l'ion atomique  $\text{Ti}^{2+}$  sont  $3d^2$  (avec les termes atomiques [ $a^3F$ ], [ $a^1D$ ], [ $a^3P$ ], [ $a^1S$ ] et [ $a^1G$ ]) et  $3d(2D)4s$  (avec les termes atomiques [ $a^3D$ ] et [ $b^1D$ ]). Nous avons en conséquence choisi ces deux configurations atomiques comme base de départ dans nos calculs de champ de ligand sur les ions moléculaires  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$ .

Au niveau atomique, on doit reproduire le spectre de l'ion  $\text{Ti}^{2+}$  à l'aide des éléments de matrice du hamiltonien:

$$\mathbf{H}_{\text{Ti}^{2+}} = \mathbf{H}_{\text{Ti}^{2+}}^{\text{EL}} + \mathbf{H}_{\text{Ti}^{2+}}^{\text{SO}} \quad [\text{V.22}]$$

Comme nous l'avons annoncé dans la section précédente, le hamiltonien spin – orbite  $\mathbf{H}_{\text{Ti}^{2+}}^{\text{SO}}$  sera traité au même niveau que le hamiltonien de champ de ligand  $\mathbf{H}^{\text{LF}}$ , donc nous allons présenter ici seulement les éléments de matrice de la partie électronique  $\mathbf{H}_{\text{Ti}^{2+}}^{\text{EL}}$  pour les termes atomiques considérés. Ces éléments de matrice sont bien connus en physique atomique (voir, par exemple [Condon and Shortley 1953], [Slater 1960], [Griffith 1961]).

Ainsi, d'après Griffith [1961] on a:

- pour la configuration  $3d^2$ :

$$E(^1S) = A(3d^2) + 14B(3d^2) + 7C(3d^2) \quad [\text{V.23}]$$

$$E(^1D) = A(3d^2) - 3B(3d^2) + 2C(3d^2) \quad [\text{V.24}]$$

$$E(^1G) = A(3d^2) + 4B(3d^2) + 2C(3d^2) \quad [\text{V.25}]$$

$$E(^3P) = A(3d^2) + 7B(3d^2) \quad [V.26]$$

$$E(^3F) = A(3d^2) - 8B(3d^2) \quad [V.27]$$

- pour la configuration  $3d(2D)4s$ :

$$E(^3D) = F_0(3d4s) - G_2(3d4s) \quad [V.28]$$

$$E(^1D) = F_0(3d4s) + G_2(3d4s) \quad [V.29]$$

Les symboles A, B et C ont été introduits par Racah [1952] et représentent des combinaisons linéaires des quantités  $F_k$ :

$$A(3d^2) = F_0(3d^2) - 49F_4(3d^2) \quad [V.30]$$

$$B(3d^2) = F_2(3d^2) - 5F_4(3d^2) \quad [V.31]$$

$$C(3d^2) = 35F_4(3d^2) \quad [V.32]$$

D'après [Condon and Shortley 1953], les termes  $F_k$  et  $G_k$  présents dans les équations ci-dessus sont directement reliés aux intégrales coulombiennes:

$$F^k(n^a l^a, n^b l^b) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{r_1 < r_2}^{r_1 > r_2} R_1^2(n^a l^a) R_2^2(n^b l^b) dr_1 dr_2 \quad [V.33]$$

$$G^k(n^a l^a, n^b l^b) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{r_1 < r_2}^{r_1 > r_2} R_1(n^a l^a) R_1(n^b l^b) R_2(n^a l^a) R_2(n^b l^b) dr_1 dr_2 \quad [V.34]$$

par l'intermédiaire des relations:

$$F_k = F^k / D_k \quad \text{et} \quad G_k = G^k / D_k \quad [V.35]$$

où  $D_k$  sont les facteurs numériques présentés dans les Tables 1<sup>6</sup> et 2<sup>6</sup> de [Condon and Shortley 1953].

Les valeurs des paramètres  $A(3d^2)$ ,  $B(3d^2)$ ,  $C(3d^2)$ ,  $F_0(3d4s)$ , et  $G_2(3d4s)$  peuvent être obtenues à partir des ajustements sur les termes atomiques [Shadmi *et al.* 1969]. On peut observer que les paramètres  $A(3d^2)$  et  $F_0(3d4s)$  sont communs à tous les termes provenant des configurations  $3d^2$  et  $3d4s$ , respectivement. Comme seul l'écart en énergie entre ces deux configurations nous intéresse, nous avons utilisé à la place de ces paramètres la différence entre les "centres de gravité" de ces deux configurations:

$$D = [3d4s] - [3d^2] = 32363 \text{ cm}^{-1} \quad [V.36]$$

déduite à partir des données listées dans la Table 1 (colonne L.S. 1a) de [Shadmi *et al.* 1969]. Il faut noter que Kaledin *et al.* [1995] attribuent cette valeur de  $32363 \text{ cm}^{-1}$  à la constante  $A(3d^2)$  alors que sa vraie signification est, à notre avis, celle donnée par la relation [V.36]. Les autres paramètres atomiques correspondant au hamiltonien électronique  $\mathbf{H}_{\text{Ti}^{2+}}^{\text{EL}}$  de  $\text{Ti}^{2+}$ , utilisés dans notre modèle, sont:

$$B(3d^2) = 834.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$C(3d^2) = 2924 \text{ cm}^{-1}$$

$$G_2(3d4s) = 1689 \text{ cm}^{-1}$$

déduits à partir de [Shadmi *et al.* 1969], en accord avec les valeurs utilisées par Kaledin *et al.* [1995].

### V.3.3 Hamiltonien de champ de ligand. Eléments de matrice. Interaction de configurations

Les termes atomiques présentés dans la section précédente, appartenant aux configurations  $3d^2$  et  $3d(2D)4s$  de  $\text{Ti}^{2+}$ , sont démultipliés par le champ électrostatique du ligand ponctuel  $X^-$ , donnant naissance à 39 états moléculaires de  $\text{TiX}^+$ . Afin de pouvoir exprimer les éléments de matrice du hamiltonien de champ de ligand  $\mathbf{H}^{\text{LF}}$  et du hamiltonien spin – orbite  $\mathbf{H}_{\text{Ti}^{2+}}^{\text{SO}}$ , nous avons besoin de définir les 39 fonctions de base correspondantes exprimées en fonction des orbitales atomiques  $3d$  et / ou  $4s$  de  $\text{Ti}^{2+}$ .

Pour déduire ces fonctions de base en termes de combinaisons linéaires de déterminants de Slater, nous avons appliqué la méthodologie présentée par Spain et Morse [1992] dans le cas (a) de Hund (ou, du point de vue atomique, dans le couplage Russell - Saunders  $L - S$ ). Ainsi, pour une configuration atomique donnée, on part d'une fonction d'onde qui peut être écrite sans ambiguïté sous la forme d'un produit anti - symétrisé de spin - orbitales (habituellement, la fonction de base de  $\Lambda$  et  $\Sigma$  maximum) et ensuite on applique d'une manière itérative les opérateurs échelle descendants  $\mathbf{L}^-$  et  $\mathbf{S}^-$  (sous leurs formes "microscopique" et "macroscopique", voir section III.5.2.2). On utilise également dans ce calcul l'orthonormalité du jeu de fonctions de base.

Afin d'illustrer cette approche, nous présentons ci-dessous un exemple simple: pour le terme atomique  $3d^2[a^3F]$  on peut écrire sans ambiguïté la fonction de base  $|^3\Phi_4\rangle$ :

$$|^3\Phi_4(3d^2[{}^3F])\rangle = |\delta^+\alpha \pi^+\alpha\rangle \quad [V.37]$$

où la notation des spin - orbitales  $3d\delta$  et  $3d\pi$  de  $Ti^{2+}$  dans le déterminant de Slater a été précisée dans la section III.4.5.2. L'état moléculaire  ${}^3\Phi_4$  peut être caractérisé dans le cas (a) de Hund par les nombres quantiques  $\Lambda = 3$  et  $\Sigma = +1$ . Ainsi, en appliquant à cette fonction de base l'opérateur  $S^-$  (sous sa forme "macroscopique"), on obtient:

$$\begin{aligned} S^-|^3\Phi_4(3d^2[{}^3F])\rangle &= \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma-1)}|^3\Phi_3(3d^2[{}^3F])\rangle \\ &= \sqrt{2}|^3\Phi_3(3d^2[{}^3F])\rangle \end{aligned} \quad [V.38]$$

Par ailleurs, en appliquant au déterminant de Slater l'opérateur  $S^-$  sous sa forme "microscopique"  $\sum_{i=1}^2 s_i^-$ , on obtient:

$$S^-|^3\Phi_4(3d^2[{}^3F])\rangle = |\delta^+\beta \pi^+\alpha\rangle + |\delta^+\alpha \pi^+\beta\rangle \quad [V.39]$$

car  $s^-(\alpha) = \beta$ . En comparant les équations [V.38] et [V.39] on trouve:

$$|^3\Phi_3(3d^2[{}^3F])\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |\delta^+\beta \pi^+\alpha\rangle + |\delta^+\alpha \pi^+\beta\rangle \right] \quad [V.40]$$

En appliquant  $S^-$  à  $|^3\Phi_3(3d^2[{}^3F])\rangle$ , on trouve ensuite  $|^3\Phi_2(3d^2[{}^3F])\rangle$  etc.

Pour changer les valeurs de  $\Lambda$  on applique l'opérateur  $L^-$ . Ainsi, pour la forme "macroscopique" on a:

$$\begin{aligned} L^-|^3\Phi_4(3d^2[{}^3F])\rangle &= \sqrt{L(L+1) - \Lambda(\Lambda-1)}|^3\Delta_3(3d^2[{}^3F])\rangle \\ &= \sqrt{6}|^3\Delta_3(3d^2[{}^3F])\rangle \end{aligned} \quad [V.41]$$

où  $L = 3$  correspond au terme atomique  ${}^3F$ . En appliquant la forme "microscopique"

$L^- = \sum_{i=1}^2 l_i^-$ , on trouve:

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}^- \left| {}^3\Phi_4(3d^2[{}^3F]) \right\rangle &= \sqrt{l_1(l_1+1) - \lambda_1(\lambda_1+1)} \left| \pi^+ \alpha \pi^+ \alpha \right\rangle \\
&+ \sqrt{l_2(l_2+1) - \lambda_2(\lambda_2+1)} \left| \delta^+ \alpha \sigma_d \alpha \right\rangle \\
&= \sqrt{6} \left| \delta^+ \alpha \sigma_d \alpha \right\rangle
\end{aligned} \tag{V.42}$$

car  $l_1 = l_2 = 2$  (orbitales d),  $\lambda_1 = m_{l1} = 2$ ,  $\lambda_2 = m_{l2} = 1$ , et  $\left| \pi^+ \alpha \pi^+ \alpha \right\rangle = 0$  (deux colonnes identiques dans le déterminant de Slater). On trouve donc:

$$\left| {}^3\Delta_3(3d^2[{}^3F]) \right\rangle = \left| \delta^+ \alpha \sigma_d \alpha \right\rangle \tag{V.43}$$

et la procédure continue avec l'application successive des opérateurs  $\mathbf{L}^-$  et  $\mathbf{S}^-$ . Les fonctions d'onde ainsi obtenues pour les configurations  $3d^2$  et  $3d4s$  sont présentées dans la Table V.1.

Les éléments de matrice du hamiltonien  $\mathbf{H}^{\text{LF}} + \mathbf{H}_{\text{Ti}^{2+}}^{\text{SO}}$  ont été calculés dans la base des 39 fonctions d'onde déduites plus haut. La matrice H résultante peut se mettre sous forme de blocs, comme nous l'avons présenté de manière schématique dans la Figure V.3.

	$3d^2$	$3d4s$
$3d^2$	<b>A</b>	<b>C</b>
$3d4s$	<b>C</b>	<b>B</b>

**Figure V.3**

Représentation schématique sous forme de blocs de la matrice du hamiltonien  $\mathbf{H}^{\text{LF}} + \mathbf{H}_{\text{Ti}^{2+}}^{\text{SO}}$ . Les blocs A et B correspondent aux configurations  $3d^2$  et  $3d4s$ , respectivement, alors que le bloc C inclut les éléments d'interaction entre les deux configurations, par l'intermédiaire du paramètre de champ de ligand  $B_0^2(3d^2, 3d4s)$ .

**Table V.1**Expressions des 39 fonctions de base provenant des configurations atomiques  $3d^2[{}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S]$  et  $3d4s[{}^1, {}^3D]$ .

No.	Fonction de base	Terme atomique	Expression
$\Omega = 4$			
1.	$ {}^3\Phi_4\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$ \delta^+\alpha\pi^+\alpha\rangle$
2.	$ {}^1\Gamma_4\rangle$	$3d^2({}^1G)$	$ \delta^+\alpha\delta^+\beta\rangle$
$\Omega = 3$			
3.	$ {}^3\Phi_3\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$( \delta^+\alpha\pi^+\beta\rangle +  \delta^+\beta\pi^+\alpha\rangle)/\sqrt{2}$
4.	$ {}^3\Delta_3\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$ \delta^+\alpha\sigma_d\alpha\rangle$
5.	$ {}^3\Delta_3\rangle$	$3d4s({}^3D)$	$ \delta^+\alpha\sigma_s\alpha\rangle$
6.	$ {}^1\Phi_3\rangle$	$3d^2({}^1G)$	$( \delta^+\alpha\pi^+\beta\rangle -  \delta^+\beta\pi^+\alpha\rangle)/\sqrt{2}$
$\Omega = 2$			
7.	$ {}^3\Phi_2\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$ \delta^+\beta\pi^+\beta\rangle$
8.	$ {}^3\Delta_2\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$( \delta^+\alpha\sigma_d\beta\rangle +  \delta^+\beta\sigma_d\alpha\rangle)/\sqrt{2}$
9.	$ {}^3\Pi_2\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$(2 \pi^+\alpha\sigma_d\alpha\rangle + \sqrt{6} \delta^+\alpha\pi^-\alpha\rangle)/\sqrt{10}$
10.	$ {}^3\Pi_2\rangle$	$3d^2({}^3P)$	$(2 \delta^+\alpha\pi^-\alpha\rangle - \sqrt{6} \pi^+\alpha\sigma_d\alpha\rangle)/\sqrt{10}$
11.	$ {}^3\Delta_2\rangle$	$3d4s({}^3D)$	$( \delta^+\alpha\sigma_s\beta\rangle +  \delta^+\beta\sigma_s\alpha\rangle)/\sqrt{2}$
12.	$ {}^3\Pi_2\rangle$	$3d4s({}^3D)$	$ \pi^+\alpha\sigma_s\alpha\rangle$
13.	$ {}^1\Delta_2\rangle$	$3d^2({}^1G)$	$[2\sqrt{2} \pi^+\alpha\pi^+\beta\rangle + \sqrt{3}( \delta^+\alpha\sigma_d\beta\rangle -  \delta^+\beta\sigma_d\alpha\rangle)]/\sqrt{14}$
14.	$ {}^1\Delta_2\rangle$	$3d^2({}^1D)$	$[\sqrt{3} \pi^+\alpha\pi^+\beta\rangle - \sqrt{2}( \delta^+\alpha\sigma_d\beta\rangle -  \delta^+\beta\sigma_d\alpha\rangle)]/\sqrt{7}$
15.	$ {}^1\Delta_2\rangle$	$3d4s({}^1D)$	$( \delta^+\alpha\sigma_s\beta\rangle -  \delta^+\beta\sigma_s\alpha\rangle)/\sqrt{2}$
$\Omega = 1$			
16.	$ {}^3\Delta_1\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$ \delta^+\beta\sigma_d\beta\rangle$
17.	$ {}^3\Pi_1\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$[2( \pi^+\alpha\sigma_d\beta\rangle +  \pi^+\beta\sigma_d\alpha\rangle) + \sqrt{6}( \delta^+\alpha\pi^-\beta\rangle +  \delta^+\beta\pi^-\alpha\rangle)]/\sqrt{20}$
18.	$ {}^3\Sigma_1^-\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$(2 \pi^+\alpha\pi^-\alpha\rangle +  \delta^+\alpha\delta^-\alpha\rangle)/\sqrt{5}$
19.	$ {}^3\Pi_1\rangle$	$3d^2({}^3P)$	$[2( \delta^+\alpha\pi^-\beta\rangle +  \delta^+\beta\pi^-\alpha\rangle) - \sqrt{6}( \pi^+\alpha\sigma_d\beta\rangle +  \pi^+\beta\sigma_d\alpha\rangle)]/\sqrt{20}$
20.	$ {}^3\Sigma_1^-\rangle$	$3d^2({}^3P)$	$(2 \delta^+\alpha\delta^-\alpha\rangle -  \pi^+\alpha\pi^-\alpha\rangle)/\sqrt{5}$
21.	$ {}^3\Delta_1\rangle$	$3d4s({}^3D)$	$ \delta^+\beta\sigma_s\beta\rangle$
22.	$ {}^3\Pi_1\rangle$	$3d4s({}^3D)$	$( \pi^+\alpha\sigma_s\beta\rangle +  \pi^+\beta\sigma_s\alpha\rangle)/\sqrt{2}$
23.	$ {}^3\Sigma_1^+\rangle$	$3d4s({}^3D)$	$ \sigma_d\alpha\sigma_s\alpha\rangle$
24.	$ {}^1\Pi_1\rangle$	$3d^2({}^1G)$	$[( \delta^+\alpha\pi^-\beta\rangle -  \delta^+\beta\pi^-\alpha\rangle) + \sqrt{6}( \pi^+\alpha\sigma_d\beta\rangle -  \pi^+\beta\sigma_d\alpha\rangle)]/\sqrt{14}$
25.	$ {}^1\Pi_1\rangle$	$3d^2({}^1D)$	$[-\sqrt{3}( \delta^+\alpha\pi^-\beta\rangle -  \delta^+\beta\pi^-\alpha\rangle) + ( \pi^+\alpha\sigma_d\beta\rangle -  \pi^+\beta\sigma_d\alpha\rangle)/\sqrt{2}]/\sqrt{7}$
26.	$ {}^1\Pi_1\rangle$	$3d4s({}^1D)$	$( \pi^+\alpha\sigma_s\beta\rangle -  \pi^+\beta\sigma_s\alpha\rangle)/\sqrt{2}$
$\Omega = 0_e$			
27.	$ {}^3\Pi_{0e}\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$[\sqrt{6}( \delta^+\beta\pi^-\beta\rangle -  \delta^-\alpha\pi^+\alpha\rangle) + 2( \pi^+\beta\sigma_d\beta\rangle -  \pi^-\alpha\sigma_d\alpha\rangle)]/\sqrt{20}$
28.	$ {}^3\Sigma_{0e}^-\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$[( \delta^+\alpha\delta^-\beta\rangle +  \delta^+\beta\delta^-\alpha\rangle) + 2( \pi^+\alpha\pi^-\beta\rangle +  \pi^+\beta\pi^-\alpha\rangle)]/\sqrt{10}$
29.	$ {}^3\Pi_{0e}\rangle$	$3d^2({}^3P)$	$[2( \delta^+\beta\pi^-\beta\rangle -  \delta^-\alpha\pi^+\alpha\rangle) - \sqrt{6}( \pi^+\beta\sigma_d\beta\rangle -  \pi^-\alpha\sigma_d\alpha\rangle)]/\sqrt{20}$
30.	$ {}^3\Sigma_{0e}^-\rangle$	$3d^2({}^3P)$	$[2( \delta^+\alpha\delta^-\beta\rangle +  \delta^+\beta\delta^-\alpha\rangle) - ( \pi^+\alpha\pi^-\beta\rangle +  \pi^+\beta\pi^-\alpha\rangle)]/\sqrt{10}$
31.	$ {}^3\Pi_{0e}\rangle$	$3d4s({}^3D)$	$( \pi^+\beta\sigma_s\beta\rangle -  \pi^-\alpha\sigma_s\alpha\rangle)/\sqrt{2}$
32.	$ {}^1\Sigma_{0e}^+\rangle$	$3d^2({}^1G)$	$[ \delta^+\alpha\delta^-\beta\rangle -  \delta^+\beta\delta^-\alpha\rangle + 4( \pi^+\alpha\pi^-\beta\rangle -  \pi^+\beta\pi^-\alpha\rangle) + 6 \sigma_d\alpha\sigma_d\beta\rangle]/\sqrt{70}$
33.	$ {}^1\Sigma_{0e}^+\rangle$	$3d^2({}^1D)$	$[2( \delta^+\beta\delta^-\alpha\rangle -  \delta^+\alpha\delta^-\beta\rangle) -  \pi^+\alpha\pi^-\beta\rangle +  \pi^+\beta\pi^-\alpha\rangle + 2 \sigma_d\alpha\sigma_d\beta\rangle]/\sqrt{14}$
34.	$ {}^1\Sigma_{0e}^+\rangle$	$3d^2({}^1S)$	$( \delta^+\alpha\delta^-\beta\rangle -  \delta^+\beta\delta^-\alpha\rangle -  \pi^+\alpha\pi^-\beta\rangle +  \pi^+\beta\pi^-\alpha\rangle +  \sigma_d\alpha\sigma_d\beta\rangle)/\sqrt{5}$
35.	$ {}^1\Sigma_{0e}^+\rangle$	$3d4s({}^1D)$	$( \sigma_d\alpha\sigma_s\beta\rangle -  \sigma_d\beta\sigma_s\alpha\rangle)/\sqrt{2}$
$\Omega = 0_f$			
36.	$ {}^3\Pi_{0f}\rangle$	$3d^2({}^3F)$	$[\sqrt{6}( \delta^+\beta\pi^-\beta\rangle +  \delta^-\alpha\pi^+\alpha\rangle) + 2( \pi^+\beta\sigma_d\beta\rangle +  \pi^-\alpha\sigma_d\alpha\rangle)]/\sqrt{20}$
37.	$ {}^3\Pi_{0f}\rangle$	$3d^2({}^3P)$	$[2( \delta^+\beta\pi^-\beta\rangle +  \delta^-\alpha\pi^+\alpha\rangle) - \sqrt{6}( \pi^+\beta\sigma_d\beta\rangle +  \pi^-\alpha\sigma_d\alpha\rangle)]/\sqrt{20}$
38.	$ {}^3\Pi_{0f}\rangle$	$3d4s({}^3D)$	$( \pi^+\beta\sigma_s\beta\rangle -  \pi^-\alpha\sigma_s\alpha\rangle)/\sqrt{2}$
39.	$ {}^3\Sigma_{0f}^+\rangle$	$3d4s({}^3D)$	$( \sigma_d\alpha\sigma_s\beta\rangle +  \sigma_d\beta\sigma_s\alpha\rangle)/\sqrt{2}$



Le hamiltonien de champ de ligand est diagonal dans la base choisie, par contre la partie spin - orbite  $H_{Ti^{2+}}^{SO}$  donne naissance à des éléments non – diagonaux entre fonctions de base de même  $\Omega$ . En conséquence, la matrice totale H sera diagonale par blocs correspondant aux diverses valeurs de  $\Omega$ :  $\Omega = 4$  (de dimension  $2 \times 2$ ),  $\Omega = 3$  ( $4 \times 4$ ),  $\Omega = 2$  ( $9 \times 9$ ),  $\Omega = 1$  ( $11 \times 11$ ),  $\Omega = 0_e$  ( $9 \times 9$ ) et  $\Omega = 0_f$  ( $4 \times 4$ ). Les éléments de matrice ainsi calculés sont présentés dans la Table V.2, regroupés par blocs d'après les valeurs de  $\Omega$ .

### V.3.4 Résultats et discussion. Comparaison des structures électroniques de $TiCl^+$ et $TiF^+$

La matrice hamiltonienne totale  $H = H_{Ti^{2+}} + H^{LF}$  a été diagonalisée en utilisant un programme disponible au laboratoire. Au total 12 paramètres sont impliqués dans la définition des éléments de matrice:  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s) = B_0^0(3d^2) - B_0^0(3d4s)$ ,  $B_0^2(3d^2)$ ,  $B_0^2(3d4s)$ ,  $B_0^4(3d^2)$ ,  $B_0^4(3d4s)$ ,  $B_0^2(3d^2, 3d4s)$ ,  $\zeta(3d^2)$ ,  $\zeta(3d4s)$ ,  $D(3d4s, 3d^2)$ ,  $B(3d^2)$ ,  $C(3d^2)$ , et  $G_2(3d, 4s)$ . Les paramètres  $D(3d4s, 3d^2)$ ,  $B(3d^2)$ ,  $C(3d^2)$  et  $G_2(3d, 4s)$  ont été fixés aux valeurs atomiques correspondantes pour l'ion  $Ti^{2+}$  [Shadmi *et al.* 1969].

Dans le cas de  $TiCl^+$ , quatre paramètres ( $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s)$ ,  $B_0^2(3d^2, 3d4s)$ ,  $\zeta(3d^2)$  et  $\zeta(3d4s)$ ) ont été ajustés par une procédure de moindres carrés afin de rendre compte des positions expérimentales des états électroniques  $X^3\Phi$ ,  $A^3\Delta$  et  $[17.8]^3\Delta$  [Focsa *et al.* 1997a,b]. Les quatre autres paramètres de champ de ligand ont été gardés fixes dans cette procédure d'ajustement, en adoptant pour eux les valeurs calculées par Kaledin *et al.* [1995]. Les énergies d'excitation et les vecteurs propres ainsi obtenus pour les 39 états moléculaires considérés sont présentés dans la Table V.3, en même temps que les valeurs des paramètres impliqués dans la procédure d'ajustement. Les résultats de Kaledin *et al.* [1995] sont également présentés à titre de comparaison. On constate que les valeurs ajustées des paramètres spin – orbite  $\zeta(3d^2) = 118(2) \text{ cm}^{-1}$  et  $\zeta(3d4s) = 111(5) \text{ cm}^{-1}$  sont en bon accord avec les valeurs atomiques de Shadmi *et al.*

**Table V.2** Eléments de matrice non-nuls de l'opérateur  $\mathbf{H}^{\text{LF}} + \mathbf{H}_{\text{Tl}^{2+}}^{\text{SO}}$  pour les configurations  $3d^2$  (bloc A) et  $3d4s$  (bloc B) et pour l'interaction  $3d^2 - 3d4s$  (bloc C). Dans les blocs A et B les paramètres  $B_0^k, \zeta$  se réfèrent à  $B_0^k(3d^2), \zeta(3d^2)$  et à  $B_0^k(3d4s), \zeta(3d4s)$ , respectivement (le paramètre diagonal  $B_0^0$  a été omis pour une écriture plus compacte, voir texte). Dans le bloc C le paramètre  $B_0^2(d,s)$  se réfère à  $B_0^2(3d^2, 3d4s)$ .

Bloc A( $3d^2$ )	Bloc B( $3d4s$ )	Bloc C( $3d^2 - 3d4s$ )
	Bloc $\Omega = 4$	
$\langle {}^3\Phi_4   H   {}^3\Phi_4 \rangle = -B_0^2/7 - B_0^4/7 + 3\zeta/2$		
$\langle {}^3\Phi_4   H   {}^1\Gamma_4 \rangle = \zeta$		
$\langle {}^1\Gamma_4   H   {}^1\Gamma_4 \rangle = -4B_0^2/7 + 2B_0^4/21$		
	Bloc $\Omega = 3$	
$\langle {}^3\Phi_3   H   {}^3\Phi_3 \rangle = -B_0^2/7 - B_0^4/7$		
$\langle {}^3\Phi_3   H   {}^3\Delta_3 \rangle = \sqrt{3}\zeta/2$		
$\langle {}^3\Phi_3   H   {}^1\Phi_3 \rangle = 3\zeta/2$		
$\langle {}^3\Delta_3   H   {}^3\Delta_3 \rangle = B_0^4/3 + \zeta$	$\langle {}^3\Delta_3   H   {}^3\Delta_3 \rangle = -2B_0^2/7 + B_0^4/21 + \zeta$	$\langle {}^3\Delta_3   H   {}^3\Delta_3 \rangle = B_0^2(d,s)/\sqrt{5}$
$\langle {}^3\Delta_3   H   {}^1\Phi_3 \rangle = \sqrt{3}\zeta/2$		
$\langle {}^1\Phi_3   H   {}^1\Phi_3 \rangle = -B_0^2/7 - B_0^4/7$		
	Bloc $\Omega = 2$	
$\langle {}^3\Phi_2   H   {}^3\Phi_2 \rangle = -B_0^2/7 - B_0^4/7 - 3\zeta/2$		
$\langle {}^3\Phi_2   H   {}^3\Delta_2 \rangle = \sqrt{3}\zeta/2$		
$\langle {}^3\Phi_2   H   {}^1\Delta_2[{}^1G] \rangle = \zeta/2\sqrt{7}$		
$\langle {}^3\Phi_2   H   {}^1\Delta_2[{}^1D] \rangle = \sqrt{3}\zeta/2\sqrt{7}$		
$\langle {}^3\Delta_2   H   {}^3\Delta_2 \rangle = B_0^4/3$	$\langle {}^3\Delta_2   H   {}^3\Delta_2 \rangle = -2B_0^2/7 + B_0^4/21$	$\langle {}^3\Delta_2   H   {}^3\Delta_2 \rangle = B_0^2(d,s)/\sqrt{5}$
$\langle {}^3\Delta_2   H   {}^3\Pi_2[{}^3F] \rangle = \sqrt{5}\zeta/2$	$\langle {}^3\Delta_2   H   {}^3\Pi_2 \rangle = \zeta/\sqrt{2}$	
$\langle {}^3\Delta_2   H   {}^1\Delta_2[{}^1G] \rangle = \sqrt{3}\zeta/\sqrt{7}$	$\langle {}^3\Delta_2   H   {}^1\Delta_2 \rangle = \zeta$	
$\langle {}^3\Delta_2   H   {}^1\Delta_2[{}^1D] \rangle = -2\zeta/\sqrt{7}$		
$\langle {}^3\Pi_2[{}^3F]   H   {}^3\Pi_2[{}^3F] \rangle = 3B_0^2/35 - B_0^4/21 + \zeta/2$	$\langle {}^3\Pi_2   H   {}^3\Pi_2 \rangle = B_0^2/7 - 4B_0^4/21 + \zeta/2$	$\langle {}^3\Pi_2[{}^3F]   H   {}^3\Pi_2 \rangle = \sqrt{2}B_0^2(d,s)/\sqrt{5}$
$\langle {}^3\Pi_2[{}^3F]   H   {}^3\Pi_2[{}^3P] \rangle = -4\sqrt{6}B_0^2/35 - \sqrt{6}B_0^4/21$	$\langle {}^3\Pi_2   H   {}^1\Delta_2 \rangle = -\zeta/\sqrt{2}$	
$\langle {}^3\Pi_2[{}^3F]   H   {}^1\Delta_2[{}^1G] \rangle = \sqrt{15}\zeta/2\sqrt{7}$		
$\langle {}^3\Pi_2[{}^3F]   H   {}^1\Delta_2[{}^1D] \rangle = 2\zeta/\sqrt{35}$		

**Table V.2** Suite.

Bloc A(3d <sup>2</sup> )	Bloc B(3d4s)	Bloc C(3d <sup>2</sup> - 3d4s)
	Bloc $\Omega = 2$	
$\langle {}^3\Pi_2[{}^3P]   H   {}^3\Pi_2[{}^3P] \rangle = B_0^2/5 + \zeta/2$		$\langle {}^3\Pi_2[{}^3P]   H   {}^3\Pi_2 \rangle = -\sqrt{3}B_0^2(d, s)/5$
$\langle {}^3\Pi_2[{}^3P]   H   {}^1\Delta_2[{}^1D] \rangle = -\sqrt{21}\zeta/2\sqrt{5}$		
$\langle {}^1\Delta_2[{}^1G]   H   {}^1\Delta_2[{}^1G] \rangle = 8B_0^2/49 - 11B_0^4/147$	$\langle {}^1\Delta_2   H   {}^1\Delta_2 \rangle = -2B_0^2/7 + B_0^4/21$	$\langle {}^1\Delta_2[{}^1G]   H   {}^1\Delta_2 \rangle = \sqrt{3}B_0^2(d, s)/\sqrt{35}$
$\langle {}^1\Delta_2[{}^1G]   H   {}^1\Delta_2[{}^1D] \rangle = 4\sqrt{3}B_0^2/49 - 10\sqrt{3}B_0^4/49$		
$\langle {}^1\Delta_2[{}^1D]   H   {}^1\Delta_2[{}^1D] \rangle = 6B_0^2/49 + 4B_0^4/147$		$\langle {}^1\Delta_2[{}^1D]   H   {}^1\Delta_2 \rangle = -2B_0^2(d, s)/\sqrt{35}$
	Bloc $\Omega = 1$	
$\langle {}^3\Delta_1   H   {}^3\Delta_1 \rangle = B_0^4/3 - \zeta$	$\langle {}^3\Delta_1   H   {}^3\Delta_1 \rangle = -2B_0^2/7 + B_0^4/21 - \zeta$	$\langle {}^3\Delta_1   H   {}^3\Delta_1 \rangle = B_0^2(d, s)/\sqrt{5}$
$\langle {}^3\Delta_1   H   {}^3\Pi_1[{}^3F] \rangle = \zeta/\sqrt{2}$	$\langle {}^3\Delta_1   H   {}^3\Pi_1 \rangle = \sqrt{5}\zeta/2$	
$\langle {}^3\Delta_1   H   {}^1\Pi_1[{}^1G] \rangle = \sqrt{3}\zeta/2\sqrt{7}$	$\langle {}^3\Delta_1   H   {}^1\Pi_1 \rangle = \zeta/\sqrt{2}$	
$\langle {}^3\Pi_1[{}^3F]   H   {}^3\Pi_1[{}^3F] \rangle = 3B_0^2/35 - B_0^4/21$	$\langle {}^3\Pi_1   H   {}^3\Pi_1 \rangle = B_0^2/7 - 4B_0^4/21$	$\langle {}^3\Pi_1[{}^3F]   H   {}^3\Pi_1 \rangle = \sqrt{2}B_0^2(d, s)/5$
$\langle {}^3\Pi_1[{}^3F]   H   {}^3\Sigma_1^-[{}^3F] \rangle = \sqrt{3}\zeta/\sqrt{2}$	$\langle {}^3\Pi_1   H   {}^3\Sigma_1^+ \rangle = \sqrt{3}\zeta/2$	
$\langle {}^3\Pi_1[{}^3F]   H   {}^3\Pi_1[{}^3P] \rangle = -4\sqrt{6}B_0^2/35 - \sqrt{6}B_0^4/21$	$\langle {}^3\Pi_1   H   {}^1\Pi_1 \rangle = \zeta/2$	
$\langle {}^3\Pi_1[{}^3F]   H   {}^1\Pi_1[{}^1G] \rangle = \sqrt{15}\zeta/2\sqrt{7}$		
$\langle {}^3\Pi_1[{}^3F]   H   {}^1\Pi_1[{}^1D] \rangle = -8\zeta/\sqrt{70}$		
$\langle {}^3\Sigma_1^-[{}^3F]   H   {}^3\Sigma_1^-[{}^3F] \rangle = 4B_0^2/35 - 2B_0^4/7$	$\langle {}^3\Sigma_1^+   H   {}^3\Sigma_1^+ \rangle = 2B_0^2/7 + 2B_0^4/7$	
$\langle {}^3\Sigma_1^-[{}^3F]   H   {}^3\Sigma_1^-[{}^3P] \rangle = -12B_0^2/35 + 4B_0^4/21$	$\langle {}^3\Sigma_1^+   H   {}^1\Pi_1 \rangle = -\sqrt{3}\zeta/2$	
$\langle {}^3\Sigma_1^-[{}^3F]   H   {}^1\Pi_1[{}^1G] \rangle = \sqrt{5}\zeta/\sqrt{14}$		
$\langle {}^3\Sigma_1^-[{}^3F]   H   {}^1\Pi_1[{}^1D] \rangle = 2\sqrt{3}\zeta/\sqrt{35}$		
$\langle {}^3\Pi_1[{}^3P]   H   {}^3\Pi_1[{}^3P] \rangle = B_0^2/5$		$\langle {}^3\Pi_1[{}^3P]   H   {}^3\Pi_1 \rangle = -\sqrt{3}B_0^2(d, s)/5$
$\langle {}^3\Pi_1[{}^3P]   H   {}^3\Sigma_1^-[{}^3P] \rangle = \zeta/2$		
$\langle {}^3\Pi_1[{}^3P]   H   {}^1\Pi_1[{}^1D] \rangle = -\sqrt{21}\zeta/2\sqrt{5}$		
$\langle {}^3\Sigma_1^-[{}^3P]   H   {}^3\Sigma_1^-[{}^3P] \rangle = -2B_0^2/5$		
$\langle {}^3\Sigma_1^-[{}^3P]   H   {}^1\Pi_1[{}^1D] \rangle = -\sqrt{21}\zeta/2\sqrt{5}$		
$\langle {}^1\Pi_1[{}^1G]   H   {}^1\Pi_1[{}^1G] \rangle = 17B_0^2/49 + 3B_0^4/49$	$\langle {}^1\Pi_1   H   {}^1\Pi_1 \rangle = B_0^2/7 - 4B_0^4/21$	$\langle {}^1\Pi_1[{}^1G]   H   {}^1\Pi_1 \rangle = \sqrt{6}B_0^2(d, s)/\sqrt{35}$
$\langle {}^1\Pi_1[{}^1G]   H   {}^1\Pi_1[{}^1D] \rangle = 8\sqrt{3}B_0^2/49\sqrt{2} + 10\sqrt{3}B_0^4/147\sqrt{2}$		
$\langle {}^1\Pi_1[{}^1D]   H   {}^1\Pi_1[{}^1D] \rangle = -3B_0^2/49 - 16B_0^4/147$		$\langle {}^1\Pi_1[{}^1D]   H   {}^1\Pi_1 \rangle = B_0^2(d, s)/\sqrt{35}$

**Table V.2** Suite.

Bloc A( $3d^2$ )	Bloc B( $3d4s$ )	Bloc C( $3d^2 - 3d4s$ )
	Bloc $\Omega = 0e$	
$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3F]   H   {}^3\Pi_{0e}[{}^3F] \rangle = 3B_0^2/35 - B_0^4/21 - \zeta/2$	$\langle {}^3\Pi_{0e}   H   {}^3\Pi_{0e} \rangle = B_0^2/7 - 4B_0^4/21 - \zeta/2$	$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3F]   H   {}^3\Pi_{0e} \rangle = \sqrt{2}B_0^2(d, s)/5$
$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3F]   H   {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3F] \rangle = \sqrt{3}\zeta$	$\langle {}^3\Pi_{0e}   H   {}^1\Sigma_{0e}^+ \rangle = \sqrt{3}\zeta/\sqrt{2}$	
$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3F]   H   {}^3\Pi_{0e}[{}^3P] \rangle = -4\sqrt{6}B_0^2/35 - \sqrt{6}B_0^4/21$		
$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3F]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1G] \rangle = \sqrt{3}\zeta/\sqrt{7}$		
$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3F]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1D] \rangle = 4\sqrt{3}\zeta/\sqrt{35}$		
$\langle {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3F]   H   {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3F] \rangle = 4B_0^2/35 - 2B_0^4/7$		
$\langle {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3F]   H   {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3P] \rangle = -12B_0^2/35 + 4B_0^4/21$		
$\langle {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3F]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1G] \rangle = 2\zeta/\sqrt{7}$		
$\langle {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3F]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1D] \rangle = -6\zeta/\sqrt{35}$		
$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3P]   H   {}^3\Pi_{0e}[{}^3P] \rangle = B_0^2/5 - \zeta/2$		$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3P]   H   {}^3\Pi_{0e} \rangle = -\sqrt{3}B_0^2(d, s)/5$
$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3P]   H   {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3P] \rangle = \zeta/\sqrt{2}$		
$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3P]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1D] \rangle = -\sqrt{7}\zeta/\sqrt{10}$		
$\langle {}^3\Pi_{0e}[{}^3P]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1S] \rangle = -2\zeta/$		
$\langle {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3P]   H   {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3P] \rangle = -2B_0^2/5$		
$\langle {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3P]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1D] \rangle = -\sqrt{7}\zeta/\sqrt{5}$		
$\langle {}^3\Sigma_{0e}^-[{}^3P]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1S] \rangle = \sqrt{2}\zeta/$		
$\langle {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1G]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1G] \rangle = 20B_0^2/7 + 6B_0^4/49$	$\langle {}^1\Sigma_{0e}^+   H   {}^1\Sigma_{0e}^+ \rangle = 2B_0^2/7 + 2B_0^4/7$	$\langle {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1G]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+ \rangle = 6B_0^2(d, s)/5\sqrt{7}$
$\langle {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1G]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1D] \rangle = 4B_0^4/21\sqrt{5}$		
$\langle {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1G]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1S] \rangle = -24B_0^2/35\sqrt{14} + 68B_0^4/105\sqrt{14}$		
$\langle {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1D]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1D] \rangle = -6B_0^2/49 + 8B_0^4/49$		$\langle {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1D]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+ \rangle = 2B_0^2(d, s)/\sqrt{35}$
$\langle {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1D]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1S] \rangle = 4B_0^2/\sqrt{70}$		
$\langle {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1S]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1S] \rangle = 0$		$\langle {}^1\Sigma_{0e}^+[{}^1S]   H   {}^1\Sigma_{0e}^+ \rangle = \sqrt{2}B_0^2(d, s)/5$
	Bloc $\Omega = 0f$	
$\langle {}^3\Pi_{0f}[{}^3F]   H   {}^3\Pi_{0f}[{}^3F] \rangle = 3B_0^2/35 - B_0^4/21 - \zeta/2$	$\langle {}^3\Pi_{0f}   H   {}^3\Pi_{0f} \rangle = B_0^2/7 - 4B_0^4/21 - \zeta/2$	$\langle {}^3\Pi_{0f}[{}^3F]   H   {}^3\Pi_{0f} \rangle = \sqrt{2}B_0^2(d, s)/5$
$\langle {}^3\Pi_{0f}[{}^3F]   H   {}^3\Pi_{0f}[{}^3P] \rangle = -4\sqrt{6}B_0^2/35 - \sqrt{6}B_0^4/21$	$\langle {}^3\Pi_{0f}   H   {}^3\Sigma_{0f}^+ \rangle = \sqrt{3}\zeta/\sqrt{2}$	
$\langle {}^3\Pi_{0f}[{}^3P]   H   {}^3\Pi_{0f}[{}^3P] \rangle = B_0^2/5 - \zeta/2$		$\langle {}^3\Pi_{0f}[{}^3P]   H   {}^3\Pi_{0f} \rangle = -\sqrt{3}B_0^2(d, s)/5$
	$\langle {}^3\Sigma_{0f}^+   H   {}^3\Sigma_{0f}^+ \rangle = 2B_0^2/7 + 2B_0^4/7$	

**Table V.3** Energies d'excitation (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et composition des fonctions d'onde de  $\text{TiCl}^+$ .

No. <sup>a</sup>	$\Omega$	Config.	Calc. <sup>b</sup>	Calc. <sup>c</sup>	Exp.	Composition
1 ( $^1\Sigma_{0e}^+$ )	0 <sub>e</sub>	$3d^2(^1G)$	45800.			0.92[1]+0.08[4]
2 ( $^1\Sigma_{0e}^+$ )	0 <sub>e</sub>	$3d^2(^1S)$	42320.			0.92[2]+0.05[4]+0.03[27]
3 ( $^1\Pi_1$ )	1	$3d^2(^2D)4s$	27656.	24757.		0.56[3]+0.41[16]+0.03[25]
4 ( $^1\Sigma_{0e}^+$ )	0 <sub>e</sub>	"	23699.	27430.		0.79[4]+0.07[2]+0.07[1]+0.04[27]+0.02[9]
5 ( $^1\Delta_2$ )	2	"	23661.	21280.		0.53[5]+0.30[15]+0.07[26]+0.05[6]+0.03[18]
6 ( $^3\Pi_2$ )	2	"	23421.	21470.		0.58[6]+0.29[18]+0.05[5]+0.04[30]+0.03[15]
7 ( $^3\Pi_1$ )	1	"	23386.	21360.		0.64[7]+0.31[19]+0.05[29]
8 ( $^3\Pi_{0f}$ )	0 <sub>f</sub>	"	23334.	21300.		0.65[8]+0.31[21]+0.04[31]
9 ( $^3\Pi_{0e}$ )	0 <sub>e</sub>	"	23308.	21296.		0.61[9]+0.31[20]+0.04[28]+0.03[4]
10 ( $^3\Sigma_1^+$ )	1	"	22048.	24038.		1.00[10]
11 ( $^3\Sigma_{0f}^+$ )	0 <sub>f</sub>	"	22044.	24056.		1.00[11]
12 ( $^3\Delta_3$ )	3	"	18100.	18062.	18105. <sup>d</sup>	0.88[12]+0.12[34]
13 ( $^3\Delta_2$ )	2	"	17987.	17937.	17985. <sup>d</sup>	0.88[13]+0.12[35]
14 ( $^3\Delta_1$ )	1	"	17875.	17821.	17873. <sup>d</sup>	0.88[14]+0.12[36]
15 ( $^1\Delta_2$ )	2	$3d^2(^1G)$	17395.			0.59[15]+0.23[26]+0.17[5]
16 ( $^1\Pi_1$ )	1	"	16620.			0.58[16]+0.42[3]
17 ( $^1\Phi_3$ )	3	"	16063.	16010.		1.00[17]
18 ( $^3\Pi_2$ )	2	$3d^2(^3P)$	13219.			0.66[18]+0.34[6]
19 ( $^3\Pi_1$ )	1	"	13160.			0.66[19]+0.34[7]
20 ( $^3\Pi_{0e}$ )	0 <sub>e</sub>	"	13101.			0.66[20]+0.34[9]
21 ( $^3\Pi_{0f}$ )	0 <sub>f</sub>	"	13097.			0.66[21]+0.34[8]
22 ( $^1\Gamma_4$ )	4	$3d^2(^1G)$	12672.	12591.		1.00[22]
23 ( $^3\Sigma_1^-$ )	1	$3d^2(^3P)$	11494.			0.90[23]+0.08[32]+0.02[25]
24 ( $^3\Sigma_{0e}^-$ )	0 <sub>e</sub>	"	11481.			0.92[24]+0.08[33]
25 ( $^1\Pi_1$ )	1	$3d^2(^1D)$	10507.	10589.		0.94[25]+0.02[23]+0.02[16]+0.02[3]
26 ( $^1\Delta_2$ )	2	"	10338.	12966.		0.69[26]+0.24[5]+0.07[15]
27 ( $^1\Sigma_{0e}^+$ )	0 <sub>e</sub>	"	9539.	9845.		0.92[27]+0.06[4]
28 ( $^3\Pi_{0e}$ )	0 <sub>e</sub>	$3d^2(^3F)$	1642.	1858.		0.50[28]+0.42[33]+0.04[24]
29 ( $^3\Pi_1$ )	1	"	1628.	1907.		0.62[29]+0.30[32]+0.03[23]+0.02[7]
30 ( $^3\Pi_2$ )	2	"	1591.	1934.		0.94[30]+0.03[6]+0.02[18]
31 ( $^3\Pi_{0f}$ )	0 <sub>f</sub>	"	1459.	1904.		0.96[31]+0.02[21]+0.02[8]
32 ( $^3\Sigma_1^-$ )	1	"	1338.	1362.		0.61[32]+0.31[29]+0.05[23]
33 ( $^3\Sigma_{0e}^-$ )	0 <sub>e</sub>	"	1247.	1335.		0.49[33]+0.45[28]+0.04[24]
34 ( $^3\Delta_3$ )	3	"	676.	2653.	654. <sup>e</sup>	0.85[34]+0.11[12]+0.04[38]
35 ( $^3\Delta_2$ )	2	"	543.	2577.	541. <sup>e</sup>	0.85[35]+0.11[13]+0.04[39]
36 ( $^3\Delta_1$ )	1	"	408.	2481.	431. <sup>e</sup>	0.88[36]+0.12[14]
37 ( $^3\Phi_4$ )	4	"	372.	285.	383. <sup>d</sup>	1.00[37]
38 ( $^3\Phi_3$ )	3	"	176.	142.	189. <sup>d</sup>	0.96[38]+0.04[12]
39 ( $^3\Phi_2$ )	2	"	0.	0.	0. <sup>d</sup>	0.96[39]+0.04[13]

<sup>a</sup> Les noms d'états entre parenthèses correspondent aux fonctions de base dominantes (voir dernière colonne) pour chaque état.

<sup>b</sup> Ce travail, les paramètres utilisés dans les calculs sont (en  $\text{cm}^{-1}$ ):  $B_0^2(3d^2) = 9165$ ,  $B_0^2(3d4s) = 9525$ ,  $B_0^4(3d^2) = 2257$ ,  $B_0^4(3d4s) = 2782$ ,  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s) = 20644 \pm 3$ ,  $B_0^2(3d, 4s) = 12535 \pm 5$ ,  $\zeta(3d^2) = 118 \pm 2$ ,  $\zeta(3d4s) = 111 \pm 5$ ,  $D(3d4s, 3d^2) = 32363$ ,  $B(3d^2) = 834.7$ ,  $C(3d^2) = 2924$ ,  $G_2(3d, 4s) = 1689$ .

<sup>c</sup> D'après Kaledin *et al* [1995].

<sup>d</sup> D'après Focsa *et al* [1997a].

<sup>e</sup> D'après Focsa *et al* [1997b], les valeurs déperturbées ont été considérées.

[1969] ( $\zeta(3d^2) = 121 \text{ cm}^{-1}$  et  $\zeta(3d4s) = 114 \text{ cm}^{-1}$ ) et que la valeur ajustée du terme de stabilisation  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s) = 20644(3) \text{ cm}^{-1}$  est proche de la valeur de Kaledin *et al.* [1995] ( $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s) = 19418 \text{ cm}^{-1}$ ).

Dans le cas de  $\text{TiF}^+$ , seulement deux états électroniques ont été observés,  $X^3\Phi$  et  $[17.6]^3\Delta$  [Focsa *et al.* 1998a]. En conséquence, dans le traitement par moindres carrés nous avons pu ajuster seulement le paramètre  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s)$ , afin de rendre compte de l'écart en énergie entre les deux configurations. Les paramètres atomiques ont été fixés aux valeurs correspondantes de  $\text{Ti}^{2+}$  [Shadmi *et al.* 1969], alors que les paramètres de champ de ligand ont été calculés à partir des paramètres correspondants de  $\text{TiCl}^+$ , en tenant compte de leur dépendance en fonction de la distance internucléaire [Field 1982]. Les énergies d'excitation et les vecteurs propres obtenus pour les 39 états moléculaires de  $\text{TiF}^+$  (résultant des deux configurations atomiques prises en compte) sont présentés dans la Table V.4, en même temps que les valeurs des paramètres utilisés dans le calcul. Il faut noter que l'étude expérimentale sur  $\text{TiF}^+$  n'a pas permis de déterminer les constantes spin – orbite des deux états électroniques  $X^3\Phi$  et  $[17.6]^3\Delta$ . En conséquence les intervalles entre les trois composantes spin – orbite de l'état fondamental présentés dans la colonne correspondante de la Table V.4 représentent des estimations faites à partir d'une valeur  $A(X^3\Phi) \sim 60 \text{ cm}^{-1}$  (voir section IV.5). Les positions des composantes spin – orbite de l'état supérieur  $[17.6]^3\Delta$  sont obtenues en ajoutant à ces estimations les trois valeurs expérimentales [Focsa *et al.* 1998a] des origines des bandes principales (0,0) du système  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiF}^+$ . On constate que la position expérimentale de l'état  $[17.6]^3\Delta$  a été retrouvée par le calcul LFT, avec une valeur ajustée de la constante  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s) = 22162 \text{ cm}^{-1}$  qui est assez proche de la valeur calculée  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s) \cong 25400 \text{ cm}^{-1}$ .

Quelques comparaisons intéressantes peuvent être effectuées entre les résultats présentés dans les Tables V.3 et V.4. Tout d'abord, on constate que l'état électronique  $A^3\Delta$  de  $\text{TiCl}^+$  a été remplacé, par le traitement de champ de ligand prenant en compte l'interaction de configurations, à sa position observée expérimentalement. En effet, les

**Table V.4** Energies d'excitation (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et composition des fonctions d'onde de  $\text{TiF}^+$ .

No. <sup>a</sup>	$\Omega$	Config.	Calc. <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Composition
1 ( $^1\Sigma_{0e}^+$ )	0 <sub>e</sub>	$3d^2(^1G)$	69737.		0.96[1]+0.03[4]
2 ( $^1\Sigma_{0e}^+$ )	0 <sub>e</sub>	$3d^2(^1S)$	46224.		0.83[2]+0.10[4]+0.07[27]
3 ( $^1\Pi_1$ )	1	$3d^2(^1G)$	31951.		0.58[3]+0.37[14]+0.05[24]
4 ( $^1\Sigma_{0e}^+$ )	0 <sub>e</sub>	$3d(^2D)4s$	27140.		0.77[4]+0.12[2]+0.03[20]+0.03[8] +0.03[1]+0.01[27]+0.01[30]
5 ( $^3\Pi_2$ )	2	$3d^2(^3P)$	27124.		0.46[5]+0.45[18]+0.09[28]
6 ( $^3\Pi_1$ )	1	"	27065.		0.46[6]+0.45[19]+0.09[29]
7 ( $^3\Pi_{0f}$ )	0 <sub>f</sub>	"	27011.		0.46[7]+0.45[21]+0.08[31]+0.01[10]
8 ( $^3\Pi_{0e}$ )	0 <sub>e</sub>	"	26990.		0.44[8]+0.42[20]+0.08[30]+0.06[4]+0.01[2]
9 ( $^3\Sigma_1^+$ )	1	$3d(^2D)4s$	26038.		1.00[9]
10 ( $^3\Sigma_{0f}^+$ )	0 <sub>f</sub>	"	26034.		1.00[10]
11 ( $^1\Delta_2$ )	2	$3d^2(^1G)$	25395.		0.52[11]+0.37[25]+0.10[12]
12 ( $^1\Delta_2$ )	2	$3d^2(^1D)$	19006.		0.45[12]+0.40[11]+0.15[25]
13 ( $^3\Delta_3$ )	3	$3d(^2D)4s$	17966.	17971.	0.76[13]+0.24[32]
14 ( $^1\Pi_1$ )	1	"	17893.		0.58[14]+0.36[3]+0.04[16]+0.01[34]
15 ( $^3\Delta_2$ )	2	"	17846.	17843.	0.76[15]+0.24[33]
16 ( $^3\Delta_1$ )	1	"	17723.	17721.	0.72[16]+0.23[34]+0.03[14]+0.02[24]
17 ( $^1\Phi_3$ )	3	$3d^2(^1G)$	16054.		1.00[17]
18 ( $^3\Pi_2$ )	2	$3d(^2D)4s$	14338.		0.52[18]+0.48[5]
19 ( $^3\Pi_1$ )	1	"	14279.		0.52[19]+0.48[6]
20 ( $^3\Pi_{0e}$ )	0 <sub>e</sub>	"	14219.		0.52[20]+0.48[8]
21 ( $^3\Pi_{0f}$ )	0 <sub>f</sub>	"	14218.		0.52[21]+0.48[7]
22 ( $^3\Sigma_1^-$ )	1	$3d^2(^3P)$	11855.		0.75[22]+0.24[35]+0.01[24]
23 ( $^3\Sigma_{0e}^-$ )	0 <sub>e</sub>	"	11843.		0.76[23]+0.24[36]
24 ( $^1\Pi_1$ )	1	$3d^2(^1D)$	10679.		0.94[24]+0.04[3]+0.01[22]+0.01[14]
25 ( $^1\Delta_2$ )	2	$3d(^2D)4s$	10366.		0.46[25]+0.45[12]+0.08[11]
26 ( $^1\Gamma_4$ )	4	$3d^2(^1G)$	10299.		1.00[26]
27 ( $^1\Sigma_{0e}^+$ )	0 <sub>e</sub>	$3d^2(^1D)$	9585.		0.90[27]+0.04[4]+0.04[2]
28 ( $^3\Pi_2$ )	2	$3d^2(^3F)$	2520.		0.88[28]+0.06[5]+0.03[18]+0.01[33]
29 ( $^3\Pi_1$ )	1	"	2468.		0.88[29]+0.06[6]+0.03[19]+0.01[34]+0.01[35]
30 ( $^3\Pi_{0e}$ )	0 <sub>e</sub>	"	2406.		0.88[30]+0.06[8]+0.03[20]
31 ( $^3\Pi_{0f}$ )	0 <sub>f</sub>	"	2382.		0.90[31]+0.07[7]+0.03[21]
32 ( $^3\Delta_3$ )	3	"	1833.		0.76[32]+0.24[13]
33 ( $^3\Delta_2$ )	2	"	1696.		0.74[33]+0.23[15]+0.02[28]
34 ( $^3\Delta_1$ )	1	"	1573.		0.74[34]+0.23[16]+0.02[29]
35 ( $^3\Sigma_1^-$ )	1	"	1044.		0.75[35]+0.24[22]+0.01[29]
36 ( $^3\Sigma_{0e}^-$ )	0 <sub>e</sub>	"	1026.		0.74[36]+0.23[23]+0.02[30]
37 ( $^3\Phi_4$ )	4	"	368.	360.	1.00[37]
38 ( $^3\Phi_3$ )	3	"	181.	180.	1.00[38]
39 ( $^3\Phi_2$ )	2	"	0.	0.	1.00[39]

<sup>a</sup> Les noms d'états entre parenthèses correspondent aux fonctions de base dominantes (voir dernière colonne) pour chaque état.

<sup>b</sup> Ce travail, les paramètres utilisés dans les calculs sont (en  $\text{cm}^{-1}$ ):  $B_0^2(3d^2) = 16910$ ,  $B_0^2(3d4s) = 17829$ ,  $B_0^4(3d^2) = 6265$ ,  $B_0^4(3d4s) = 7909$ ,  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s) = 22162 \pm 2$ ,  $B_0^2(3d, 4s) = 15418 \pm 5$ ,  $\zeta(3d^2) = 121$ ,  $\zeta(3d4s) = 114$ ,  $D(3d4s, 3d^2) = 32363$ ,  $B(3d^2) = 834.7$ ,  $C(3d^2) = 2924$ ,  $G_2(3d, 4s) = 1689$ .

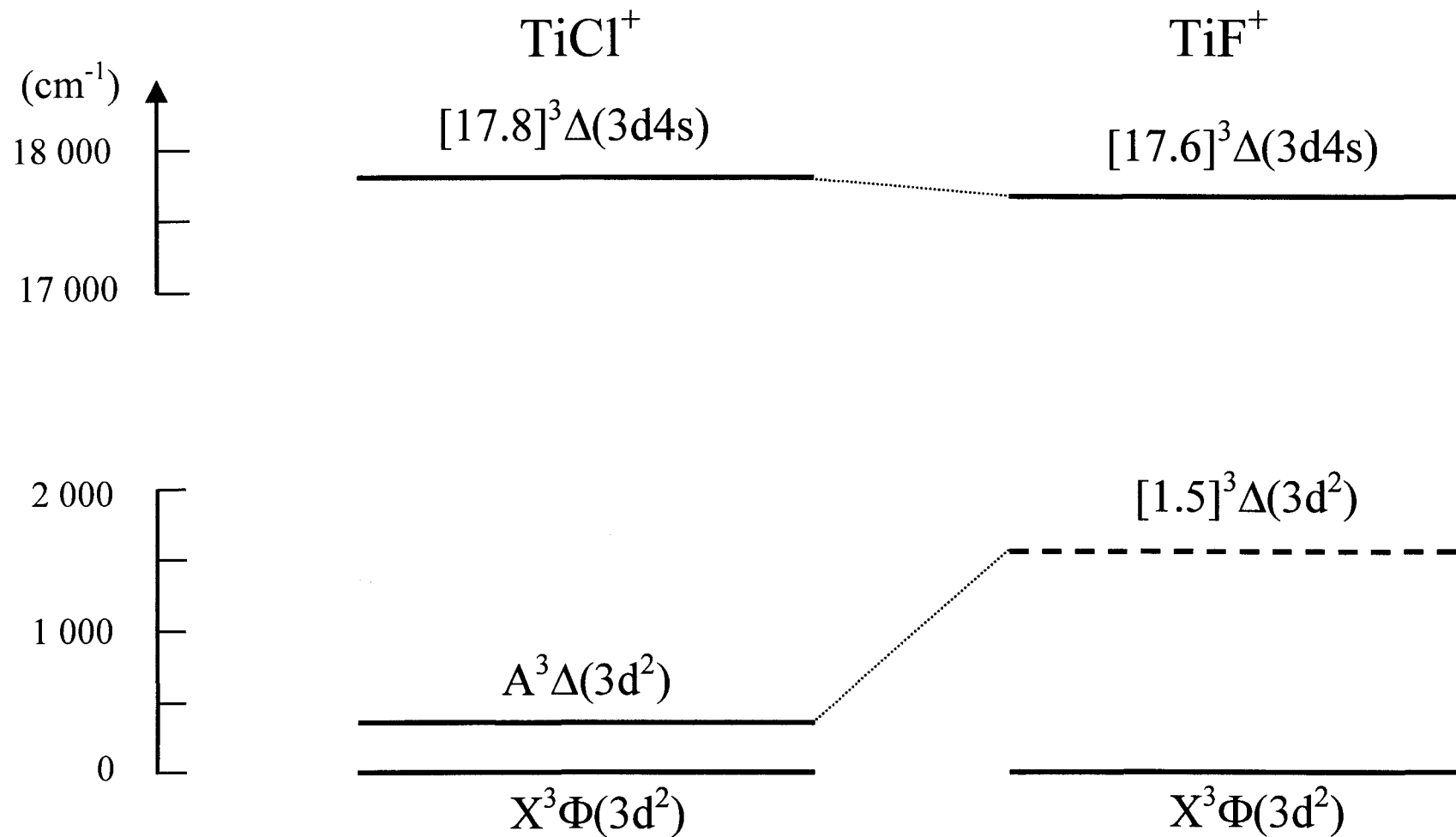
<sup>c</sup> D'après Ram *et al* [1997]: les positions des composantes spin - orbite de l'état fondamental sont obtenues en considérant que  $A \sim 60 \text{ cm}^{-1}$  (voir texte).

calculs de champ de ligand mono – configurationnels donnent pour le terme  $3d^2[{}^3F]$  un ordre des états (du point de vue de l'énergie d'excitation)  ${}^3\Phi < {}^3\Sigma^- < {}^3\Pi < {}^3\Delta$ , comme cela a été obtenu par Kaledin *et al.* [1995]. Pourtant, les observations expérimentales [Focsa *et al.* 1997a,b] placent l'état  $A^3\Delta(3d^2)$  juste au-dessus de l'état fondamental  $X^3\Phi$ . Cette "répulsion" vers le bas a été rendue possible en considérant l'interaction  $s \sim d$  entre les configurations  $3d^2$  et  $3d4s$ , à l'aide du paramètre de champ de ligand  $B_0^2(3d^2,3d4s)$  (notons par ailleurs que l'importance de l'interaction  $s \sim p$  avait été démontrée par Schall *et al.* [1987], en considérant les orbitales  $6s$  et  $6p$  dans la molécule LaF).

Bien que la même interaction de configurations  $s \sim d$  ait été introduite dans le modèle décrivant  $TiF^+$ , celle – ci a dans ce cas des effets globalement moins importants, comme on peut l'observer en regardant la Table V.4. En effet, l'état moléculaire  ${}^3\Delta$  provenant du terme atomique  $3d^2[{}^3F]$  est dans ce cas placé à plus de  $1500\text{ cm}^{-1}$  au-dessus de l'état fondamental  $X^3\Phi$ , donnant lieu à un ordre croissant des états  ${}^3\Phi < {}^3\Sigma^- < {}^3\Delta < {}^3\Pi$ . Dans le cas de  $TiF^+$  l'état  ${}^3\Delta$  n'arrive donc plus à être repoussé "au-dessous" de l'état  ${}^3\Sigma^-$ , comme dans le cas de  $TiCl^+$ . Ceci peut paraître surprenant à première vue, car le paramètre d'interaction  $B_0^2(3d^2,3d4s)$  est plus important pour  $TiF^+$  que pour  $TiCl^+$ , mais il faut observer que les centres des deux configurations  $3d^2$  et  $3d4s$  sont plus éloignés dans le cas de  $TiF^+$  que dans le cas de  $TiCl^+$ , à cause du paramètre de stabilisation  $\Delta B_0^0(3d^2,3d4s)$ .

En comparant les positions des états  ${}^3\Delta(3d^2[{}^3F])$  dans  $TiF^+$  et  $TiCl^+$  (voir Figure V.4) on peut maintenant comprendre l'absence des bandes "satellites"  $\Delta\Sigma \neq 0$  dans le spectre du système  $[17.6]{}^3\Delta - X^3\Phi$  de  $TiF^+$ . En effet, la présence de ces bandes avait été observée dans la transition correspondante  $[17.8]{}^3\Delta - X^3\Phi$  de  $TiCl^+$  et nous avons montré au Chapitre III que cette présence était due à la forte interaction entre les états inférieurs  $X^3\Phi$  et  $A^3\Delta$  séparés par seulement  $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ . Or, dans le cas de  $TiF^+$ , ces états ( $X^3\Phi$  et  $[1.5]{}^3\Delta$ ) se trouvent beaucoup plus éloignés et en conséquence l'interaction correspondante est beaucoup plus faible, ne permettant pas l'observation des bandes interdites par les règles de sélection. On peut donc affirmer que  $TiF^+$  se comporte de façon "normale", alors que c'est "l'anomalie" de  $TiCl^+$ , due à la perturbation citée, qui





**Figure V.4** Comparaison entre les positions des états  $X^3\Phi(3d^2)$ ,  $^3\Delta(3d^2)$  et  $^3\Delta(3d4s)$  de  $\text{TiF}^+$  et  $\text{TiCl}^+$ . La position prédite par les calculs LFT pour l'état  $^3\Delta(3d^2)$  (non-observé expérimentalement) de  $\text{TiF}^+$  explique l'absence des perturbations dans le spectre de cette molécule (voir texte).

nous a permis de déterminer la structure spin – orbite de cette molécule. Il faut noter que, bien que la position attendue pour la transition  $[17.6]^3\Delta - [1.5]^3\Delta$  de  $\text{TiF}^+$  se trouve ( $\sim 16000 \text{ cm}^{-1}$ ) dans une zone spectrale accessible pour le laser à colorant, que nous avons balayée, nous n'avons pas réussi à observer cette transition.

On peut également noter, en comparant les deux Tables V.3 et V.4, la présence d'un très fort mélange entre les états  $^3\Pi$  provenant des termes atomiques  $3d^2[^3P]$  et  $3d(^2D)4s$  de  $\text{Ti}^{2+}$ . Déjà important dans  $\text{TiCl}^+$ , ce mélange l'est encore plus dans  $\text{TiF}^+$  et pratiquement on ne peut plus dire à quelle configuration atomique appartiennent les niveaux ayant les numéros d'ordre 5 à 8 et 18 à 21 dans la Table V.4. La même remarque est valable pour l'interaction entre les états  $^1\Delta$  provenant des configurations atomiques  $3d^2[^1G]$ ,  $3d^2[^1D]$  et  $3d(^2D)4s$  de  $\text{Ti}^{2+}$  (numéros d'ordre 11, 12 et 25 dans la Table V.4) ainsi que, dans une moindre mesure, pour les états  $^1\Pi$  provenant des configurations  $3d^2[^1G]$  et  $3d(^2D)4s$  (numéros 3 et 14 dans la Table V.4). Tous ces mélanges importants de fonctions de base témoignent de l'importance de l'interaction  $s \sim d$  entre les deux configurations atomiques considérées.

## V.4 Structure électronique de $\text{TiCl}$ et $\text{TiF}$

### V.4.1 Bref historique

Le radical  $\text{TiCl}$  a fait au fil des années l'objet de plusieurs études expérimentales [Ram and Bernath 1997 et les références citées]. Un nombre important de bandes superposées a été observé entre  $3787 \text{ \AA}$  et  $4200 \text{ \AA}$  [Shenyavskaya *et al.* 1962, Diebner and Kay 1969, Lanini 1972]. La plus intense de ces bandes a d'abord été attribuée par Shenyavskaya *et al.* [1962] à une transition  $^4\Pi - X^4\Sigma^-$ , ensuite par Lanini [1972] à une transition  $^2\Phi - ^2\Delta$ . Cette dernière attribution a été confirmée dans un travail plus récent par Phillips et Davis [1989].

Dans le cas de l'espèce similaire  $\text{TiF}$ , Gambi [1975] a utilisé un modèle théorique simple pour montrer que les états électroniques inférieurs  $^4\Sigma^-(\sigma\delta^2)$ ,  $^2\Delta(\sigma^2\delta)$ ,  $^4\Phi(\sigma\pi\delta)$  et  $^4\Pi(\sigma\pi\delta)$  étaient les candidats les plus probables pour être l'état fondamental

de TiF. En se basant sur leur analyse rotationnelle, Shenyavskaya et Dubov [1985] ont proposé l'état doublet  ${}^2\Delta(\sigma^2\delta)$  comme état fondamental de TiF.

Très récemment, les études expérimentales de Bernath et ses collaborateurs ont dissipé l'incertitude qui planait sur la nature de l'état fondamental de TiCl et TiF. Ainsi, en utilisant la spectroscopie d'émission par transformée de Fourier, combinée avec une technique laser d'excitation, Ram *et al.* [1997] ont observé quelques bandes de TiF situées entre 13500 et 16000  $\text{cm}^{-1}$ , qu'ils ont attribuées à la transition  $G^4\Phi - X^4\Phi$  de cette molécule. Pour l'espèce isovalente TiCl, Ram et Bernath [1997] ont étudié le spectre d'émission à haute résolution entre 3000 et 12000  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, ce qui leur a permis d'identifier trois systèmes appartenant à ce radical:  $G^4\Phi - X^4\Phi$ ,  $C^4\Delta - X^4\Phi$  et  $G^4\Phi - C^4\Delta$ . L'état  $X^4\Phi$  apparaît donc comme état fondamental pour les deux radicaux, TiCl et TiF.

Il faut noter qu'à l'époque où nous entreprenions notre étude théorique sur TiCl et  $\text{TiCl}^+$  [Focsa *et al.* 1998b], nous n'étions pas au courant du travail expérimental simultané de Bernath et ses collaborateurs. Notre but initial en ce qui concerne TiCl était de comparer les résultats théoriques obtenus par deux méthodes, la théorie du champ de ligand (LFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), comme présenté dans la section V.1 (voir également la section V.4.3 plus bas). C'est pourquoi notre traitement par la théorie du champ de ligand se réduit aux deux premières étapes présentées dans la section V.2, c'est-à-dire que nous avons obtenu des prédictions purement théoriques, sans ajuster les paramètres de champ de ligand sur les données expérimentales moléculaires. Cependant, nos prédictions théoriques sont en très bon accord avec les données expérimentales, comme le mentionne la note ajoutée à la fin de notre article [Focsa *et al.* 1998b].

## V.4.2 Traitement LFT

La stratégie appliquée à l'étude des radicaux TiCl et TiF par la théorie du champ de ligand a été la même que celle présentée en détail dans les sections V.3.1, V.3.2 et V.3.3 pour l'étude des ions  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$ . En conséquence, nous allons présenter ici seulement les points les plus importants, en nous limitant aux aspects spécifiques à TiCl et à TiF.

### L'ionicité: structure $Ti^+ - X^-$ ( $X = Cl, F$ )

D'après le critère de Mandich *et al.* [1986], les états les plus bas des structures  $Ti^+ - X^-$  et  $Ti^0 - X^0$  sont séparés par:

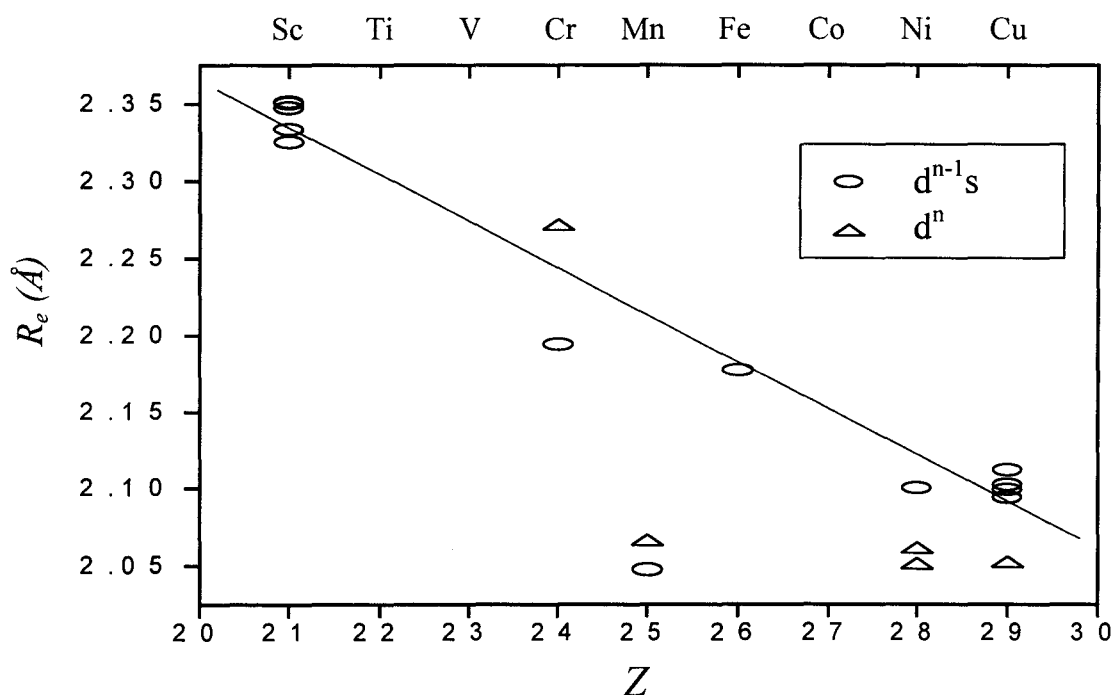
$$\frac{e^2}{R_e} - [IP^I(Ti) - EA(X)] \cong 24500 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour TiCl}$$
$$\cong 35800 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour TiF}$$

où  $IP^I(Ti) = 6.83 \text{ eV}$  [Moore 1952],  $EA(Cl) = 3.615 \text{ eV}$  [Hotop and Lineberger 1975],  $EA(F) = 3.399 \text{ eV}$  [Hotop and Lineberger 1975],  $R_e(TiF) = 1.83 \text{ \AA}$  [Ram *et al.* 1997],  $R_e(TiCl) = 2.303 \text{ \AA}$ . A nouveau on observe que le critère de Mandich *et al.* [1986] est satisfait pour TiCl et TiF, et en conséquence l'utilisation pour ces molécules du modèle ionique  $Ti^+ - X^-$  à travers la théorie du champ de ligand est justifiée.

Il faut remarquer que la distance d'équilibre  $R_e(TiCl) = 2.303 \text{ \AA}$  est une estimation obtenue à partir du comportement relativement régulier des distances internucléaires d'équilibre pour les chlorures métalliques présentant des configurations  $d^n$  et  $d^{n-1}s$  (voir [Kaledin *et al.* 1994] pour un exemple sur les séries  $LnF$  et  $LnO$ ). En effet, comme au moment où nous menions notre étude sur TiCl aucune valeur expérimentale fiable de la distance d'équilibre de cette molécule n'était disponible, nous avons entrepris une recherche bibliographique sur les chlorures des métaux de transition et les valeurs des distances d'équilibre expérimentales pour ces espèces sont résumées dans la Figure V.5. Par régression linéaire, nous avons obtenu la valeur  $R_e(TiCl) = 2.303 \text{ \AA}$ , et cette valeur se révélera être en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Ram et Bernath [1997]:  $R_e(X^4\Phi(d^2s)) = 2.2647 \text{ \AA}$ ,  $R_e(G^4\Phi(d^3)) = 2.3474 \text{ \AA}$ .

### Les configurations atomiques de $Ti^+$

Les termes atomiques les plus bas (en ce qui concerne l'énergie d'excitation) de  $Ti^+$  sont  $3d^2(^3F)4s[{}^2,{}^4F]$  et  $3d^3[{}^4F]$  [Moore 1952], et nous avons considéré ces deux configurations dans nos calculs de champ de ligand sur les molécules TiCl et TiF. Ces



**Figure V.5** Evolution des distances internucléaires d'équilibre pour les chlorures des métaux de transition à couche 3d ouverte: ScCl [Shenyavskaya *et al.* 1969, Taher *et al.* 1995a,b, 1996a,b], CrCl [Oike *et al.* 1995, Bencheikh *et al.* 1997], MnCl [Launila 1992], FeCl [Delaval *et al.* 1980, Tanimoto *et al.* 1995], NiCl [Pinchemel 1997], et CuCl [Balfour and Ram 1983, 1984, Huber and Herzberg 1979]. Par interpolation une valeur  $R_e \cong 2.303$  Å est obtenue pour TiCl (les valeurs correspondantes à MnCl ( $Z = 25$ ) n'ont pas été incluses dans la régression linéaire).

deux configurations atomiques sont situées très près l'une de l'autre sur l'échelle des énergies atomiques, car leurs centres de gravité:

$$E_{CG} = \frac{\sum_J (2J+1)E_J}{\sum_J (2J+1)} \quad [V.44]$$

sont séparés par seulement

$$D(3d^2(^3F)4s, 3d^3[^4F]) = E_{CG}(3d^2(^3F)4s) - E_{CG}(3d^3[^4F]) \cong 659 \text{ cm}^{-1}$$

d'après les données atomiques de [Moore 1952].

En utilisant des fonctions d'onde atomiques Hartree – Fock [Clementi and Roetti 1974], nous trouvons que le terme  $3d^2(^3F)4s[^4F]$  est stabilisé par rapport au terme

$3d^3[{}^4F]$  par  $\Delta B_0^0(3d^3, 3d^2 4s) \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, la charge négative du ligand nous conduit à un ordre des états  ${}^4\Phi < {}^4\Sigma^- < {}^4\Pi < {}^4\Delta$  pour la configuration  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$  et  ${}^4\Delta < {}^4\Pi < {}^4\Sigma^- < {}^4\Phi$  pour la configuration  $3d^3[{}^4F]$ . A partir de ces considérations, la symétrie attendue de l'état fondamental de  $TiX$  ( $X = Cl, F$ ) devrait être  ${}^4\Phi$ , comme cela sera obtenu plus bas et confirmé par les observations expérimentales.

Il faut noter que, du fait que nous avons travaillé seulement avec les termes atomiques  $[a^4F]$  et  $[a^2F]$  provenant de la configuration  $3d^2({}^3F)4s$ , et  $[b^4F]$  provenant de la configuration  $3d^3$ , les éléments de matrice du hamiltonien électronique de l'ion atomique libre  $Ti^+$  se réduisent simplement à:

$$\begin{aligned} D(3d^2({}^3F)4s, 3d^3[{}^4F]) + G_2(3d, 4s) & \text{ pour le terme } 3d^2({}^3F)4s[a^2F] \\ D(3d^2({}^3F)4s, 3d^3[{}^4F]) - 2G_2(3d, 4s) & \text{ pour le terme } 3d^2({}^3F)4s[a^4F] \\ 0 & \text{ pour le terme } 3d^3[b^2F]. \end{aligned}$$

### Hamiltonien de champ de ligand

A partir des deux configurations atomiques de  $Ti^+$  prises en compte nous obtenons un total de 35 états moléculaires de  $TiX$  ( $X = Cl, F$ ). Les 35 fonctions de base correspondantes, écrites en termes d'orbitales atomiques 3d et 4s d'après la procédure décrite plus haut, sont présentées dans la Table V.5, pour les configurations  $3d^2({}^3F)4s[{}^2,{}^4F]$  et  $3d^3[{}^4F]$ . La matrice du hamiltonien incluant les interactions de champ de ligand et spin – orbite, calculée dans la base des 35 fonctions d'onde ainsi obtenues prend la forme présentée dans la Figure V.3, où le bloc A correspond cette fois-ci à la configuration  $3d^2 4s$ , le bloc B à la configuration  $3d^3$ , et le bloc C aux termes d'interaction entre ces deux configurations, par l'intermédiaire du paramètre  $B_0^2(3d^3, 3d^2 4s)$ . Les éléments de matrice du bloc A peuvent être retrouvés dans la Table V de [Spain and Morse 1992]. Il faut cependant noter que les éléments de matrice de cette référence sont calculés pour la configuration équivalente (en terme de trous – électrons)  $3d^8 4s$ , et en conséquence les signes des coefficients des paramètres spin – orbite  $\zeta$  doivent être inversés pour retrouver les éléments de matrice correspondant à la configuration  $3d^2 4s$ . Les éléments de matrice appartenant aux blocs B et C sont présentés dans la Table V.6.

**Table V.5**Expressions des 35 fonctions de base provenant des configurations atomiques  $3d^2[{}^3F]4s$  et  $3d^3[{}^4F]$ .

No.	Fonction de base	Terme atomique	Expression
$\Omega = 9/2$			
1.	$ {}^4\Phi_{9/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$ \delta^+\alpha\pi^+\alpha\sigma_s\alpha $
2.	$ {}^4\Phi_{9/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$ \delta^+\alpha\pi^+\alpha\sigma_d\alpha $
$\Omega = 7/2$			
3.	$ {}^4\Phi_{7/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$( \delta^+\alpha\pi^+\alpha\sigma_s\beta  +  \delta^+\alpha\pi^+\beta\sigma_s\alpha  +  \delta^+\beta\pi^+\alpha\sigma_s\alpha )/\sqrt{3}$
4.	$ {}^4\Delta_{7/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$ \delta^+\alpha\sigma_d\alpha\sigma_s\alpha $
5.	$ {}^4\Phi_{7/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$( \delta^+\alpha\pi^+\alpha\sigma_d\beta  +  \delta^+\alpha\pi^+\beta\sigma_d\alpha  +  \delta^+\beta\pi^+\alpha\sigma_d\alpha )/\sqrt{3}$
6.	$ {}^4\Delta_{7/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$ \delta^+\alpha\pi^+\alpha\pi^-\alpha $
7.	$ {}^2\Phi_{7/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$( \delta^+\alpha\pi^+\beta\sigma_s\alpha  +  \delta^+\beta\pi^+\alpha\sigma_s\alpha  - 2 \delta^+\alpha\pi^+\alpha\sigma_s\beta )/\sqrt{6}$
$\Omega = 5/2$			
8.	$ {}^4\Phi_{5/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$( \delta^+\alpha\pi^+\beta\sigma_s\beta  +  \delta^+\beta\pi^+\alpha\sigma_s\beta  +  \delta^+\beta\pi^+\beta\sigma_s\alpha )/\sqrt{3}$
9.	$ {}^4\Delta_{5/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$( \delta^+\alpha\sigma_d\alpha\sigma_s\beta  +  \delta^+\alpha\sigma_d\beta\sigma_s\alpha  +  \delta^+\beta\sigma_d\alpha\sigma_s\alpha )/\sqrt{3}$
10.	$ {}^4\Pi_{5/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$(\sqrt{3} \delta^+\alpha\pi^-\alpha\sigma_s\alpha  + \sqrt{2} \pi^+\alpha\sigma_d\alpha\sigma_s\alpha )/\sqrt{5}$
11.	$ {}^4\Phi_{5/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$( \delta^+\alpha\pi^+\beta\sigma_d\beta  +  \delta^+\beta\pi^+\alpha\sigma_d\beta  +  \delta^+\beta\pi^+\beta\sigma_d\alpha )/\sqrt{3}$
12.	$ {}^4\Delta_{5/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$( \delta^+\alpha\pi^+\alpha\pi^-\beta  +  \delta^+\alpha\pi^+\beta\pi^-\alpha  +  \delta^+\beta\pi^+\alpha\pi^-\alpha )/\sqrt{3}$
13.	$ {}^4\Pi_{5/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$(\sqrt{2} \delta^+\alpha\pi^+\alpha\delta^-\alpha  + \sqrt{3} \delta^+\alpha\sigma_d\alpha\pi^-\alpha )/\sqrt{5}$
14.	$ {}^2\Phi_{5/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$(2 \delta^+\beta\pi^+\beta\sigma_s\alpha  -  \delta^+\beta\pi^+\alpha\sigma_s\beta  -  \delta^+\alpha\pi^+\beta\sigma_s\beta )/\sqrt{6}$
15.	$ {}^2\Delta_{5/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$( \delta^+\alpha\sigma_d\beta\sigma_s\alpha  +  \delta^+\beta\sigma_d\alpha\sigma_s\alpha  - 2 \delta^+\alpha\sigma_d\alpha\sigma_s\beta )/\sqrt{6}$
$\Omega = 3/2$			
16.	$ {}^4\Phi_{3/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$ \delta^+\beta\pi^+\beta\sigma_s\beta $
17.	$ {}^4\Delta_{3/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$( \delta^+\alpha\sigma_d\beta\sigma_s\beta  +  \delta^+\beta\sigma_d\alpha\sigma_s\beta  +  \delta^+\beta\sigma_d\beta\sigma_s\alpha )/\sqrt{3}$
18.	$ {}^4\Pi_{3/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$[\sqrt{3}( \delta^+\alpha\pi^-\alpha\sigma_s\beta  +  \delta^+\alpha\pi^-\beta\sigma_s\alpha  +  \delta^+\beta\pi^-\alpha\sigma_s\alpha ) + \sqrt{2}( \pi^+\alpha\sigma_d\alpha\sigma_s\beta  +  \pi^+\alpha\sigma_d\beta\sigma_s\alpha  +  \pi^+\beta\sigma_d\alpha\sigma_s\alpha )]/\sqrt{15}$
19.	$ {}^4\Sigma_{3/2}^-\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$( \delta^+\alpha\delta^-\alpha\sigma_s\alpha  + 2 \pi^+\alpha\pi^-\alpha\sigma_s\alpha )/\sqrt{5}$
20.	$ {}^4\Phi_{3/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$ \delta^+\beta\pi^+\beta\sigma_d\beta $
21.	$ {}^4\Delta_{3/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$( \delta^+\alpha\pi^+\beta\pi^-\beta  +  \delta^+\beta\pi^+\alpha\pi^-\beta  +  \delta^+\beta\pi^+\beta\pi^-\beta )/\sqrt{3}$
22.	$ {}^4\Pi_{3/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$[\sqrt{3}( \delta^+\alpha\sigma_d\beta\pi^-\alpha  +  \delta^+\alpha\sigma_d\alpha\pi^-\beta  +  \delta^+\beta\sigma_d\alpha\pi^-\alpha ) + \sqrt{2}( \delta^+\alpha\pi^+\alpha\delta^-\beta  +  \delta^+\alpha\pi^+\beta\delta^-\alpha  +  \delta^+\beta\pi^+\alpha\delta^-\alpha )]/\sqrt{15}$
23.	$ {}^4\Sigma_{3/2}^-\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$(2 \delta^+\alpha\sigma_d\alpha\delta^-\alpha  +  \pi^+\alpha\sigma_d\alpha\pi^-\alpha )/\sqrt{5}$
24.	$ {}^2\Delta_{3/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$(2 \delta^+\beta\sigma_d\beta\sigma_s\alpha  -  \delta^+\beta\sigma_d\alpha\sigma_s\beta  -  \delta^+\alpha\sigma_d\beta\sigma_s\beta )/\sqrt{6}$
25.	$ {}^2\Pi_{3/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$[\sqrt{3}( \delta^+\alpha\pi^-\beta\sigma_s\alpha  +  \delta^+\beta\pi^-\alpha\sigma_s\alpha  - 2 \delta^+\alpha\pi^-\alpha\sigma_s\beta ) + \sqrt{2}( \pi^+\alpha\sigma_d\beta\sigma_s\alpha  +  \pi^+\beta\sigma_d\alpha\sigma_s\alpha  - 2 \pi^+\alpha\sigma_d\alpha\sigma_s\beta )]/\sqrt{30}$
$\Omega = \pm 1/2$			
26.	$ {}^4\Delta_{1/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$ \delta^+\beta\sigma_d\beta\sigma_s\beta $
27.	$ {}^4\Pi_{1/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$[\sqrt{3}( \delta^+\alpha\pi^-\beta\sigma_s\beta  +  \delta^+\beta\pi^-\alpha\sigma_s\beta  +  \delta^+\beta\pi^-\beta\sigma_s\alpha ) + \sqrt{2}( \pi^+\alpha\sigma_d\beta\sigma_s\beta  +  \pi^+\beta\sigma_d\alpha\sigma_s\beta  +  \pi^+\beta\sigma_d\beta\sigma_s\alpha )]/\sqrt{15}$
28.	$ {}^4\Pi_{-1/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$(\sqrt{3} \delta^+\beta\pi^-\beta\sigma_s\beta  + \sqrt{2} \pi^+\beta\sigma_d\beta\sigma_s\beta )/\sqrt{5}$
29.	$ {}^4\Sigma_{1/2}^-\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$[( \delta^+\alpha\delta^-\alpha\sigma_s\beta  +  \delta^+\alpha\delta^-\beta\sigma_s\alpha  +  \delta^+\beta\delta^-\alpha\sigma_s\alpha ) + 2( \pi^+\beta\pi^-\alpha\sigma_s\alpha  +  \pi^+\alpha\pi^-\beta\sigma_s\alpha  +  \pi^+\beta\pi^-\alpha\sigma_s\alpha )]/\sqrt{15}$
30.	$ {}^4\Delta_{1/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$ \delta^+\beta\pi^+\beta\pi^-\beta $
31.	$ {}^4\Pi_{1/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$[\sqrt{3}( \delta^+\alpha\sigma_d\beta\pi^-\beta  +  \delta^+\beta\sigma_d\beta\pi^-\alpha  +  \delta^+\beta\sigma_d\alpha\pi^-\beta ) + \sqrt{2}( \delta^+\alpha\pi^+\beta\delta^-\beta  +  \delta^+\beta\pi^+\beta\delta^-\alpha  +  \delta^+\beta\pi^+\alpha\delta^-\beta )]/\sqrt{15}$
32.	$ {}^4\Pi_{-1/2}\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$(\sqrt{2} \delta^+\beta\pi^+\beta\delta^-\beta  + \sqrt{3} \delta^+\beta\sigma_d\beta\pi^-\beta )/\sqrt{5}$
33.	$ {}^4\Sigma_{1/2}^-\rangle$	$3d^3({}^4F)$	$[2( \delta^+\alpha\sigma_d\alpha\delta^-\beta  +  \delta^+\alpha\sigma_d\beta\delta^-\alpha  +  \delta^+\beta\sigma_d\alpha\delta^-\alpha ) + ( \pi^+\alpha\sigma_d\alpha\pi^-\beta  +  \pi^+\alpha\sigma_d\beta\pi^-\alpha  +  \pi^+\beta\sigma_d\alpha\pi^-\alpha )]/\sqrt{15}$
34.	$ {}^2\Pi_{1/2}\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$[\sqrt{3}(2 \delta^+\beta\pi^-\beta\sigma_s\alpha  -  \delta^+\beta\pi^-\alpha\sigma_s\beta  -  \delta^+\alpha\pi^-\beta\sigma_s\beta ) + \sqrt{2}(2 \pi^+\beta\sigma_d\beta\sigma_s\alpha  -  \pi^+\beta\sigma_d\alpha\sigma_s\beta  -  \pi^+\alpha\sigma_d\beta\sigma_s\beta )]/\sqrt{30}$
35.	$ {}^2\Sigma_{1/2}^-\rangle$	$3d^2({}^3F)4s$	$[( \delta^+\alpha\delta^-\beta\sigma_s\alpha  +  \delta^+\beta\delta^-\alpha\sigma_s\alpha  - 2 \delta^+\alpha\delta^-\alpha\sigma_s\beta ) + 2( \pi^+\beta\pi^-\alpha\sigma_s\alpha  +  \pi^+\alpha\pi^-\beta\sigma_s\alpha  - 2 \pi^+\alpha\pi^-\alpha\sigma_s\beta )]/\sqrt{30}$

**Table V.6** Eléments de matrice non-nuls de l'opérateur  $\mathbf{H}^{\text{LF}} + \mathbf{H}_{\text{T}1^2}^{\text{SO}}$  pour la configuration  $3d^3[{}^4\text{F}]$  (colonne de gauche) et pour l'interaction  $3d^3[{}^4\text{F}] - 3d^2[{}^3\text{F}]4s$  (colonne de droite). Dans la colonne de gauche les paramètres  $B_0^k$ ,  $\zeta$  se réfèrent à  $B_0^k(3d^2)$ ,  $\zeta(3d^2)$  (le paramètre diagonal  $B_0^0$  a été omis pour une écriture plus compacte, voir texte). Dans la colonne de droite le paramètre  $B_0^2(d,s)$  se réfère à  $B_0^2(3d^2, 3d4s)$ .

Eléments $3d^3[{}^4\text{F}]$	Eléments $3d^3[{}^4\text{F}] - 3d^2({}^3\text{F})4s[{}^2,{}^4\text{F}]$
Bloc $\Omega = 1/2$	
$\langle {}^4\Delta_{1/2}   H   {}^4\Delta_{1/2} \rangle = -B_0^4/3 - \zeta$	
$\langle {}^4\Delta_{1/2}   H   {}^4\Pi_{1/2} \rangle = \zeta\sqrt{5/6}$	
$\langle {}^4\Pi_{1/2}   H   {}^4\Pi_{1/2} \rangle = -3B_0^2/35 + B_0^4/21 - \zeta/6$	$\langle {}^4\Pi_{1/2}   H   {}^4\Pi_{1/2} \rangle = -3B_0^2(d,s)/5\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Pi_{1/2}   H   {}^4\Sigma_{1/2}^- \rangle = 2\zeta/\sqrt{3}$	
$\langle {}^4\Pi_{-1/2}   H   {}^4\Pi_{-1/2} \rangle = -3B_0^2/35 + B_0^4/21 - \zeta/2$	$\langle {}^4\Pi_{-1/2}   H   {}^4\Pi_{-1/2} \rangle = -3B_0^2(d,s)/5\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Pi_{-1/2}   H   {}^4\Sigma_{1/2}^- \rangle = \zeta$	
$\langle {}^4\Sigma_{1/2}^-   H   {}^4\Sigma_{1/2}^- \rangle = -4B_0^2/35 + 2B_0^4/7$	$\langle {}^4\Sigma_{1/2}^-   H   {}^4\Sigma_{1/2}^- \rangle = -4B_0^2(d,s)/5\sqrt{5}$
Bloc $\Omega = 3/2$	
$\langle {}^4\Phi_{3/2}   H   {}^4\Phi_{3/2} \rangle = B_0^2/7 + B_0^4/7 - 3\zeta/2$	$\langle {}^4\Phi_{3/2}   H   {}^4\Phi_{3/2} \rangle = B_0^2(d,s)/\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Phi_{3/2}   H   {}^4\Delta_{3/2} \rangle = \zeta/\sqrt{2}$	
$\langle {}^4\Delta_{3/2}   H   {}^4\Delta_{3/2} \rangle = -B_0^4/3 - \zeta/3$	
$\langle {}^4\Delta_{3/2}   H   {}^4\Pi_{3/2} \rangle = \zeta\sqrt{10}/3$	
$\langle {}^4\Pi_{3/2}   H   {}^4\Pi_{3/2} \rangle = -3B_0^2/35 + B_0^4/21 + \zeta/6$	$\langle {}^4\Pi_{3/2}   H   {}^4\Pi_{3/2} \rangle = -3B_0^2(d,s)/5\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Pi_{3/2}   H   {}^4\Sigma_{3/2}^- \rangle = \zeta$	
$\langle {}^4\Sigma_{3/2}^-   H   {}^4\Sigma_{3/2}^- \rangle = -4B_0^2/35 + 2B_0^4/7$	$\langle {}^4\Sigma_{3/2}^-   H   {}^4\Sigma_{3/2}^- \rangle = -4B_0^2(d,s)/5\sqrt{5}$
Bloc $\Omega = 5/2$	
$\langle {}^4\Phi_{5/2}   H   {}^4\Phi_{5/2} \rangle = B_0^2/7 + B_0^4/7 - \zeta/2$	$\langle {}^4\Phi_{5/2}   H   {}^4\Phi_{5/2} \rangle = B_0^2(d,s)/\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Phi_{5/2}   H   {}^4\Delta_{5/2} \rangle = \zeta\sqrt{2/3}$	
$\langle {}^4\Delta_{5/2}   H   {}^4\Delta_{5/2} \rangle = -B_0^4/3 + \zeta/3$	
$\langle {}^4\Delta_{5/2}   H   {}^4\Pi_{5/2} \rangle = \zeta\sqrt{5/6}$	
$\langle {}^4\Pi_{5/2}   H   {}^4\Pi_{5/2} \rangle = -3B_0^2/35 + B_0^4/21 + \zeta/2$	$\langle {}^4\Pi_{5/2}   H   {}^4\Pi_{5/2} \rangle = -3B_0^2(d,s)/5\sqrt{5}$
Bloc $\Omega = 7/2$	
$\langle {}^4\Phi_{7/2}   H   {}^4\Phi_{7/2} \rangle = B_0^2/7 + B_0^4/7 + \zeta/2$	$\langle {}^4\Phi_{7/2}   H   {}^4\Phi_{7/2} \rangle = B_0^2(d,s)/\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Phi_{7/2}   H   {}^4\Delta_{7/2} \rangle = \zeta/\sqrt{2}$	
$\langle {}^4\Delta_{7/2}   H   {}^4\Delta_{7/2} \rangle = -B_0^4/3 + \zeta$	
Bloc $\Omega = 9/2$	
$\langle {}^4\Phi_{9/2}   H   {}^4\Phi_{9/2} \rangle = B_0^2/7 + B_0^4/7 + 3\zeta/2$	$\langle {}^4\Phi_{9/2}   H   {}^4\Phi_{9/2} \rangle = B_0^2(d,s)/\sqrt{5}$



## Résultats

Les paramètres radiaux de champ de ligand  $B_0^k$  ont été calculés à partir de la relation [V.14], en utilisant les fonctions d'onde Hartree – Fock de  $Ti^+$  [Clementi and Roetti 1974], et les distances internucléaires de TiCl et TiF présentées plus haut. Les paramètres atomiques de  $Ti^+$  utilisés dans le calcul ( $D(3d^2 4s, 3d^3)$ ,  $G_2(3d, 4s)$ ,  $\zeta(3d^3)$ ,  $\zeta(3d^2 4s)$ ) ont été déduits à partir des données de Moore [1952] et Shadmi *et al.* [1968]. Tous les paramètres intervenant dans la définition de la matrice hamiltonnienne totale ont été gardés fixes, c'est-à-dire que nous avons fait seulement une diagonalisation de cette matrice, sans ajustement sur les données moléculaires alors indisponibles. Les énergies d'excitation et les vecteurs propres ainsi obtenus sont présentés respectivement dans les Tables V.7 et V.8 pour TiCl et TiF, en même temps que les paramètres atomiques et de champ de ligand utilisés.

On peut maintenant comparer ces prédictions théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus par Bernath et ses collaborateurs pour ces deux molécules. Ainsi, pour TiCl, nous obtenons un écart en énergie entre l'état excité  ${}^4\Phi$  provenant de la configuration  $3d^3[{}^4F]$  et l'état fondamental  $X^4\Phi$  provenant de la configuration  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$  qui est d'environ  $11400 \text{ cm}^{-1}$ , à comparer avec la valeur expérimentale d'environ  $10900 \text{ cm}^{-1}$  obtenue par Ram et Bernath [1997] pour la transition  $G^4\Phi - X^4\Phi$  de cette molécule (la moyenne des quatre composantes spin – orbite correspondantes a été considérée dans les deux cas). On peut considérer cet accord comme excellent, vu les approximations de la théorie du champ de ligand et le fait que les paramètres utilisés dans le modèle n'ont pas été optimisés sur des données moléculaires. Par contre, l'accord entre la position prédite par la théorie du champ de ligand ( $\sim 5500 \text{ cm}^{-1}$ , voir Table V.7) et la position expérimentale ( $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  [Ram and Bernath 1997]) pour l'état  ${}^4\Delta$  provenant de la configuration  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$  est beaucoup moins satisfaisant, pour des raisons qui seront discutées dans la section suivante.

En ce qui concerne TiF, la position prédite par nos calculs pour l'état excité  ${}^4\Phi$  provenant de la configuration  $3d^3[{}^4F]$ , à environ  $14800 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à l'état

**Table V.7** Energies d'excitation (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et composition des fonctions d'onde de  $\text{TiCl}^a$ .

No. <sup>b</sup>	$\Omega$	Config.	Energy	Composition
1 ( ${}^4\Phi_{9/2}$ )	9/2	$3d^3({}^4F)$	11707.	0.69[1]+0.31[32]
2 ( ${}^4\Phi_{7/2}$ )	7/2	"	11614.	0.69[2]+0.31[33]
3 ( ${}^4\Phi_{5/2}$ )	5/2	"	11519.	0.69[3]+0.31[34]
4 ( ${}^4\Phi_{3/2}$ )	3/2	"	11424.	0.69[4]+0.31[35]
5 ( ${}^2\Delta_{5/2}$ )	5/2	$3d^2({}^3F)4s$	10455.	1.00[5]
6 ( ${}^2\Delta_{3/2}$ )	3/2	"	10390.	0.63[6]+0.37[8]
7 ( ${}^2\Pi_{1/2}$ )	1/2	"	10212.	0.84[7]+0.16[11]
8 ( ${}^2\Pi_{3/2}$ )	3/2	"	10148.	0.58[8]+0.37[6]+0.03[10]+0.02[30]
9 ( ${}^4\Sigma_{1/2}^-$ )	1/2	$3d^3({}^4F)$	9980.	0.55[9]+0.42[31]+0.03[11]
10 ( ${}^4\Sigma_{3/2}^-$ )	3/2	"	9966.	0.54[10]+0.41[30]+0.05[8]
11 ( ${}^2\Sigma_{1/2}^-$ )	1/2	$3d^2({}^3F)4s$	9847.	0.83[11]+0.16[7]+0.01[9]
12 ( ${}^4\Pi_{5/2}$ )	5/2	$3d^3({}^4F)$	8824.	0.52[12]+0.48[26]
13 ( ${}^4\Pi_{3/2}$ )	3/2	"	8784.	0.52[13]+0.48[27]
14 ( ${}^4\Pi_{1/2}$ )	1/2	"	8748.	0.52[14]+0.48[28]
15 ( ${}^4\Pi_{-1/2}$ )	-1/2	"	8723.	0.52[15]+0.48[29]
16 ( ${}^2\Phi_{7/2}$ )	7/2	$3d^2({}^3F)4s$	8529.	1.00[16]
17 ( ${}^2\Phi_{5/2}$ )	5/2	"	8298.	1.00[17]
18 ( ${}^4\Delta_{7/2}$ )	7/2	"	5752.	1.00[18]
19 ( ${}^4\Delta_{5/2}$ )	5/2	"	5677.	1.00[19]
20 ( ${}^4\Delta_{3/2}$ )	3/2	"	5602.	1.00[20]
21 ( ${}^4\Delta_{1/2}$ )	1/2	"	5526.	1.00[21]
22 ( ${}^4\Delta_{7/2}$ )	7/2	$3d^3({}^4F)$	5382.	1.00[22]
23 ( ${}^4\Delta_{5/2}$ )	5/2	"	5324.	1.00[23]
24 ( ${}^4\Delta_{3/2}$ )	3/2	"	5266.	1.00[24]
25 ( ${}^4\Delta_{1/2}$ )	1/2	"	5208.	1.00[25]
26 ( ${}^4\Pi_{5/2}$ )	5/2	$3d^2({}^3F)4s$	2490.	0.52[26]+0.48[12]
27 ( ${}^4\Pi_{3/2}$ )	3/2	"	2466.	0.52[27]+0.48[13]
28 ( ${}^4\Pi_{1/2}$ )	1/2	"	2437.	0.52[28]+0.48[14]
29 ( ${}^4\Pi_{-1/2}$ )	-1/2	"	2391.	0.52[29]+0.48[15]
30 ( ${}^4\Sigma_{3/2}^-$ )	3/2	"	1456.	0.56[30]+0.44[10]
31 ( ${}^4\Sigma_{1/2}^-$ )	1/2	"	1450.	0.56[31]+0.44[9]
32 ( ${}^4\Phi_{9/2}$ )	9/2	"	316.	0.69[32]+0.31[1]
33 ( ${}^4\Phi_{7/2}$ )	7/2	"	210.	0.69[33]+0.31[2]
34 ( ${}^4\Phi_{5/2}$ )	5/2	"	104.	0.69[34]+0.31[3]
35 ( ${}^4\Phi_{3/2}$ )	3/2	"	0.	0.69[35]+0.31[4]

<sup>a</sup> Les paramètres utilisés dans les calculs LFT sont (en  $\text{cm}^{-1}$ ):  $B_0^2(3d^2({}^3F)4s) = 6913$ ,  $B_0^2(3d^3({}^4F)) = 8662$ ,  $B_0^4(3d^2({}^3F)4s) = 2040$ ,  $B_0^4(3d^3({}^4F)) = 3172$ ,  $\Delta B_0^0(3d^3({}^4F), 3d^2({}^3F)4s) = 1104$ ,  $B_0^2(3d^3, 3d^24s) = 11783$ ,  $\zeta(3d^2({}^3F)4s) = 113$ ,  $\zeta(3d^3({}^4F)) = 87$ ,  $D(3d^2({}^3F)4s, 3d^3({}^4F)) = 659$ ,  $G_2(3d, 4s) = 1578$ .

<sup>b</sup> Les noms d'états entre parenthèses correspondent aux fonctions de base dominantes (voir dernière colonne) pour chaque état.

**Table V.8** Energies d'excitation (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et composition des fonctions d'onde de  $\text{TiF}^a$ .

No. <sup>b</sup>	$\Omega$	Configuration	Energie	Composition
1 ( ${}^4\Phi_{9/2}$ )	9/2	$3d^3({}^4F)$	15133.	0.74[1]+0.26[32]
2 ( ${}^4\Phi_{7/2}$ )	7/2	"	15040.	0.74[2]+0.26[33]
3 ( ${}^4\Phi_{5/2}$ )	5/2	"	14947.	0.74[3]+0.26[34]
4 ( ${}^4\Phi_{3/2}$ )	3/2	"	14853.	0.74[4]+0.26[35]
5 ( ${}^2\Delta_{5/2}$ )	5/2	$3d^2({}^3F)4s$	13753.	1.00[5]
6 ( ${}^2\Delta_{3/2}$ )	3/2	"	13612.	0.98[6]+0.01[9]
7 ( ${}^4\Sigma_{3/2}^-$ )	3/2	$3d^3({}^4F)$	12801.	0.58[7]+0.40[30]+0.02[9]
8 ( ${}^4\Sigma_{1/2}^-$ )	1/2	"	12800.	0.59[8]+0.41[31]
9 ( ${}^2\Pi_{3/2}$ )	3/2	$3d^2({}^3F)4s$	12439.	0.98[9]+0.01[6]+0.01[7]
10 ( ${}^2\Pi_{1/2}$ )	1/2	"	12397.	0.98[10]+0.01[11]
11 ( ${}^2\Sigma_{1/2}^-$ )	1/2	"	11320.	0.69[11]+0.11[15]+0.09[29] +0.05[14]+0.04[28]+0.01[10]
12 ( ${}^4\Pi_{5/2}$ )	5/2	"	11314.	0.54[12]+0.46[26]
13 ( ${}^4\Pi_{3/2}$ )	3/2	"	11275.	0.53[13]+0.46[27]
14 ( ${}^4\Pi_{1/2}$ )	1/2	"	11234.	0.45[14]+0.38[28]+0.08[15] +0.07[29]+0.02[11]
15 ( ${}^4\Pi_{-1/2}$ )	-1/2	"	11174.	0.35[15]+0.30[29]+0.28[11] +0.03[14]+0.03[28]
16 ( ${}^4\Delta_{7/2}$ )	7/2	"	9065.	0.96[16]+0.03[20]
17 ( ${}^4\Delta_{5/2}$ )	5/2	"	8979.	1.00[17]
18 ( ${}^4\Delta_{3/2}$ )	3/2	"	8900.	1.00[18]
19 ( ${}^4\Delta_{1/2}$ )	1/2	"	8825.	1.00[19]
20 ( ${}^2\Phi_{7/2}$ )	7/2	"	8782.	0.96[20]+0.04[16]
21 ( ${}^2\Phi_{5/2}$ )	5/2	"	8563.	1.00[21]
22 ( ${}^4\Delta_{7/2}$ )	7/2	$3d^3({}^4F)$	5430.	1.00[22]
23 ( ${}^4\Delta_{5/2}$ )	5/2	"	5373.	1.00[23]
24 ( ${}^4\Delta_{3/2}$ )	3/2	"	5316.	1.00[24]
25 ( ${}^4\Delta_{1/2}$ )	1/2	"	5258.	1.00[25]
26 ( ${}^4\Pi_{5/2}$ )	5/2	"	3522.	0.54[26]+0.46[12]
27 ( ${}^4\Pi_{3/2}$ )	3/2	"	3496.	0.53[27]+0.46[13]
28 ( ${}^4\Pi_{1/2}$ )	1/2	"	3467.	0.53[28]+0.45[14]
29 ( ${}^4\Pi_{-1/2}$ )	-1/2	"	3425.	0.53[29]+0.46[15]
30 ( ${}^4\Sigma_{3/2}^-$ )	3/2	$3d^2({}^3F)4s$	2254.	0.59[30]+0.41[7]
31 ( ${}^4\Sigma_{1/2}^-$ )	1/2	"	2249.	0.59[31]+0.41[8]
32 ( ${}^4\Phi_{9/2}$ )	9/2	"	320.	0.74[32]+0.26[1]
33 ( ${}^4\Phi_{7/2}$ )	7/2	"	212.	0.74[33]+0.26[2]
34 ( ${}^4\Phi_{5/2}$ )	5/2	"	106.	0.74[34]+0.25[3]
35 ( ${}^4\Phi_{3/2}$ )	3/2	"	0.	0.74[35]+0.25[4]

<sup>a</sup> Les paramètres utilisés dans les calculs LFT sont (en  $\text{cm}^{-1}$ ):  $B_0^2(3d^2({}^3F)4s) = 13699$ ,  $B_0^2(3d^3({}^4F)) = 14909$ ,  $B_0^4(3d^2({}^3F)4s) = 6378$ ,  $B_0^4(3d^3({}^4F)) = 7840$ ,  $\Delta B_0^0(3d^3({}^4F), 3d^2({}^3F)4s) = 1355$ ,  $B_0^2(3d^3, 3d^2 4s) = 14460$ ,  $\zeta(3d^2({}^3F)4s) = 113$ ,  $\zeta(3d^3({}^4F)) = 87$ ,  $D(3d^2({}^3F)4s, 3d^3({}^4F)) = 659$ ,  $G_2(3d, 4s) = 1578$ .

<sup>b</sup> Les noms d'états entre parenthèses correspondent aux fonctions de base dominantes (voir dernière colonne) pour chaque état.

fondamental  $X^4\Phi$  provenant de la configuration  $3d^2(^3F)4s[{}^4F]$ , est en excellent accord avec la valeur expérimentale d'environ  $15000\text{ cm}^{-1}$  obtenue par Ram *et al.* [1997] pour la transition  $G^4\Phi - X^4\Phi$ . Dans le cas de cette molécule, l'état  ${}^4\Delta$  provenant de la configuration  $3d^2(^3F)4s[{}^4F]$  n'a pas été observé, mais nous anticipons que la position que nous avons calculée pour cet état ( $\sim 8800\text{ cm}^{-1}$ , voir Table V.8) est quelque peu trop élevée, de la même manière que pour TiCl et pour des raisons qui seront présentées ci-dessous.

Une vue globale des Tables V.7 et V.8 met en évidence la structure électronique très similaire des deux espèces considérées, TiCl et TiF. On remarque également la présence de forts mélanges entre les états  ${}^4\Pi$  et  ${}^4\Sigma^-$  appartenant aux termes atomiques  $3d^3[{}^4F]$  et  $3d^2(^3F)4s[{}^4F]$ , fait qui témoigne de la forte interaction qui existe entre ces deux configurations. Par contre, les états  ${}^4\Delta(3d^24s)$  et  ${}^4\Delta(3d^3)$  n'interagissent pas entre eux (à cause de la forme des fonctions d'onde correspondante, voir Tables V.5 et V.6) et sont situés assez près l'un de l'autre sur l'échelle des énergies électroniques.

### V.4.3 Comparaisons LFT – DFT

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction de ce chapitre, le but initial de nos calculs LFT sur TiCl était de comparer les résultats obtenus par cette méthode aux résultats obtenus par M. Bencheïkh, en collaboration avec L. G. M. Pettersson, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [Focsa *et al.* 1998b]. Nous allons essayer dans ce qui suit de mettre en évidence quelques aspects qui nous ont parus intéressants.

L'étude DFT a porté sur sept états quadruplets de TiCl, obtenus en combinant les orbitales de valence  $\sigma$ ,  $\pi$ , et  $\delta$ , plus précisément:  $\delta\pi\sigma[{}^4\Phi, {}^4\Pi]$ ,  $\delta^2\sigma[{}^4\Sigma^-]$ ,  $\delta\sigma^2[{}^4\Delta]$ ,  $\pi^2\sigma[{}^4\Sigma^-]$ ,  $\delta\pi^2[{}^4\Delta]$ ,  $\delta^2\pi[{}^4\Pi]$ , et  $\pi\sigma^2[{}^4\Pi]$ . Les états doublets, définis théoriquement par des combinaisons de plusieurs déterminants de Slater, n'ont pas été calculés, car la version utilisée du programme deMon [Salahub *et al.* 1991, St-Amant 1991] peut seulement optimiser les énergies des états à un seul déterminant. Un autre problème, spécifique à la théorie de la fonctionnelle de la densité, est rencontré quand il s'agit de distinguer les états moléculaires  $\delta^+\pi^+\sigma[{}^4\Phi]$  et  $\delta^+\pi^-\sigma[{}^4\Pi]$ . En spécifiant l'occupation des orbitales comme  $\delta\pi\sigma$ , on obtient un "mélange" égal des deux états réels,  ${}^4\Phi$  et  ${}^4\Pi$ , et une énergie

qui est une moyenne des énergies des deux états, en conséquence, l'état  ${}^4\Phi$  est calculé quelque peu plus haut en énergie par le modèle DFT. Pour s'affranchir de cet effet on doit aller au-delà de cette théorie [Dunlap 1987] mais ceci est hors de l'objectif de notre étude DFT – LFT.

Chacun des sept états étudiés par la théorie de la fonctionnelle de la densité a été caractérisé en calculant, en plus de son énergie d'excitation, les valeurs de la constante de vibration  $\omega_e$  et de la distance d'équilibre  $R_e$ . Afin de faciliter notre travail de comparaison, les résultats obtenus par la DFT sont présentés dans la Table V.9, en même temps que les résultats obtenus par la LFT pour les états correspondants. Ces résultats incluent la charge nette sur l'atome de titane. Comme on peut le voir, les charges nettes obtenues par la théorie de la fonctionnelle de la densité (entre +0.31 et +0.48) sont très différentes de notre modèle LFT de charges entières +1/-1. Ces ionicités ont été largement discutées précédemment par divers auteurs [Wang and Schwartz 1995, Schamps *et al.* 1995, Bencheikh *et al.* 1997]. Dans les calculs DFT présentés ici, toutes les orbitales internes sont complètement occupées et conservent leur caractère atomique. Les orbitales moléculaires de valence  $10\sigma$  et  $4\pi$  sont essentiellement  $3p(\text{Cl})$ , même si elles présentent un certain mélange avec  $3d(\text{Ti})$ , dû à la polarisation. Ceci conduit à une occupation du type  $10\sigma^{2-\varepsilon_1} 4\pi^{4-\varepsilon_2}$  sur le chlore, donnant naissance à une structure  $\text{Ti}^{1-\varepsilon_1-\varepsilon_2} \text{Cl}^{-1+\varepsilon_1+\varepsilon_2}$  (où  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  prennent des valeurs positives pour chaque état). La différence entre les ionicités LFT et variationnelles (DFT ou *ab initio*) repose sur le fait que la théorie du champ de ligand attribue chaque orbitale à un centre donné, même si en réalité elle englobe aussi l'autre centre. Cependant, dans leurs très récents calculs *ab initio* sur  $\text{TiCl}$  et  $\text{TiF}$ , Boldyrev et Simons [1998] trouvent une charge nette sur le titane de +0.74 et +0.82 pour les états fondamentaux  $X^4\Phi$  de  $\text{TiCl}$  et  $\text{TiF}$  respectivement, résultat qui est en bien meilleur accord avec notre modèle LFT complètement ionique.

Afin de mieux comprendre la comparaison entre les résultats DFT et LFT pour  $\text{TiCl}$ , nous avons représenté sur la même échelle d'énergie, dans la Figure V.6, les positions LFT, DFT et expérimentales des états excités à moins de  $15000 \text{ cm}^{-1}$ . Parmi les états calculés par la théorie du champ de ligand, seuls cinq ont leur correspondant dans les calculs DFT:  ${}^4\Phi_{\delta\pi\sigma}$ ,  ${}^4\Sigma_{\delta^2\sigma}^-$ ,  ${}^4\Delta_{\delta\pi^2}$ ,  ${}^4\Delta_{\delta\sigma^2}$ , et  ${}^4\Pi_{\delta^2\pi}$ . Par ailleurs, seuls trois

**Table V.9**

Comparaison des paramètres spectroscopiques de TiCl calculés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (première ligne) et la théorie du champ de ligand (deuxième ligne).

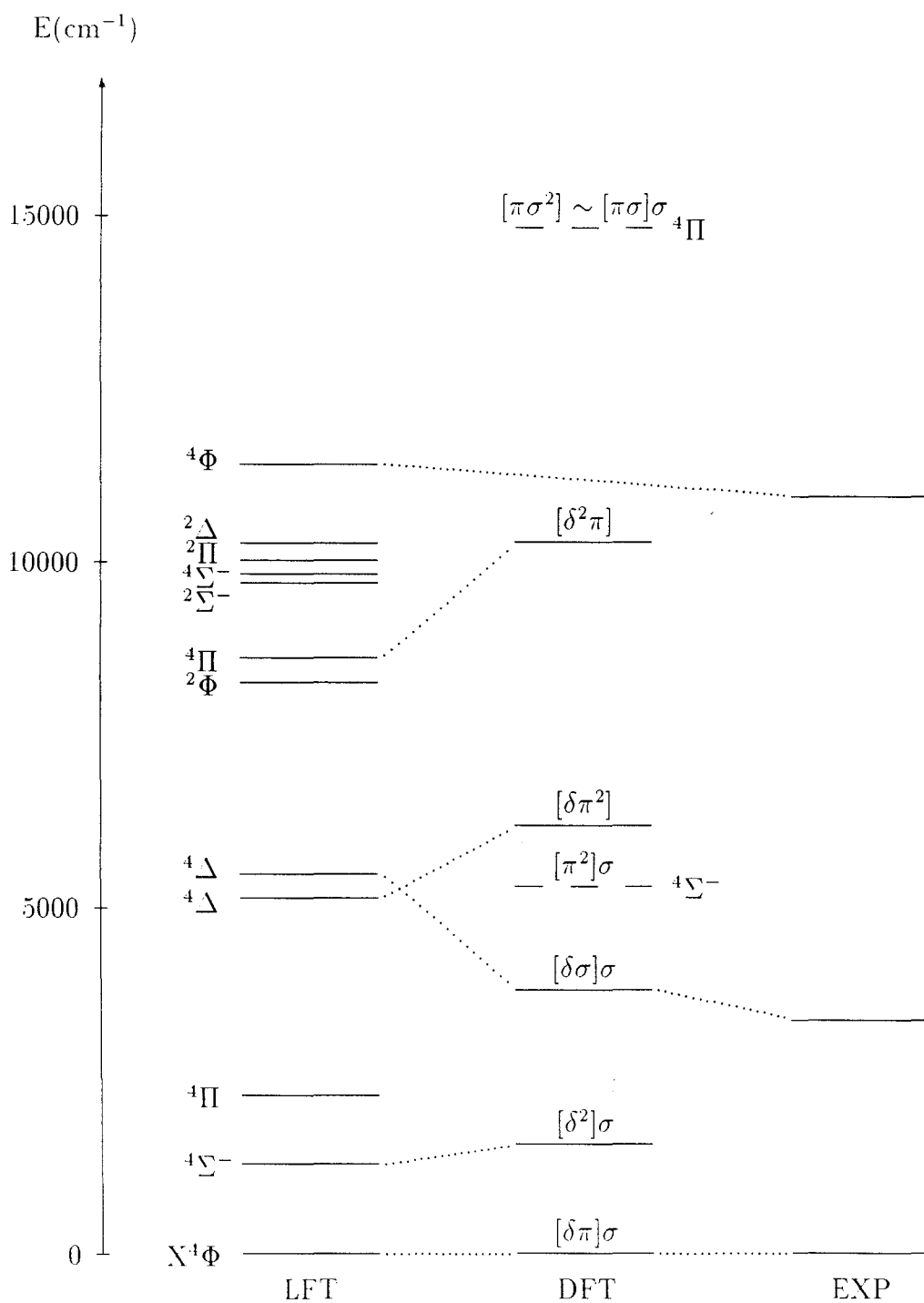
Etat	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$ (%)	$r_e$ ( $\text{\AA}$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Charge nette (Ti) (e)
${}^4\Phi_{\delta\pi\sigma}$	0.	-	2.28	397.	0.35
	0.	-	-	-	1.
${}^4\Sigma_{\delta^2\sigma}^-$	1575.	18.	2.25	388.	0.32
	1296.	-	-	-	1.
${}^4\Delta_{\delta\sigma^2}$	3801.	44.	2.32	398.	0.31
	5482.	-	-	-	1.
${}^4\Sigma_{\pi^2\sigma}^-$	5294.	-	2.31	400.	0.38
	-	-	-	-	-
${}^4\Delta_{\delta\pi^2}$	6182.	17.	2.38	388.	0.48
	5138.	-	-	-	1.
${}^4\Pi_{\delta^2\pi}$	10278.	16.	2.33	394.	0.44
	8612.	-	-	-	1.
${}^4\Pi_{\pi\sigma^2}$	14815.	-	2.34	412.	0.34
	-	-	-	-	-

états ( $X^4\Phi$ ,  $C^4\Delta$ , et  $G^4\Phi$ ) ont été observés expérimentalement [Ram and Bernath 1997]. Malheureusement, comme l'état excité  $G^4\Phi$  provient de la même combinaison d'orbitales que l'état fondamental ( $\delta\pi\sigma$ , où  $\sigma$  signifie  $\sigma_s$  pour l'état  $X^4\Phi$  et  $\sigma_d$  pour l'état  $G^4\Phi$ ), il n'a pas été possible de localiser avec précision cet état en utilisant le programme deMon. En revanche, les calculs LFT offrent une très bonne prédiction de la position de cet état, à  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  près (voir la section précédente).

En regardant la Table V.9 et la Figure V.6, on peut observer que, à l'exception de l'état  ${}^4\Delta_{\delta\sigma^2}$ , les quatre autres états communs aux traitements DFT et LFT sont reproduits dans l'ordre correct des énergies et les déviations relatives  $\delta$  de ces énergies:

$$\delta = \frac{|T_e^{\text{DFT}} - T_e^{\text{LFT}}|}{T_e^{\text{DFT}}} \quad [\text{V.45}]$$

sont inférieures à 18%.



**Figure V.6** Comparaison entre les positions LFT, DFT [Focsa *et al.* 1998b] et expérimentales [Ram and Bernath 1997] des états électroniques de TiCl.

Afin de mettre en évidence le lien entre les états calculés par la théorie du champ de ligand et ceux calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité et d'essayer d'expliquer l'accord moins bon obtenu pour l'état  ${}^4\Delta_{\delta\sigma^2}$ , on a besoin de comprendre la structure des orbitales de tous les états calculés. Une estimation sur la contribution de la configuration  $3d^24s$  dans la fonction d'onde d'un certain état moléculaire peut être obtenue directement à partir de l'analyse de Mulliken des populations totales des orbitales  $s$ . Après avoir rempli toutes les orbitales atomiques internes  $s$  pour les deux centres, les électrons restants vont donner la mesure de l'implication de la configuration  $3d^24s$  dans la fonction d'onde. En utilisant cette hypothèse, les résultats suivants [Focsa *et al.* 1998b] sont obtenus pour les états calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité, d'après l'ordre de la Table V.9:

- ${}^4\Phi_{\delta\pi\sigma}$  : c'est l'état fondamental, provenant de la configuration  $\dots 10\sigma^2 4\pi^4 1\delta^1 5\pi^1 11\sigma^1$ . Même si la configuration dominante est  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$ , la contribution de la configuration  $3d^3[{}^4F]$  est d'environ 25%, en bon accord avec la valeur LFT (31%, voir Table V.7). L'orbitale  $5\pi$  est composée approximativement de:

$$5\pi \sim 88\% 3d_{Ti} + 4\% 4p_{Ti} + 8\% 3p_{Cl}$$

où la contribution de l'orbitale  $3p_{Cl}$  est due à l'effet de polarisation qui mène généralement à une diminution de l'énergie électronique totale. L'orbitale  $1\delta$  est purement  $3d_{Ti}$ .

- ${}^4\Sigma_{\delta^2\sigma}^-$  : un bon accord entre DFT et LFT est obtenu pour cet état. La configuration dominante est  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$  (à 73%), la même que pour l'état fondamental. Les calculs LFT conduisent à la même configuration dominante, mais avec une contribution moins importante (~56%, voir Table V.7), à cause de la forte interaction avec l'état  ${}^4\Sigma^-(3d^3[{}^4F])$  situé à  $\sim 9960 \text{ cm}^{-1}$ . Il faut noter que la contribution réduite de l'orbitale  $3p_{Cl}$  (moins de 1%) conduit à une diminution (due à la polarisation) moins importante de l'énergie électronique, par rapport à ce qui est observé pour l'état fondamental  ${}^4\Phi_{\delta\pi\sigma}$ .
- ${}^4\Delta_{\delta\sigma^2}$  : la configuration dominante est  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$ , en bon accord avec la théorie du champ de ligand. Pourtant, une analyse détaillée de l'orbitale  $12\sigma$  montre une contribution significative (~18%) de la configuration  $3d^2({}^3F)4p[{}^4G]$ , située beaucoup



plus haut ( $\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans nos calculs LFT cette configuration n'a pas été considérée, ce qui conduit à l'accord moins bon ( $\sim 44\%$ ) entre les énergies LFT et DFT pour cet état. Schall *et al.* [1987] ont montré que l'interaction p-s due au champ de ligand est très forte et qu'elle doit être prise en compte pour des calculs LFT exacts. La meilleure estimation pour la valeur LFT devrait être  $T_e^{\text{DFT}}(1 - 0.18) \cong 3117 \text{ cm}^{-1}$ , en bien meilleur accord avec la valeur expérimentale d'environ  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , trouvée par Ram et Bernath [1997] pour l'état  $C^4\Delta$  de TiCl.

- $^4\Sigma_{\pi^2\sigma}^-$  : cet état n'a pas de correspondant dans nos calculs LFT. En effet, la contribution de l'orbitale atomique s ( $\sim 77\%$ ) dans l'orbitale moléculaire  $11\sigma$  nous permet d'attribuer cet état à la configuration  $3d^2(^3P)4s[^4P]$ , non – considérée dans nos calculs LFT. L'orbitale  $5\pi$  est presque à 100%  $3d_{\text{Ti}}$ .
- $^4\Delta_{\delta\pi^2}$  : cet état est presque purement  $3d^3[^4F]$ , en accord avec la théorie du champ de ligand (voir Table V.9). L'orbitale  $5\pi$  présente une faible contamination de la part de l'orbitale atomique  $3p_{\text{Cl}}$  (5%), conduisant à une diminution moindre de l'énergie par polarisation en comparaison avec l'état fondamental  $X^4\Phi$ .
- $^4\Pi_{\delta^2\pi}$  : la configuration dominante pour cet état est  $3d^3[^4F]$ , avec une certaine contribution des orbitales atomiques  $4p_{\text{Ti}}$  (8%) et  $3p_{\text{Cl}}$  (5%) dans l'orbitale moléculaire  $5\pi$ . La déviation entre les énergies LFT et DFT est du même ordre de grandeur que pour les états  $^4\Sigma_{\delta^2\sigma}^-$  et  $^4\Delta_{\delta\pi^2}$ .
- $^4\Pi_{\pi\sigma^2}$  : cet état, tout comme l'état  $^4\Sigma_{\pi^2\sigma}^-$ , n'a pas de correspondant dans les états calculés par la théorie du champ de ligand. L'orbitale  $5\pi$  a un caractère prépondérant 3d. Pourtant, il faut noter qu'il y a une contribution significative de l'orbitale atomique  $3p_{\text{Cl}}$  dans les orbitales moléculaires  $5\pi$  (12%) et  $12\sigma$  (11%) et de  $4p_{\text{Ti}}$  dans  $12\sigma$  (16%). Ces contaminations non - négligeables devraient induire une déviation des écarts spin - orbite par rapport aux valeurs prédites par le modèle ionique +1/-1.

En conclusion, après avoir passé en revue tous les états concernés, il est satisfaisant d'observer que les caractères dominants obtenus par les deux méthodes sont en bon accord. Comme détaillé ci-dessus, à l'exception de l'état  $^4\Delta_{\delta\sigma^2}$ , les déviations entre les énergies LFT et DFT sont acceptables et le déplacement vers le haut des

valeurs DFT par rapport aux valeurs LFT est expliqué en termes d'effets de polarisation, qui semblent être plus importants dans l'état fondamental, alors que dans les calculs LFT le nuage électronique du chlore n'est pas pris en compte (non-polarisable) et la charge totale est concentrée sur le noyau.

Malheureusement nous ne pouvons pas mener ici la même étude comparative DFT - LFT pour TiF, car nous ne disposons pas de calculs DFT pour cette espèce. Cependant, Boldyrev et Simons [1998] ont publié très récemment des calculs *ab initio* sur trois états inférieurs ( $^4\Phi$ ,  $^4\Sigma^-$ , et  $^2\Delta$ ) de TiCl et TiF. Ils trouvent pour les deux molécules un état fondamental  $X^4\Phi$ , en accord avec nos calculs LFT et DFT [Focsa *et al.* 1998b] et avec les observations expérimentales [Ram *et al.* 1997, Ram and Bernath 1997]. Les valeurs de  $\omega_e$  ( $\sim 393$   $\text{cm}^{-1}$ ) et  $R_e$  (2.311 Å) qu'ils trouvent pour l'état fondamental de TiCl sont en bon accord avec les valeurs DFT ( $\omega_e \cong 397$   $\text{cm}^{-1}$  et  $R_e \cong 2.28$  Å, voir Table V.9; notons aussi que ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales  $\Delta G_{1/2} = 404.33$   $\text{cm}^{-1}$  et  $R_e = 2.2647$  Å [Ram and Bernath 1997]).

Un accord raisonnable est obtenu également pour la position de l'état excité  $^4\Sigma^-$  de TiCl entre les calculs LFT ( $\sim 1300$   $\text{cm}^{-1}$ ), DFT ( $\sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$ ) et *ab initio* ( $\sim 1900$   $\text{cm}^{-1}$ ). Pour TiF, cet état est calculé par l'approche *ab initio* (au niveau CCSD(T)) à seulement  $\sim 650$   $\text{cm}^{-1}$  de l'état fondamental  $X^4\Phi$ , alors que les calculs LFT le situe à  $\sim 2100$   $\text{cm}^{-1}$ . Cet écart est réduit si l'on considère les calculs *ab initio* au niveau PMP2, qui donnent une valeur d'environ  $1400$   $\text{cm}^{-1}$  pour l'énergie d'excitation de l'état  $^4\Sigma^-$ . La différence entre les calculs LFT et *ab initio* est encore plus significative pour l'état  $^2\Delta_r$  situé à  $\sim 10250$   $\text{cm}^{-1}$  (LFT) par rapport à  $\sim 2800$   $\text{cm}^{-1}$  (*ab initio*, au niveau CCSD(T)) pour TiCl, et à  $\sim 13500$   $\text{cm}^{-1}$  (LFT) par rapport à  $\sim 2150$   $\text{cm}^{-1}$  (*ab initio*, au niveau CCSD(T)) pour TiF. Pourtant, la position de ce niveau dans les calculs *ab initio* varie beaucoup en fonction de la méthode adoptée (par exemple, pour TiCl, les calculs *ab initio* au niveau PMP2 placent cet état à  $\sim 10000$   $\text{cm}^{-1}$ , en bien meilleur accord avec nos calculs LFT). Bien sûr, seule l'observation expérimentale pourra lever l'incertitude, en donnant la position réelle de cet état.

### Processus d'ionisation de $\text{TiCl}^+$

Notre intention initiale était de mener la même étude comparative LFT - DFT pour  $\text{TiCl}^+$  que pour  $\text{TiCl}$ . Malheureusement, des calculs DFT préliminaires ont donné pour l'ion  $\text{TiCl}^+$  l'état  $^3\Delta$  comme état fondamental à la place de l'état  $X^3\Phi$  observé expérimentalement (il faut cependant noter que ces deux états,  $X^3\Phi$  et  $A^3\Delta$ , ne sont séparés en réalité que d'environ  $350 \text{ cm}^{-1}$  [Focsa *et al.* 1997b]). Dans les calculs DFT, le premier état  $^3\Phi$  est situé à environ  $1800 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de l'état  $^3\Delta$ . Ceci est dû à la contamination de l'état  $^3\Phi$  par l'état  $^3\Pi$  qui présente (pour le programme deMon) la même occupation  $\delta\pi$  des orbitales, comme nous l'avons déjà discuté pour la configuration  $\delta\pi\sigma$  de  $\text{TiCl}$ . Il est difficile d'estimer l'effet de ce mélange (artificiel) entre les deux états sur l'énergie calculée, mais il est clair que l'énergie de l'état  $^3\Phi$  doit être significativement plus basse, afin de rendre compte de l'ordre des états, observé expérimentalement et calculé par la théorie du champ de ligand.

Malgré ce problème dans la reproduction de l'état fondamental de  $\text{TiCl}^+$ , nous avons estimé le potentiel d'ionisation de  $\text{TiCl}$ , en partant de l'état  $X^4\Phi$  de  $\text{TiCl}$  vers l'état  $X^3\Phi$  de  $\text{TiCl}^+$ , en utilisant les énergies DFT. La valeur ainsi trouvée pour le potentiel d'ionisation est de  $\sim 7.06 \pm 0.25 \text{ eV}$ , où l'incertitude est estimée à partir de la différence en énergie entre les états  $^3\Phi$  et  $^3\Delta$ . Finalement, l'état fondamental du cation  $\text{TiCl}^+$  provient de la configuration  $\dots 10\sigma^2 4\pi^4 1\delta^1 5\pi^1$ , pour laquelle les orbitales moléculaires de valence  $1\delta$  et  $5\pi$  ont un caractère essentiellement atomique  $3d_{\text{Ti}}$  (voir également [Bencheïkh 1997b]). On peut donc affirmer que l'état fondamental de  $\text{TiCl}^+$  résulte d'un processus d'ionisation  $\sigma_s^{-1}$  de l'état fondamental  $X^4\Phi$  (configuration  $\dots 10\sigma^2 4\pi^4 1\delta^1 5\pi^1 11\sigma^1$ ) de  $\text{TiCl}$ . La même remarque est valable pour le processus d'ionisation de  $\text{TiF}$ , mais nous ne pouvons pas donner d'estimation pour l'énergie d'ionisation dans ce cas, du fait de l'absence de calculs DFT sur cette molécule et son cation.

## V.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les études que nous avons menées, à l'aide de la théorie du champ de ligand, sur les structures électroniques des ions moléculaires  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$  et de leurs molécules neutres associées  $\text{TiCl}$  et  $\text{TiF}$ . Dans notre étude initiale LFT de  $\text{TiCl}^+$  [Focsa *et al.* 1998b], nous avons réussi à corriger la position de l'état  ${}^3\Delta(3d^2)$  proposée par Kaledin *et al.* [1995] en utilisant une interaction de configurations  $3d^2 - 3d4s$ , afin de rendre cette position en accord avec les observations expérimentales [Focsa *et al.* 1997b].

Ceci nous a permis d'utiliser le même modèle de champ de ligand pour l'ion moléculaire isovalent  $\text{TiF}^+$ . Dans le cas de cet ion, seulement deux états électroniques ont été observés expérimentalement ( $X^3\Phi(3d^2)$  et  $[17.6]{}^3\Delta(3d4s)$  [Focsa *et al.* 1998a]). L'absence de l'état  ${}^3\Delta(3d^2)$  et des perturbations qu'il induit dans les spectres a été expliquée par sa position plus élevée ( $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de l'état fondamental  $X^3\Phi(3d^2)$ ) prédite par les calculs LFT, à cause de l'interaction de configurations globalement moins forte dans cette espèce, par rapport à  $\text{TiCl}^+$ .

Nos calculs LFT sur les molécules neutres  $\text{TiCl}$  et  $\text{TiF}$  ont donné des prédictions théoriques qui se sont trouvées en très bon accord (dans le cas des états  $X^4\Phi(3d^24s)$  et  $G^4\Phi(3d^3)$ ) avec les résultats expérimentaux très récents sur ces espèces [Ram and Bernath 1997, Ram *et al.* 1997]. Dans le cas de l'état  ${}^4\Delta(3d^24s)$  (observé expérimentalement pour  $\text{TiCl}$  seulement [Ram and Bernath 1997]) l'accord moins bon obtenu a été expliqué à l'aide des calculs DFT, qui montrent que cet état présente une contribution importante de la part d'une configuration atomique située plus haut en énergie, qui n'a pas été incluse dans nos calculs LFT.

Un très bon accord général a été également obtenu entre nos calculs LFT et les calculs DFT pour  $\text{TiCl}$ , effectués par M. Bencheïkh en collaboration avec L. G. M. Pettersson. Les caractères dominants et l'ordre des énergies d'excitation ont été retrouvés pour les états communs à ces deux traitements, avec l'exception mentionnée de l'état  ${}^4\Delta(3d^24s)$ . L'étude DFT nous a permis également d'analyser le processus d'ionisation de  $\text{TiCl}$  et de donner une estimation pour le potentiel d'ionisation de cette molécule.

L'ensemble de nos calculs sur les molécules neutres TiCl et TiF peut être comparé aux calculs *ab initio* très récents de Boldyrev et Simons [1998], qui ont étudié trois états inférieurs ( $^4\Phi$ ,  $^4\Sigma^-$ , et  $^2\Delta$ ) de ces molécules. Les deux études trouvent un état fondamental  $X^4\Phi$ , en accord avec les résultats expérimentaux, alors que certaines différences subsistent en ce qui concerne les énergies d'excitation des deux autres états communs. On peut affirmer, en s'appuyant sur les résultats convergents de ces divers travaux, que la nature de l'état fondamental de TiCl et TiF est maintenant établie avec certitude, après avoir connu plusieurs attributions successives.

Le bon accord obtenu entre ces différents travaux témoigne du bénéfice qui peut résulter de la confrontation entre théorie et expérience, chaque domaine apportant sa contribution à l'éclaircissement de la structure moléculaire des espèces étudiées.



# Chapitre VI

## Conclusions et perspectives

Ce mémoire résume les travaux que nous avons développés au cours de notre thèse de doctorat, effectuée d'abord au Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique et ensuite, après la fusion de celui-ci avec le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR CNRS 8523) ainsi créé. Cette thèse se situe dans le cadre de la spectroscopie à haute résolution en phase gazeuse d'espèces instables et a eu pour objet l'étude d'ions moléculaires à base de métaux de transition par une technique d'absorption laser à modulation de vitesse. Ce thème de recherche constitue un des axes principaux du projet "Spectroscopie d'Ions Moléculaires", lancé lors de la constitution de l'Unité Mixte de Recherche.

Sur le plan expérimental, nous avons mis en œuvre un dispositif utilisant une technique de détection de signaux d'ions sensible et sélective. Celle-ci est basée sur la modulation de la vitesse des ions moléculaires produits dans une décharge électrique en courant alternatif, en utilisant comme source de rayonnement un laser à colorant monomode continûment accordable en fréquence, dans la région du visible. Ce dispositif expérimental s'est révélé très performant et nous a permis d'appliquer pour la première fois cette technique pour l'étude d'un ion moléculaire "lourd", à savoir  $\text{TiCl}^+$  [Focsa *et al.* 1998a]. L'expérience acquise lors de cette première étude nous a amené à concevoir une nouvelle source pour la production des ions moléculaires, capable de travailler à température plus élevée. Cette amélioration s'est avérée particulièrement

efficace lors de l'étude de l'ion  $\text{TiF}^+$ , qui a été ainsi mis en évidence pour la première fois [Focsa *et al.* 1998a].

En ce qui concerne l'analyse des spectres enregistrés, l'étude de l'ion moléculaire  $\text{TiCl}^+$  a constitué un cas extrêmement intéressant. Cette étude a été menée en deux étapes. Dans un premier temps nous avons analysé les bandes intenses  $0 - 0$  et  $1 - 0$  de la transition  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi$ . Des résultats importants ont été obtenus lors de cette analyse. Ainsi, la sensibilité et la résolution de notre technique expérimentale nous ont permis d'observer les premières raies de chaque bande et de réattribuer en conséquence ce système à une transition  $^3\Delta - ^3\Phi$ , en infirmant l'attribution antérieure de Balfour et Chandrasekhar [1990] et en confirmant les prédictions théoriques de Kaledin *et al.* [1995]. Ces mêmes qualités de la technique expérimentale nous ont permis de mettre en évidence pour la première fois les bandes "satellites" de ce système, et de déterminer ainsi la structure spin - orbite des deux états électroniques concernés. Une caractérisation de la structure vibrationnelle des deux états a été également réalisée, *via* l'observation directe du niveau  $v = 1$  de l'état supérieur  $[17.8]^3\Delta$ , ainsi qu'à l'aide de l'analyse des spectres de l'isotope secondaire  $^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ . Enfin, lors de cette première étape nous avons mis en évidence des indices permettant de conclure à la présence d'une perturbation dans l'état fondamental  $X^3\Phi$ .

L'optimisation de l'ensemble des paramètres de notre technique expérimentale nous a permis, lors de la deuxième étape de notre étude de  $\text{TiCl}^+$ , de mettre en évidence un nouvel état électronique de cette molécule,  $A^3\Delta$ , situé seulement  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de l'état fondamental  $X^3\Phi$ . Le niveau vibrationnel  $v = 1$  de l'état fondamental, qui n'avait pas été observé lors de la première étape de l'étude, a été également identifié. La proximité des niveaux  $A^3\Delta(v=0)$  et  $X^3\Phi(v=1)$  donne lieu à de fortes interactions, ayant pour résultat un spectre très perturbé. Nous avons mené à bien son analyse et les 24 bandes identifiées, appartenant aux systèmes  $[17.8]^3\Delta(v=0,1,2) - X^3\Phi(v=0,1)$  et  $[17.8]^3\Delta(v=0,1) - A^3\Delta(v=0)$ , ont été traitées ensemble avec un modèle matriciel unitaire [Focsa *et al.* 1997b]. Nous avons inclus dans ce modèle des termes d'interaction entre les deux états électroniques inférieurs, ce qui nous a permis d'effectuer la déperturbation du complexe  $X^3\Phi(v=0,1) - A^3\Delta(v=0)$  et d'obtenir des paramètres moléculaires ayant un sens physique.



A la suite de l'étude de  $\text{TiCl}^+$ , nous avons décidé d'essayer de mettre en évidence l'ion moléculaire isovalent  $\text{TiF}^+$ , qui n'avait pas été observé auparavant. Cette démarche a été couronnée de succès, grâce notamment aux adaptations faites au niveau du dispositif expérimental, afin de rendre possible la création d'ions moléculaires à partir d'un composé précurseur en phase solide. Le système  $[17.6]^3\Delta - X^3\Phi$  de  $\text{TiF}^+$  a d'abord été observé à basse résolution en émission; il a ensuite été enregistré à haute résolution par spectroscopie d'absorption laser à modulation de vitesse avec un très bon rapport signal / bruit. L'analyse effective de ce système a été effectuée en utilisant un modèle polynomial [Focsa *et al.* 1998a]. L'utilisation d'un modèle matriciel n'a pas été possible, car nous n'avons pas observé les bandes "satellites" de ce système, comme cela avait été le cas pour  $\text{TiCl}^+$ . L'absence de ces bandes dans le spectre de  $\text{TiF}^+$  a été expliquée grâce à une étude théorique entreprise sur ces espèces.

Précisément, au niveau théorique, nous avons effectué des calculs à l'aide de la théorie de champ de ligand (LFT) sur les structures des spectres électroniques des deux ions moléculaires étudiés au niveau expérimental, ainsi que sur les molécules neutres associées  $\text{TiCl}$  et  $\text{TiF}$ . Cette étude nous a permis d'effectuer des comparaisons intéressantes et d'avoir une vue d'ensemble des structures électroniques de ces espèces. Ceci a eu pour résultat d'expliquer des faits observés au niveau expérimental, comme la présence ou l'absence des perturbations dans les spectres des ions étudiés. Une comparaison entre les résultats obtenus par la théorie du champ de ligand et ceux obtenus par M. Bencheïkh et L. G. M. Pettersson en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité [Focsa *et al.* 1998b], ou par Boldyrev et Simons [1998] à l'aide de calculs *ab initio* a été également réalisée. Enfin, cette démarche théorique nous semble également intéressante du point de vue des prédictions qu'elle offre pour de futures études.

En ce qui concerne les ions moléculaires  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$ , quelques développements sont envisageables, afin d'obtenir une meilleure caractérisation de la structure de leurs spectres électroniques. Ainsi, pour  $\text{TiCl}^+$ , nous avons montré que la très forte interaction entre les niveaux  $X^3\Phi(v=1)$  et  $A^3\Delta(v=0)$  se "propage" aux niveaux vibrationnels supérieurs  $X^3\Phi(v=n+1) - A^3\Delta(v=n)$ , à cause de leur proximité, et que pour une analyse de déperturbation plus complète du complexe  $X^3\Phi - A^3\Delta$ , on aurait besoin d'observer des niveaux de vibration supérieurs de ces états. Ceci pourrait sans doute être obtenu, moyennant des améliorations au niveau de la source de production des ions, afin

d'atteindre une température vibrationnelle plus élevée. Dans le cas de  $\text{TiF}^+$ , des améliorations du même ordre pourraient conduire à l'observation de l'état  $[1.5]^3\Delta$ , à travers la transition permise  $[17.6]^3\Delta - [1.5]^3\Delta$ . En effet, nos calculs LFT placent cette transition à environ  $16000 \text{ cm}^{-1}$ , dans une zone accessible au laser à colorant, mais nos recherches sur cette zone sont restées jusqu'à présent sans résultat probant. Il serait intéressant, par exemple, de voir si l'interaction  $\Delta v = 2 \text{ } X^3\Phi(v=2) - [1.5]^3\Delta(v=0)$  (car ces deux niveaux devraient se trouver à proximité l'un de l'autre, d'après nos calculs) est comparable à l'interaction  $\Delta v = 1$  observée dans le cas de  $\text{TiCl}^+$ , dans la mesure où les intégrales de recouvrement vibrationnel doivent avoir des valeurs moins importantes.

Toutes ces questions trouveront sans doute leur réponse dans un avenir plus ou moins proche et, en ce qui nous concerne, nous pouvons conclure que les différents travaux, expérimentaux ou théoriques, menés ces dernières années, à Lille ou ailleurs, sur les espèces qui ont fait l'objet de ce mémoire, représentent un bel exemple du bénéfice qui peut résulter de la confrontation entre des domaines différents et des points de vue différents, pour l'éclaircissement de la structure de ces composés. Enfin, d'un point de vue personnel, outre les motivations présentées dans l'introduction générale, il est très satisfaisant d'avoir pu mener de front l'ensemble du travail et de constater la complémentarité des expériences, de l'analyse et des calculs théoriques dans la mise en place des pièces du "puzzle" qui s'est présenté devant nous.

Au niveau des perspectives ouvertes par cette étude, nous pouvons noter que les recherches sur les ions moléculaires métalliques continuent dans notre équipe, avec des essais en cours pour mettre en évidence de nouveaux ions d'intérêt astrophysique, à base de titane ( $\text{TiO}^+$ ,  $\text{TiH}^+$ , ...) ou d'autre métaux (Fe, Mg, Zr, ...), en bénéficiant de l'expérience acquise au cours de ce travail. En effet, lors de l'étude des ions  $\text{TiCl}^+$  et  $\text{TiF}^+$ , nous avons observé la présence sur nos spectres de raies atomiques très intenses de Ti ou  $\text{Ti}^+$ , ce qui nous laisse penser que ces éléments pourrait, en présence d'un oxydant, conduire à la création des ions moléculaires cités, ce qui est en train d'être confirmé par des résultats préliminaires très encourageants. On peut noter également que, dans la recherche de nouveaux composés ioniques, l'utilisation, comme technique complémentaire, de la spectroscopie d'émission s'est révélée très utile. Dans cette direction, une collaboration entre B. Pinchemel et les Drs. H. Bredhol et I. Dubois de l'Institut d'Astrophysique de Liège (Belgique) est en train de se mettre en place, pour enregistrer des spectres d'émission par transformée de Fourier de nos décharges,

spectres qui présentent l'avantage de donner rapidement une vue globale sur une région spectrale étendue.

Sur un plan plus général, nos travaux renforcent l'idée que la modulation de vitesse est un des meilleurs moyens pour l'étude spectroscopique des ions moléculaires et cette technique continuera à rester au centre du projet de recherche développé par notre équipe à Lille, notamment pour l'étude d'ions polyatomiques. L'expérience acquise par les membres de l'équipe, ainsi que les diverses améliorations du dispositif expérimental, seront sans doute exploitées au mieux à l'avenir, comme cela vient d'être fait pour l'extension du domaine d'application de cette technique à l'ultraviolet, à l'aide d'un doubleur de fréquence extra – cavité, dans le cadre de la thèse de doctorat de D. Collet [Collet and Huet 1999].



# Bibliographie

- [Arpigny 1995]: C. Arpigny, "Spectra of Comets: Ultraviolet and Optical Regions", in "Laboratory and Astronomical High Resolution Spectra", p. 362, edited by A. J. Sauval, R. Blomme, and N. Grevesse, ASP Conference Series, Vol. 81, 1995
- [Atkins and Friedman 1997]: P. W. Atkins and R. S. Friedman, "Molecular Quantum Mechanics", Oxford University Press, New York, 1997
- [Averyanov and Khait 1989]: A. S. Averyanov and Y. G. Khait, *Opt. Spectrosc.* **67**, 827 (1989)
- [Bacon and Zerner 1979]: A. D. Bacon and M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **53**, 21 (1979)
- [Badareu et Popescu 1965]: E. Badareu et I. Popescu, "Gaz ionisés", Editions Dunod, Paris, 1965
- [Bakalbassis *et al.* 1996]: E. G. Bakalbassis, M. D. Stiakaki, A. C. Tsipis, and C. A. Tsipis, *Chem. Phys.* **205**, 389 (1996)
- [Balfour and Chandrasekhar 1990]: W. J. Balfour and K. S. Chandrasekhar, *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 242 (1990)
- [Balfour and Lindgren 1980]: W. J. Balfour and B. Lindgren, *Phys. Scripta* **22**, 36 (1980)
- [Balfour and Ram 1983]: W. J. Balfour and R. S. Ram, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **16**, L163 (1983)
- [Balfour and Ram 1984]: W. J. Balfour and R. S. Ram, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17**, L19 (1984)
- [Bauschlicher 1996]: C. W. Bauschlicher, *Chem. Phys.* **211**, 163 (1996)
- [Bawendi *et al.* 1990]: M. G. Bawendi, B. D. Rehfuss, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **93**, 6200 (1990)

- [Bencheïkh 1997a]: M. Bencheïkh, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, L137 (1997)
- [Bencheïkh 1997b]: M. Bencheïkh, *J. Mol. Spectrosc.* **183**, 419 (1997)
- [Bencheïkh *et al.* 1997]: M. Bencheïkh, R. Koivisto, O. Launila, and J. P. Flament, *J. Chem. Phys.* **106**, 6231 (1997)
- [Bogey *et al.* 1986]: M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, and A. R. W. McKellar, *Astron. Astrophys.* **167**, L13 (1986)
- [Bogey *et al.* 1987]: M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, and J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 988 (1987)
- [Boldyrev and Simons 1998]: A. I. Boldyrev and J. Simons, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 138 (1998)
- [Boutassetta *et al.* 1996]: N. Boutassetta, A. R. Allouche, and M. Aubert – Frécon, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 1637 (1996)
- [Brown *et al.* 1979]: J. M. Brown, E. A. Colbourn, J. K. G. Watson, and F. D. Wayne, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 294 (1979)
- [Cardelli 1995]: J. A. Cardelli, "Current Status of High Resolution / High Signal – to – Noise Interstellar Spectroscopy: Capabilities, Successes, and Needs", in "Laboratory and Astronomical High Resolution Spectra", p. 411, edited by A. J. Sauval, R. Blomme, and N. Grevesse, ASP Conference Series, Vol. 81, 1995
- [Carette *et al.* 1993]: P. Carette, C. Dufour, and B. Pinchemel, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 323 (1993)
- [Cernicharo and Guélin 1987]: A. J. Cernicharo and M. Guélin, *Astron. Astrophys.* **183**, L10 (1987)
- [Cheetham and Barrow 1967]: C. J. Cheetham and R. F. Barrow, *Trans. Far. Soc.* **63**, 1835 (1967)
- [Clegg *et al.* 1979]: R. E. S. Clegg, D. L. Lambert, and R. A. Bell, *Astrophys. J.* **234**, 188 (1979)
- [Clementi and Roetti 1974]: E. Clementi and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974)
- [Collet *et al.* 1998]: D. Collet, J.-L. Destombes, I. Hadj Bachir, and T. R. Huet, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 311 (1998)
- [Collet and Huet 1999]: D. Collet and T. R. Huet, soumis à *J. Mol. Spectrosc.* (1999)

- [Condon and Shortley 1953]: E. U. Condon and G. H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge University Press, New York, 1953
- [Cossart *et al.* 1977]: D. Cossart, M. Horani, and J. Rostas, *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 283 (1977)
- [Coulson and Claydon 1967]: K. D. Coulson and C. R. Claydon, *Adv. High Temp. Chem.* **1**, 43 (1967)
- [Crovisier 1998]: J. Crovisier, *Faraday Discuss.* **109**, 437 (1998)
- [Delaval *et al.* 1980]: J. M. Delaval, C. Dufour, and J. Schamps, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **13**, 4757 (1980)
- [Delaval and Schamps 1982]: J. M. Delaval and J. Schamps, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **15**, 4137 (1982)
- [De Lucia *et al.* 1983]: F. C. De Lucia, E. Herbst, G. M. Plummer, and G. A. Blake, *J. Chem. Phys.* **78**, 2312 (1983)
- [Destombes *et al.* 1988]: J. L. Destombes, C. Demuynck, and M. Bogey, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **324**, 147 (1988)
- [Diebner and Kay 1969]: R. L. Diebner and J. G. Kay, *J. Chem. Phys.* **51**, 3547 (1969)
- [Dufour *et al.* 1982]: C. Dufour, J. Schamps, and R. F. Barrow *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **13**, 3819 (1982)
- [Dulick 1982]: M. Dulick, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1982
- [Dunlap 1987]: B. I. Dunlap, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 287 (1987)
- [Edmonds 1974]: A. R. Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princeton University Press, 1974
- [Engvold 1973]: O. Engvold, *Astron. Astrophys. J. Suppl.* **10**, 11 (1973)
- [Fan and Hamilton 1994]: W. Y. Fan and P. A. Hamilton, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 555 (1994)
- [Farley 1991]: J. Farley, *J. Chem. Phys.* **95**, 5590 (1991)
- [Féménias 1997]: J.-L. Féménias, résultats non – publiés (1997)
- [Field 1982]: R. W. Field, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86**, 771 (1982)
- [Field and Bergeman 1971]: R. W. Field and T. H. Bergeman, *J. Chem. Phys.* **54**, 2936 (1971)

- [Field and Rostas 1997]: R. W. Field and J. Rostas, communication privée (1997)
- [Field *et al.* 1972a]: R. W. Field, S. G. Tilford, R. A. Howard, and J. D. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 347 (1972)
- [Field *et al.* 1972b]: R. W. Field, B. G. Wicke, J. D. Simmons, and S. G. Tilford, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 383 (1972)
- [Focsa *et al.* 1997a]: C. Focsa, C. Dufour, B. Pinchemel, I. Hadj Bachir, and T. R. Huet, *J. Chem. Phys.* **106**, 9044 (1997)
- [Focsa *et al.* 1997b]: C. Focsa, B. Pinchemel, J.-L. Féménias, and T. R. Huet, *J. Chem. Phys.* **107**, 10365 (1997)
- [Focsa *et al.* 1997c]: C. Focsa, C. Dufour, and B. Pinchemel, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 65 (1997)
- [Focsa *et al.* 1997d]: C. Focsa, C. Dufour, and B. Pinchemel, *Rom. J. Optoel.* **5**, 135 (1997)
- [Focsa *et al.* 1998a]: C. Focsa, B. Pinchemel, D. Collet, and T. R. Huet, *J. Mol. Spectrosc.* **189**, 254 (1998)
- [Focsa *et al.* 1998b]: C. Focsa, M. Bencheïkh, and L.G.M. Pettersson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 2857 (1998)
- [Focsa *et al.* 1998c]: C. Focsa, P. F. Bernath, and R. Colin, *J. Mol. Spectrosc.* **191**, 209 (1998)
- [Focsa *et al.* 1998d]: C. Focsa, S. Firth, P. F. Bernath, and R. Colin, *J. Chem. Phys.* **109**, 5795 (1998)
- [Focsa *et al.* 1998e]: C. Focsa, P. F. Bernath, R. Mitzner, and R. Colin, *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 348 (1998)
- [Gail and Sedlmayr 1998]: H. – P. Gail and E. Sedlmayr, *Faraday Discuss.* **109**, 303 (1998)
- [Gambi 1975]: R. Gambi, *Gazz. Chim. Ital.* **105**, 27 (1975)
- [Gammon *et al.* 1971]: R. H. Gammon, R. C. Stern, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **54**, 2151 (1971)
- [Geballe and Oka 1996]: T. R. Geballe and T. Oka, *Nature* **384**, 334 (1996)
- [Gerstenkorn and Luc 1978]: S. Gerstenkorn et P. Luc, "Atlas du Spectre de l'Iode", Editions du CNRS, Paris, 1978
- [Gerstenkorn and Luc 1979]: S. Gerstenkorn and P. Luc, *Rev. Phys. Appl.* **14**, 791 (1979)



- [Griffith 1961]: J. S. Griffith, "The Theory of Transition – Metal Ions", Cambridge University Press, 1961
- [Gudeman *et al.* 1983]: C. S. Gudeman, M. H. Begemann, J. Pfaff, and R. J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 727 (1983)
- [Gudeman and Saykally 1984]: C. S. Gudeman and R. J. Saykally, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 387 (1984)
- [Haese *et al.* 1983]: N. N. Haese, F. S. Pan, and T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1575 (1983)
- [Herzberg 1950]: G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand, Princeton, 1950
- [Herzberg 1983]: G. Herzberg, "Introduction to Molecular Ion Spectroscopy", in "Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry", p. 1, edited by T. A. Miller and V. E. Bondybey, North – Holland Publishing Company, 1983
- [Hong and Miller 1994]: W. Y. Hong and T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **101**, 4572 (1994)
- [Hotop and Lineberger 1975]: H. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**, 539 (1975)
- [Hougen 1970]: J. T. Hougen, "The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules", National Bureau of Standards Monograph 115, Washington DC, 1970
- [Huber and Herzberg 1979]: K. P. Huber and G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand, New York, 1979
- [Huet *et al.* 1991]: T. R. Huet, I. Hadj Bachir, J.-L. Destombes, and M. Vervloet, *J. Chem. Phys.* **107**, 5645 (1997)
- [Kaiser *et al.* 1998]: R. I. Kaiser, C. Ochsenfeld, D. Stranges, M. Head – Gordon, and Y. T. Lee, *Faraday Discuss.* **109**, 183 (1998)
- [Kaledin *et al.* 1994]: L. A. Kaledin, J. C. Bloch, M. C. McCarthy, L. V. Gurvich and R. W. Field, *Mol. Phys.* **83**, 881 (1994)
- [Kaledin *et al.* 1995]: L. A. Kaledin, J. E. McCord, and M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 499 (1995)
- [Kaledin *et al.* 1996]: L. A. Kaledin, A. L. Kaledin, and M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 246 (1996)

- [Kaledin and Heaven 1997a]: L. A. Kaledin and M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 113 (1997)
- [Kaledin and Heaven 1997b]: L. A. Kaledin and M. C. Heaven, *J. Chem. Phys.* **107**, 7020 (1997)
- [Kuzmenko and Chumak 1986]: N. E. Kuzmenko and L. V. Chumak, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **35**, 419 (1986)
- [Labanowski and Andzelm 1991]: J. Labanowski and J. Andzelm, "Theory and Applications of Density Functional Methods in Chemistry", Springer, New York, 1991
- [Lan *et al.* 1991]: G. Lan, H. D. Tholl, and J. W. Farley, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 944 (1991)
- [Langhoff *et al.* 1988]: S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher, and H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **89**, 396 (1988)
- [Lanini 1972]: K. P. Lanini, Ph. D. Thesis, University of Michigan, 1972
- [Launila 1992]: O. Launila, *Mol. Phys.* **76**, 319 (1992)
- [Lefebvre – Brion and Field 1986]: H. Lefebvre – Brion and R. W. Field, "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules", Academic Press, New York, 1986
- [Lockwood 1972]: G. W. Lockwood, *Astrophys. J. Suppl.* **24**, 375 (1972)
- [Lockwood 1973]: G. W. Lockwood, *Astrophys. J.* **180**, 845 (1973)
- [Lorenc 1997]: M. Lorenc, Rapport de DEA, Université de Lille I, 1997
- [Mandich *et al.* 1986]: M. L. Mandich, M. L. Steigerwald, and W. D. Reents Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6197 (1986)
- [Martin and Guelachvili 1990]: P. A. Martin and G. Guelachvili, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2535 (1990)
- [Martin and Guelachvili 1996]: P. A. Martin and G. Guelachvili, *Appl. Opt.* **35**, 7066 (1996)
- [Matsushima *et al.* 1997]: F. Matsushima, T. Oka, and K. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1664 (1997)
- [McCall *et al.* 1998]: B. J. McCall, K. H. Hinkle, T. R. Geballe, and T. Oka, *Faraday Discuss.* **109**, 267 (1998)
- [Merrill *et al.* 1962]: P. W. Merrill, A. J. Deutsch, and P. C. Keenan, *Astrophys. J.* **136**, 21 (1962)

- [Merer 1989]: A. J. Merer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 407 (1989)
- [Merer *et al.* 1984]: A. J. Merer, A. S.-C. Cheung, and A. W. Taylor, *J. Mol. Spectrosc.* **108**, 343 (1984)
- [Mills *et al.* 1988]: I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry", International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988
- [Moore 1952]: C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", National Bureau of Standards, Washington DC, 1952
- [Nesbitt *et al.* 1984]: D. Nesbitt, H. Petek, C. S. Gudeman, C. Bradley Moore, and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **81**, 5281 (1984)
- [Oike *et al.* 1995]: T. Oike, T. Okabayashi, and M. Tanimoto, *Astrophys. J.* **445**, L67 (1995)
- [Oka 1980]: T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 531 (1980)
- [Oka 1994]: T. Oka, "Application of Laser Spectroscopy to Fundamental Molecular Species:  $H_3^+$  and Solid  $H_2$ ", in "Frontiers in Laser Spectroscopy", Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" Course CXX, p. 61, edited by T. W. Hausch and M. Inguscio, North – Holland, New York, 1994
- [Owrutski *et al.* 1988]: J. Owrutsky, N. Rosenbaum, L. Tack, M. Gruebele, M. Polack, and R. J. Saykally, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **324**, 97 (1988)
- [Pekeris 1934]: C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **45**, 98 (1934)
- [Picqué *et al.* 1998]: N. Piqué, G. Guelachvili, and S. Civiš, poster D24, 15<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic, 1998
- [Phillips and Davis 1989]: J. G. Phillips and S. P. Davis, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **71**, 163 (1989)
- [Pinchemel 1997]: B. Pinchemel, résultats non – publiés (1997)
- [Racah 1952]: G. Racah, *Phys. Rev.* **85**, 381 (1952)
- [Radunsky and Saykally 1987]: M. B. Radunsky and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **87**, 5281 (1987)
- [Ram and Bernath 1997]: R. S. Ram and P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **186**, 113 (1997)



- [Ram *et al.* 1997]: R. S. Ram, J. R. D. Peers, A. G. Adam, A. Muntianu, P. F. Bernath, and S. P. Davis, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 186 (1997)
- [Ramirez – Solis *et al.* 1990]: A. Ramirez – Solis, J. P. Daudey, and C. Teichteil, *J. Chem. Phys.* **93**, 7277 (1990)
- [Ramirez – Solis *et al.* 1992]: A. Ramirez – Solis, J. Schamps, and J. M. Delaval, *Chem. Phys. Lett.* **188**, 599 (1992)
- [Rice *et al.* 1985]: S. F. Rice, H. Martin, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, 5023 (1985)
- [Salahub *et al.* 1991]: D. R. Salahub, P. Fournier, P. Mlynarsky, A. St – Amant, and J. Ushio, "DFT in Chemistry", edited by J. K. Labanowski and J. Andzelm, Springer, New York, 1991
- [Schall *et al.* 1987]: H. Schall, M. Dulick, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **87**, 2898 (1987)
- [Schamps *et al.* 1995]: J. Schamps, M. Bencheïkh, J. C. Barthelat, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **103**, 8004 (1995)
- [Shadmi *et al.* 1968]: Y. Shadmi, J. Oreg, and J. Stein, *J. Opt. Soc. Am.* **58**, 909 (1968)
- [Shadmi *et al.* 1969]: Y. Shadmi, E. Caspi, and J. Oreg, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* **73**, 173 (1969)
- [Sharp and Rosenstock 1964]: T. E. Sharp and H. M. Rosenstock, *J. Chem. Phys.* **41**, 3453 (1964)
- [Shenyavskaya *et al.* 1962]: E. A. Shenyavskaya, Y. Y. Kusiakov, and V. M. Tatevskii, *Opt. Spectrosc.* **12**, 359 (1962)
- [Shenyavskaya *et al.* 1969]: E. A. Shenyavskaya, A. A. Maltsev, D. I. Kataev, and L. V. Gurvich, *Opt. Spectrosk.* **26**, 937 (1969)
- [Shenyavskaya and Dubov 1985]: E. A. Shenyavskaya and V. M. Dubov, *J. Mol. Spectrosc.* **113**, 85 (1985)
- [Shenyavskaya and Gurvich 1980]: E. A. Shenyavskaya and L. V. Gurvich, *J. Mol. Spectrosc.* **81**, 152 (1980)
- [Shenyavskaya and Ryabov 1976]: E. A. Shenyavskaya and B. S. Ryabov, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 23 (1976)
- [Slater 1960]: J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", McGraw – Hill, New York, 1960

- [Solka *et al.* 1989]: H. Solka, W. Zimmermann, D. Reinert, A. Stahn, A. Dax, and W. Urban, *Appl. Phys. B* **48**, 235 (1989)
- [Spain and Morse 1992]: E. M. Spain and M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **97**, 4641 (1992)
- [Spinrad and Wing 1969]: H. Spinrad and R. F. Wing, *Ann. Rev. Astron. Phys.* **7**, 249 (1969)
- [St-Amant 1991]: A. St – Amant, Ph. D. Thesis, University of Montreal, 1991
- [Stern *et al.* 1970]: R. C. Stern, R. H. Gammon, M. E. Lesk, R. S. Freund, and W. A. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **52**, 3467 (1970)
- [Szasz 1985]: L. Szasz, "Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules", Wiley, New York, 1985
- [Taher *et al.* 1995a]: F. Taher, C. Effantin, J. d'Incan, A. Bernard, J. Vergès, and E. A. Shenyavskaya, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, L181 (1995)
- [Taher *et al.* 1995b]: F. Taher, C. Effantin, J. d'Incan, A. Bernard, J. Vergès, and E. A. Shenyavskaya, *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 62 (1995)
- [Taher *et al.* 1996a]: F. Taher, C. Effantin, A. Bernard, J. d'Incan, E. A. Shenyavskaya, and J. Vergès, *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 223 (1996)
- [Taher *et al.* 1996b]: F. Taher, A. Bernard, C. Effantin, J. d'Incan, E. A. Shenyavskaya, and J. Vergès, *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 229 (1996)
- [Tanimoto *et al.* 1995]: M. Tanimoto, S. Saito, and T. Okabayashi, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 153 (1995)
- [Uy *et al.* 1994]: D. Uy, C. M. Gabrys, M.-F. Jagod, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **100**, 6267 (1994)
- [von Engel 1994]: A. von Engel, "Ionized Gases", American Institute of Physics, New York, 1994
- [Wang and Schwarz 1995]: S. G. Wang and W. H. E. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **99**, 11687 (1995)
- [Wicke *et al.* 1972]: B. G. Wicke, R. W. Field, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **56**, 5758 (1972)
- [Winter and Huestis 1987]: N. W. Winter and D. L. Huestis, *Chem. Phys. Lett.* **133**, 311 (1987)
- [Woods *et al.* 1975]: R. C. Woods, T. A. Dixon, R. J. Saykally, and P. G. Szanto, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1269 (1975)

- [Woods 1983]: R. C. Woods, "Spectroscopy of Molecular Ions in the Microwave Region", in "Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry", p. 11, edited by T. A. Miller and V. E. Bondybey, North – Holland Publishing Company, 1983
- [Wöhl 1971]: H. Wöhl, *Solar Phys.* **16**, 362 (1971)
- [Yerle 1979]: R. Yerle, *Astron. Astrophys.* **73**, 346 (1979)
- [Ziurys *et al.* 1994]: L. M. Ziurys, A. J. Apponi, and T. G. Phillips, *Astrophys. J.* **433**, 729 (1994)

# Annexe A





# Laser velocity modulation spectroscopy of the ${}^3\Delta(3d4s)-X^3\Phi(3d^2)$ visible system of $\text{TiCl}^+$ and characterization of the spin-orbit structure

C. Focsa, C. Dufour, and B. Pinchemel<sup>a)</sup>

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA CNRS 779, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

I. Hadj Bachir and T. R. Huet

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 13 January 1997; accepted 5 March 1997)

A single mode cw dye laser excitation along with velocity modulation detection was used to record between 17 100 and 18 600  $\text{cm}^{-1}$  the absorption spectrum of the  ${}^3\Delta(3d4s)-X^3\Phi(3d^2)$  visible system of  $\text{TiCl}^+$  produced in an ac glow discharge with a gas mixture of  $\text{He}/\text{TiCl}_4$ . The rotational structure of the (0,0) and (1,0) vibrational bands has been observed and fully analyzed for the main isotopomer  $\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$  as well as for  $\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ . Beside the confirmation of the nature of the two electronic states, the observation of the forbidden  ${}^3\Delta_2-{}^3\Phi_2$  and  ${}^3\Delta_3-{}^3\Phi_3$  intercombination transitions allowed the first experimental determination of the spin-orbit constants and a detailed characterization of both the  ${}^3\Delta$  and  ${}^3\Phi$  states through a matrix fitting of the data. Molecular parameters have been derived. © 1997 American Institute of Physics. [S0021-9606(97)01622-X]

## I. INTRODUCTION

The study of molecular ions has been proven to be of great interest in astronomy and astrophysics. Especially, numerous positive ions are involved in the set of possible kinetic reactions for modeling physical and chemical properties, because ion-neutral reactions do not need activation energy. The detection of  $\text{H}_3^+$  in the interstellar space is a beautiful illustration of the success of molecular astrophysics.<sup>1,2</sup> Recent studies have shown that there are interstellar dusts which contain silicates or carbonates with metallic atoms like Fe or Mg.<sup>3</sup> Also the observation of diatomic molecules containing transition elements, like TiO, in emission spectra of cool *M*-type stars<sup>4</sup> strongly suggests that molecular ions containing metallic atoms are present in the interstellar medium and that it could be possible to identify them through their spectroscopic signature.<sup>5</sup> Reactions of ions with neutral metal atoms are also important even through simple charge transfer.<sup>6,7</sup>

The  $\text{TiCl}^+$  ion has been observed for the first time in emission spectra by Balfour and Chandrasekhar.<sup>8</sup> They observed at low resolution a system in the yellow-green region with the typical structure of a triplet-triplet transition. They tentatively assigned the spectrum to a  ${}^3\Pi-{}^3\Delta$  electronic transition. Only the  $\Delta\Omega = -1$  allowed spin-orbit transitions of the (0,0) vibrational bands were rotationally analyzed leading to band origins and effective rotational parameters determination. The electronic assignment was revised by Kaledin, McCord, and Heaven<sup>9</sup> on the basis of calculations performed with ligand field theory models. The observed vis-

ible emission system was predicted to be due to a  ${}^3\Delta(3d4s)-X^3\Phi(3d^2)$  transition. The experimental confirmation was reported very recently by Kaledin *et al.*<sup>10</sup> by using the experimental setup developed for their study of  $\text{LaF}^+$ .<sup>11</sup>

At the same time, we have developed in Lille an experimental setup to produce molecular ions containing metallic atoms in order to study their laser absorption spectrum with the velocity modulation technique. This technique<sup>12,13</sup> has been proven to be very efficient to characterize molecular ions produced in electrical discharge with small concentrations and led to the observation in laboratory of numerous molecular ions, often in the infrared region, and mainly in the groups of Oka at Chicago and Saykally at Berkeley.

In this paper we report the experimental study of the (0,0) and (1,0) vibrational bands of the  ${}^3\Delta(3d4s)-X^3\Phi(3d^2)$  visible absorption system of  $\text{TiCl}^+$ , for the main isotopomer  $\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ , as well as the (0,0) and (1,0) bands of  $\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ . The analysis of the rotational structure, up to *J* values around 100, of the main sequences and of the forbidden intercombination bands was performed and molecular constants have been obtained using a matrix model. The present work is the first extensive experimental characterization of the electronic, vibrational, and rotational structure of  $\text{TiCl}^+$  leading to the determination of the relative positions of the spin-orbit components of the two electronic states.

## II. EXPERIMENT

A schematic diagram of the experimental apparatus is shown in Fig. 1. A Coherent 899-29 ring cw dye laser running either with R110 or R6G dyes and pumped by an  $\text{Ar}^+$  laser (Coherent CR20) was employed to record a spectrum of  $\text{TiCl}^+$  in the region between 17 100 and 18 600  $\text{cm}^{-1}$ . The

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA CNRS 779, Bâtiment P5, U.F.R. de Physique, Université des Sciences et Technologies de Lille, F-59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

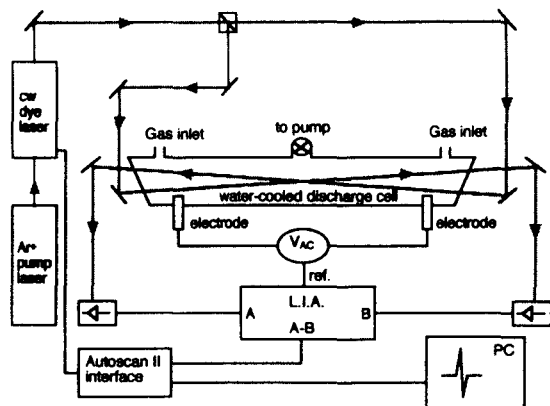


FIG. 1. Schematic representation of the experimental setup.

laser power was typically in the range 200–400 mW depending on the spectral region. The  $\text{TiCl}^+$  ions are produced in a water-cooled glass cell (20 mm i.d., length 1 m) through an ac glow discharge. A gas mixture of helium (99.999% purity) at a pressure of 5–7 Torr and of  $\text{TiCl}_4$  vapor at a pressure of 0.1 Torr is introduced at both ends of the cell near the electrodes, and is pumped through a central outlet by a rotary pump. The discharge is driven at 30 kHz with typical sinusoidal current of 300 mA peak-to-peak and voltage of 1 kV peak-to-peak. The signals of  $\text{TiCl}^+$  are found to be very sensitive to small variations of partial gas pressures and to the rate flow. We observed that the experimental conditions are optimized when the color of the discharge is blue–white, i.e., when probably strong Ti atomic emission is present, and outshines the pink color of a pure helium discharge. It was possible to run the discharge in such stable conditions for hours. In addition to the spectrum of  $\text{TiCl}^+$ , strong atomic lines belonging to  $\text{Ti}^+$  and  $\text{Cl}^+$  were also observed in this spectral range.

The absorption spectrum was recorded using the velocity modulation technique<sup>12,13</sup> in order to eliminate signals from neutral species. In addition a noise subtraction technique<sup>14</sup> was used in order to reduce the noise fluctuations from the discharge and from the lasers. For this purpose<sup>15</sup> two counterpropagating laser beams are sent into the cell, and detected by two PIN photodiodes mounted on a low gain amplifier with large bandwidth. Two passive RC filters are used for removing the low frequency signals of the order of the kHz. Then the voltages are subtracted, demodulated, and amplified by a lock-in amplifier, at the frequency of the discharge, leading to a close first-derivative shape of the rotational lines. Most spectra were recorded with a time constant of 300 ms and a sensitivity of 500  $\mu\text{V}$  to 20 mV. All the lines were measured with the Coherent Autoscan software, calibrated against the well-known iodine lines.<sup>16</sup> The absolute accuracy is estimated to be better than 0.005  $\text{cm}^{-1}$ . The relative sharpness of the linewidth allowed us to take advantage of the high sensitivity and resolution of the experimental method. From the study of the line profile<sup>17</sup> we estimated

that the translational temperature in the discharge is around 800 K.

### III. ANALYSIS

#### A. Observed bands

In the present work the continuous recording of the absorption spectrum of  $\text{TiCl}^+$  over 1500  $\text{cm}^{-1}$  (17 100–18 600  $\text{cm}^{-1}$ ) gives access to a large amount of information about the rovibrational structure of  ${}^{48}\text{Ti}{}^{35}\text{Cl}^+$  and  ${}^{48}\text{Ti}{}^{37}\text{Cl}^+$  isotopic species. The spectra of the ions involving four other weak isotopes of titanium, with relative abundances of 5%–8%, have not been studied in detail. Their presence is however observed, inducing a more or less congested background.

The good sensitivity of the experimental method ensures a high signal to noise ratio especially for the 0–0 vibrational bands. We first took advantage of this feature to ascertain the labeling of the electronic states involved in the transition. Figure 2 displays a small part of the spectrum of the red 0–0 vibrational transition of  $\text{TiCl}^+$  near the band origin (17 722  $\text{cm}^{-1}$ ). It was previously labeled as the  ${}^3\Pi_2 - {}^3\Delta_3$  subsystem by Balfour and Chandrasekhar<sup>8</sup> and renamed  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4$  by Kaledin *et al.*<sup>9</sup> Our rotational assignment is in agreement with the results presented in the Table III of Ref. 8 but the obvious lack of the  $P(3)$  line on our spectrum confirms both the theoretical<sup>9</sup> and the experimental<sup>10</sup> works by Kaledin and co-workers. Indeed the first observed line is clearly the  $P(4)$  line linking the first  $J''=4$  rotational level of a low-lying  ${}^3\Phi_4$  state to the first  $J'=3$  rotational level of an upper  ${}^3\Delta_3$  state.

Up to now no experimental information was available on the spin–orbit coupling parameters of both the  ${}^3\Phi$  and  ${}^3\Delta$  states involved in this system. Only theoretical predictions based on the ligand field theory were given in a recent paper by Kaledin *et al.*<sup>9</sup> On our spectra a well resolved but weak band is observed at 17 985  $\text{cm}^{-1}$ . The absence of a  $Q$  branch is typical of a  $\Delta\Omega=0$  transition and this band was therefore assigned as the forbidden intercombination band linking the  ${}^3\Delta_2$  upper spin–orbit component to the  ${}^3\Phi_2$  lower one, as confirmed later by the rotational analysis. In addition a weak blended band was observed at 17 916  $\text{cm}^{-1}$  and assigned as the  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_3$  second intercombination transition. From the observation of these two intercombination bands it has been possible to build an energy level diagram displaying the relative position of the spin–orbit components for the two electronic states (Fig. 3) and to handle the data through a matrix model.

#### B. Theoretical model

According to Brown *et al.*<sup>18</sup> the effective Hamiltonian used for the analysis of the spin and rotational structure is given by the following expression:

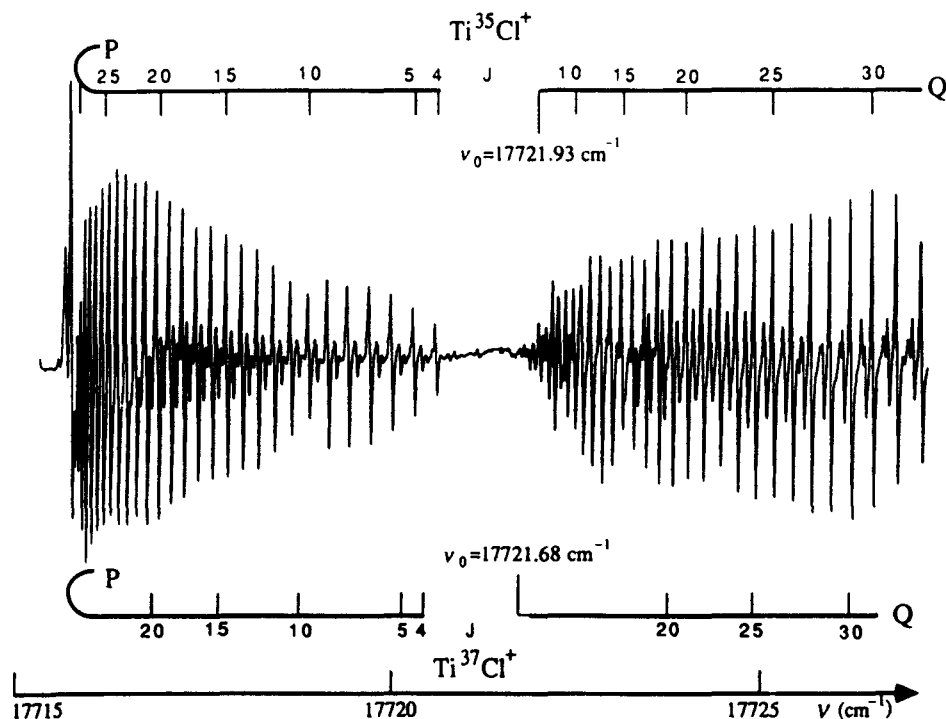


FIG. 2. Example of spectrum for the  ${}^3\Delta(3d4s)-X{}^3\Phi(3d^2)$  visible system of  $\text{TiCl}^+$ . The main sequence  ${}^3\Delta_3-X{}^3\Phi_4$  between both  $v=0$  vibrational levels is displayed. The absence of the  $P(3)$  line confirms the reassignment of the electronic transition (see text).

$$H = T + BN^2 - DN^4 + \frac{1}{2} [A + A_D N^2, L_z S_z]_+$$

$$+ [\lambda + \lambda_D N^2, S_z^2 - \frac{1}{3} S^2]_+ + \frac{1}{2} [\gamma + \gamma_D N^2, N \cdot S]_+, \quad (1)$$

where the terms can be identified by their coefficients, as follows:  $T$  is the vibronic term value,  $B$  is the rotational constant,  $D$  is the centrifugal distortion constant for the rotational motion,  $A$  and  $\lambda$  are the first- and second-order spin-orbit coupling constants,  $\gamma$  is the spin-rotation interaction parameter, and  $A_D$ ,  $\lambda_D$ , and  $\gamma_D$  represent the centrifugal distortion corrections to the first- and second-order spin-orbit coupling, and to the spin-rotation parameter, respectively. The symbol  $[\ ]_+$  denotes an anticommutator. In the absence of any resolved  $\Lambda$ -doubling structure in the  ${}^3\Delta_1$  substate the corresponding Hamiltonian part has been omitted. We have used the form  $BN^2 = B(\mathbf{J} - \mathbf{S})^2$  for the rotational energy rather than the form  $BR^2 = B(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2$ . Indeed it was shown by Brown *et al.*<sup>19</sup> that the influence of the mass-dependence of isotopic substitution is more correctly accounted for by the first form when both rotational and vibrational isotopic shifts have to be determined. Brown *et al.*<sup>18</sup> have pointed out that an indeterminacy exists among the molecular constants  $B$ ,  $A_D$ ,  $\lambda_D$ , and  $\gamma$  for Hund's case (a)  ${}^3\Delta$  state, essentially because there are only three effective  $B$  values for the three spin-orbit components, but four parameters to be determined for them. We therefore excluded the spin-rotation parameter  $\gamma$  as suggested by Brown and co-workers.<sup>18</sup>

### C. Least-squares procedure

Eight bands (Fig. 3) have been simultaneously fitted in order to determine the molecular parameters characterizing the  ${}^3\Delta$  and  ${}^3\Phi$  states. We have used the three main sequences of the 0-0 and 1-0 bands and the  ${}^3\Delta_2-{}^3\Phi_2$  and the  ${}^3\Delta_3-{}^3\Phi_3$  intercombination transitions of the 0-0 band. 1269 rotational lines have been simultaneously fitted for the main isotopomer  ${}^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ , and 769 lines for  ${}^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ . The set of assigned lines has been placed in Physics Auxiliary Publication Service (PAPS).<sup>20</sup> All the lines were weighted to the experimental uncertainty ( $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$ ). The overall standard deviation is equal to  $0.0045 \text{ cm}^{-1}$ , within the experimental uncertainty.

The  $v'=0,1$  vibrational levels of the  ${}^3\Delta$  state are very well described by the matrix model suggesting that no close lying state is interacting with. On the contrary the lower  ${}^3\Phi$  state is not correctly accounted for by the model. As already observed by Balfour and Chandrasekhar,<sup>8</sup> the evolution of the effective  $B$  rotational parameters in this state does not follow a quasilinear evolution when  $\Omega$  increases, as it is observed in the upper  ${}^3\Delta$  state. It turns out that the  ${}^3\Phi_4$  substate looks like being affected by a perturbation, as discussed in the next section. We therefore used an effective model by sharing the matrix of the  ${}^3\Phi$  state in two parts. The first one is the  $2 \times 2$  matrix associated with the  ${}^3\Phi_3$  and  ${}^3\Phi_2$  substates coupled by an off-diagonal matrix element and the second one is a single term leading to a set of effective

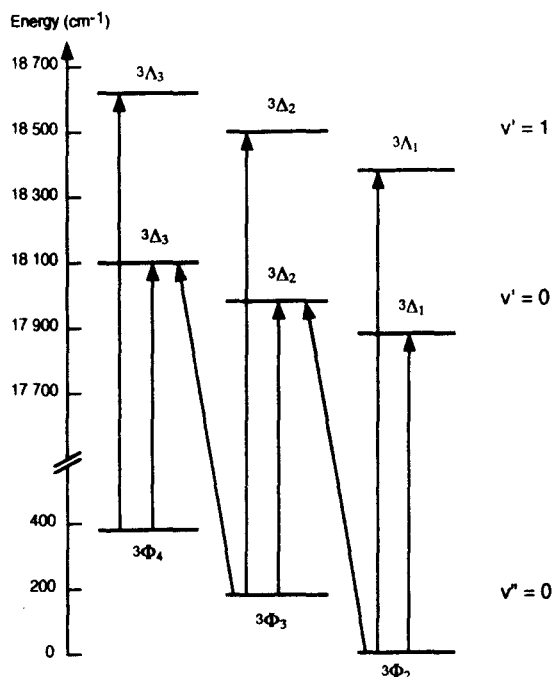


FIG. 3. The energy level diagram and the observed transitions of the  ${}^3\Delta(3d4s)-X^3\Phi(3d^2)$  visible system of  $\text{TiCl}^+$ . The three spin-orbit substates lie at  $0\text{ cm}^{-1}$ ,  $188.56\text{ cm}^{-1}$ , and  $382.73\text{ cm}^{-1}$  in the ground vibrational level of the  $X^3\Phi$  state, at  $17\,873.18\text{ cm}^{-1}$ ,  $17\,984.75\text{ cm}^{-1}$ , and  $18\,104.66\text{ cm}^{-1}$  for the  $v=0$  vibrational level of the  ${}^3\Delta(3d4s)$  state, and at  $18\,381.06\text{ cm}^{-1}$ ,  $18\,492.44\text{ cm}^{-1}$ , and  $18\,612.19\text{ cm}^{-1}$  for the  $v=1$  vibrational level of the  ${}^3\Delta(3d4s)$  state. The effective energies are extrapolated to the virtual  $J=0$  rotational level.

parameters for the  ${}^3\Phi_4$  substate, as justified hereafter. In fact we assumed that the electronic term of the  ${}^3\Phi_4$  substate is not influenced by the perturbation and therefore we decided to keep the form of the constant term in the matrix element of the  ${}^3\Phi_4$  substate in order to determine a single set of parameters  $T_0$ ,  $A$ , and  $\lambda$  for the  ${}^3\Phi$  state. On the contrary the introduction of an effective  $B''_0$  parameter in the diagonal matrix element of the  ${}^3\Phi_4$  substate leads to the determina-

tion of the second-order  $\lambda_D$  constant. The molecular parameters of both  ${}^3\Delta$  and  ${}^3\Phi$  electronic states are listed in Table I.

The Table II gives a set of parameters obtained when each substate is described by the following expression:<sup>21</sup>

$$T_v + B_{\text{eff}}J(J+1) - D_{\text{eff}}J^2(J+1)^2, \quad (2)$$

where  $T_v$  is the vibronic term value,  $B_{\text{eff}}$  is an effective rotational constant and  $D_{\text{eff}}$  is an effective centrifugal distortion constant. Figure 3 has been built from the data listed in Table II which also includes the energies of the spin-orbit components theoretically calculated by Kaledin *et al.*<sup>9</sup> The equilibrium parameters for the  ${}^3\Delta$  state are presented in Table III. From the data collected in Tables I–III, numerous comparisons can be made between the parameters calculated for the two main isotopomers. As an example the ratio between the equilibrium constants  $B_e$  for the  ${}^3\Delta$  state is equal to 1.032 23 which has to be compared to the ratio of the reduced masses of the two isotopomers,  $\rho^2 = \mu({}^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+)/\mu({}^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+) = 1.032\,25$ .<sup>22</sup> We also note that the first-order and second-order spin-orbit constants are isotopically invariant, as expected.

#### IV. DISCUSSION

The least-squares fitting of the data shows that the upper  ${}^3\Delta$  electronic state has been easily described by a matrix built on the assumption of an isolated electronic state. If we compare our results with those of Ref. 8 we can observe a surprising discrepancy on the value of the centrifugal distortion parameters  $D$  which are almost exactly twice larger than ours despite the fact that they include also lines up to  $J=110$  in a few branches. Also taking into account that the wave numbers listed in Table II of Ref. 8 are in good agreement with ours, this discrepancy can only be explained by the factor of 2 appearing in the term  $2(D'+D'')J^3$  when the  $P$  and  $R$  branches of a same band are fitted simultaneously.<sup>21</sup>

The identification of the  $v'=0$  and  $v'=1$  vibrational levels of the upper  ${}^3\Delta$  state gives access to the determination of  $\Delta G_{1/2} = \omega'_e - 2\omega'_e x'_e = 507.7\text{ cm}^{-1}$  (Table III). A value of  $\omega'_e$  can be deduced from the well-known following relation:<sup>21</sup>

TABLE I. Rotational and spin-orbit parameters (in  $\text{cm}^{-1}$ ) derived from the analysis of the  ${}^3\Delta-X^3\Phi(0,0)$  and  $(1,0)$  bands of  $\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$  and  $\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$  isotopomers (all uncertainties are  $1\sigma$ ).

Parameter	${}^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$			${}^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$		
	${}^3\Delta(v=1)$	${}^3\Delta(v=0)$	${}^3\Phi(v=0)$	${}^3\Delta(v=1)$	${}^3\Delta(v=0)$	${}^3\Phi(v=0)$
$T_0$	18 304.797(1)	17 797.096(1)	0 <sup>a</sup>	18 296.633(1)	17 796.854(1)	0 <sup>a</sup>
$A_v$	58.137(1)	58.228(1)	64.136(1)	58.134(1)	58.224(1)	64.131(1)
$\lambda_{Dv} \times 10^4$	-0.138(2)	-0.135(2)	0.671(1)	-0.089(8)	-0.083(7)	0.639(2)
$B_v$	0.177 622(4)	0.178 478(4)	0.174 095(4) <sup>b</sup>	0.172 083(6)	0.172 899(6)	0.168 654(6) <sup>b</sup>
$D_v \times 10^7$	0.866(5)	0.863(5)	0.870(5) <sup>b</sup>	0.799(12)	0.793(11)	0.802(12) <sup>b</sup>
$\lambda_v$	2.276(1)	2.266(3)	1.579(1)	2.272(1)	2.263(1)	1.573(1)
$\lambda_{Dv} \times 10^5$	0.20(3)	0.34(2)	0 <sup>a</sup>	0.53(9)	0.60(7)	0 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Fixed value in the fit.

<sup>b</sup>These entries are derived from a partial  $2 \times 2$  matrix including the  ${}^3\Phi_1$  and  ${}^3\Phi_2$  substates; the  ${}^3\Phi_4(v''=0)$  component has been considered as an isolated and perturbed state described by effective parameters,  $\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ :  $B''_0 = 0.174\,007(4)$ ,  $D''_0 = 0.795(5) \times 10^{-7}$ ;  $\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ :  $B''_0 = 0.168\,576(7)$ ,  $D''_0 = 0.715(12) \times 10^{-7}$ .

TABLE II. Effective parameters (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the spin-orbit components of the  ${}^3\Delta$  and  $X^3\Phi$  states of  $\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$  and  $\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$  (all uncertainties are  $1\sigma$ ).

State	${}^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$			${}^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$			Theoretical <sup>a</sup> values for $T_v$
	$T_v$	$B_{\text{eff}}$	$D_{\text{eff}} \times 10^7$	$T_v$	$B_{\text{eff}}$	$D_{\text{eff}} \times 10^7$	
${}^3\Delta_1(v=1)$	18 612.186(1)	0.178 136(4)	0.919(7)	18 604.059(9)	0.172 564(16)	0.83(6)	
${}^3\Delta_2(v=1)$	18 492.436(1)	0.177 661(4)	0.875(5)	18 484.282(5)	0.172 116(7)	0.83(2)	
${}^3\Delta_1(v=1)$	18 381.064(1)	0.177 091(4)	0.856(6)	18 372.904(1)	0.171 569(7)	0.78(1)	
${}^3\Delta_1(v=0)$	18 104.662(1)	0.178 990(4)	0.894(6)	18 104.451(9)	0.173 383(16)	0.81(5)	18062
${}^3\Delta_2(v=0)$	17 984.747(1)	0.178 520(4)	0.879(5)	17 984.517(1)	0.172 928(7)	0.80(1)	17937
${}^3\Delta_1(v=0)$	17 873.179(1)	0.177 943(4)	0.854(5)	17 872.943(1)	0.172 381(7)	0.77(1)	17821
${}^3\Phi_4(v=0)$	382.731(1)	0.174 013(4)	0.809(6)	382.766(9)	0.168 574(16)	0.71(5)	285
${}^3\Phi_3(v=0)$	188.558(1)	0.174 099(4)	0.880(5)	188.575(1)	0.168 653(7)	0.81(1)	142
${}^3\Phi_2(v=0)$	0	0.173 902(4)	0.887(5)	0	0.168 459(7)	0.80(1)	0

<sup>a</sup>From ligand field calculations by Kaledin *et al.* (Ref. 9).

$$\omega'_e = \sqrt{\frac{4B_e'^3}{D_e'}} \quad (3)$$

From the parameters listed in Table III we find  $\omega'_e \approx 510 \text{ cm}^{-1}$ . This is in good agreement with the experimental result if we take into account the value estimated for  $\omega'_e x_e \approx 2 \text{ cm}^{-1}$  derived from the Pekeris' expression:<sup>23</sup>

$$\alpha_e = 6 \left( \frac{\sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{B_e^2}{\omega_e} \right) \quad (4)$$

The behavior of the ground electronic state seems to be much more puzzling. It turns out that its description with a matrix obtained from a Hamiltonian accounting for an isolated electronic state is not satisfactory. This is evidenced by the value of the effective  $B$  rotational constant of the  ${}^3\Phi_4$  spin-orbit component, which is smaller than expected when it is compared to the two other  $B$  values. A possible perturbation by another vibrational level of the same electronic state will be discussed hereafter.

When spectra of two isotopic species are observed it is possible to determine an accurate value of  $(\omega'_e - \omega''_e)$  from the energy shift between the origins of the 0-0 bands of the two isotopes which depends on the isotopic ratio  $\rho$ ,<sup>21</sup>

$$\nu_0 - \nu_{0i} = \frac{1}{2} (\omega'_e - \omega''_e) (1 - \rho^{-1}). \quad (5)$$

Here all the parameters refer to  ${}^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ , except  $\nu_{0i}$  which is related to  ${}^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$ . The derived value for  $\omega'_e - \omega''_e$  is  $30.5 \text{ cm}^{-1}$ , and taking  $\omega'_e \approx 510 \text{ cm}^{-1}$  we obtain an estimation of  $\omega''_e \approx 480 \text{ cm}^{-1}$ . This value is compatible with the observation of 1-1 bandheads by Balfour and Chandrasekhar,<sup>8</sup> the distances between their 1-1 bandheads and our 1-0 ones are, respectively,  $476 \text{ cm}^{-1}$ ,  $483 \text{ cm}^{-1}$ , and  $484 \text{ cm}^{-1}$  for each of the three spin-orbit subsystems. Moreover, using Eq. (3) with  $B_0''$  instead of  $B_e''$ , a value of  $\omega''_e \approx 489 \text{ cm}^{-1}$  is obtained. Now we can see that the value of  $\omega''_e$  locates the  $v''({}^3\Phi_2)=1$  level around  $475 \text{ cm}^{-1}$ , close to the  $v''({}^3\Phi_4)=0$  level located at  $382 \text{ cm}^{-1}$ . We might consider that an interaction occurs between these two vibrational levels. In fact the direct interaction between the two substates is not allowed because of the selection rule  $\Delta\Omega = \pm 1$ . We therefore have to assume that the  $v''({}^3\Phi_3)=0, 1$  levels are

also involved in the interaction as intermediate states between  $v''({}^3\Phi_2)=1$  and  $v''({}^3\Phi_4)=0$  substates. The off-diagonal coupling matrix element is proportional to  $[J(J+1) - \Omega(\Omega-1)]^{1/2}$ .<sup>24,25</sup> If we apply the first order perturbation theory, the contribution of this term on the diagonal element will be proportional to  $J^2$ , and this could explain the unexpected  $B''$  value of the  $v''({}^3\Phi_4)=0$  state which prevented the use of the matrix model. Despite the fact that the expected positions of the  $\Delta v = -1$  sequences can be confidently determined from above considerations, we have not observed any 0-1 vibrational bands. It could be due to the fact that the velocity modulation spectroscopy is an absorption technique depending on the Boltzmann distribution for the population of the vibrational levels. A high enough vibrational temperature would not have been reached in our discharge. However the  $\Delta v = -1$  transitions seem to be intrinsically very weak since they have not been observed in emission by Balfour and Chandrasekhar.<sup>8</sup> The observation of the 0-1 vibrational bands will be necessary to characterize the three  $v''=1$  vibrational spin-orbit sublevels in order to clarify these interactions. Future efforts will be done into this direction.

## V. CONCLUSION

The efficiency of the ac glow discharge in a gas mixture of  $\text{He}/\text{TiCl}_4$  allowed the production of the  $\text{TiCl}^+$  ion in steady conditions over several hours. This method, associated with the velocity modulation detection technique, al-

TABLE III. Equilibrium parameters (in  $\text{cm}^{-1}$  unless quoted) for the  ${}^3\Delta$  state of  $\text{TiCl}^+$  (all uncertainties are  $1\sigma$ ).

Parameter	${}^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$	${}^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}^+$
$\omega_e - 2\omega_e x_e$	507.701(1)	499.779(1)
$A_e$	58.274(1)	58.269(1)
$B_e$	0.178 906(8)	0.173 307(12)
$\alpha_e$	0.000 856(8)	0.000 816(12)
$D_e \times 10^7$	0.861(10)	0.790(23)
$r_e$ (Å)	2.157 90(5)	2.157 96(7)

lowed to record well resolved spectra free from lines of neutral species. The relative measurement uncertainty is four times and ten times better than those achieved by Kaledin *et al.*<sup>10</sup> and by Balfour and Chandrasekhar,<sup>8</sup> respectively. The high sensitivity of the detection was found to be essential for observing the weak intercombination bands. Their identification and analysis allowed the determination of the spin-orbit coupling constants of the two electronic states. Also the present analysis clearly confirms the symmetry of the electronic states as determined both theoretically and experimentally by Kaledin and co-workers.<sup>9,10</sup>

The agreement between our new experimental results and the theoretical calculations<sup>9</sup> is a good test of the accuracy of ligand field theory methods which are now widely used for the determination of electronic energy level diagram of diatomic molecules. Indeed the experimental observation that the  ${}^3\Delta$  state can be considered as free of interaction is supported by the theoretical work by Kaledin *et al.*<sup>9</sup> who did not calculate any electronic state closer than  $3000\text{ cm}^{-1}$  from the  ${}^3\Delta$  state. On the contrary we believe that the  ${}^3\Phi$  state might be in interaction with the three electronic states ( ${}^3\Sigma$ ,  ${}^3\Pi$ , and  ${}^3\Delta$ ) resulting from the same  $3d^2$  configuration and which are expected<sup>9</sup> to lie in the first  $2500\text{ cm}^{-1}$  above the  ${}^3\Phi$  state. In addition and as explained before, interactions between vibrational levels of the  ${}^3\Phi$  state is suspected.

Further experiments will be necessary to clarify these interactions. For this purpose it should be possible to use a wavelength selected fluorescence excitation technique to evidence weak transitions overlapped by stronger ones, as successfully performed recently on  $\text{NiF}$ .<sup>26</sup> A  $\text{TiCl}^+$  spectrum was observed by Balfour and Chandrasekhar<sup>8</sup> from the emission of an ac discharge. It should be therefore possible to record the fluorescence signal through a spectrometer to undoubtedly identify transitions sharing a same upper state and to record weak bands free of overlapping bands. We note from the observation of strong  $\text{Ti}^+$  atomic lines that it might be possible to form other Ti-containing ions by introduction of a reactive gas into the discharge when there is no chemical compound able to directly create ions of interest.

#### ACKNOWLEDGMENTS

M. Lorenc is gratefully acknowledged for recording part of the spectrum. Financial support of the Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is acknowledged. The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions.

<sup>1</sup>T. Oka, in *Frontiers in Laser Spectroscopy, Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi," Course CXX*, edited by T. W. Hänsch and M. Inguscio (North-Holland, New York, 1994), pp. 61–87.

<sup>2</sup>T. R. Geballe and T. Oka, *Nature* **384**, 334 (1996).

<sup>3</sup>*Laboratory and Astronomical High Resolution Data*, A.S.P. Conf. Series, edited by A. J. Sauval, R. Blomme, and N. Grevesse (San Francisco, CA, 1995), Vol. 81.

<sup>4</sup>H. Spinrad and R. F. Wing, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **7**, 249 (1969).

<sup>5</sup>S. R. Langhoff and C. W. Bauschlicher, Jr., *Astrophys. J.* **375**, 843 (1991).

<sup>6</sup>V. G. Anicich and W. T. Huntress, Jr., *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **62**, 553 (1986).

<sup>7</sup>V. G. Anicich, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22**, 1469 (1993).

<sup>8</sup>W. J. Balfour and K. S. Chandrasekhar, *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 245 (1990).

<sup>9</sup>L. A. Kaledin, J. E. McCord, and M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 499 (1995).

<sup>10</sup>L. A. Kaledin, J. P. Parrish, and M. C. Heaven, in *Proceedings of the 51th Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, 1996 (unpublished).

<sup>11</sup>L. A. Kaledin, A. L. Kaledin, and M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 246 (1996).

<sup>12</sup>C. S. Gudeman, C. C. Martner, and R. J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 727 (1983).

<sup>13</sup>C. S. Gudeman and R. J. Saykally, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 387 (1984).

<sup>14</sup>M. G. Bawendi, B. D. Rehffuss, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **93**, 6200 (1990).

<sup>15</sup>I. Hadji Bachir, T. R. Huet, and J. L. Destombes, *J. Mol. Spectrosc.* **170**, 601 (1995).

<sup>16</sup>S. Gerstenkorn and P. Luc, *Atlas du spectre de l'iode* (CNRS, Paris, 1978).

<sup>17</sup>D. Uy, C. M. Gabrys, M. F. Jagod, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **100**, 6267 (1994).

<sup>18</sup>J. M. Brown, E. A. Colbourn, J. K. G. Watson, and F. D. Wayne, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 294 (1979).

<sup>19</sup>J. M. Brown, A. S.-C. Cheung, and A. J. Merer, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 475 (1987).

<sup>20</sup>See AIP Document No: PAPS JCPSA-106-9044-28 for 28 pages of tables. Order by PAPS number and journal reference from American Institute of Physics, Physics Auxiliary Publication Service, Carolyn Gehlbach, 500 Sunnyside Boulevard, Woodbury, NY 11797-2999. Fax: 516-576-2223, e-mail: paps@aip.org. The price is \$1.50 for each microfiche (98 pages) or \$5.00 for photocopies of up to 30 pages, and \$0.15 for each additional page over 30 pages. Airmail additional. Make checks payable to the American Institute of Physics.

<sup>21</sup>G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed. (Van Nostrand, Princeton, 1950).

<sup>22</sup>C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover, New York, 1955).

<sup>23</sup>C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **45**, 98 (1934)

<sup>24</sup>A. Jenouvier, B. Pascat, and H. Lefebvre-Brion, *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 46 (1973).

<sup>25</sup>H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic, Orlando, 1986).

<sup>26</sup>C. Focsa, C. Dufour, and B. Pinchemel, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 65 (1997).

# Laser velocity modulation spectroscopy of $\text{TiCl}^+$ : Observation of the $A^3\Delta(3d^2)$ state and deperturbation of the $X^3\Phi - A^3\Delta$ complex

C. Focsa and B. Pinchemel

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA CNRS 779, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille 59 655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

J.-L. Féménias

Institut Non-Linéaire de Nice, UMR CNRS 129-UNSA, Université de Nice Sophia-Antipolis, 1361 route des Lucioles, 06 560 Valbonne, France

T. R. Huet<sup>a)</sup>

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 8 July 1997; accepted 22 September 1997)

A single mode cw dye laser along with velocity modulation was used to record weak bands of  $\text{TiCl}^+$  in the spectral region 17 100–18 600  $\text{cm}^{-1}$ . The ions were produced in the positive column of an ac glow discharge with a gas mixture of  $\text{He}/\text{TiCl}_4$ . These new bands have been identified as linking the upper already known  $[17.8]^3\Delta(3d4s)$  state to respectively the  $X^3\Phi(v=1)$  state and to a newly observed  $A^3\Delta(v=0)$  state located 350  $\text{cm}^{-1}$  above the  $X^3\Phi(v=0)$  state. As suggested by Focsa *et al.* (J. Chem. Phys. **106**, 9044 (1997)) the  $A^3\Delta(3d^2)$  state was found to be responsible for the perturbations observed in the  $X^3\Phi(3d^2)$  state. The spin-orbit components of the  $A^3\Delta(v=0)$  and the  $X^3\Phi(v=1)$  states revealed interaction leading to homogeneous and heterogeneous perturbations. A set of deperturbed parameters has been determined with the help of a full matrix-based handling of the  $A^3\Delta(v=0)$  and the  $X^3\Phi(v=0,1)$  states. Study of the contributions of the basis functions to the eigenvectors of the diagonalized matrix displayed evidence of a reversal of the leading character of the  $\Omega=3$  spin-orbit components of the  $A^3\Delta(v=0)$  and the  $X^3\Phi(v=1)$  states. A remarkable example of avoided crossing has been observed between the  $A^3\Delta_1(v=0)$  and the  $X^3\Phi_2(v=1)$  spin-orbit components. © 1997 American Institute of Physics. [S0021-9606(97)02748-7]

## I. INTRODUCTION

The spectroscopic study of diatomic radicals and ions has been the subject of numerous papers in the past because strong emission spectra were observed from the visible to the UV range. However, it is rather limited in the case of ions containing heavy atoms, like metals, due to the technical difficulties associated with the generation and detection of these species. Very few high-resolution experimental data are available, and most of them consist of emission spectra recorded from electrical discharges.<sup>1–6</sup> With the development of sensitive and selective detection schemes, the study of heavy diatomic and polyatomic molecular ions produced in appropriate sources has been made possible.<sup>7,8</sup> The experimental setup that we are developing in Lille aims to study such species by means of laser velocity modulation spectroscopy.

As a first stage, we recently published<sup>8</sup> the analysis of the  $[17.8]^3\Delta - X^3\Phi(v=0)$  transition of  $\text{TiCl}^+$  which had been observed and tentatively assigned as a  $^3\Pi - ^3\Delta$  transition by Balfour and Chandrasekhar,<sup>6</sup> while a theoretical study by Kaledin *et al.*<sup>9</sup> suggested the ground state to be a  $^3\Phi$  state. Our study confirmed the  $^3\Phi$  symmetry of the

ground state of  $\text{TiCl}^+$ . Moreover the observation of intercombination  $\Delta\Omega=0$  transitions between the  $[17.8]^3\Delta$  and the  $X^3\Phi(v=0)$  states allowed the first experimental determination of the spin orbit constants of the two states. In that paper we noted that the  $X^3\Phi(v=0)$  state was affected by a perturbation which prevented the description of this state by a full matrix-based representation.

Using the same experimental velocity modulation technique<sup>10,11</sup> as in our first paper on  $\text{TiCl}^+$  we have recorded new spectral regions and congested ones in order to identify weak remaining bands.<sup>12</sup> No less than 16 new bands have been identified, all of them sharing the same upper  $[17.8]^3\Delta(v=0,1,2)$  state.

In the present paper we report the observation of a new  $[17.8]^3\Delta(3d4s) - A^3\Delta(3d^2)$  system of  $\text{TiCl}^+$ . The  $A^3\Delta(3d^2)$  state has been identified and fully characterized in its ground vibrational level, which is located only 350  $\text{cm}^{-1}$  above the  $X^3\Phi(v=0)$  state. In addition the (0,i) and (1,1) vibrational bands of the  $[17.8]^3\Delta(3d4s) - X^3\Phi(3d^2)$  system were observed. The newly observed lines combined with our previous results<sup>8</sup> have been fitted in order to determine a consistent set of deperturbed parameters for the  $A^3\Delta(v=0)$  and  $X^3\Phi(v=0,1)$  states.

The present work is the first experimental study leading

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: therese.huet@univ-lille1.fr

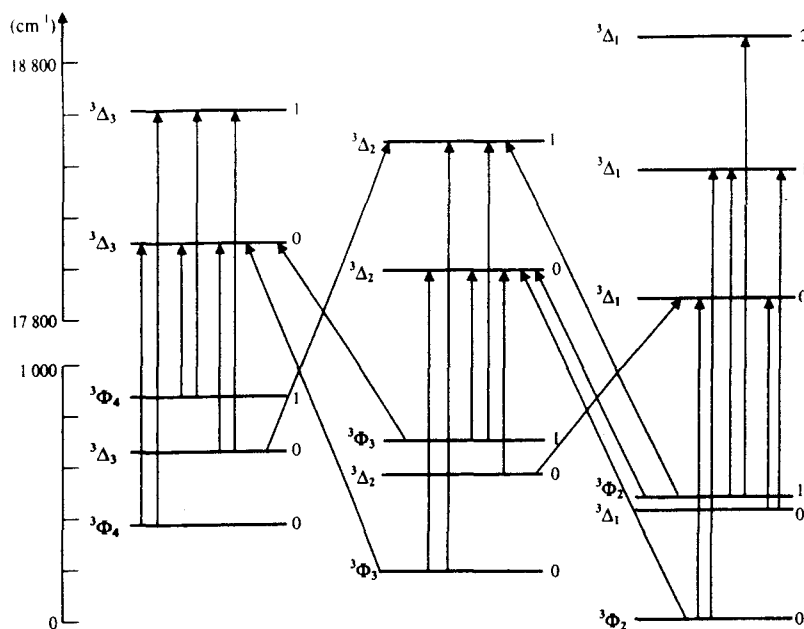


FIG. 1. The energy level diagram and the observed transitions of the  $[17.8] \ ^3\Delta(3d4s) - X \ ^3\Phi(3d^2)$  and the  $[17.8] \ ^3\Delta(3d4s) - A \ ^3\Delta(3d^2)$  visible systems of TiCl<sup>+</sup>. The states are located at their effective positions in agreement with Table I.

to a fully comprehensive energy diagram of TiCl<sup>+</sup> below 1000 cm<sup>-1</sup>.

## II. EXPERIMENT

The experimental apparatus has been described in detail in our previous paper.<sup>8</sup> Only the main characteristics are reminded. A Coherent 899-29 ring cw dye laser pumped by an Ar<sup>+</sup> laser (Coherent CR20) was employed to record a spectrum of TiCl<sup>+</sup>. The ions were produced in the positive column of an ac glow discharge driven at 30 kHz with typical sinusoidal current of 300 mA peak-to-peak and voltage of 1 kV peak-to-peak, and in a gas mixture of He/TiCl<sub>4</sub>=7/0.1 Torr. The velocity modulation detection technique<sup>10,11</sup> and a noise subtraction technique<sup>13</sup> were used in order to eliminate signals from the neutral species and to reduce the noise fluctuations from the lasers and the discharge, respectively. The spectra were recorded using the Coherent Autoscan software and were calibrated against iodine lines<sup>14</sup> with an accuracy of 0.005 cm<sup>-1</sup>.

Revisitation of the 17 100–18 600 cm<sup>-1</sup> region has been performed in order to record weak features of the spectrum and to identify bands overlapped by intense and already known transitions.<sup>8</sup> Therefore most spectra were recorded with a time constant of 300 ms and a sensitivity of 500 μV. In addition we have scanned the 14 700–17 100 cm<sup>-1</sup> spectral region, in which no signal has been observed.

## III. OBSERVED BANDS

Two systems of new bands have been identified (Fig. 1), and all of them reach the well-known upper  $[17.8] \ ^3\Delta$  state.<sup>8</sup> The first system is concerned with the  $v=1$  vibrational level

of the  $X \ ^3\Phi$  as lower state. Both main and intercombination bands are observed. We can notice that the distances between the  $v=0$  and  $v=1$  vibrational levels of the  $X \ ^3\Phi$  state do not lead to a common  $\Delta G_{1/2}$  value for the three spin-orbit components, suggesting the presence of perturbations in some of the spin-orbit components of this state. Obviously, we can notice that the Pekeris and Kratzer<sup>15</sup> expressions, linking the vibrational  $\omega_e$  and  $\omega_e x_e$  parameters to the  $B$  and  $D$  rotational parameters, are best accounted for in the  $^3\Phi_4$   $v=0$  and  $v=1$  substates which can be assumed to be free of perturbations in absence of any  $\Omega=4$  level of a close lying electronic state.<sup>9,16</sup> The second system is located between 17 400 and 17 500 cm<sup>-1</sup> for the  $\Delta v=0$  sequence and between 17 950 and 18 000 cm<sup>-1</sup> for the  $\Delta v=+1$  sequence. In the absence of  $Q$  branches, these bands fairly equally spaced are characteristic of  $\Delta\Omega=0$  transitions involving a  $^3\Delta$  state. In addition, very weak intercombination  $\Delta\Omega=-1$  bands linking the  $[17.8] \ ^3\Delta$  state to the newly observed  $^3\Delta$  state, which will be now labeled  $A \ ^3\Delta$ , have been observed around 17 300 cm<sup>-1</sup> and 17 850 cm<sup>-1</sup>. These red shaded bands are mostly headless up to  $J=60$  in our spectra. The presence of intercombination bands allows each vibrational level of the three electronic states (except the  $v=2$  level of the  $[17.8] \ ^3\Delta_1$  state) to be involved in two to four transitions. This leads to a confident energy level diagram (Fig. 1). Due to the close lying positions of the  $A \ ^3\Delta(v=0)$  and  $X \ ^3\Phi(v=1)$  states, it obviously appeared that perturbations could be expected between the two states. The most striking feature is the closeness of the two  $\Omega=3$  spin-orbit components of the  $A \ ^3\Delta(v=0)$  and  $X \ ^3\Phi(v=1)$  states. Neither the intensity of the main and intercombination bands nor the shape of these bands which all share a lower



TABLE I. Effective parameters (in cm<sup>-1</sup>) for the spin-orbit components of the  $X^3\Phi(v=0,1)$ ,  $A^3\Delta(v=0)$ , and  $[17.8]^3\Delta(v=0,1,2)$  states of  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$  (all uncertainties are  $1\sigma$ ).

	$[17.8]^3\Delta(v=0)$			$[17.8]^3\Delta(v=1)$			$[17.8]^3\Delta(v=2)$
	$\Omega=1$	$\Omega=2$	$\Omega=3$	$\Omega=1$	$\Omega=2$	$\Omega=3$	$\Omega=1$
$T_v$	17 873.181(1)	17 984.744(1)	18 104.657(1)	18 381.064(1)	18 492.433(1)	18 612.183(1)	18 884.354(1)
$B_v$	0.177 953(3)	0.178 532(3)	0.179 005(3)	0.177 102(3)	0.177 673(3)	0.178 150(3)	0.176 244(4)
$10^7 D_v$	0.796(7)	0.881(5)	0.916(6)	0.860(6)	0.878(5)	0.938(7)	0.892(10)

	$X^3\Phi(v=0)$			$X^3\Phi(v=1)$			$A^3\Delta(v=0)$		
	$\Omega=2$	$\Omega=3$	$\Omega=4$	$\Omega=2$	$\Omega=3$	$\Omega=4$	$\Omega=1$	$\Omega=2$	$\Omega=3$
$T_v$	0	188.555(1)	382.727(1)	473.910(1)	700.136(1)	868.089(1)	431.261(1)	558.613(1)	635.187(1)
$B_v$	0.173 912(3)	0.174 111(3)	0.174 029(3)	0.174 621(4)	0.176 412(3)	0.173 614(3)	0.180 479(5)	0.179 692(4)	0.178 793(4)
$10^7 D_v$	0.888(6)	0.882(5)	0.831(6)	2.04(1)	-1.78(1)	0.796(7)	0.80(3)	0.10(1)	3.73(1)
$10^{11} H$				1.55(2)	-0.49(1)		-1.12(5)	-0.50(1)	0.27(2)

$\Omega=3$  spin-orbit component can help to identify the two levels observed at  $635\text{ cm}^{-1}$  and  $700\text{ cm}^{-1}$  as the  $A^3\Delta_3(v=0)$  or the  $X^3\Phi_3(v=1)$  state. The same observation can be done on the  $\Omega=2$  spin-orbit components which are located at  $474\text{ cm}^{-1}$  and  $559\text{ cm}^{-1}$ .

The presence of perturbations was confirmed by rotational analysis based on a polynomial effective model used to describe each of the spin-orbit vibrational levels of the three  $X^3\Phi$ ,  $A^3\Delta$  and  $[17.8]^3\Delta$  states. This has been done only on the most abundant isotopomer  $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$  because of the weakness of the observed bands. Table I summarizes the parameters derived from this fit which allows an easy rebuilding of the experimental data. Numerous values listed in this table indicate that the lower states  $A^3\Delta(v=0)$ ,  $X^3\Phi(v=1)$  and even  $X^3\Phi(v=0)$  cannot be considered as isolated states following the Born–Oppenheimer approximation<sup>15</sup> to the contrary of what it is observed for the  $[17.8]^3\Delta$  state. We can see, for example, that large and even negative  $D$  values are derived from the fit; moreover, chaotic evolution of the  $B$  rotational parameters is noted in the two states considering both their spin-orbit and vibrational evolutions. These observations enforce the idea that the assignment of a set of constants to a given  $\Omega=3$  spin-orbit component of the  $A^3\Delta(v=0)$  or the  $X^3\Phi(v=1)$  states based on the effective rotational parameters stays meaningless at this state of the work.

The above considerations sustain the idea that the  $X^3\Phi(v=0,1)$  and the  $A^3\Delta(v=0)$  states must be treated by a full direct approach matrix-based method<sup>17</sup> which will give an useful insight on the assignment of the  $\Omega=3$  and  $\Omega=2$  spin-orbit components. It is noticeable that no local perturbation has been observed nor any fine structure in the studied bands.

#### IV. THEORETICAL MODEL AND LEAST-SQUARES PROCEDURE

Many authors have dealt with diatomic Hamiltonians, including spin-orbit and rotational structure, and other higher order effects.<sup>17–21</sup> Particularly, the diagrammatic method shown in Ref. 18 has been successfully used in order to

localize the  $\Omega=3$  spin-component of the  $A^3\Delta(v=0)$  level. The observation of the other components of this level and of the three components of the  $X^3\Phi(v=1)$  level, and more precisely the effective values of the parameters, suggested a strong perturbation between the  $X^3\Phi(v=1)$  and  $A^3\Delta(v=0)$  levels. A preliminary deperturbation procedure, taking into account perturbation contributions up to the fourth order, allowed us to predict the effective parameters of the  $A^3\Delta_3(v=0)$  component: the energy origin was estimated to lie between  $626$  and  $654\text{ cm}^{-1}$ , the effective rotational constant  $B_{\text{eff}}$  between  $0.1766$  and  $0.1779\text{ cm}^{-1}$ , and the effective centrifugal stretching  $D_{\text{eff}}$  about  $4 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$  (that is an exceptionally large value in the present case). The observed values were finally  $635.187\text{ cm}^{-1}$ ,  $0.178793\text{ cm}^{-1}$ , and  $3.73 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$ , respectively (see Table I).

In the following, we shall use the notation of Brown *et al.*<sup>19</sup> and Lefebvre-Brion and Field.<sup>17</sup> The effective Hamiltonian used for the analysis of the spin-orbit and rotational structures is given by the following expression:

$$H = H^{\text{EV}} + H^{\text{SO}} + H^{\text{SS}} + H^{\text{ROT}}, \quad (1)$$

where  $H^{\text{EV}}$  is the vibronic part of the Hamiltonian, and the spin-orbit, spin-spin (or second-order spin-orbit<sup>22</sup>), and rotational parts are defined respectively by the forms

$$H^{\text{SO}} = A(r)L_z S_z + \frac{1}{2} A(r)(L^+ S^- + L^- S^+) + \frac{1}{2} A_D[(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}]_+, \quad (2)$$

$$H^{\text{SS}} = \left[ \lambda + \lambda_D(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right]_+, \quad (3)$$

$$H^{\text{ROT}} = \frac{1}{2\mu r^2} [(\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_z^2) + (\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2) + (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_z^2)] + \frac{1}{2\mu r^2} [(\mathbf{L}^+ \mathbf{S}^- + \mathbf{L}^- \mathbf{S}^+) - (\mathbf{J}^+ \mathbf{S}^- + \mathbf{J}^- \mathbf{S}^+) - (\mathbf{J}^+ \mathbf{L}^- + \mathbf{J}^- \mathbf{L}^+)] - D(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^4. \quad (4)$$

For an unperturbed  ${}^3\Delta$  or  ${}^3\Phi$  state described in the Hund's case (a), one obtains a  $3 \times 3$  matrix as used in our previous paper.<sup>8</sup> In these expressions the  $1/2\mu r^2$  factor ( $r$  is the internuclear distance and  $\mu$  the reduced mass of the molecule) originates the well-known rotational  $B_v$  parameter. When two vibronic states are close enough to perturb each other it is necessary to take into account these interactions by adding to the  $3 \times 3$  matrices of the isolated states the coupling elements arising from the presence of the  $(1/2\mu r^2)\mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp$ ,  $-(1/2\mu r^2)\mathbf{J}^\pm \mathbf{L}^\mp$  and  $A(r)\mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp$  operators in the Hamiltonian. These terms, which are usually neglected in the Born–Oppenheimer approximation,<sup>15</sup> link bases functions which differ by at least one of the  $\Lambda$  or  $\Omega$  quantum numbers. According to Lefebvre-Brion and Field,<sup>17</sup> we consider the three coupling operators and the derived off-diagonal elements as follows:

(1)  $\frac{1}{2}A(r)\mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp$  giving rise to homogeneous ( $\Delta\Omega=0$ ) spin-orbit perturbations between states with  $\Delta\Lambda = \pm 1$ :

$$\begin{aligned} & \left\langle v, \Lambda, \Sigma, \Omega \left| \frac{1}{2} A(r) \mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp \right| v', \Lambda \pm 1, \Sigma \mp 1, \Omega \right\rangle \\ & = \alpha_{vv'} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \mp 1)}, \end{aligned} \quad (5)$$

where  $\alpha_{vv'} = \langle v, \Lambda | \frac{1}{2} A(r) | v', \Lambda \pm 1 \rangle$ , (6)

(2)  $(1/2\mu r^2)\mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp$  giving rise to homogeneous spin-electronic perturbations between states with  $\Delta\Lambda = \pm 1$ :

$$\begin{aligned} & \left\langle v, \Lambda, \Sigma, \Omega \left| \frac{1}{2\mu r^2} \mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp \right| v', \Lambda \pm 1, \Sigma \mp 1, \Omega \right\rangle \\ & = \beta_{vv'} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \mp 1)}, \end{aligned} \quad (7)$$

where  $\beta_{vv'} = \left\langle v, \Lambda \left| \frac{1}{2\mu r^2} \mathbf{L}^\pm \right| v', \Lambda \pm 1 \right\rangle$ ; (8)

(3)  $-(1/2\mu r^2)\mathbf{J}^\pm \mathbf{L}^\mp$  giving rise to heterogeneous ( $\Delta\Omega = \pm 1$ ) electronic-rotational perturbations ( $\mathbf{L}$ -uncoupling):

$$\begin{aligned} & \left\langle v, \Lambda, \Sigma, \Omega \left| -\frac{1}{2\mu r^2} \mathbf{L}^\mp \mathbf{J}^\pm \right| v', \Lambda \pm 1, \Sigma, \Omega \pm 1 \right\rangle \\ & = -\beta_{vv'} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)}. \end{aligned} \quad (9)$$

In our previous paper<sup>8</sup> we observed that it was not possible to fit the data with a fully matrix-based representation directly derived from the Hamiltonian for the  $X^3\Phi(v=0)$  state and we noticed that it was necessary to introduce an effective model by sharing the matrix of the  $X^3\Phi(v=0)$  state in two parts and that it was not out of question that this state was perturbed. As a consequence we decided to include the  $X^3\Phi(v=0)$  state in the interaction matrix even if this state is  $350 \text{ cm}^{-1}$  away from the  $A^3\Delta(v=0)$  state. On account of these considerations, one obtains a  $9 \times 9$  matrix made of the  $A^3\Delta(v=0)$ ,  $X^3\Phi(v=0)$ , and  $X^3\Phi(v=1)$   $3 \times 3$  matrices and of the twenty  $\Delta\Lambda \neq 0$  off-diagonal coupling elements. Let us remember that the unperturbed upper  $[17.8]^3\Delta$  state is described by a  $3 \times 3$  matrix for each of the  $v=0$  and  $v=1$  vibronic levels.

For the main isotopomer  ${}^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ , twenty-four bands (Fig. 1) including 3009 rotational lines have been simulta-

neously fitted in order to derive the deperturbed molecular constants of the involved states. 1740 lines are newly observed (the set of assigned lines has been placed in Physics Auxiliary Publication Service (PAPS)<sup>23</sup>), while the 1269 remaining ones were already published in our previous paper.<sup>8,24</sup> All the lines were weighted to an experimental uncertainty equal to  $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$ .

Numerous studies are devoted to transitions involving perturbed electronic states.<sup>25–31</sup> Usually, the observation for a given electronic state of perturbed and unperturbed vibrational levels allows an extrapolation of the parameters of the unperturbed vibrational levels to predict the expected values of the constants of the perturbed levels. Even more, these extrapolated values are often held fixed in the fitting procedure in order to reduce the number of freedom degrees of the system.<sup>26</sup> Such an opportunity does not occur in the case of  $\text{TiCl}^+$  where it appears that all the studied vibrational levels of the  $A^3\Delta$  and  $X^3\Phi$  states are perturbed.

In the fitting procedure all the parameters were allowed to vary freely. As explained in our previous paper,<sup>8</sup> each of the  $3 \times 3$  matrices accounting for a given vibronic state includes seven parameters to be calculated:  $T_v$  is the vibronic term value,  $B$  is the rotational constant,  $A$  and  $\lambda$  are the first- and second-order spin-orbit constants; to each of the three last parameters is associated a centrifugal distortion constant, respectively named  $D$ ,  $A_D$  and  $\lambda_D$ . A unique set of parameters  $\lambda$  and  $\lambda_D$  has been used for the  $v=0$  and  $v=1$  vibrational levels of the  $X^3\Phi$  state. Wicke *et al.*<sup>30</sup> showed that these two parameters are essentially independent of  $v$ . This is effectively observed in the upper  $[17.8]^3\Delta$  state.

Following the previously described model, four coupling parameters appear in the twenty off-diagonal terms accounting for the perturbations:  $\alpha_{00}$  and  $\beta_{00}$  for the  $X^3\Phi(v=0) - A^3\Delta(v=0)$  interaction and the corresponding  $\alpha_{10}$  and  $\beta_{10}$  for the  $X^3\Phi(v=1) - A^3\Delta(v=0)$  interaction. The derived molecular parameters for the  $X^3\Phi(v=0,1)$ ,  $A^3\Delta(v=0)$  and  $[17.8]^3\Delta$  states and the coupling parameters  $\alpha_{vv'}$  and  $\beta_{vv'}$  are respectively listed in Tables II and III. In order to compare Table I and Table II, it should be noted that the origin of the energies in the effective polynomial fit has been fixed to  $T_0(X^3\Phi_2(v=0))=0$ , when it has been fixed to  $T_0(X^3\Phi(v=0))=0$  for the fully deperturbed model. The conversion factor between these two values is  $T_0(X^3\Phi(v=0)) = T_0(X^3\Phi_2(v=0)) + 194.501 \text{ cm}^{-1}$ . The overall standard deviation is  $0.0056 \text{ cm}^{-1}$  for the deperturbed matrix-based model. This value is quite close to the estimated experimental accuracy ( $0.005 \text{ cm}^{-1}$ ). The comparison with the overall standard deviation of the polynomial fit ( $0.0054 \text{ cm}^{-1}$ ) suggests that the matrix-based model used to fit the experimental data is satisfying. Equilibrium constants of the  $[17.8]^3\Delta$  and the  $X^3\Phi$  states are listed in Table IV for the main isotopomer  ${}^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}^+$ .

## V. DISCUSSION

### A. Deperturbed parameters

In order to validate the theoretical model used in the fitting procedure, it is of interest to discuss the parameters

TABLE II. Deperturbed parameters (in cm<sup>-1</sup>) derived from the full matrix-based treatment for the X<sup>3</sup>Φ(*v* = 0,1), A<sup>3</sup>Δ(*v* = 0), and [17.8]<sup>3</sup>Δ(*v* = 0,1) vibronic states of <sup>48</sup>Ti<sup>15</sup>Cl<sup>+</sup> (all uncertainties are 1σ).

	[17.8] <sup>3</sup> Δ		A <sup>3</sup> Δ	X <sup>3</sup> Φ	
	<i>v</i> = 1	<i>v</i> = 0	<i>v</i> = 0	<i>v</i> = 1	<i>v</i> = 0
<i>T</i>	18 301.314(4)	17 793.615(4)	348.243(8)	484.560(3)	0(fixed)
<i>A</i>	58.1368(3)	58.2271(2)	55.977(2)	63.7906(2)	63.5298(9)
10 <sup>4</sup> <i>A<sub>D</sub></i>	-0.142(2)	-0.135(2)	-0.87(1)	-0.802(2)	-0.163(6)
<i>λ</i>	2.2751(3)	2.2674(2)	0.6939(5)	0.368(2)	0.368(2)
10 <sup>5</sup> <i>λ<sub>D</sub></i>	0.27(2)	0.26(2)	7.39(5)	1.69(2)	1.69(2)
<i>B</i>	0.177 637(3)	0.178 497(3)	0.180 823(6)	0.173 411(3)	0.174 323(6)
10 <sup>7</sup> <i>D</i>	0.871(5)	0.876(5)	0.972(5)	0.895(6)	0.910(5)

listed in Table II. Among the various points that can be checked, we can first observe that the chaotic evolution of the *B* and *D* parameters evidenced in the polynomial fit (Table I) for the perturbed states has been eliminated. This observation is easier to do on the X<sup>3</sup>Φ state where two vibrational levels are studied: *D* is now independent of *v* and close to the *D* values of the <sup>3</sup>Φ<sub>4</sub>(*v* = 0,1) substates which were supposed to be almost unaffected by the perturbation. On its side, *B* follows now a smooth evolution with *v*, which is comparable to what is observed in the unperturbed [17.8]<sup>3</sup>Δ state. The deperturbed positions of the vibronic states can be compared with the expected vibrational constants ω<sub>*e*</sub> and ω<sub>*e*</sub>*x<sub>e</sub>* derived from Kratzer and Pekeris' relations<sup>15</sup> which were revealed to be satisfactorily accounted for in the upper [17.8]<sup>3</sup>Δ state.<sup>8</sup> These relationships give respectively ω<sub>*e*</sub> = 487.13 cm<sup>-1</sup> and ω<sub>*e*</sub>*x<sub>e</sub>* = 2.05 cm<sup>-1</sup> for the X<sup>3</sup>Φ state leading to a value of 483.03 cm<sup>-1</sup> for ω<sub>*e*</sub> - 2ω<sub>*e*</sub>*x<sub>e</sub>*, which has to be compared<sup>15</sup> to the distance Δ*G*<sub>1/2</sub> = 484.56 cm<sup>-1</sup> between the energy origins of the *v* = 0 and *v* = 1 vibrational levels of the X<sup>3</sup>Φ state. The discrepancy of 1.5 cm<sup>-1</sup> is fully comparable to the value 2.3 cm<sup>-1</sup> observed in the unperturbed [17.8]<sup>3</sup>Δ state.<sup>8</sup> On the contrary, the evolution of *A<sub>D</sub>* is less satisfactory, as it is 5 times larger in the X<sup>3</sup>Φ(*v* = 1) than in the X<sup>3</sup>Φ(*v* = 0) state (Table II). A similar observation has been already encountered on small second-order parameters in the studies of other perturbed states.<sup>25,27</sup> This discrepancy can find its origin in neglected terms in the Hamiltonian beyond second order. For example, centrifugal distortion is included in the 3 × 3 diagonal <sup>3</sup>Δ(*v* = 0), <sup>3</sup>Φ(*v* = 0,1) matrices, but not in the ΔΛ ≠ 0 coupling terms α<sub>*v**v*'</sub> and β<sub>*v**v*'</sub>. Moreover, we

can note that the possible influence of the unobserved higher vibrational levels of the <sup>3</sup>Δ and <sup>3</sup>Φ states has not been considered.

For the A<sup>3</sup>Δ state where no more than one vibrational level is observed, we can only compare the order of magnitude of the parameters with those of the other electronic states. We observe that the chaotic evolution of the *B* and *D* parameters derived from the polynomial fit is now smoothed.

In most of the transition element containing diatomic molecules, the molecular structures are strongly related to the configuration of the involved transition-element atom or ion<sup>32</sup> and more precisely to the open 3*d* shell. According to Bencheikh<sup>33</sup> and Focsa *et al.*,<sup>16</sup> TiCl<sup>+</sup> can be reasonably well described by the Ti<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> ionic structure, and the molecular configurations of the X<sup>3</sup>Φ and the A<sup>3</sup>Δ states are respectively (...)*5π1δ* and (...)*11σ1δ*, where the valence *1δ*, *5π*, and *11σ* molecular orbitals are essentially 3*d*<sub>Ti</sub> atomic orbitals. Comparison of spin-orbit constants of the Λ ≠ 0 molecular electronic states and of the atomic ones can sustain this assumption. If the 3*d*(*δ*) and 3*d*(*π*) orbitals are not appreciably changed when the bond is formed, Lefebvre-Brion and Field<sup>17</sup> (pages 87 to 92) show that one can write A(X<sup>3</sup>Φ) ≈ ζ<sub>3*d*</sub>/2 and A(A<sup>3</sup>Δ) ≈ ζ<sub>3*d*</sub>/2. In the case of TiCl<sup>+</sup> these relationships are well fulfilled when considering the experimental values of the molecular spin-orbit parameters A(X<sup>3</sup>Φ) = 63.5 cm<sup>-1</sup> and A(A<sup>3</sup>Δ) = 56.0 cm<sup>-1</sup> (Table II) and the atomic value ζ<sub>3*d*</sub>(3*d*<sup>2</sup>) = 121 cm<sup>-1</sup> (Shadmi *et al.*,<sup>34</sup>). For the sake of comparison, we can note that a similar agreement is observed between the spin-orbit constant of the unperturbed [17.8]<sup>3</sup>Δ(3*d4s*) state (58 cm<sup>-1</sup>) and the corre-

TABLE III. The ΔΛ ≠ 0 coupling parameters (in cm<sup>-1</sup>) accounting for the interactions in the A<sup>3</sup>Δ(*v* = 0)–X<sup>3</sup>Φ(*v* = 0,1) complex (all uncertainties are 1σ).

	Interacting states	
	X <sup>3</sup> Φ( <i>v</i> = 1)–A <sup>3</sup> Δ( <i>v</i> ' = 0)	X <sup>3</sup> Φ( <i>v</i> = 0)–A <sup>3</sup> Δ( <i>v</i> ' = 0)
α <sub><i>v</i><i>v</i>'</sub>	21.8615(6) <sup>a</sup>	31.01(2) <sup>a</sup>
α <sub><i>v</i><i>v</i>'</sub>	27.40(1) <sup>b</sup>	55.86(1) <sup>b</sup>
β <sub><i>v</i><i>v</i>'</sub>	0.1400(2) <sup>a</sup>	0.340(3) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Experimental values.

<sup>b</sup>Theoretical values.

TABLE IV. Equilibrium parameters (in cm<sup>-1</sup> unless quoted) for the X<sup>3</sup>Φ and [17.8]<sup>3</sup>Δ electronic states (all uncertainties are 1σ).

Parameter	[17.8] <sup>3</sup> Δ	X <sup>3</sup> Φ
ω <sub><i>e</i></sub>	511.930(3)	488.66(1) <sup>a</sup>
ω <sub><i>e</i></sub> <i>x<sub>e</sub></i>	2.114(3)	2.05(1) <sup>a</sup>
<i>A<sub>v</sub></i>	58.2672(5)	63.399(1)
<i>B<sub>v</sub></i>	0.178 927(6)	0.174 779(9)
α <sub><i>v</i></sub>	0.000 860(6)	0.000 912(9)
10 <sup>7</sup> <i>D<sub>v</sub></i>	0.878(10)	0.917(9)
<i>R<sub>v</sub></i> (Å)	2.15 777(8)	2.1832(1)

<sup>a</sup>ω<sub>*e*</sub>*x<sub>e</sub>* is derived from the Pekeris' relation and ω<sub>*e*</sub> from Δ*G*<sub>1/2</sub> + 2ω<sub>*e*</sub>*x<sub>e</sub>* (experimental Δ*G*<sub>1/2</sub> = 484.56 cm<sup>-1</sup>, see Table I).

sponding atomic value<sup>34</sup>  $\zeta_{3d}(3d4s) = 114 \text{ cm}^{-1}$ .

The off-diagonal  $\alpha_{vv'}$  and  $\beta_{vv'}$  parameters can be written as a product of vibrational and electronic matrix elements in which the electronic part is independent from the vibrational quantum numbers  $v$  and  $v'$  and is used as a test of the correctness of the experimental values of  $\alpha_{vv'}$  and  $\beta_{vv'}$ .<sup>17</sup> The model used to fit the perturbed levels of  $\text{TiCl}^+$  is necessarily somewhat arbitrary in the absence of experimental information about the upper vibrational levels of the  $A^3\Delta$  and  $X^3\Phi$  states and one may be surprised by the numerical results obtained for the off-diagonal  $\alpha_{vv'}$  and  $\beta_{vv'}$  parameters (Table III). Using a simple harmonic oscillator model for the vibrational levels (Fig. 42, p. 77 of Ref. 15), the overlapping of the wave-functions is generally expected to be large between two  $v=0$  and small between a  $v=0$  and a  $v=1$  vibrational levels. However, the magnitudes of the vibrational overlap integrals are strongly related to an even slight difference of the equilibrium distances of the interacting electronic states.

In the case of  $\text{TiCl}^+$ , the rotational parameters  $B_v$  of the  $X^3\Phi$  state ( $0.17478 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $A^3\Delta$  state (estimated value  $0.18127 \text{ cm}^{-1}$ ) are close. They lead to equilibrium distances respectively equal to  $2.1832 \text{ \AA}$  and  $2.1437 \text{ \AA}$ . Such a difference of  $0.04 \text{ \AA}$  is very slight since it is comparable to the variation of the internuclear distance of the lowest ( $v=0$ ) vibrational levels of these states. Despite this, the derived vibrational overlap integrals are equal to 0.887 between  $X^3\Phi(v=0)$  and  $A^3\Delta(v=0)$  and to 0.435 between  $X^3\Phi(v=1)$  and  $A^3\Delta(v=0)$ . Furthermore, in order to determine the theoretical values of  $\alpha_{vv'}$  parameters, it is necessary to estimate the contribution of the electronic matrix elements. This can be derived from ligand field calculations<sup>16</sup> which show that the  $X^3\Phi$  state is almost exclusively related to the  $3d^2\text{Ti}^{++}$  atomic configuration, while the  $A^3\Delta$  state is a mixing of  $3d^2$  and  $3d4s$  atomic configurations of  $\text{Ti}^{++}$ . The derived theoretical  $\alpha_{vv'}$  parameters taking into account vibrational overlap and electronic mixing are listed in Table III.

Even though a remaining discrepancy is observed, this calculation sustains particularly the fact that the interaction between the  $X^3\Phi(v=1)$  and  $A^3\Delta(v=0)$  states is made possible and of course enhanced by the proximity of these two states, while the interaction between the  $X^3\Phi(v=0)$  and  $A^3\Delta(v=0)$  is reduced by vibrational overlap. This finally leads to comparable values of both  $\alpha_{vv'}$  parameters, contrary to the generally accepted idea.

## B. Basis functions mixing

From the basis functions' contribution to the eigenvectors of the diagonalized matrix one can derive useful information on the nature of the observed electronic states. This is of peculiar interest in the case of  $\text{TiCl}^+$  where two spin-orbit components ( $\Omega=2$  and  $\Omega=3$ ) of each of the  $A^3\Delta(v=0)$  and  $X^3\Phi(v=1)$  states cannot be clearly assigned. Figure 2 shows the  $J$ -evolution of the fractional character of the basis functions' contribution to the eigenvector associated with each of the six spin-orbit components of the  $A^3\Delta(v=0)$

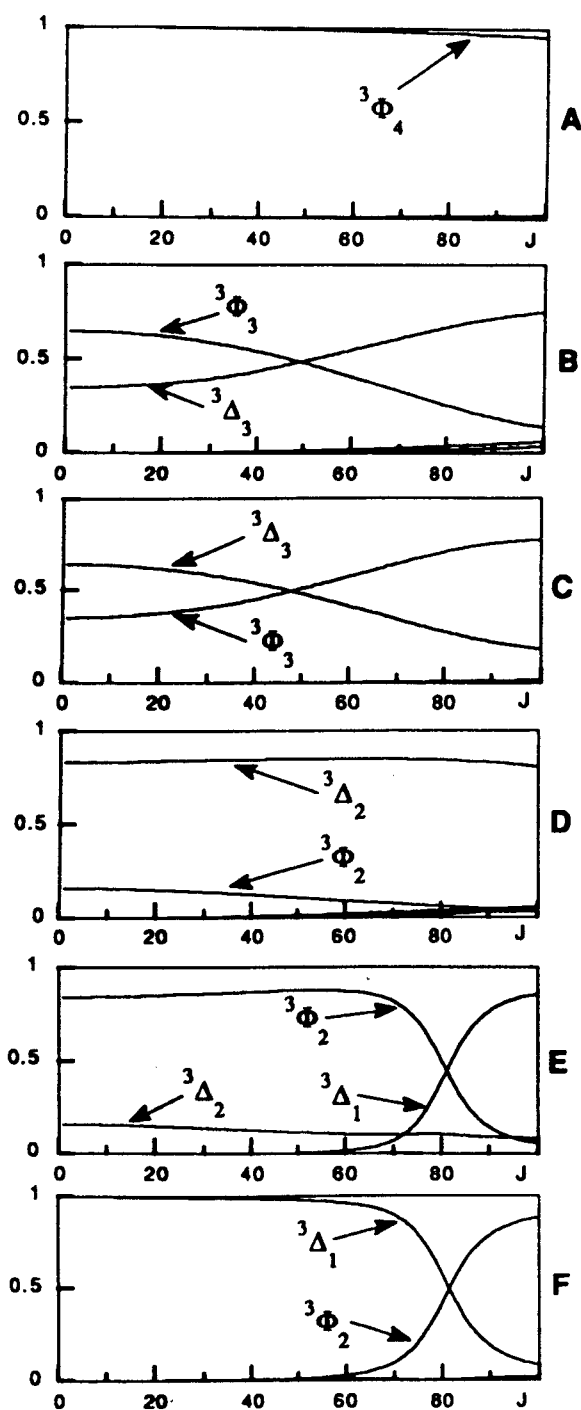


FIG. 2. The squared eigenvector coefficients associated with the nine basis functions are displayed against  $J$ , for the following states: (a)  $X^3\Phi_4(v=1)$ , (b)  $X^3\Phi_3(v=1)$ , (c)  $A^3\Delta_3(v=0)$ , (d)  $A^3\Delta_2(v=0)$ , (e)  $X^3\Phi_2(v=1)$ , and (f)  $A^3\Delta_1(v=0)$ . For the mixed states the denomination of a given state refers to the leading character at low  $J$  values. The basis functions contributing for less than 5% to the eigenvectors have not been labeled.

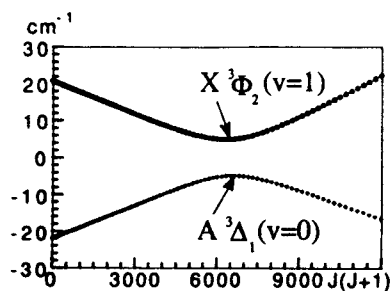


FIG. 3. Avoided crossing of the  $X^3\Phi_2(v=1)$  and  $A^3\Delta_1(v=0)$  spin-orbit components;  $T_v(J) - \bar{T}_v - \bar{B}J(J+1) + \bar{D}[J(J+1)]^2$  is displayed against  $J(J+1)$ ; in this expression  $\bar{T}_v$ ,  $\bar{B}$  and  $\bar{D}$  are the arithmetical averages of the corresponding parameters of the  $X^3\Phi_2(v=1)$  and  $A^3\Delta_1(v=0)$  states.

and  $X^3\Phi(v=1)$  states for which the interactions are the most sensitive. Three points can be emphasized: First (Fig. 2(a)), the  $^3\Phi_4(v=1)$  level is free of any mixing as it is expected from a spin-orbit component  $\Omega=4$  which cannot suffer any  $\Delta\Omega=0$  interaction and which is far from any other vibronic state. Second, Figs. 2(b) and 2(c) are a good illustration of the strong mixing between the  $\Omega=3$  spin-orbit components of the  $A^3\Delta(v=0)$  and  $X^3\Phi(v=1)$  states. They provide the key to the labelling of these components as either the  $A^3\Delta_3(v=0)$  or the  $X^3\Phi_3(v=1)$  states which is determined by the leading character which itself depends on the predominant basis function's contribution to the eigenvector of the studied state. An impressive evolution of the fractional characters with  $J$  is observed inducing a reversal in the characters of the two states at  $J=50$ . The labelling of the  $\Omega=3$  spin-orbit components in both Table I and Fig. 1 reflects the leading character of the spin-orbit components at low  $J$  values. A less important mixing is observed for the  $\Omega=2$  spin-orbit components which does not lead to a reversal of the leading character if we consider Fig. 2(d). Third, Fig. 2(e) should be expected to be symmetrical to Fig. 2(d). However, a strong mixing of the  $^3\Phi_2(v=1)$  and  $^3\Delta_1(v=0)$  is observed for  $J$  values higher than 70. This is due to the action of the  $L$ -uncoupling operator characteristic of a  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ,  $\Delta\Omega = \pm 1$  interaction. This mixing induces a reversal of the leading character of the two states at  $J=82$  where the term values of the two states are closer than  $10 \text{ cm}^{-1}$ . The symmetrical behavior is observed for the  $^3\Delta_1(v=0)$  state on Fig. 2(f). Figure 3 shows a textbook example of avoided crossing of the  $A^3\Delta_1(v=0)$  and  $X^3\Phi_2(v=1)$  states. This figure displays the evolution of  $T_v(J) - \bar{T}_v - \bar{B}J(J+1) + \bar{D}[J(J+1)]^2$  against  $J(J+1)$ ;  $\bar{T}_v$ ,  $\bar{B}$  and  $\bar{D}$  are respectively the averages of the vibronic term values, and of the rotational and centrifugal distortion parameters of the two levels. As for the reversal of the leading character observed in Figs. 2(e) and 2(f), the maximum of the effect is observed at  $J \approx 80$ .

## VI. CONCLUSION

Absorption through an ac glow discharge associated with a velocity modulation detection technique was revealed

to be quite efficient to record spectra of heavy atom-containing molecules such as  $\text{TiCl}^+$ . Owing to the high sensitivity of this technique it has been possible to analyze weak and/or overlapped transitions, the study of which allowed the identification of the  $A^3\Delta(v=0)$  state located  $350 \text{ cm}^{-1}$  above the  $X^3\Phi(v=0)$  state. The closeness of the  $A^3\Delta(v=0)$  and  $X^3\Phi(v=1)$  states induces a strong interaction between the two states evidenced by abnormal effective parameters. A full matrix-based handling of the three  $A^3\Delta(v=0)$ ,  $X^3\Phi(v=0,1)$  levels, including  $\Delta\Lambda \neq 0$  coupling terms, has been carried out in order to determine a set of deperturbed parameters. Only four coupling parameters have been necessary to perform a fit as accurate as the effective one. From the study of the contributions of the basis functions to the eigenvectors of the diagonalized matrix it has been possible to determine the mixing ratio of the  $\Omega=3$  components of the  $A^3\Delta(v=0)$  and  $X^3\Phi(v=1)$  states and to evidence a reversal of the leading character of these components. All these considerations explain the experimental observation of many intercombination bands involving lower states the symmetry of which is not strictly characterized.

It turns out that for the  $3d^2\text{Ti}^{2+}$  atomic configuration, to which both the  $X^3\Phi$  and  $A^3\Delta$  states can be associated,<sup>9,16</sup> when considering the closeness of the atomic and molecular spin-orbit constants, the well-known Hund rule is fulfilled at least by the two first electronic states. In a very recent work, Focsa *et al.*<sup>16</sup> have shown that the lowering of the  $A^3\Delta$  state from Kaledin *et al.*'s<sup>9</sup> predicted location is made possible only by taking into account the interaction between the  $3d^2$  and  $3d4s$  configurations.

The various works carried out these last years on  $\text{TiCl}^+$  are a good illustration of the benefits resulting from the confrontation between theory<sup>9,16</sup> and experiment,<sup>6,8</sup> both of them bringing their contribution to the enlightenment of the molecular structure of heavy diatomic ions and encouraging further developments. From an experimental point of view, this work reinforces the conviction that the velocity modulation technique has been revealed to be one of the good ways in order to observe weak ions signals.

## ACKNOWLEDGMENTS

Dr. J. Rostas and Pr. R. W. Field are greatly acknowledged for their useful comments on the deperturbation treatment. The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions.

- <sup>1</sup>C. J. Cheetham and R. F. Barrow, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 1835 (1967).
- <sup>2</sup>E. A. Shenyavskaya and B. S. Ryabov, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 23 (1976).
- <sup>3</sup>E. A. Shenyavskaya and L. V. Gurvich, *J. Mol. Spectrosc.* **81**, 152 (1980).
- <sup>4</sup>W. J. Balfour and B. Lindgren, *Phys. Scr.* **22**, 36 (1980).
- <sup>5</sup>A. J. Merer, A. S.-C. Cheung, and A. W. Taylor, *J. Mol. Spectrosc.* **108**, 343 (1984).
- <sup>6</sup>W. J. Balfour and K. S. Chandrasekhar, *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 245 (1990).
- <sup>7</sup>L. A. Kaledin, A. L. Kaledin, and M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 246 (1996).
- <sup>8</sup>C. Focsa, C. Dufour, B. Pinchemel, I. Hadj Bachir, and T. R. Huet, *J. Chem. Phys.* **106**, 9044 (1997).

- <sup>9</sup>L. A. Kaledin, J. E. McCord, and M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 499 (1995).
- <sup>10</sup>C. S. Gudeman, C. C. Martner, and R. J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 727 (1983).
- <sup>11</sup>C. S. Gudeman and R. J. Saykally, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 387 (1984).
- <sup>12</sup>C. Focsa, C. Dufour, B. Pinchemel, I. Hadj Bachir, and T. R. Huet, in *Proceedings of the 52nd Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, 1997 (unpublished).
- <sup>13</sup>M. G. Bawendi, B. D. Rehfuss, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **93**, 6200 (1990).
- <sup>14</sup>S. Gerstenkorn and P. Luc, *Atlas du Spectre de l'Iode* (CNRS, Paris, 1978).
- <sup>15</sup>G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed. (Van Nostrand, Princeton, NJ, 1950).
- <sup>16</sup>C. Focsa, M. Bencheikh, and L. G. M. Pettersson, submitted to *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.*
- <sup>17</sup>H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic, New York, 1986).
- <sup>18</sup>J.-L. Féménias, *Can. J. Phys.* **55**, 1733 (1977).
- <sup>19</sup>J. M. Brown, E. A. Colbourn, J. K. G. Watson, and F. D. Wayne, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 294 (1979).
- <sup>20</sup>J.-L. Féménias, C. Athénour, K. M. Rao, and T. M. Dunn, *J. Mol. Spectrosc.* **130**, 269 (1988).
- <sup>21</sup>Y. Azuma, J. A. Barry, M. P. J. Lyny, A. J. Merer, J. O. Schroder, and J.-L. Féménias, *J. Chem. Phys.* **91**, 1 (1989).
- <sup>22</sup>A. S.-C. Cheung, W. Zymnicki, and A. J. Merer, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 315 (1984).
- <sup>23</sup>See AIP Document No. PAPS JCPSA-107-10365-23 for 23 pages of tables. Order by PAPS number and journal reference from American Institute of Physics, Physics Auxiliary Publication Service, Carolyn Gehlbach, 500 Sunnyside Boulevard, Woodbury, NY 11797-2999. Fax: 516-576-2223, e-mail: paps@aip.org. The price is \$1.50 for each microfiche (98 pages) or \$5.00 for photocopies of up to 30 pages, and \$0.15 for each additional page over 30 pages. Airmail additional. Make checks payable to the American Institute of Physics.
- <sup>24</sup>See AIP Document No. PAPS JCPSA-106-9044-28 for 28 pages of tables. Order by PAPS number and journal reference from American Institute of Physics, Physics Auxiliary Publication Service, Carolyn Gehlbach, 500 Sunnyside Boulevard, Woodbury, NY 11797-2999. Fax: 516-576-2223, e-mail: paps@aip.org. The price is \$1.50 for each microfiche (98 pages) or \$5.00 for photocopies of up to 30 pages, and \$0.15 for each additional page over 30 pages. Airmail additional. Make checks payable to the American Institute of Physics.
- <sup>25</sup>R. C. Stern, R. H. Gammon, M. E. Lesk, R. S. Freund, and W. A. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **52**, 3467 (1970).
- <sup>26</sup>R. H. Gammon, R. C. Stern, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **54**, 2151 (1971).
- <sup>27</sup>R. W. Field and T. H. Bergeman, *J. Chem. Phys.* **54**, 2936 (1971).
- <sup>28</sup>R. W. Field, S. G. Tilford, R. A. Howard, and J. D. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 347 (1972).
- <sup>29</sup>R. W. Field, B. G. Wicke, J. D. Simmons, and S. G. Tilford, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 383 (1972).
- <sup>30</sup>B. G. Wicke, R. W. Field, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **56**, 5758 (1972).
- <sup>31</sup>D. Cossart, M. Horani, and J. Rostas, *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 283 (1977).
- <sup>32</sup>A. J. Merer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 407 (1989).
- <sup>33</sup>M. Bencheikh, *J. Mol. Spectrosc.* **183**, 419 (1997).
- <sup>34</sup>Y. Shadmi, E. Caspi, and J. Oreg, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **73**, 173 (1969).

# Observation of $\text{TiF}^+$ by Velocity Modulation Laser Spectroscopy and Analysis of the $[17.6]^3\Delta-X^3\Phi$ System

C. Focsa,\* B. Pinchemel,\* D. Collet,† and T. R. Huet†

\*Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique URA CNRS 779, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille 59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France; and †Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne URA CNRS 249, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille 59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received December 30, 1997

The molecular ion  $\text{TiF}^+$  has been observed for the first time using high-resolution spectroscopy. The ions were produced in the positive column of an AC glow discharge with a gas mixture of  $\text{He}/\text{TiF}_4$ . A single-mode cw dye laser along with the velocity modulation detection technique was used to record an absorption spectrum in the spectral region  $16\,800\text{--}18\,600\text{ cm}^{-1}$ . The observed system was assigned to the 0–0 and 1–1 bands of the  $[17.6]^3\Delta-X^3\Phi$  transition of  $\text{TiF}^+$ . The rotational analysis of the main subbands has been performed up to  $J$  values equal to 77 and 56 for the 0–0 and 1–1 bands, respectively. Despite a careful search, no intercombination band was observed. A set of effective molecular parameters has been determined, characterizing the  $v = 0, 1$  levels of the  $[17.6]^3\Delta$  and  $X^3\Phi$  states. The spin-orbit constants  $A_e$  and the vibrational constants  $\omega_e, \omega_e x_e$  have been estimated for both electronic states, as well as their equilibrium distances  $R_e$  (1.7509(1) and 1.7800(1) Å for the  $[17.6]^3\Delta$  and  $X^3\Phi$  states, respectively).

© 1998 Academic Press

## I. INTRODUCTION

The spectroscopic study of transition metal-containing radicals and ions has been proven to be of great interest because of their importance in astronomy and astrophysics. The presence of diatomic molecules containing 3d transition elements is prominent in the spectra of cool stars and sunspots. Titanium-containing molecules are particularly important because Ti has a high cosmic abundance (1–7). For example, the presence of  $\text{TiO}$  (2–4) and  $\text{TiH}$  (5) has been well established in the atmosphere of cool  $M$ -type stars, as well as in sunspots (6–7) in the case of  $\text{TiO}$ . Also, the recent observation of  $\text{AlF}$  in the atmosphere of a carbon star (8, 9) and the presence of  $\text{HF}$  in numerous red giant stars (10) strengthens the possibility that transition metal fluorides and their corresponding cations may also be formed and observed.

In this context, the study of molecular ions containing metallic atoms is of special interest. Indeed, numerous positive ions are involved in the set of possible kinetical reactions for modeling physical and chemical properties (11), because ion-neutral reactions do not need activation energy. The spectroscopic study of ions containing heavy atoms, like metals, was rather limited in the past, because of technical difficulties associated with the generation of these species and their detection. Very few high-resolution experimental data are available, and most of them consist of emission spectra recorded from electric discharges. Electronic spectra of  $\text{TaO}^+$  (12),  $\text{YF}^+$  (13),  $\text{ZrO}^+$  (14),  $\text{LaF}^+$  (15),  $\text{VO}^+$  (16), and  $\text{TiCl}^+$  (17) have been obtained by these means.

With the development of selective and sensitive detection schemes, the study of heavy molecular ions produced in appropriate sources has been made possible (18–22). We have recently used the velocity modulation technique for the study of  $\text{TiCl}^+$  (21, 22). The signal-to-noise ratio was found to be at least one order of magnitude better than by using other techniques. This strongly motivated the search for other titanium-containing ions.

To our knowledge, the present work is the first experimental spectroscopic study on  $\text{TiF}^+$ . The ions have been produced with a gas mixture of  $\text{He}/\text{TiF}_4$  flowing in a high-temperature discharge cell, developed for the purpose. A band system has been observed in the yellow-green spectral region and subsequently identified as the  $[17.6]^3\Delta-X^3\Phi$  transition of  $\text{TiF}^+$ . The rotational analysis of the 0–0 and 1–1 bands of this transition has been performed providing a set of molecular parameters characterizing this species.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

The experimental apparatus used to study the  $\text{TiF}^+$  ion is described hereafter. Especially, a new discharge cell was designed in order to allow the production of molecular ions for which the parent molecule is in solid phase under normal conditions of temperature and pressure.

First, a sample of solid  $\text{TiF}_4$  (sublimation point:  $284^\circ\text{C}$ ) is heated by a thermal resistor at approximately  $400^\circ\text{C}$  in an auxiliary quartz tube. Then the  $\text{TiF}_4$  vapor ( $P \sim 100\text{ mTorr}$ ) is carried by a He flow (99.999% purity,  $P \sim 10\text{ Torr}$ ) through a central inlet into the discharge tube, where the  $\text{TiF}^+$  ion is

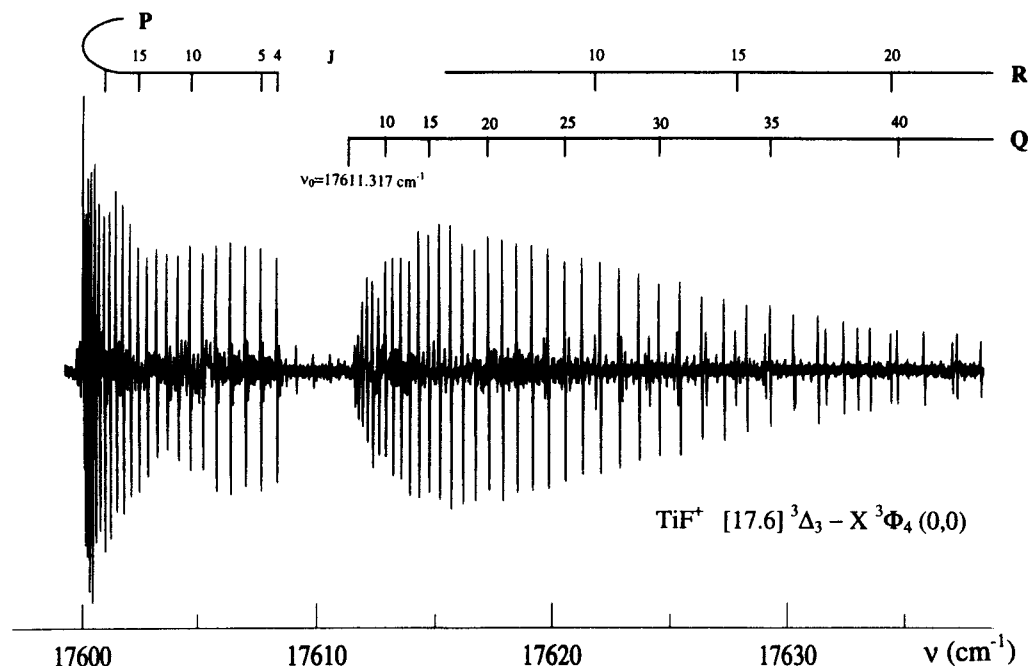


FIG. 1. Example of velocity modulation spectrum for the  $[17.6]^3\Delta_3 - X^3\Phi_4(0,0)$  visible system of  $\text{TiF}^+$ . A portion of the  $^3\Delta_3 - ^3\Phi_4(0,0)$  subband is displayed near the band origin.

formed, and the gas mixture is pumped at both ends by a rotary pump. The glass discharge tube consists of three parts. The electrodes are placed on two side parts that are water cooled and there is a central part that is not cooled. This hot central part insures an appropriate temperature in order to generate refractory ions in concentration suitable for spectroscopic study. The discharge is driven at 30 kHz with typical sinusoidal current of 500 mA peak to peak and voltage of 4 kV peak to peak. The signals of  $\text{TiF}^+$  were found to be very sensitive to small variations of partial gas pressures and to the rate flow. The optimal experimental conditions are obtained when the color of the discharge is whitish, i.e., when probably strong Ti atomic emission is present and outshines the pink color of a pure helium discharge. Using a  $\text{TiF}_4$  solid sample of approximately 1 g, it is possible to run the discharge in such stable conditions for hours. In addition to the spectrum of  $\text{TiF}^+$ , strong atomic lines belonging to  $\text{Ti}^+$  are also observed in the studied spectral range.

The absorption spectrum was recorded using the velocity modulation technique (23, 24) to eliminate signals from neutral species. A Coherent 899-29 ring cw dye laser running either with R110 or R6G dyes and pumped by an  $\text{Ar}^+$  laser (Coherent CR20) was employed to record the spectrum of  $\text{TiF}^+$  in the region between 16 800 and 18 600  $\text{cm}^{-1}$ . The single-mode laser power was typically in the range of 400–600 mW depending on the spectral region. In addition to the velocity modulation technique, a noise subtraction technique

(25) was used to reduce the noise fluctuations from the discharge and from the lasers. The detection is performed by two PIN photodiodes mounted on a low gain amplifier with large bandwidth. The signal is demodulated and amplified by a lock-in amplifier, at the frequency of the discharge. Most spectra were recorded with a time constant of 300 ms and a sensitivity of 200  $\mu\text{V}$ –2 mV. All the lines were measured with the Coherent Autoscan software, calibrated against the well-known iodine lines (26). The absolute accuracy is estimated to be better than 0.005  $\text{cm}^{-1}$ .

It is noticeable that even using the new hot discharge cell, the lines are relatively sharp ( $\text{FWHM} \cong 0.04 \text{ cm}^{-1}$ , which is comparable with the value observed when using the water-cooled discharge cell (21, 22)). This fact allowed us to take advantage of the high sensitivity and resolution of the experimental method. From the study of the line profile (27), the translational temperature in the discharge was estimated to be approximately 900 K. An estimation of the rotational temperature was also done using the classical  $(2J + 1)\exp[-BJ(J + 1)hc/kT_{\text{rot}}]$  distribution (28). The value we obtained for the rotational temperature was approximately 350 K. The fact that  $T_{\text{rot}} \sim T_{\text{discharge}}$ , while  $T_{\text{trans}} > T_{\text{rot}}$ , has already been observed in the positive column of AC discharges when He is used as buffer gas (29, 30). These standard conditions are reached because the transition of  $\text{TiF}_4$  from the solid to the vapor phase occurs outside the discharge tube.



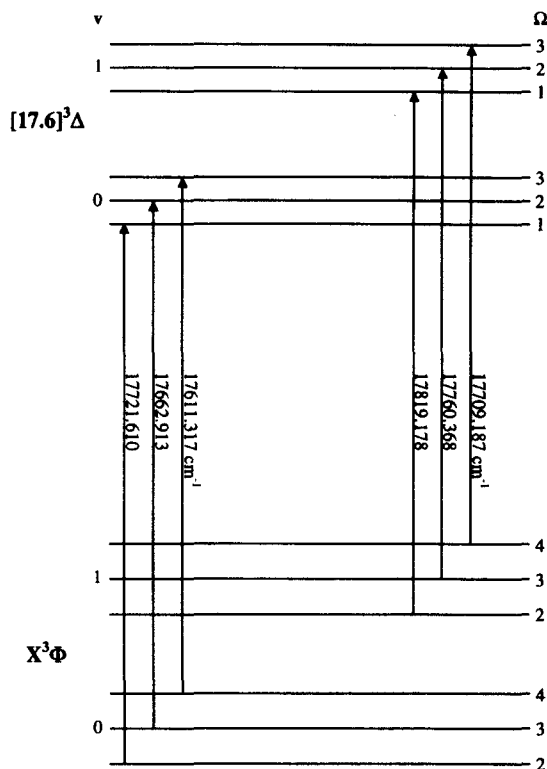


FIG. 2. Schematic energy level diagram of the  $[17.6]^3\Delta(3d4s)-X^3\Phi(3d^2)$  visible system of  $\text{TiF}^+$ . The arrows are marking the observed subbands. The band origins of the different subbands are also listed.

### III. OBSERVED BANDS

Three intense violet-shaded subbands are clearly visible on the spectrum recorded between  $17\,600$  and  $17\,800\text{ cm}^{-1}$ . Each of these subbands presents  $P$ ,  $Q$ , and  $R$  branches, with the  $P$  branch more intense than the  $R$  one, which is characteristic of a  $\Delta\Lambda = -1$  transition. Three intense  $P$  heads, situated at  $17\,600.1$ ,  $17\,650.9$ , and  $17\,708.5\text{ cm}^{-1}$  are formed at  $J$  values around 30. No fine structure has been observed in the studied bands, up to  $J = 77$ . The good sensitivity of the experimental method insures a high signal-to-noise ratio and we were able to record the first rotational lines of each of the three subbands. Figure 1 displays a part of the spectrum of the redder subband near the band origin ( $17\,611.3\text{ cm}^{-1}$ ). It was assigned as the  $^3\Delta_3-^3\Phi_4(0,0)$  sub-band. Indeed, one can see that the first observed line is clearly the  $P(4)$  line linking the first  $J'' = 4$  rotational level of a low-lying  $^3\Phi_4$  state to the first  $J' = 3$  rotational level of an upper  $^3\Delta_3$  state. This fact allowed us to undoubtedly assign these intense subbands as the three  $\Delta\Sigma = 0$  main subbands of a  $[17.6]^3\Delta-X^3\Phi(0,0)$  transition. Despite our efforts, no forbidden  $\Delta\Sigma \neq 0$  subband was observed, as discussed in Section V.

In addition to the three 0-0 intense subbands a weaker subband was observed on the high-wavenumber side of the spectrum, with a  $P$  head at  $17\,806.3\text{ cm}^{-1}$ . This transition, which is not overlapped by the more intense 0-0 subbands, is assigned as the 1-1 vibrational  $^3\Delta_1-X^3\Phi_2$  subband. Using the value so obtained for the difference between the origins of the 1-1 and the 0-0 vibrational transitions, we looked for the two other 1-1 subbands, which are overlapped by the 0-0 ones. It is noticeable that the 1-1 vibrational subbands are typically 10 times weaker than the 0-0 ones. All the  $P$ ,  $Q$ , and  $R$  branches were found for the  $^3\Delta_2-X^3\Phi_3(1,1)$  subband. For the  $^3\Delta_3-X^3\Phi_4(1,1)$  subband only the  $P$  branch was identified because the  $Q$  and  $R$  branches are badly overlapped by the  $P$  and  $Q$  branches of the  $^3\Delta_1-X^3\Phi_2(0,0)$  subband. A schematic energy level diagram of the  $[17.6]^3\Delta-X^3\Phi$  transition is presented in Fig. 2 and summarizes the observed subbands.

Except the absence of intercombination subbands, the structure of the spectrum and the assignment to a  $^3\Delta-^3\Phi$  transition remind us of our recent observation of the analogous  $[17.8]^3\Delta-X^3\Phi$  transition in  $\text{TiCl}^+$ . The fact that  $\text{TiCl}_4$  was replaced by  $\text{TiF}_4$  in the present work strongly suggested that this new spectrum may be assigned to  $\text{TiF}^+$ . The nature of the species was confirmed by identifying the isotopic lines on the spectrum. We first considered that the observed spectrum refers to the main  $^{48}\text{TiF}^+$  isotopomer of relative abundance equal to 73.45% (31). Therefore we were looking for the spectra of the ions involving the other four isotopes of titanium ( $^{46}\text{Ti}$ : 7.95%,  $^{47}\text{Ti}$ : 7.75%,  $^{49}\text{Ti}$ : 5.51%, and  $^{50}\text{Ti}$ : 5.34%) (31), the fluorine atom having no isotope. This was done using a simulation based on the classical isotopic effect relationships (28) and on the data provided by the analysis of the 0-0 vibrational transition of the main  $^{48}\text{TiF}^+$  isotopomer. Consequently, a series of isotopic lines belonging to  $^{46}\text{TiF}^+$ ,  $^{47}\text{TiF}^+$ ,  $^{49}\text{TiF}^+$ , and  $^{50}\text{TiF}^+$  have been readily assigned in the spectral region between  $17\,700$  and  $17\,800\text{ cm}^{-1}$ , confirming the identification of  $\text{TiF}^+$ .

### IV. ANALYSIS AND RESULTS

During the analysis of the main isotopomer, no local perturbation was evidenced in the studied bands up to  $J$  values equal to 77. Because no  $\Delta\Sigma \neq 0$  intercombination transition was observed, we are unable to determine any intervals between the spin-orbit components, i.e., the Hund's case (a) spin-orbit coupling constants of the two states involved in the transition are not directly derived from the experimental data. Therefore, the subbands corresponding to the different spin-orbit components were fitted separately to the following expression:

$$F_v(J) = T_v^{\text{eff}} + B_v^{\text{eff}} J(J+1) - D_v^{\text{eff}} [J(J+1)]^2, \quad [1]$$

where  $T_v^{\text{eff}}$  is the effective vibronic term,  $B_v^{\text{eff}}$  is the effective

TABLE 1  
Observed Line Positions (in cm<sup>-1</sup>) for the [17.6]<sup>3</sup>Δ<sub>1</sub>-X<sup>3</sup>Φ Transition of <sup>48</sup>TiF<sup>+</sup>

J	[17.6] <sup>3</sup> Δ <sub>1</sub> -X <sup>3</sup> Φ <sub>2</sub>					
	0-0			1-1		
	P(J)	Q(J)	R(J)	P(J)	Q(J)	R(J)
2	17720.075(3)	17721.684(3)		17817.649(1)	17819.257(8)	
3	17719.342(3)	17721.757(5)	17724.980(9)	17816.915(-5)	17819.323(2)	17822.526(5)
4	17718.630(1)	17721.849(1)	17725.869(-2)	17816.208(-7)	17819.419(3)	17823.424(6)
5	17717.947(3)	17721.969(2)	17726.795(0)	17815.535(1)	17819.543(8)	17824.344(7)
6	17717.285(3)	17722.107(-2)	17727.749(7)	17814.876(-1)	17819.685(7)	
7	17716.650(6)	17722.279(2)	17728.705(-9)	17814.244(0)	17819.838(-8)	17826.244(-4)
8	17716.033(2)	17722.467(-1)	17729.712(4)	17813.636(1)	17820.035(-2)	17827.234(-5)
9	17715.441(0)	17722.685(4)	17730.736(9)	17813.051(1)	17820.254(2)	17828.246(-8)
10	17714.875(0)	17722.920(0)	17731.771(1)	17812.484(-5)	17820.485(-6)	17829.292(-1)
11	17714.333(0)	17723.183(1)	17732.831(-5)	17811.952(0)	17820.752(-3)	17830.356(0)
12	17713.812(-3)	17723.469(0)	17733.920(-7)	17811.440(0)	17821.040(-1)	17831.451(8)
13	17713.327(7)	17723.781(2)	17735.050(9)	17810.949(-2)	17821.353(1)	17832.551(-2)
14	17712.852(1)	17724.119(7)	17736.174(-5)	17810.495(9)	17821.689(1)	17833.690(2)
15	17712.405(0)	17724.472(2)	17737.336(-4)	17810.047(1)	17822.053(7)	17834.842(-4)
16	17711.981(-2)	17724.856(3)	17738.526(0)	17809.635(5)	17822.432(3)	17836.028(-1)
17	17711.581(-5)	17725.262(3)	17739.730(-7)	17809.231(-7)	17822.836(-1)	17837.235(0)
18	17711.209(-4)	17725.696(7)	17740.969(-2)	17808.870(0)	17823.267(-1)	17838.463(-2)
19	17710.863(0)	17726.141(-2)	17742.226(-3)	17808.524(-3)	17823.724(0)	17839.719(-2)
20	17710.537(-1)	17726.621(-1)	17743.509(-1)	17808.205(-3)	17824.204(-1)	17840.991(-8)
21	17710.234(-4)	17727.126(0)	17744.812(-4)	17807.910(-3)	17824.710(1)	17842.297(-5)
22	17709.961(0)	17727.654(2)	17746.150(5)	17807.638(-6)	17825.239(2)	17843.625(-3)
23	17709.705(-5)	17728.205(1)	17747.503(3)	17807.394(-5)	17825.786(-4)	17844.974(-5)
24	17709.481(-3)	17728.778(-2)	17748.876(-2)	17807.165(-13)	17826.368(1)	17846.358(4)
25	17709.275(-5)	17729.378(-1)	17750.284(3)	17806.987(5)	17826.969(0)	17847.756(2)
26	17709.099(-4)	17730.004(0)	17751.708(0)	17806.817(6)	17827.597(2)	17849.180(3)
27		17730.653(1)	17753.159(0)	17806.662(-2)	17828.246(1)	17850.628(3)
28		17731.326(0)	17754.637(3)	17806.550(8)	17828.922(1)	17852.092(-5)
29		17732.022(-2)	17756.131(-3)	17806.447(3)	17829.624(4)	17853.597(4)
30		17732.740(-7)	17757.660(2)	17806.376(3)	17830.346(1)	17855.119(4)
31		17733.488(-6)	17759.210(4)		17831.091(-4)	17856.667(7)
32		17734.261(-5)	17760.780(1)		17831.867(-2)	17858.230(-1)
33		17735.050(-13)	17762.380(2)		17832.667(-1)	17859.823(-2)
34		17735.878(-7)	17764.001(2)		17833.493(1)	17861.446(2)
35		17736.722(-10)	17765.648(1)		17834.338(-2)	
36		17737.594(-9)	17767.322(3)		17835.215(0)	17864.755(-2)
37		17738.507(6)	17769.015(0)		17836.114(0)	
38		17739.416(-6)	17770.736(-1)		17837.039(1)	
39		17740.363(-6)	17772.482(-1)		17837.991(3)	
40		17741.335(-7)	17774.252(-2)		17838.972(10)	
41		17742.336(-3)	17776.047(-4)		17839.966(3)	
42		17743.358(-5)	17777.870(-2)		17840.991(3)	
43		17744.406(-5)	17779.716(-3)		17842.038(-1)	
44		17745.487(2)	17781.590(-1)		17843.112(-4)	
45		17746.585(0)	17783.487(-2)		17844.218(-1)	
46		17747.712(1)	17785.413(0)		17845.348(0)	
47		17748.876(13)	17787.358(-3)		17846.502(0)	
48		17750.047(7)	17789.333(-2)		17847.677(-5)	
49		17751.251(7)	17791.327(-8)		17848.879(-10)	
50		17752.479(5)	17793.356(-4)		17850.112(-9)	
51		17753.730(1)	17795.409(-3)		17851.378(-2)	
52		17755.017(5)	17797.481(-8)		17852.664(-1)	
53		17756.319(-1)	17799.592(-1)		17853.987(10)	
54		17757.660(4)	17801.719(-4)		17855.315(0)	
55		17759.019(1)	17803.889(11)		17856.677(-2)	
56		17760.409(3)	17806.066(6)		17858.078(7)	
57		17761.819(-3)	17808.278(9)			
58		17763.270(6)				

Note. Observed-calculated differences are reported in parentheses in the unit of the last quoted digit.

TABLE 1—Continued

[17.6] <sup>3</sup> Δ <sub>1</sub> - X <sup>3</sup> Φ <sub>2</sub>						
J	0-0			1-1		
	P(J)	Q(J)	R(J)	P(J)	Q(J)	R(J)
59		17764.739(6)				
60		17766.236(6)				
61		17767.761(8)				
62		17769.307(3)				
63		17770.886(3)				
64		17772.482(-7)				
65		17774.122(-1)				
66		17775.789(4)				
67		17777.478(2)				
68		17779.197(3)				
69		17780.950(10)				
70		17782.717(3)				
71		17784.505(-13)				
72		17786.343(-7)				
73		17788.220(10)				
74		17790.102(3)				
75		17792.011(-7)				
76		17793.965(-2)				
77		17795.931(-12)				

[17.6] <sup>3</sup> Δ <sub>2</sub> - X <sup>3</sup> Φ <sub>3</sub>						
J	0-0			1-1		
	P(J)	Q(J)	R(J)	P(J)	Q(J)	R(J)
3	17660.641(1)	17663.069(-3)		17758.100(-9)	17760.523(-3)	
4	17659.941(5)	17663.178(1)		17757.407(-2)	17760.632(1)	
5	17659.252(-6)	17663.310(1)	17668.171(1)	17756.727(-7)	17760.764(2)	
6	17658.603(-2)	17663.460(-7)	17669.132(-8)		17760.926(6)	17766.563(5)
7	17657.978(-2)	17663.654(2)	17670.123(-11)	17755.462(-3)	17761.111(8)	17767.554(7)
8	17657.387(6)	17663.868(5)	17671.159(5)	17754.871(1)	17761.320(6)	17768.556(-6)
9	17656.805(-3)	17664.095(-5)	17672.189(-13)	17754.303(1)	17761.552(2)	17769.597(-8)
10	17656.259(-2)	17664.363(0)	17673.281(5)	17753.764(4)	17761.819(6)	
11	17655.741(-1)	17664.655(1)	17674.384(9)	17753.247(4)	17762.102(-1)	
12	17655.248(-1)	17664.970(0)	17675.498(-4)	17752.758(4)		17772.887(1)
13	17654.782(0)	17665.315(2)	17676.653(-1)	17752.287(-4)	17762.757(-3)	17774.034(1)
14	17654.341(-1)	17665.680(-3)	17677.843(9)	17751.849(-6)	17763.136(8)	17775.214(9)
15	17653.927(-1)	17666.078(-1)	17679.041(2)	17751.432(-11)	17763.523(2)	17776.408(3)
16	17653.543(2)	17666.504(3)	17680.269(-2)	17751.058(-1)	17763.942(0)	17777.630(0)
17	17653.181(0)	17666.953(3)	17681.526(-3)	17750.706(4)	17764.388(-1)	17778.879(-2)
18	17652.848(1)	17667.427(1)	17682.813(0)	17750.378(7)	17764.858(-4)	17780.164(6)
19	17652.539(-2)	17667.926(-2)	17684.125(1)		17765.361(-1)	17781.452(-9)
20	17652.259(-1)	17668.450(-7)	17685.468(6)	17749.792(4)	17765.886(-2)	17782.790(0)
21	17652.005(-2)	17669.013(1)	17686.828(2)	17749.533(-4)	17766.437(-3)	17784.145(-2)
22	17651.775(-6)	17669.595(1)	17688.217(2)	17749.308(-4)	17767.007(-11)	17785.528(0)
23	17651.574(-7)	17670.205(2)	17689.634(2)	17749.118(4)	17767.622(-2)	17786.933(-3)
24	17651.421(13)	17670.839(1)	17691.080(4)		17768.262(8)	17788.366(-4)
25	17651.275(13)	17671.502(2)	17692.544(-2)	17748.791(-4)	17768.913(1)	17789.840(9)
26	17651.145(2)	17672.189(0)	17694.045(3)	17748.677(0)	17769.595(0)	17791.319(2)
27	17651.057(6)	17672.902(-2)	17695.565(1)	17748.589(5)	17770.298(-8)	17792.825(-5)
28		17673.648(1)	17697.115(1)		17771.032(-10)	17794.364(-5)
29		17674.414(-2)	17698.690(0)		17771.804(-1)	17795.931(-1)
30		17675.211(-1)	17700.296(3)		17772.593(-1)	
31		17676.034(-1)	17701.926(4)		17773.407(-2)	17799.138(-2)
32		17676.886(1)	17703.577(-1)		17774.256(5)	17800.784(0)
33		17677.758(-4)	17705.263(2)		17775.115(-5)	17802.453(0)
34		17678.663(-3)	17706.969(-2)		17776.016(2)	17804.151(3)
35		17679.598(1)			17776.941(6)	17805.872(4)

rotational constant, and  $D_v^{\text{eff}}$  is the effective quartic centrifugal distortion constant. All the lines were weighted to the experimental uncertainty  $0.005 \text{ cm}^{-1}$ . The 620 assigned lines of the 0-0 and 1-1 vibrational bands of the  $[17.6]^3\Delta$ -

$X^3\Phi$  transition are presented in Table 1, along with the "observed-calculated" differences returned by the fit procedure. The effective constants derived from the rotational analysis for the  $[17.6]^3\Delta$  ( $v = 0, 1$ ) and  $X^3\Phi$  ( $v = 0, 1$ )

TABLE 1—Continued

[17.6] <sup>3</sup> Δ <sub>2</sub> – X <sup>3</sup> Φ <sub>3</sub>						
J	0 – 0			1 – 1		
	P(J)	Q(J)	R(J)	P(J)	Q(J)	R(J)
36		17680.554(-2)			17777.877(-6)	
37	17651.629(4)	17681.536(-5)			17778.859(2)	
38	17651.836(2)	17682.550(-3)			17779.861(4)	
39	17652.069(0)	17683.595(2)			17780.891(8)	
40	17652.333(1)	17684.659(-1)			17781.940(3)	
41	17652.622(-1)	17685.754(-1)			17783.017(1)	
42	17652.945(4)	17686.878(1)			17784.125(3)	
43	17653.280(-8)	17688.023(-3)			17785.260(6)	
44	17653.664(3)	17689.198(-5)			17786.413(0)	
45	17654.069(5)	17690.405(-2)			17787.595(-3)	
46	17654.493(-1)	17691.637(-3)			17788.804(-5)	
47	17654.957(5)	17692.895(-4)			17790.041(-6)	
48	17655.434(-4)	17694.183(-3)				
49	17655.948(-5)	17695.499(-3)				
50		17696.846(1)				
51		17698.214(-2)				
52		17699.615(0)				
53		17701.049(7)				
54		17702.497(0)				
55		17703.982(2)				
56		17705.494(3)				
57		17707.032(1)				

[17.6] <sup>3</sup> Δ <sub>3</sub> – X <sup>3</sup> Φ <sub>4</sub>						
J	0 – 0			1 – 1		
	P(J)	Q(J)	R(J)	P(J)	Q(J)	R(J)
4	17608.340(2)	17611.605(4)		17706.228(-2)		
5	17607.659(-5)	17611.745(2)		17705.565(4)		
6	17607.017(-2)	17611.913(-1)	17617.632(8)	17704.928(5)		
7	17606.403(1)	17612.115(3)	17618.646(9)	17704.315(3)		
8	17605.812(-3)	17612.341(1)	17619.688(7)	17703.720(-10)		
9	17605.258(3)	17612.597(1)	17620.752(0)	17703.180(4)		
10	17604.723(-1)	17612.882(1)	17621.857(6)	17702.642(-9)		
11	17604.217(-4)	17613.191(-2)	17622.984(5)	17702.156(2)		
12	17603.745(-3)	17613.535(1)	17624.128(-7)	17701.681(-6)		
13	17603.305(2)	17613.902(-2)	17625.321(1)	17701.252(5)		
14	17602.889(4)	17614.297(-5)	17626.536(3)	17700.836(0)		
15	17602.495(-2)	17614.727(-1)	17627.773(-2)	17700.453(-1)		
16	17602.137(0)	17615.182(-2)	17629.047(4)	17700.104(3)		
17	17601.808(1)	17615.665(-2)	17630.348(7)	17699.775(-1)		
18	17601.502(-3)	17616.177(-2)	17631.668(0)	17699.477(-2)		
19	17601.227(-4)	17616.720(0)	17633.025(2)	17699.215(4)		
20	17600.986(-1)	17617.288(0)	17634.404(-1)	17698.972(0)		
21	17600.767(-3)	17617.883(-4)	17635.827(10)	17698.769(8)		
22	17600.582(-1)	17618.514(1)	17637.255(-1)	17698.582(3)		
23	17600.423(-1)	17619.167(-1)	17638.719(-5)	17698.415(-11)		
24	17600.291(-4)	17619.849(-2)	17640.217(-3)			
25	17600.190(-3)	17620.561(-2)	17641.744(-1)			
26	17600.120(-1)	17621.302(-1)	17643.299(1)			
27		17622.070(-2)	17644.873(-6)			
28		17622.870(0)	17646.484(-5)			
29		17623.696(-1)	17648.128(2)			
30		17624.552(1)	17649.787(-6)			
31		17625.436(1)	17651.491(3)			
32		17626.343(-4)				
33		17627.287(-1)	17654.951(-11)			

states are displayed in Table 2. For the <sup>3</sup>Δ<sub>3</sub>–<sup>3</sup>Φ<sub>4</sub> (1, 1) subband only 20 rotational lines of the P branch were observed with a maximum J value equal to 23. We therefore decided to fix the values of the D' and D'' constants to zero.

This did not deteriorate the quality of the fit and the RMS value (0.0055 cm<sup>-1</sup>) is still close to the experimental uncertainty. Moreover, the B' and B'' constants corresponding to this subband are in the expected range, as one can check

TABLE 1—Continued

J	[17.6] ${}^3\Delta_3 - X {}^3\Phi_4$					
	0-0			1-1		
	P(J)	Q(J)	R(J)	P(J)	Q(J)	R(J)
34		17628.257(-1)	17656.733(-9)			
35		17629.259(2)	17658.543(-7)			
36		17630.286(1)	17660.382(-5)			
37		17631.341(1)	17662.254(3)			
38		17632.427(1)	17664.157(12)			
39		17633.543(4)				
40		17634.685(4)				
41		17635.850(-3)				
42		17637.055(2)				
43		17638.286(3)				
44		17639.542(2)				
45	17604.270(6)	17640.831(4)				
46	17604.785(10)	17642.149(5)				
47	17605.319(5)	17643.493(5)				
48	17605.886(3)	17644.873(10)				
49	17606.488(6)	17646.268(2)				
50	17607.111(1)	17647.693(-6)				
51	17607.765(-3)	17649.151(-8)				
52	17608.446(-9)					
53	17609.159(-13)					

when calculating the  $\alpha'$  and  $\alpha''$  parameters (where  $\alpha = B_0 - B_1$ ). Indeed, using the data listed in Table 2, we obtained:  $\alpha' = 0.002491 \text{ cm}^{-1}$  and  $\alpha'' = 0.002236 \text{ cm}^{-1}$  for the  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4$  subband, to be compared with  $\alpha' = 0.002415 \text{ cm}^{-1}$  and  $\alpha'' = 0.002378 \text{ cm}^{-1}$  for the  ${}^3\Delta_2 - {}^3\Phi_3$  subband and to  $\alpha' = 0.002158 \text{ cm}^{-1}$  and  $\alpha'' = 0.002192 \text{ cm}^{-1}$  for the  ${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$  subband. However, because of the limited number of assigned lines, the  $B'$  and  $B''$  parameters are less accurate for the  ${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4$  (1, 1) subband than for the other two 1-1 subbands. Therefore we have used only the parameters corresponding to the  ${}^3\Delta_2 - {}^3\Phi_3$  (1, 1) and  ${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$  (1, 1) subbands for the determination of the equilibrium structure, as discussed in the next section. For the other five 0-0 and 1-1 subbands, all the effective parameters were allowed to vary

freely. The RMS values are within the experimental uncertainty and no particular deviation was observed in the observed-calculated differences, which confirms that the studied levels are free of perturbations.

Because of the weakness of the signals associated with the other isotopomers, the number of assigned lines is too limited and no molecular parameter has been derived. However, a list of assigned isotopic lines is available from the authors on request.

## V. DISCUSSION

To our knowledge, neither experimental nor theoretical spectroscopic studies have been reported to date on  $\text{TiF}^+$ .

TABLE 2  
Effective Parameters (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the 0-0 and 1-1 Observed Subbands ( $\Delta\Sigma = 0$ )  
of the [17.6]  ${}^3\Delta - X {}^3\Phi$  Transition of  ${}^{48}\text{TiF}^+$  (All Uncertainties Are  $1\sigma$ )

parameter	${}^3\Delta_3 - {}^3\Phi_4$		${}^3\Delta_2 - {}^3\Phi_3$		${}^3\Delta_1 - {}^3\Phi_2$	
	0-0	1-1	0-0	1-1	0-0	1-1
$T_{v,v}$	17 611.317(1)	17 709.187(7)	17 662.913(1)	17 760.368(1)	17 721.610(1)	17 819.178(1)
$B_v^{\text{eff}'}$	0.407 885(22)	0.405 394(592)	0.405 177(20)	0.402 762(38)	0.402 336(20)	0.400 178(33)
$B_v^{\text{eff}''}$	0.393 675(22)	0.391 107(551)	0.392 000(20)	0.389 622(38)	0.390 434(20)	0.388 242(32)
$D_v^{\text{eff}'} \times 10^7$	4.00(7)	0 <sup>a</sup>	3.35(7)	3.49(25)	2.86(5)	3.50(21)
$D_v^{\text{eff}''} \times 10^7$	4.23(7)	0 <sup>a</sup>	3.86(7)	3.57(25)	3.65(5)	4.28(21)
R.M.S.	0.0045	0.0055	0.0040	0.0050	0.0050	0.0045
assigned lines	112	20	123	93	156	116

<sup>a</sup> Fixed values.

However, the isovalent species TiCl<sup>+</sup> has been of current interest in the last few years (19–22, 32, 33) and some useful insights can be obtained when comparing these two ions, because the general pattern of energy levels are expected to be very similar. This similarity occurs from the fact that the low-lying electronic states of both TiF<sup>+</sup> and TiCl<sup>+</sup> correlate directly to the atomic states of Ti<sup>2+</sup> and consequently the ionic bond Ti<sup>2+</sup>–X<sup>–</sup> (X = Cl, F) can be treated by means of a ligand field model, as it was already done on TiCl<sup>+</sup> (20, 32, 33). Following this analogy, the ground state X<sup>3</sup>Φ of TiF<sup>+</sup> can be considered as arising from the 3d<sup>2</sup> [<sup>3</sup>F] atomic configuration of Ti<sup>2+</sup>, while the excited [17.6]<sup>3</sup>Δ state correlates to the Ti<sup>2+</sup> 3d4s [<sup>3</sup>D] atomic configuration. Moreover, the recent observation of the ground state of the neutral molecules TiF (34) and TiCl (35) by Bernath and coworkers supports the idea that the X<sup>3</sup>Φ (3d<sup>2</sup>) ground state of TiF<sup>+</sup> arises from the X<sup>4</sup>Φ (3d<sup>2</sup>4s) ground state of TiF through a σ<sub>s</sub><sup>–1</sup> ionization process, by analogy with the recent theoretical results obtained for the TiCl–TiCl<sup>+</sup> pair (33).

The spin–orbit constants can also be estimated when further looking at the molecular orbital structure of the studied electronic states of TiF<sup>+</sup>. These A constants are not directly determinable from our data, as no ΔΣ ≠ 0 intercombination subband has been observed. A comment has to be made on the absence of these ΔΣ ≠ 0 forbidden subbands in the spectrum of TiF<sup>+</sup>. Their presence in the spectrum of TiCl<sup>+</sup> has been proven to arise from the strong interaction between the ground state X<sup>3</sup>Φ and the A<sup>3</sup>Δ state, separated by only 350 cm<sup>–1</sup> (22). The corresponding A<sup>3</sup>Δ state of TiF<sup>+</sup> seems to lie too high in energy to perturb the X<sup>3</sup>Φ ground state. This assumption is sustained by two evidences: first, the regular evolution of the B parameters (see Eq. [4] below) for the three spin–orbit components in both v = 0 and v = 1 vibrational levels of the ground state and second, the almost equal values of the T<sub>1–1</sub>–T<sub>0–0</sub> spacings between the 1–1 and 0–0 band origins of the three ΔΣ = 0 transitions (97.567 cm<sup>–1</sup> for [17.6]<sup>3</sup>Δ<sub>1</sub>–X<sup>3</sup>Φ<sub>2</sub>, 97.455 cm<sup>–1</sup> for [17.6]<sup>3</sup>Δ<sub>2</sub>–X<sup>3</sup>Φ<sub>3</sub> and 97.873 cm<sup>–1</sup> for [17.6]<sup>3</sup>Δ<sub>3</sub>–X<sup>3</sup>Φ<sub>4</sub>). Considering the fact that the upper [17.6]<sup>3</sup>Δ state is not perturbed (as observed for the corresponding [17.8]<sup>3</sup>Δ state of TiCl<sup>+</sup>) these equal spacings prove that the v = 0 and v = 1 vibrational levels of the X<sup>3</sup>Φ ground state of TiF<sup>+</sup> are free of any perturbation. It should be noted that the two checks presented above failed when studying the X<sup>3</sup>Φ–A<sup>3</sup>Δ perturbation of TiCl<sup>+</sup> (22). However the spin–orbit constant A can be estimated considering the Ti<sup>2+</sup>–F<sup>–</sup> ionic structure and the molecular configurations (···)5π1δ and (···)12σ1δ of the X<sup>3</sup>Φ and [17.6]<sup>3</sup>Δ states respectively, where the valence 1δ, 5π, and 12σ molecular orbitals are essentially 3d<sub>Ti</sub> atomic orbitals (33). If the 3d(σ) and 3d(π) orbitals are not appreciably changed when the molecular bond is formed, which is

the case in our ligand model, we can follow the procedure described by Lefebvre–Brion and Field (36), as in the case of TiCl<sup>+</sup> (22). Therefore

$$A(X^3\Phi(3d^2), \pi\delta) \cong \zeta_{3d}(3d^2)/2 \quad [2]$$

$$A([17.6]^3\Delta(3d4s), \sigma\delta) \cong \zeta_{3d}(3d4s)/2, \quad [3]$$

where  $\zeta_{3d}(3d^2) = 121 \text{ cm}^{-1}$  and  $\zeta_{3d}(3d4s) = 114 \text{ cm}^{-1}$  are the atomic 3d spin–orbit parameters for the two configurations involved (37). Using Eqs. [2] and [3] we find  $A(X^3\Phi) \cong 60.5 \text{ cm}^{-1}$  and  $A([17.6]^3\Delta) \cong 57.0 \text{ cm}^{-1}$ .

An interesting comparison can be made between these theoretical values and the corresponding experimental ones indirectly derived from effective constants determined from our fit. We have used the following relationship (28) derived for Hund's case (a):

$$B_{\text{eff}}(\Sigma = 0, \pm 1) = B \left( 1 + \Sigma \frac{2B}{A\Lambda} \right), \quad [4]$$

where A is the usual spin–orbit coupling constant and B is the Hund's case (a) rotational constant, associated with the X<sup>3</sup>Φ or [17.6]<sup>3</sup>Δ state. The validity of Eq. [4] has been checked using the data listed in Table 2. For example, for the v = 0 level of the X<sup>3</sup>Φ state one can find:  $B_{\text{eff}}(\Sigma = 1) - B_{\text{eff}}(\Sigma = 0) = 0.001675(42) \text{ cm}^{-1}$  and  $B_{\text{eff}}(\Sigma = 0) - B_{\text{eff}}(\Sigma = -1) = 0.001566(40) \text{ cm}^{-1}$ , and for the v = 0 level of the [17.6]<sup>3</sup>Δ state:  $B_{\text{eff}}(\Sigma = 1) - B_{\text{eff}}(\Sigma = 0) = 0.002708(42) \text{ cm}^{-1}$  and  $B_{\text{eff}}(\Sigma = 0) - B_{\text{eff}}(\Sigma = -1) = 0.002841(40) \text{ cm}^{-1}$ . Using Eq. [4] we may write

$$A = \frac{4B^2}{\Lambda(B_{\text{eff}}(\Sigma = +1) - B_{\text{eff}}(\Sigma = -1))}, \quad [5]$$

where

$$B = \frac{B_{\text{eff}}(\Sigma = +1) + B_{\text{eff}}(\Sigma = 0) + B_{\text{eff}}(\Sigma = -1)}{3}. \quad [6]$$

Using the effective constants listed in Table 2, we obtain:  $A(X^3\Phi(v = 0)) = 63.2 \text{ cm}^{-1}$  and  $A([17.6]^3\Delta(v = 0)) = 59.2 \text{ cm}^{-1}$ . The good agreement (within 4%) between these values and the theoretical ones enforces the validity of the Ti<sup>2+</sup>–F<sup>–</sup> ionic model for TiF<sup>+</sup>.

The 0–1 and 1–0 vibrational bands were not observed in our spectra because of their weak intensity. This means that the vibrational intervals cannot be estimated directly. However, an estimation of the vibrational constants  $\omega_e$  and  $\omega_e x_e$  can be done using the well-known Kratzer's and Pekeris' relations (28), respectively:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{4B_e^3}{D_e}} \quad [7]$$

$$\alpha_e = \frac{6\sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6B_e^2}{\omega_e} \quad [8]$$

First, from the Kratzer's relation (Eq. [7]), a value  $\omega_e' = 880 \text{ cm}^{-1}$  was found for the upper  $^3\Delta$  state. We have used  $B_e' = 0.403990 \text{ cm}^{-1}$  and  $D_e' \cong D_0' = 3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ , which are derived from the parameters listed in Table 2, by averaging the values associated with the three spin-orbit components. In a similar way, using  $B_e'' = 0.390894 \text{ cm}^{-1}$  and  $D_e'' \cong D_0'' = 3.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ , a value  $\omega_e'' = 781 \text{ cm}^{-1}$  was obtained for the lower  $^3\Phi$  state. Next, from the Pekeris' relation (Eq. [8]), using the  $B_e$  and  $\alpha_e$  values obtained from the constants listed in Table 2 in the way described above, and the  $\omega_e$  values computed from the Kratzer's relation, we obtained  $\omega_e' x_e' = 3.8 \text{ cm}^{-1}$  for the upper  $^3\Delta$  state and  $\omega_e'' x_e'' = 3.4 \text{ cm}^{-1}$  for the lower  $^3\Phi$  state.

When the experimental  $\omega_e$  and  $\omega_e x_e$  values are not available, a comparison between these estimations and the experiment can be done by considering the difference between the 1-1 and 0-0 band origins (28):

$$T_{1-1} - T_{0-0} = \omega_e' - \omega_e'' - 2(\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e''). \quad [9]$$

A good agreement is found between the calculated quantity  $\omega_e' - \omega_e'' - 2(\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e'') = 98.2 \text{ cm}^{-1}$  and the direct experimental values  $T_{1-1} - T_{0-0} = 97.567, 97.455,$  and  $97.873 \text{ cm}^{-1}$  for the  $[17.6]^3\Delta_1-X^3\Phi_2$ ,  $[17.6]^3\Delta_2-X^3\Phi_3$ , and  $[17.6]^3\Delta_3-X^3\Phi_4$  subbands, respectively.

The equilibrium constants of the  $[17.6]^3\Delta$  and  $X^3\Phi$  states, directly or indirectly determined from the experimental data, are summarized in Table 3.

## VI. CONCLUSION

The first high-resolution absorption spectrum of  $\text{TiF}^+$  has been observed using velocity modulation laser spectroscopy. A system observed in the  $17\,600\text{--}17\,900 \text{ cm}^{-1}$  region has been identified as the 0-0 and 1-1 vibrational bands of the  $[17.6]^3\Delta-X^3\Phi$  transition. The rotational analysis of these bands was carried out and effective molecular constants were obtained for the  $[17.6]^3\Delta$  ( $v = 0, 1$ ) and  $X^3\Phi$  ( $v = 0, 1$ ) levels. No intercombination subband was observed, which prevented the Hund's case (a) matrix-based treatment of this transition. However, an estimation of the spin-orbit coupling constants is indirectly derived from the experimental data. No  $\Delta v \neq 0$  vibrational band has been observed and the  $\omega_e$  and  $\omega_e x_e$  constants are estimated from the Kratzer's and Pekeris' relations.

The various theoretical (32, 33) and experimental (19-22) works carried out these last years on the isovalent species  $\text{TiCl}^+$ , as well as the recent papers on the neutral species  $\text{TiF}$  (34) and  $\text{TiCl}$  (35), allowed us to make a parallel

TABLE 3  
Equilibrium Parameters (in  $\text{cm}^{-1}$  Unless Quoted) for the  $X^3\Phi$  and  $[17.6]^3\Delta$  Electronic States of  $^{48}\text{TiF}^+$  (All Uncertainties Are  $1\sigma$ )

Constant	$[17.6]^3\Delta$	$X^3\Phi$
$\omega_e$	880(8) <sup>a</sup>	781(6) <sup>a</sup>
$\omega_e x_e$	3.8(2) <sup>b</sup>	3.4(2) <sup>b</sup>
$A_e$	59.2(5) <sup>c</sup>	63.2(8) <sup>c</sup>
$\alpha_e$	0.002287(55) <sup>d</sup>	0.002285(55) <sup>d</sup>
$B_e$	0.403990(48) <sup>e</sup>	0.390894(48) <sup>e</sup>
$10^7 D_e$	3.40(6) <sup>f</sup>	3.91(6) <sup>f</sup>
$R_e$ (Å)	1.7509(1) <sup>g</sup>	1.7800(1) <sup>g</sup>

<sup>a</sup> The  $\omega_e$  is derived from the Kratzer's relation.

<sup>b</sup> The  $\omega_e x_e$  is derived from the Pekeris' relation.

<sup>c</sup>  $A_e \cong A_0$ , estimated through a perturbation theory analysis (see text, Eqs. [4]–[6]) using the data of the  $v = 0$  levels.

<sup>d</sup> Calculated by averaging the  $\alpha$  values corresponding to the  $\Sigma = 0$  and  $\Sigma = -1$  spin-orbit components (the  $\Sigma = +1$  components were not considered because the important uncertainty of the  $B_1$  parameters, see text).

<sup>e</sup> Calculated using the  $B_0$  parameters derived from Eq. [6] and the  $\alpha_e$  values.

<sup>f</sup>  $D_e \cong D_0$ , calculated by averaging the  $D_0^{\text{eff}}$  parameters corresponding to the three spin-orbit components.

<sup>g</sup> Calculated using the  $B_e$  parameters.

between  $\text{TiF}^+$  and  $\text{TiCl}^+$  and between the  $\text{TiF-TiF}^+$  and  $\text{TiCl-TiCl}^+$  pairs. These various works are a good illustration of the benefits resulting from the confrontation between theory and experiment, both of them bringing their contribution to the enlightenment of the molecular structure of heavy diatomic radicals and ions, and encouraging further developments.

From an experimental point of view, absorption through an AC glow discharge associated with the velocity modulation detection technique have been revealed to be quite efficient to record spectra of heavy atom-containing molecular ions such as  $\text{TiF}^+$  and  $\text{TiCl}^+$ . The new high-temperature discharge tube designed for the present work on  $\text{TiF}^+$  allows us to study molecular ions produced from an initial solid phase chemical compound. We note from the observation of strong  $\text{Ti}^+$  atomic lines that it might be possible to form other Ti-containing ions by introduction of a reactive gas into the discharge.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to Mr. G. Maille for the glass blowing of the high-temperature discharge cell. The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche,

the Région Nord-Pas de Calais, and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions.

## REFERENCES

1. G. E. Hale, W. S. Adams, and H. G. Gale, *Astrophys. J.* **24**, 185–218 (1906).
2. P. W. Merrill, A. J. Deutsch, and P. C. Keenan, *Astrophys. J.* **136**, 21–34 (1962).
3. G. W. Lockwood, *Astrophys. J. Suppl.* **24**, 375–420 (1972); *Astrophys. J.* **180**, 845–855 (1973).
4. R. E. S. Clegg, D. L. Lambert, and R. A. Bell, *Astrophys. J.* **234**, 188–199 (1979).
5. R. Yerle, *Astron. Astrophys.* **73**, 346–351 (1979).
6. H. Wöhl, *Sol. Phys.* **16**, 362–372 (1971).
7. O. Engvold, *Astron. Astrophys. J. Suppl.* **10**, 11–45 (1973).
8. A. J. Cernicharo and M. Guélin, *Astron. Astrophys.* **183**, L10–L12 (1987).
9. L. M. Ziurys, A. J. Apponi, and T. G. Phillips, *Astrophys. J.* **433**, 729–732 (1994).
10. A. Jorissen, V. V. Smith, and D. L. Lambert, *Astron. Astrophys.* **261**, 164–187 (1992).
11. E. Herbst and W. Klemperer, *Astrophys. J.* **185**, 505–533 (1973).
12. C. J. Cheetham and R. F. Barrow, *Trans. Far. Soc.* **63**, 1835–1845 (1967).
13. E. A. Shenyavskaya and B. S. Ryabov, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 23–32 (1976).
14. W. J. Balfour and B. Lindgren, *Phys. Scr.* **22**, 36–44 (1980).
15. E. A. Shenyavskaya and L. V. Gurvich, *J. Mol. Spectrosc.* **81**, 152–163 (1980).
16. A. J. Merer, A. S.-C. Cheung, and A. W. Taylor, *J. Mol. Spectrosc.* **108**, 343–351 (1984).
17. W. J. Balfour and K. S. Chandrasekhar, *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 245–252 (1990).
18. L. A. Kaledin, A. L. Kaledin, and M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 246–252 (1996).
19. L. A. Kaledin and M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 113–119 (1997).
20. L. A. Kaledin and M. C. Heaven, *J. Chem. Phys.* **107**, 7020–7024 (1997).
21. C. Focsa, C. Dufour, B. Pinchemel, I. Hadj Bachir, and T. R. Huet, *J. Chem. Phys.* **106**, 9044–9049 (1997).
22. C. Focsa, B. Pinchemel, J.-L. Féménias, and T. R. Huet, *J. Chem. Phys.* **107**, 10365–10372 (1997).
23. C. S. Gudeman, M. H. Begemann, J. Pfaff, and R. J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 727–731 (1983).
24. C. S. Gudeman and R. J. Saykally, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 387–418 (1984).
25. M. G. Bawendi, B. D. Rehfuss, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **93**, 6200–6209 (1990).
26. S. Gerstenkorn and P. Luc, "Atlas du Spectre de l'Iode," CNRS, Paris, 1978.
27. D. Uy, C. M. Gabrys, M. F. Jagod, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **100**, 6267–6274 (1994).
28. G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules, 2nd ed.," Van Nostrand, Princeton, NJ, 1950.
29. M. B. Radunsky and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **87**, 898–901 (1987).
30. D. Collet, J.-L. Destombes, I. Hadj-Bachir, and T. R. Huet, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
31. C. H. Townes and A. L. Schawlow, "Microwave Spectroscopy," Dover, New York, 1955.
32. L. A. Kaledin, J. E. McCord, and M. C. Heaven, *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 499–509 (1995).
33. C. Focsa, M. Bencheikh, and L. G. M. Pettersson, *J. Phys. B.*, submitted for publication.
34. R. S. Ram, J. R. D. Peers, Ying Teng, A. G. Adam, A. Munteanu, P. F. Bernath, and S. P. Davis, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 186–201 (1997).
35. R. S. Ram and P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **186**, 113–130 (1997).
36. H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, in "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules," pp. 87–92. Academic, New York, 1986.
37. Y. Shadmi, E. Caspi, and J. Oreg, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* **73**, 173–189 (1969).



# The electronic structure of TiCl: ligand field versus density functional calculations

C Focsa†, M Bencheikh† and L G M Pettersson‡

† Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA CNRS 779, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille I, UFR de Physique, Bât. P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

‡ FYSIKUM, University of Stockholm, PO Box 6730, S-113 85 Stockholm, Sweden

Received 1 July 1997, in final form 25 March 1998

**Abstract.** The electronic structures of titanium chloride and its cation have been analysed by means of both ligand field (LFT) and density functional (DFT) theories. Despite the discrepancy between the DFT and LFT concerning the assignment of the ground state of  $\text{TiCl}^+$ , an overall agreement is seen for TiCl. The observed  $\text{TiCl}^+ \ ^3\Phi$  ground state is found to result from our calculated  $\text{TiCl} \ ^4\Phi$  ground state by a  $\sigma_s^{-1}$  ionization process with an energy of  $\sim 7.06 \pm 0.25$  eV.

## 1. Introduction

The study of 3d-transition metal containing molecules and their ions has proved to be of great interest in astronomy, astrophysics and high-temperature chemistry (Coulson and Claydon 1967, Spinrad and Wing 1969). In contrast to 3d-oxides (Bakalbassis *et al* 1996 and references therein), 3d-halides have been investigated theoretically only recently: scandium (Langhoff *et al* 1988, Boutassetta *et al* 1996, Bencheikh 1997a), vanadium (Averyanov and Khait 1989), chromium (Bencheikh *et al* 1997), iron (Delaval and Schamps 1982, Bauschlicher 1996, Bencheikh 1997b), nickel (Carette *et al* 1993) and copper (Dufour *et al* 1982, Winter and Huestis 1987, Ramirez-Solis *et al* 1990, 1992).

The spectra of these compounds are terribly congested because of the large number of low-lying spin states. This makes their spectroscopic analysis very challenging for experimentalists. For quantum chemists, taking into account the exchange and correlation effects, due to the open d-shells, requires expensive, cumbersome and time-consuming *ab initio* calculations. To circumvent this problem, several variational techniques have been proposed in the literature (Bacon and Zerner 1979, Szasz 1985, Labanowski and Andzelm 1991). Since the memorable papers of Field (1982) and Rice *et al* (1985), the ligand field theory (LFT) has been successfully applied to reproduce energy spectra of the ionic d- and f-diatomic monoxides and monohalides (Schamps *et al* 1995 and references therein). Within this model, the molecular problem is reduced to a simple pseudo-atomic one by including exchange and correlation effects in the input atomic data.

The TiCl radical has been the subject of several studies (Phillips and Davis 1989 and references therein). Many congested bands were observed between 3787 Å and 4200 Å (Shenyavskaya *et al* 1962, Diebner and Kay 1969, Lanini 1972). The strongest band has been attributed by Shenyavskaya *et al* (1962) to a  $^4\Pi-X^4\Sigma^-$  transition and corrected by Lanini (1972) to a  $^2\Phi-^2\Delta$  transition. The latter assignment is confirmed in a recent work

by Phillips and Davis (1989). In the similar species, TiF, Gambi (1975) used a simple theoretical model and showed that the  $^4\Sigma^-(\sigma\delta^2)$ ,  $^2\Delta(\sigma^2\delta)$ ,  $^4\Phi(\sigma\pi\delta)$  and  $^4\Pi(\sigma\pi\delta)$  lower electronic states are candidates to be the ground state of TiF. Based on rotational analysis, Shenyavskaya and Dubov (1985) proposed that the  $^2\Delta(\sigma^2\delta)$  state of TiF is the most probable candidate. However, recently, Ram *et al* (1997a), using a combined laser and Fourier transform emission spectroscopy, observed several bands of TiF between  $13\,500\text{ cm}^{-1}$  and  $16\,000\text{ cm}^{-1}$  and assigned them to the  $G^4\Phi-X^4\Phi$  transition. Unfortunately, no information is available on their observations concerning TiCl (Ram and Bernath 1997a), even though it is highly probable that a similar transition should exist with a slightly lower transition energy (the spectrum of the chloride of a given metal is generally more contracted than that of the corresponding fluoride).

This paper aims to contribute theoretically to understand the electronic structure of TiCl. The unknown spectrum of this species is investigated by LFT and density functional (DFT) calculations. Both LFT and DFT have led to a  $^4\Phi$  as a ground state, in agreement with the observation by Ram *et al* (1997a) on TiF.

In section 2, computational details are briefly presented. Results of our calculations are discussed in section 3, with concluding remarks given in section 4.

## 2. Computational details

DFT calculations have been performed using the deMon program (Salahub *et al* 1990, St-Amant 1991) within the all electron gradient corrected approximations of Perdew (1986a, b) and Becke (1988) for correlation and exchange, respectively. This choice is based on the recent studies on transition metal oxides (Broclawik and Salahub 1992, 1994, Broclawik 1995) showing that the Becke–Perdew functionals yield better energy values than the local density approximation (Vosko *et al* 1980) even if the last one seems to give more accurate  $r_c$  values. The orbital basis sets used for chlorine and titanium had the (73111/6111/1) and (63321/531/41) contraction patterns, respectively, where a d-function has been added to the chlorine and a diffuse p- and d-function to the titanium. The auxiliary bases were Cl(5, 4; 5, 4) and Ti(5, 5; 5, 5), where the notation ( $k, l; m, n$ ) indicates that  $k$  exponents are used to generate  $k$  s-type fitting functions and that  $l$ -exponents are used to generate  $l$  sets of the s, p, d functions sharing the same exponent. The first pair of numbers indicate the basis used for the Coulomb fit and the second that used to fit the exchange-correlation contribution on the grid in the SCF procedure. The nomenclature Cl(5, 4; 5, 4) indicates that five s-type Gaussian functions are used for the inner part of the fit and four functions (using the same exponents) of s, p and d symmetry are used for the outer part. The final exchange-correlation contribution to the total energy is, however, calculated using accurate numerical quadrature.

We first tested the reliability of these bases by calculating some atomic properties. From the present DFT calculations, reported in table 1, it follows that the calculated titanium ionization potential from the  $d^2s^2(a^3F)$  state to the  $Ti^+ d^2s(a^4F)$  state is 6.86 eV, 0.03 eV greater than the experimental value (Moore 1952), while the  $Ti^+ d^2s(^4F)-d^3(^4F)$  energy splitting deviates by 0.76 eV from the observed value (Moore 1952). For the particular states referred to above, the following occupations have been used:  $d_{2z^2-x^2-y^2}d_{x^2-y^2}s^2$  for  $d^2s^2$ ,  $d_{2z^2-x^2-y^2}d_{x^2-y^2}s$  for  $d^2s$  and  $d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}$  for  $d^3$ . Even though the calculated  $d^2s(^4F)-d^3(^4F)$  splitting is somewhat dramatic, it is in agreement with the recent DFT calculations by Bauschlicher (1996). The reason is attributed to the fact that, in DFT, the correlation and exchange functionals often overestimate the corresponding effects. Fortunately, it is shown that this does not necessarily affect the nature of the molecular ground state (Bauschlicher

Table 1. DFT atomic energies

Species	Configuration	Energy (au)	$\Delta E_{\text{DFT}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{Exp}}$ (eV)
Ti <sup>+</sup>	a <sup>4</sup> F(3d <sup>2</sup> 4s)	-849.074 421	0	0 <sup>a</sup>
	b <sup>4</sup> F(3d <sup>3</sup> )	-849.098 383	-0.65	0.11 <sup>a</sup>
	a <sup>4</sup> P(3d <sup>3</sup> )	-849.049 958	0.67	1.14 <sup>a</sup>
	b <sup>4</sup> P(3d <sup>2</sup> 4s)	-849.025 522	1.33	1.21 <sup>a</sup>
Ti	a <sup>3</sup> F(3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> )	-849.326 713	-6.86	-6.83 <sup>a</sup>
Cl <sup>-</sup>	a <sup>1</sup> S(2p <sup>6</sup> )	-460.307 424	0	0 <sup>b</sup>
Cl	a <sup>2</sup> P(2p <sup>5</sup> )	-460.177 492	3.54	3.65 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> From Moore (1952).

<sup>b</sup> From Hotop and Lineberger (1975).

1996). Finally, the chlorine electron affinity is computed 0.11 eV lower than the usually accepted value (Hotop and Lineberger 1975).

The LFT method is based on the integer charge assumption (Field 1982). As predicted according to the energetical criterion of Mandich *et al.*, the TiCl radical can reasonably well be treated as formed by the interacting Ti<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions (see table 4 and equation (3) of Mandich *et al.* 1986). It should be noted that this formal integer charge ionicity does not correspond to the real distribution of charges in the molecule, i.e. it leads to erroneous dipole moments (Wang and Schwarz 1995, Schamps *et al.* 1995). Crudely speaking, the lowest states of the Ti<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> and Ti<sup>0</sup>Cl<sup>0</sup> structures are separated by

$$\frac{14.4}{r_e} - [IP(\text{Ti}) - EA(\text{Cl})] \sim 24\,850 \text{ cm}^{-1}$$

with  $r_e \sim 2.3 \text{ \AA}$ ,  $IP(\text{Ti}) = 6.83 \text{ eV}$  (Moore 1952) and  $EA(\text{Cl}) = 3.651 \text{ eV}$  (Hotop and Lineberger 1975). In the LFT model, the molecular energy levels are found by calculating the Ti<sup>+</sup> atomic levels perturbed by the Cl<sup>-</sup> anion, considered as a point charge located at  $r_e$ . A general LFT treatment of molecular spectra proceeds in three steps (Spain and Morse 1992).

(a) Calculation of the global ligand field and spin-orbit Hamiltonian

$$H = \sum_k B_0^k C_0^k + H_{\text{SO}}$$

within a given electronic configuration. The first term on the right-hand side is the ligand field Hamiltonian written in tensorial form,  $B_0^k$  and  $C_0^k$  being the radial and angular parts, respectively (the subscript 0 refers to the axial symmetry of diatomic molecules).

(b) Diagonalization of  $H$ .

(c) Fit of some eigenvalues of  $H$  to available experimental data.

In this study we restrict our LFT treatment for TiCl to the first two steps.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Excitation energies

In this study we focus our attention on some high multiplicity (quartet) states of TiCl obtained by combining  $\sigma$ ,  $\pi$  and  $\delta$  electronic valence orbitals. The calculated states are:  $\delta\pi\sigma[{}^4\Phi, {}^4\Pi]$ ,  $\delta^2\sigma[{}^4\Sigma^-]$ ,  $\delta\sigma^2[{}^4\Delta]$ ,  $\pi^2\sigma[{}^4\Sigma^-]$ ,  $\delta\pi^2[{}^4\Delta]$ ,  $\delta^2\pi[{}^4\Pi]$  and  $\pi\sigma^2[{}^4\Pi]$ . The doublet states, theoretically defined by combinations of several Slater determinants, have not been calculated because the utilized version of the deMon program can only optimize

energies of monodeterminantal states. Another problem, specific to DFT, is encountered when distinguishing the  $\delta^+\pi^+\sigma[{}^4\Phi]$  and  $\delta^+\pi^-\sigma[{}^4\Pi]$  molecular states. Picking up this effect needs to go beyond the theory (Dunlap 1987) and this is out of the aim of our DFT–LFT study. By specifying the orbital occupation as  $\delta\pi\sigma$  we obtain an equal mixture of the two true states,  ${}^4\Phi$  and  ${}^4\Pi$ , and thus an energy which is the average of the energies of the two states; the  ${}^4\Phi$  state will thus be computed somewhat too high in the DFT calculations. However, as actually obtained in the DFT calculations and predicted by the basic principles of LFT (see below), the actual ground state is the  ${}^4\Phi$ ; this is further supported by the recent observations by Ram *et al* (1997a). Thus the uncertainty in the exact energy position of the  ${}^4\Phi$  state will not affect the ordering of the states, but introduces some uncertainty in the excitation energies of the higher states relative to the ground state. Each of the seven states studied in the DFT calculations has furthermore been characterized by calculating their  $\omega_e$  and  $r_e$  values; the DFT results, including the net charge on titanium, are collected in table 2.

As reported above, the TiCl radical is best described by the  $\text{Ti}^+\text{Cl}^-$  structure. The lowest terms of  $\text{Ti}^+$  are  $3d^2({}^3F)4s[{}^2,{}^4F]$  and  $3d^3[{}^4F]$  (Moore 1952). Using Hartree–Fock wavefunctions (Clementi and Roetti 1974), the  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$  term is found to be stabilized with respect to the  $3d^3[{}^4F]$  one by  $\Delta B_0^0(3d^24s, 3d^3) \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ . On the other hand, the negative charge of the ligand leads to a  ${}^4\Phi < {}^4\Sigma^- < {}^4\Pi < {}^4\Delta$  ordering for the  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$  configuration and to  ${}^4\Delta < {}^4\Pi < {}^4\Sigma^- < {}^4\Phi$  for  $3d^3[{}^4F]$ . Therefore, the expected ground state should be the  ${}^4\Phi$  of the  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$  configuration.

The LFT calculations have been performed in Hund's case (a). The  $H$  matrix (containing ligand field and spin–orbit interactions) was calculated for both the  $3d^2({}^3F)4s[{}^2,{}^4F]$  and  $3d^3[{}^4F]$  configurations including interactions between them by means of the  $B_0^2(d^3, d^2s)$  ligand field parameter. The resulting matrix has the symmetrical form:

	$d^2({}^3F)s[{}^2,{}^4F]$	$d^3[{}^4F]$
$d^2({}^3F)s[{}^2,{}^4F]$	A	C
$d^3[{}^4F]$	C	B

where the A block has been calculated previously by Spain and Morse (1992, see table V of that work) while the B and C blocks are reported in table 3. The radial ligand field parameters,  $B_0^k$ , were calculated using Hartree–Fock wavefunctions of  $\text{Ti}^+$  (Clementi and Roetti 1974). Diagonalization of  $H$  gives the transition energies summarized in table 4 together with the leading percentages of states (note that the bracketed numbers in the fifth column refer to the numbered labels in the first column). Among the calculated LFT states, only five states had their counterparts in the DFT calculations, i.e.  $X^4\Phi_{\delta\pi\sigma}$ ,  ${}^4\Sigma_{\delta^2\sigma}^-$ ,  ${}^4\Delta_{\delta\pi^2}$ ,  ${}^4\Delta_{\delta\sigma^2}$  and  ${}^4\Pi_{\delta^2\pi}$  (see table 2 and figure 1). Excepting the  ${}^4\Delta_{\delta\sigma^2}$  state, the remaining four states are reproduced in the correct energy order and the relative energy deviations

$$\delta = \frac{|T_e^{\text{DFT}} - T_e^{\text{LFT}}|}{T_e^{\text{DFT}}}$$

Table 2. Spectroscopic parameters of TiCl computed using DFT and LFT<sup>a</sup>.

State	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$ (%)	$r_e$ ( $\text{\AA}$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Net charge (Ti) (e)
$^4\Phi_{\delta\pi\sigma}$	0	—	2.28	397	0.35
	0	—	—	—	1
$^4\Sigma_{\delta^2\sigma}$	1 575	18	2.25	388	0.32
	1 296	—	—	—	1
$^4\Delta_{\delta\sigma^2}$	3 801	44	2.32	398	0.31
	5 482	—	—	—	1
$^4\Sigma_{\pi^2\sigma}$	5 294	—	2.31	400	0.38
	—	—	—	—	—
$^4\Delta_{\delta\pi^2}$	6 182	17	2.38	388	0.48
	5 138	—	—	—	1
$^4\Pi_{\delta^2\pi}$	10 278	16	2.33	394	0.44
	8 612	—	—	—	1
$^4\Pi_{\pi\sigma^2}$	14 815	—	2.34	412	0.34
	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> The second line for each state contains the available LFT results obtained at  $r_e \sim 2.3 \text{ \AA}$ .

are within 18% (see table 2). Recalling that the spectrum of the chloride of a given metal is generally more contracted than that of the corresponding fluoride, we note that our LFT  $^4\Phi\text{-X } ^4\Phi$  transition energy ( $\sim 11\,600 \text{ cm}^{-1}$ ) for TiCl obeys this trend when compared with the corresponding excitation energy for TiF ( $\sim 15\,000 \text{ cm}^{-1}$ ), which was recently reported by Ram *et al* (1997a). Unfortunately, since the excited  $^4\Phi$  state arises from the same configuration as the ground state ( $\delta\pi\sigma$ , where  $\sigma$  refers to  $\sigma_s$  for the  $\text{X } ^4\Phi$  and to  $\sigma_d$  for the excited  $^4\Phi$ ), it is not possible to locate it accurately with the deMon code.

To corroborate the linkage between the LFT and DFT states and to try to explain the poorer agreement for the  $^4\Delta_{\delta\sigma^2}$  state one needs to understand the orbital structure of all the calculated states.

### 3.2. Orbital structure of molecular states

The DFT net charge on the metal centre (table 2) is less than unity while LFT considers an integer charge +1. These ionicities have been widely discussed in previous papers (Wang and Schwarz 1995, Schamps *et al* 1995, Bencheikh *et al* 1997). In the presently calculated states, all internal orbitals are fully occupied and conserve their atomic character. The valence  $10\sigma$  and  $4\pi$  orbitals are essentially  $3p(\text{Cl})$  even though they exhibit some mixing with  $3d(\text{Ti})$  owing to polarization. This leads to an occupation of the type  $10\sigma^{(2-\epsilon_1)}4\pi^{(4-\epsilon_2)}$  on chlorine, giving rise to the structure  $\text{Ti}^{(1-\epsilon_1-\epsilon_2)}\text{Cl}^{(-1+\epsilon_1+\epsilon_2)}$  ( $\epsilon_1$  and  $\epsilon_2$  are defined to assume positive values for each state). The difference between LFT and variational (DFT or *ab initio*) ionicities lies in the fact that LFT assigns each orbital to a given centre even if it engulfs the other centre.

A crude estimate of the contribution of the  $3d^24s$  configuration is obtained directly from the total Mulliken s-populations: after filling all internal atomic s-orbitals for both centra, the remaining electrons will give the amount of involvement of the  $3d^24s$  state in the wavefunction. Using this assumption one can try to analyse the orbital structure of the DFT states following the order of table 2.

$^4\Phi_{\delta\pi\sigma}$ : This is the calculated ground state. Even though the dominant configuration is  $3d^2(3F)4s[4F]$ , the contribution of the  $3d^3[4F]$  configuration is about 25%, in good agreement

**Table 3.** Non-vanishing Hamiltonian matrix elements for the  $3d^3[{}^4F]$  configuration (left column) and the  $3d^3[{}^4F]-3d^2({}^3F)4s[{}^2,{}^4F]$  interaction terms (right column).

$3d^3[{}^4F]$ elements <sup>a</sup>	$3d^3[{}^4F]-3d^2({}^3F)4s[{}^2,{}^4F]$ elements <sup>b</sup>
$\Omega = \frac{1}{2}$ block	
$\langle {}^4\Delta_{1/2}   H   {}^4\Delta_{1/2} \rangle = -B_0^4/3 - \zeta$	
$\langle {}^4\Delta_{1/2}   H   {}^4\Pi_{1/2} \rangle = \zeta\sqrt{5/6}$	
$\langle {}^4\Pi_{1/2}   H   {}^4\Pi_{1/2} \rangle = -3B_0^2/35 + B_0^4/21 - \zeta/6$	$\langle {}^4\Pi_{1/2}   H   {}^4\Pi_{1/2} \rangle = -3B_0^2(d, s)/5\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Pi_{1/2}   H   {}^4\Sigma_{1/2}^- \rangle = 2\zeta/\sqrt{3}$	
$\langle {}^4\Pi_{-1/2}   H   {}^4\Pi_{-1/2} \rangle = -3B_0^2/35 + B_0^4/21 - \zeta/2$	$\langle {}^4\Pi_{-1/2}   H   {}^4\Pi_{-1/2} \rangle = -3B_0^2(d, s)/5\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Pi_{-1/2}   H   {}^4\Sigma_{1/2}^- \rangle = \zeta$	
$\langle {}^4\Sigma_{1/2}^-   H   {}^4\Sigma_{1/2}^- \rangle = -4B_0^2/35 + 2B_0^4/7$	$\langle {}^4\Sigma_{1/2}^-   H   {}^4\Sigma_{1/2}^- \rangle = -4B_0^2(d, s)/5\sqrt{5}$
$\Omega = \frac{3}{2}$ block	
$\langle {}^4\Phi_{3/2}   H   {}^4\Phi_{3/2} \rangle = B_0^2/7 + B_0^4/7 - 3\zeta/2$	$\langle {}^4\Phi_{3/2}   H   {}^4\Phi_{3/2} \rangle = B_0^2(d, s)/\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Phi_{3/2}   H   {}^4\Delta_{3/2} \rangle = \zeta/\sqrt{2}$	
$\langle {}^4\Delta_{3/2}   H   {}^4\Delta_{3/2} \rangle = -B_0^4/3 - \zeta/3$	
$\langle {}^4\Delta_{3/2}   H   {}^4\Pi_{3/2} \rangle = \zeta\sqrt{10/3}$	
$\langle {}^4\Pi_{3/2}   H   {}^4\Pi_{3/2} \rangle = -3B_0^2/35 + B_0^4/21 + \zeta/6$	$\langle {}^4\Pi_{3/2}   H   {}^4\Pi_{3/2} \rangle = -3B_0^2(d, s)/5\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Pi_{3/2}   H   {}^4\Sigma_{3/2}^- \rangle = \zeta$	
$\langle {}^4\Sigma_{3/2}^-   H   {}^4\Sigma_{3/2}^- \rangle = -4B_0^2/35 + 2B_0^4/7$	$\langle {}^4\Sigma_{3/2}^-   H   {}^4\Sigma_{3/2}^- \rangle = -4B_0^2(d, s)/5\sqrt{5}$
$\Omega = \frac{5}{2}$ block	
$\langle {}^4\Phi_{5/2}   H   {}^4\Phi_{5/2} \rangle = B_0^2/7 + B_0^4/7 - \zeta/2$	$\langle {}^4\Phi_{5/2}   H   {}^4\Phi_{5/2} \rangle = B_0^2(d, s)/\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Phi_{5/2}   H   {}^4\Delta_{5/2} \rangle = \zeta\sqrt{2/3}$	
$\langle {}^4\Delta_{5/2}   H   {}^4\Delta_{5/2} \rangle = -B_0^4/3 + \zeta/3$	
$\langle {}^4\Delta_{5/2}   H   {}^4\Pi_{5/2} \rangle = \zeta\sqrt{5/6}$	
$\langle {}^4\Pi_{5/2}   H   {}^4\Pi_{5/2} \rangle = -3B_0^2/35 + B_0^4/21 + \zeta/2$	$\langle {}^4\Pi_{5/2}   H   {}^4\Pi_{5/2} \rangle = -3B_0^2(d, s)/5\sqrt{5}$
$\Omega = \frac{7}{2}$ block	
$\langle {}^4\Phi_{7/2}   H   {}^4\Phi_{7/2} \rangle = B_0^2/7 + B_0^4/7 + \zeta/2$	$\langle {}^4\Phi_{7/2}   H   {}^4\Phi_{7/2} \rangle = B_0^2(d, s)/\sqrt{5}$
$\langle {}^4\Phi_{7/2}   H   {}^4\Delta_{7/2} \rangle = \zeta/\sqrt{2}$	
$\langle {}^4\Delta_{7/2}   H   {}^4\Delta_{7/2} \rangle = -B_0^4/3 + \zeta$	
$\Omega = \frac{9}{2}$ block	
$\langle {}^4\Phi_{9/2}   H   {}^4\Phi_{9/2} \rangle = B_0^2/7 + B_0^4/7 + 3\zeta/2$	$\langle {}^4\Phi_{9/2}   H   {}^4\Phi_{9/2} \rangle = B_0^2(d, s)/\sqrt{5}$

<sup>a</sup> Parameters  $B_0^4$  and  $\zeta$  refer to  $B_0^4(3d^3)$  and  $\zeta(3d^3)$ , respectively.

<sup>b</sup> Parameter  $B_0^2(d, s)$  refers to  $B_0^2(3d^3, 3d^24s)$ .

with the LFT value (31%). The  $5\pi$  orbital is approximately

$$5\pi \sim 88\%3d_{\pi} + 4\%4p_{\pi} + 8\%3p_{\text{Cl}}.$$

The contribution of the  $3p_{\text{Cl}}$  orbital is due to the polarization effect which leads generally to a decrease of the total electronic energy. The  $1\delta$  orbital is a pure  $3d_{\pi}$ .

${}^4\Sigma_{\delta\sigma}^-$ : DFT and LFT are in agreement for this state. Similarly to the ground state, the dominant configuration is  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$  (73%). The LFT calculations led to the same dominant configuration but with a lesser contribution (56%) because of the strong interaction with the  ${}^4\Sigma^-(3d^3[{}^4F])$  which lies at  $\sim 9960 \text{ cm}^{-1}$ . It should be noted that the small contribution of the  $3p_{\text{Cl}}$  orbital (less than 1%) leads to a smaller polarization decrease of the electronic energy with respect to the ground state.

${}^4\Delta_{\delta\sigma}^2$ : The dominant configuration is  $3d^2({}^3F)4s[{}^4F]$ , in good agreement with LFT. However, a detailed analysis of the  $12\sigma$  orbital shows a significant contribution ( $\sim 18\%$ )

**Table 4.** Excitation energies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) and configuration percentages of TiCl from LFT calculations<sup>a</sup>.

No <sup>b</sup>	$\Omega$	Configuration	Energy	Composition	
1	${}^4\Phi_{9/2}$	9/2	$3d^3({}^4F)$	11 707	0.69[1] + 0.31[32]
2	${}^4\Phi_{7/2}$	7/2	"	11 614	0.69[2] + 0.31[33]
3	${}^4\Phi_{5/2}$	5/2	"	11 519	0.69[3] + 0.31[34]
4	${}^4\Phi_{3/2}$	3/2	"	11 424	0.69[4] + 0.31[35]
5	${}^2\Delta_{5/2}$	5/2	$3d^2({}^3F)4s$	10 455	1.00[5]
6	${}^2\Delta_{3/2}$	3/2	"	10 390	0.63[6] + 0.37[8]
7	${}^2\Pi_{1/2}$	1/2	"	10 212	0.84[7] + 0.16[11]
8	${}^2\Pi_{3/2}$	3/2	"	10 148	0.58[8] + 0.37[6] + 0.03[10] + 0.02[30]
9	${}^4\Sigma_{1/2}^-$	1/2	$3d^3({}^4F)$	9 980	0.55[9] + 0.42[31] + 0.03[11]
10	${}^4\Sigma_{3/2}^-$	3/2	"	9 966	0.54[10] + 0.41[30] + 0.05[8]
11	${}^2\Sigma_{1/2}^-$	1/2	$3d^2({}^3F)4s$	9 847	0.83[11] + 0.16[7] + 0.01[9]
12	${}^4\Pi_{5/2}$	5/2	$3d^3({}^4F)$	8 824	0.52[12] + 0.48[26]
13	${}^4\Pi_{3/2}$	3/2	"	8 784	0.52[13] + 0.48[27]
14	${}^4\Pi_{1/2}$	1/2	"	8 748	0.52[14] + 0.48[28]
15	${}^4\Pi_{-1/2}$	-1/2	"	8 723	0.52[15] + 0.48[29]
16	${}^2\Phi_{7/2}$	7/2	$3d^2({}^3F)4s$	8 529	1.00[16]
17	${}^2\Phi_{5/2}$	5/2	"	8 298	1.00[17]
18	${}^4\Delta_{7/2}$	7/2	"	5 752	1.00[18]
19	${}^4\Delta_{5/2}$	5/2	"	5 677	1.00[19]
20	${}^4\Delta_{3/2}$	3/2	"	5 602	1.00[20]
21	${}^4\Delta_{1/2}$	1/2	"	5 526	1.00[21]
22	${}^4\Delta_{7/2}$	7/2	$3d^3({}^4F)$	5 382	1.00[22]
23	${}^4\Delta_{5/2}$	5/2	"	5 324	1.00[23]
24	${}^4\Delta_{3/2}$	3/2	"	5 266	1.00[24]
25	${}^4\Delta_{1/2}$	1/2	"	5 208	1.00[25]
26	${}^4\Pi_{5/2}$	5/2	$3d^2({}^3F)4s$	2 490	0.52[26] + 0.48[12]
27	${}^4\Pi_{3/2}$	3/2	"	2 466	0.52[27] + 0.48[13]
28	${}^4\Pi_{1/2}$	1/2	"	2 437	0.52[28] + 0.48[14]
29	${}^4\Pi_{-1/2}$	-1/2	"	2 391	0.52[29] + 0.48[15]
30	${}^4\Sigma_{3/2}^-$	3/2	"	1 456	0.56[30] + 0.44[10]
31	${}^4\Sigma_{1/2}^-$	1/2	"	1 450	0.56[31] + 0.44[9]
32	${}^4\Phi_{9/2}$	9/2	"	316	0.69[32] + 0.31[1]
33	${}^4\Phi_{7/2}$	7/2	"	210	0.69[33] + 0.31[2]
34	${}^4\Phi_{5/2}$	5/2	"	104	0.69[34] + 0.31[3]
35	${}^4\Phi_{3/2}$	3/2	"	0	0.69[35] + 0.31[4]

<sup>a</sup> Parameters used in the calculations are (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $B_0^2(3d^2({}^3F)4s) = 6913$ ,  $B_0^2(3d^3({}^4F)) = 8662$ ,  $B_0^4(3d^2({}^3F)4s) = 2040$ ,  $B_0^4(3d^3({}^4F)) = 3172$ ,  $\Delta B_0^0(3d^3({}^4F), 3d^2({}^3F)4s) = 1104$ ,  $B_0^2(3d^3, 3d^24s) = 11 783$ ,  $\zeta(3d^2({}^3F)4s) = 113$ ,  $\zeta(3d^3({}^4F)) = 87$ ,  $G_2(3d, 4s) = 1578$ .

<sup>b</sup> The labels correspond to the Hund's case (a) basis functions before diagonalization and to the dominant character of the states (see the last column).

from the high-lying ( $\sim 30\,000\text{ cm}^{-1}$ )  $3d^2({}^3F)4p[{}^4G]$  configuration. In our LFT calculations, this configuration has been omitted, leading to the poorer agreement between the DFT and LFT energies ( $\delta = 44\%$ ) observed for this state. Schall *et al* (1987) have already established that the  $p\sim s$  ligand field interaction is very strong and should be taken into account for successful LFT calculations. The best estimate of the LFT value should be  $T_e^{\text{DFT}}(1-0.18) \sim 3117\text{ cm}^{-1}$ .

${}^4\Sigma_{\pi^2\sigma}^-$ : This state had no counterpart in our LFT calculations. However, the contribution of the  $s$  atomic orbital ( $\sim 77\%$ ) in the  $11\sigma$  molecular orbital allows us to attribute this state to the  $3d^2({}^3P)4s[{}^4P]$  configuration. The  $5\pi$  is almost pure  $3d_{\pi_1}$ .

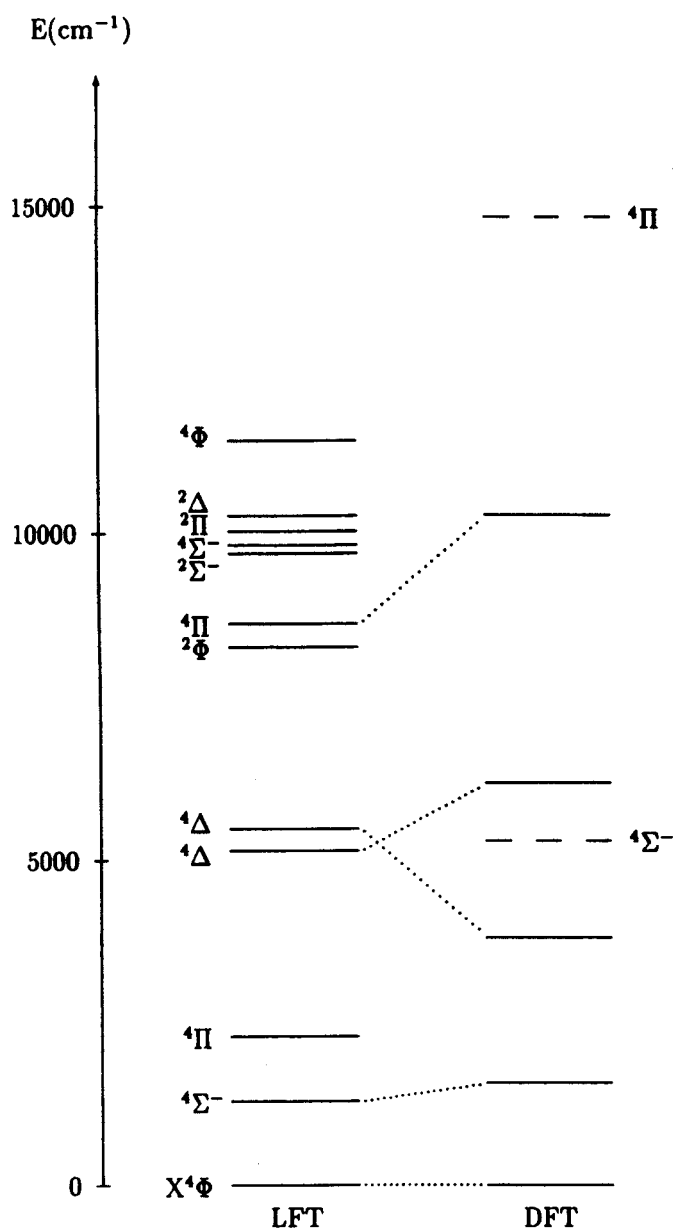


Figure 1. Comparison of DFT and LFT low-lying energy levels of TiCl. Note that the LFT values taken from table 4 have been spin-orbit averaged for each multiplet.

${}^4\Delta_{\delta\pi^2}$ : This state is almost pure  $3d^3[{}^4F]$ , in accord with LFT. The  $5\pi$  orbital presents a slight contamination from  $3p_{Cl}$  (5%) leading to a lesser polarization decrease of the energy with respect to the  $X^4\Phi$  state.

${}^4\Pi_{\delta^2\pi}$ : The dominant configuration is  $3d^3[{}^4F]$ , with some contribution of the  $4p_{Ti}$  (8%) and  $3p_{Cl}$  (5%) orbitals in the  $5\pi$  orbital. The LFT and DFT relative energy deviation is of the same order of magnitude as the  ${}^4\Sigma_{\delta^2\sigma}$  and  ${}^4\Delta_{\delta\pi^2}$  states.

${}^4\Pi_{\pi\sigma^2}$ : This state, like  ${}^4\Sigma_{\pi^2\sigma}$ , did not have a counterpart in the calculated LFT states. The  $5\pi$  orbital is mainly of  $3d$  character. However, it should be noted that there is a significant contribution from  $3p_{Cl}$  in the  $5\pi$  (12%) and the  $12\sigma$  (11%) orbitals and from  $4p_{Ti}$  in  $12\sigma$  (16%). These non-negligible contaminations must cause a deviation of the spin-orbit splitting from that predicted by the  $+1/-1$  ionic model.



Overall, it is gratifying to note that the dominant characters are in agreement with those given by the LFT calculations (see table 4). As reported above, excepting the  ${}^4\Delta_{\delta\sigma^2}$  state, the relative energy deviations are acceptable and the shifting up of the DFT values with respect to those given by LFT (see figure 1) is understandable from polarization effects which seem to be more important in the ground state, while, in the LFT calculations, the electronic cloud of chlorine is not taken into account (non-polarizable) and the total charge is concentrated at the nucleus.

To our knowledge, there is no experimental determination of the dissociation energy of TiCl available. We estimate this quantity for the ground state with respect to neutral ground-state atoms Ti( $a^3F$ ) and Cl( ${}^2P$ ) by means of

$$D_0 = E(\text{Ti}) + E(\text{Cl}) - E(\text{TiCl}, r_e) - \frac{\omega_e}{2}.$$

Using the  $\omega_e(X^4\Phi)$  of table 2, one obtains a value of 4.78 eV. Note that, since both the  $IP$  of Ti and the electron affinity of chlorine are well reproduced by the present calculations, determining the binding energy from the ionic limit does not significantly affect the computed value. In view of the previous similar calculations on CrF and CrCl (Bencheikh *et al* 1997) which led to good agreement with experiment, especially for the chloride, our value can be considered as a good estimate. The derivation of  $D_0$  in LFT, on the other hand, requires several empirical parameters such as the equilibrium distance, the free ligand polarizability and the accurate form of the repulsion potential between Ti and Cl at small distances (Rice *et al* 1985). This calculation cannot be carried out if experimental data are not available.

### 3.3. The ionization process of TiCl and structure of $\text{TiCl}^+$

The  $\text{TiCl}^+$  cation was first observed in emission by Lanini (1972) by using a hollow cathode glow discharge through  $\text{TiCl}_4/\text{He}$ . Recently, Balfour and Chandrasekhar (1990) tentatively assigned the yellow–green system to a  ${}^3\Pi$ – ${}^3\Delta$  transition. On the basis of LFT, Kaledin *et al* (1995) found that the ground state of this cation should be a  ${}^3\Phi$  state and re-assigned the observed system to a  ${}^3\Delta$ – ${}^3\Phi$  transition. The experimental confirmation of this fact was reported shortly after by Kaledin *et al* (1996) using an absorption technique, and by Focsa *et al* (1997a) using a velocity modulation technique. Very recently, Focsa *et al* (1997b) observed and analysed a new low-lying  ${}^3\Delta$  state. They found it to lie about  $2000\text{ cm}^{-1}$  below the position predicted by Kaledin *et al* (1995).

Aufbau DFT calculations on the ground state of  $\text{TiCl}^+$  have led, unfortunately, to a  ${}^3\Delta$  state as the predicted lowest state. The first  ${}^3\Phi$  state lies at  $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  above, but is contaminated through admixture of the  ${}^3\Pi$  state of the same orbital occupation. It is difficult to estimate the effect on the computed energy from this (artificial) mixing of the two states, but it is clear that the true  ${}^3\Phi$  energy should be substantially lower than what is obtained and thus it is very likely that this is the true ground state. Despite this problem in reproducing the observed ground state, we have estimated the ionization potential from the  $X^4\Phi$  state of TiCl to the supposed  $X^3\Phi$  state of  $\text{TiCl}^+$  and found it to be  $\sim 7.06 \pm 0.25\text{ eV}$ , where the uncertainty is estimated from the energy difference between the  ${}^3\Phi$  and  ${}^3\Delta$  states. Finally, in view of our calculations (Bencheikh 1997b), the ground state of the cation arises from the  $\dots 10\sigma^2 4\pi^4 1\delta^1 5\pi^1$ , where the valence  $1\delta$  and  $5\pi$  molecular orbitals are essentially  $3d_{\pi}$  atomic orbitals. Hence the  $\text{TiCl}^+$  ground state results from a  $\sigma_s^{-1}$  ionization of the TiCl  $X^4\Phi$  ground state.

The ground state of  $\text{TiCl}^+$  can be viewed in two ways: (1) starting from the ground state of TiCl, the non-bonding  $4s$  electron is removed, or (2) starting from  $\text{Ti}^+$  and Cl,

Table 5. Excitation energies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) and configuration percentages of  $\text{TiCl}^+$ .

No. <sup>a</sup>	$\Omega$	Config.	Calc. <sup>b</sup>	Calc. <sup>b</sup>	Exp.	Composition
1	$^1\Sigma_{0e}^+$	$3d^2(^1G)$	45 800			0.92[1] + 0.08[4]
2	$^1\Sigma_{0e}^+$	$3d^2(^1S)$	42 320			0.92[2] + 0.05[4] + 0.03[27]
3	$^1\Pi_1$	$3d(^2D)4s$	27 656	24 757		0.56[3] + 0.41[16] + 0.03[25]
4	$^1\Sigma_{0e}^+$	"	23 699	27 430		0.79[4] + 0.07[2] + 0.07[1] + 0.04[27] + 0.02[9]
5	$^1\Delta_2$	2	23 661	21 280		0.53[5] + 0.30[15] + 0.07[26] + 0.05[6] + 0.03[18]
6	$^3\Pi_2$	2	23 421	21 470		0.58[6] + 0.29[18] + 0.05[5] + 0.04[30] + 0.03[15]
7	$^3\Pi_1$	1	23 386	21 360		0.64[7] + 0.31[19] + 0.05[29]
8	$^3\Pi_{0f}$	$0_f$	23 334	21 300		0.65[8] + 0.31[21] + 0.04[31]
9	$^3\Pi_{0e}$	$0_e$	23 308	21 296		0.61[9] + 0.31[20] + 0.04[28] + 0.03[4]
10	$^3\Sigma_1^+$	1	22 048	24 038		1.00[10]
11	$^3\Sigma_{0f}^+$	$0_f$	22 044	24 056		1.00[11]
12	$^3\Delta_3$	3	18 100	18 062	18 105 <sup>d</sup>	0.88[12] + 0.12[34]
13	$^3\Delta_2$	2	17 987	17 937	17 985 <sup>d</sup>	0.88[13] + 0.12[35]
14	$^3\Delta_1$	1	17 875	17 821	17 873 <sup>d</sup>	0.88[14] + 0.12[36]
15	$^1\Delta_2$	2	$3d^2(^1G)$	17 395		0.59[15] + 0.23[26] + 0.17[5]
16	$^1\Pi_1$	1	"	16 620		0.58[16] + 0.42[3]
17	$^1\Phi_3$	3	"	16 063	16 010	1.00[17]
18	$^3\Pi_2$	2	$3d^2(^3P)$	13 219		0.66[18] + 0.34[6]
19	$^3\Pi_1$	1	"	13 160		0.66[19] + 0.34[7]
20	$^3\Pi_{0e}$	$0_e$	"	13 101		0.66[20] + 0.34[9]
21	$^3\Pi_{0f}$	$0_f$	"	13 097		0.66[21] + 0.34[8]
22	$^1\Gamma_4$	4	$3d^2(^1G)$	12 672	12 591	1.00[22]
23	$^3\Sigma_1^-$	1	$3d^2(^3P)$	11 494		0.90[23] + 0.08[32] + 0.02[25]
24	$^3\Sigma_{0e}^-$	$0_e$	"	11 481		0.92[24] + 0.08[33]
25	$^1\Pi_1$	1	$3d^2(^1D)$	10 507	10 589	0.94[25] + 0.02[23] + 0.02[16] + 0.02[3]
26	$^1\Delta_2$	2	"	10 338	12 966	0.69[26] + 0.24[5] + 0.07[15]
27	$^1\Sigma_{0e}^+$	$0_e$	"	9 539	9 845	0.92[27] + 0.06[4]
28	$^3\Pi_{0e}$	$0_e$	$3d^2(^3F)$	1 642	1 858	0.50[28] + 0.42[33] + 0.04[24]
29	$^3\Pi_1$	1	"	1 628	1 907	0.62[29] + 0.30[32] + 0.03[23] + 0.02[7]
30	$^3\Pi_2$	2	"	1 591	1 934	0.94[30] + 0.03[6] + 0.02[18]
31	$^3\Pi_{0f}$	$0_f$	"	1 459	1 904	0.96[31] + 0.02[21] + 0.02[8]
32	$^3\Sigma_1^-$	1	"	1 338	1 362	0.61[32] + 0.31[29] + 0.05[23]
33	$^3\Sigma_{0e}^-$	$0_e$	"	1 247	1 335	0.49[33] + 0.45[28] + 0.04[24]
34	$^3\Delta_3$	3	"	676	2 653	654 <sup>e</sup> 0.85[34] + 0.11[12] + 0.04[38]
35	$^3\Delta_2$	2	"	543	2 577	541 <sup>e</sup> 0.85[35] + 0.11[13] + 0.04[39]
36	$^3\Delta_1$	1	"	408	2 481	431 <sup>e</sup> 0.88[36] + 0.12[14]
37	$^3\Phi_4$	4	"	372	285	383 <sup>d</sup> 1.00[37]
38	$^3\Phi_3$	3	"	176	142	189 <sup>d</sup> 0.96[38] + 0.04[12]
39	$^3\Phi_2$	2	"	0	0	0 <sup>d</sup> 0.96[39] + 0.04[13]

<sup>a</sup> The labels correspond to the Hund's case (a) basis functions before diagonalization and to the dominant character of the states (see the last column).

<sup>b</sup> Present work, parameters used in the calculations are (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $B_0^2(3d^2) = 9165$ ,  $B_0^2(3d4s) = 9525$ ,  $B_0^4(3d^2) = 2257$ ,  $B_0^4(3d4s) = 2782$ ,  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s) = 20\,644 \pm 3$ ,  $B_0^2(3d, 4s) = 12\,535 \pm 5$ ,  $\zeta(3d^2) = 118 \pm 2$ ,  $\zeta(3d4s) = 111 \pm 5$ ,  $B(3d^2) = 834.7$ ,  $C(3d^2) = 2924$ ,  $G_2(3d, 4s) = 1689$ .

<sup>c</sup> From Kaledin *et al* (1995).

<sup>d</sup> From Focsa *et al* (1997a).

<sup>e</sup> From Focsa *et al* (1997b), the deperturbed values were considered.

a covalent bond is formed between the two species. However, as the Ti–Cl bond is essentially ionic (see section 2) and as, near  $r_e$ , the removed electron is mainly located on the metal,  $\text{TiCl}^+$  can be reasonably described by the  $\text{Ti}^{2+}\text{Cl}^-$  ionic structure, even though its low-lying states contain an important contribution from the covalent structure

(the Mulliken population analysis leads to the  $\text{Ti}^{+1.11}\text{Cl}^{-0.11}$  structure for the supposed  ${}^3\Phi$  ground state). This is the viewpoint of LFT supported by the criterion of Mandich *et al* (1986). Therefore, we have employed the integer charge model also in our calculations on  $\text{TiCl}^+$ .

The ligand field calculations were then carried out in Hund's case (a) for both the  $\text{Ti}^{2+} 3d^2({}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S)$  and  $3d4s({}^1, {}^3D)$  configurations, which are expected to give rise to most of the low-lying states of  $\text{TiCl}^+$ . The two configurations are treated simultaneously in a global matrix, including interactions between them. The matrix elements are available from CF or MB upon request. The ligand field Hamiltonian was defined by 11 parameters:  $\zeta(3d^2)$ ,  $\zeta(3d4s)$ ,  $B(3d^2)$ ,  $C(3d^2)$ ,  $G_2(3d, 4s)$ ,  $B_0^2(3d^2)$ ,  $B_0^2(3d4s)$ ,  $B_0^4(3d^2)$ ,  $B_0^4(3d4s)$ ,  $B_0^2(3d^2, 3d4s)$  and  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s) = B_0^0(3d^2) - B_0^0(3d4s)$ . The  $B(3d^2)$ ,  $C(3d^2)$  and  $G_2(3d, 4s)$  parameters were held fixed at the  $\text{Ti}^{2+}$  free atomic data (Shadmi *et al* 1969). The radial parameters  $B_0^2(3d^2)$ ,  $B_0^2(3d4s)$ ,  $B_0^4(3d^2)$  and  $B_0^4(3d4s)$  were also held fixed in the fit, adopting for them the calculated values from Kaledin *et al* (1995). Four parameters, namely  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s)$ ,  $B_0^2(3d^2, 3d4s)$ ,  $\zeta(3d^2)$  and  $\zeta(3d4s)$  were freely varied to fit the energy levels of the experimentally known  $X^3\Phi$ ,  $A^3\Delta$  and  $[17.8]^3\Delta$  states (Focsa *et al* 1997a, b). Resulting excitation energies and eigenvectors obtained are presented in table 5, along with values of the parameters involved in the fit. The results of Kaledin *et al* (1995) are also reported for comparison. Overall, the fitted  $\zeta(3d^2)$  and  $\zeta(3d4s)$  parameters are in agreement with the free  $\text{Ti}^{2+}$  data of Shadmi *et al* (1969) and the stabilization term,  $\Delta B_0^0(3d^2, 3d4s)$ , is close to that of Kaledin *et al* (1995). Note that the  $3d^2[{}^3F]$  monoconfigurational LFT calculations should give rise to the  ${}^3\Phi < {}^3\Sigma^- < {}^3\Pi < {}^3\Delta$  energy ordering, as obtained by Kaledin *et al* (1995). However, the experimental observations (Focsa *et al* 1997a, b) locate the  $A^3\Delta(3d^2)$  state just above the  $X^3\Phi$  ground state. This downward shift was possible only by considering the  $s\sim d$  interaction between  $3d^2$  and  $3d4s$  configurations by means of the  $B_0^2(3d^2, 3d4s)$  ligand field parameter.

The main sources of errors in the ligand field calculations can be attributed to the choice of (1) a unique value of  $r_e$  for all the states (parallel potential energy curves), and (2) a unique value of spin-orbit parameters for all the states arising from the same electronic configuration. This explains the slight deviations between our LFT and observed values for both the  $X^3\Phi$  and  $A^3\Delta$  states.

#### 4. Conclusion

An overall agreement has been obtained between LFT and DFT calculations for the TiCl radical. As expected from the usual contraction of spectra of chlorides with respect to fluorides, the  ${}^4\Phi\text{-}X^4\Phi$  transition in TiCl is found at a lower energy than what has recently been observed by Ram *et al* (1997a) for the corresponding transition in TiF. The ionization of this species, in its ground state, is understood as resulting from a  $\sigma_s^{-1}$  process, leading to the  ${}^3\Phi$  observed ground state of  $\text{TiCl}^+$ . The ionization energy has been estimated to be  $\sim 7.06 \pm 0.25$  eV. Finally, our calculations are accurate enough to help future observations on these radicals.

#### Acknowledgments

We thank Dr R S Ram and Professor P F Bernath for providing their papers on TiF (Ram *et al* 1997b) and TiCl (Ram and Bernath 1997b) prior to publication. The 'Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications' (CERLA) is supported by the Ministère chargé de

la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions.

*Note added in proof.* During the refereeing process of this paper, the experimental observation of the  $C^4\Delta-X^4\Phi$ ,  $G^4\Phi-X^4\Phi$ , and  $G^4\Phi-C^4\Delta$  systems of TiCl was reported by Ram and Bernath (1997b). The excitation energies they found for the  $C^4\Delta$  and  $G^4\Phi$  states were, respectively,  $3300\text{ cm}^{-1}$  (to be compared with our  $3800\text{ cm}^{-1}$  DFT value) and  $10900\text{ cm}^{-1}$  (to be compared with our  $11400\text{ cm}^{-1}$  LFT value).

## References

- Averyanov A S and Khait Y G 1989 *Opt. Spectrosc.* **67** 827–8
- Bacon A D and Zerner M C 1979 *Theor. Chim. Acta* **53** 21–54
- Bakalbassis E G, Stiakaki M D, Tsipis A C and Tsipis C A 1996 *Chem. Phys.* **205** 389–99
- Balfour W J and Chandrasekhar K S 1990 *J. Mol. Spectrosc.* **139** 242–52
- Bauschlicher C W 1996 *Chem. Phys.* **211** 163–9
- Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098–100
- Bencheikh M 1997 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30** L137–9  
 —1997 *J. Mol. Spectrosc.* **183** 419–20
- Bencheikh M, Koivisto R, Launila O and Flament J P 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 6231–9
- Boutassetta N, Allouche A R and Aubert-Frécon M 1996 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 1637–9
- Broclawik E 1995 *Int. J. Quantum Chem.* **56** 779–85
- Broclawik E and Salahub D R 1992 *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **26** 393–9  
 —1994 *Int. J. Quantum Chem.* **52** 1017–26
- Carette P, Dufour C and Pinchemel B 1993 *J. Mol. Spectrosc.* **161** 323–35
- Clementi E and Roetti C 1974 *At. Data Nucl. Data Tables* **14** 177–478
- Coulson K D and Claydon C R 1967 *Adv. High Temp. Chem.* **1** 43
- Delaval J M and Schamps J 1982 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15** 4137–49
- Diebner R L and Kay J G 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 3547–54
- Dufour C, Schamps J and Barrow R F 1982 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15** 3819–28
- Dunlap B I 1987 *Adv. Chem. Phys.* **69** 287
- Field R W 1982 *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86** 771–9
- Focsa C, Dufour C, Pinchemel B, Hadj Bachir I and Huet T R 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9044–9
- Focsa C, Pinchemel B, Femenias J-L and Huet T R 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 10365–72
- Gambi R 1975 *Gazz. Chim. Ital.* **105** 27–35
- Hotop H and Lineberger W C 1975 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4** 539–76
- Kaledin L A, McCord J E and Heaven M C 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **173** 499–509
- Kaledin L A, Parrish J P and Heaven M C 1996 *51st Symp. on Molecular Spectroscopy (Columbus, OH)* ME08 Abstract
- Labanowski J and Andzelm J 1991 *Theory and Applications of Density Functional Methods in Chemistry* (New York: Springer)
- Langhoff S R, Bauschlicher C W and Partridge H 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 396–407
- Lanini K P 1972 *PhD Thesis* University of Michigan
- Mandich M L, Steigerwald M L and Reents W D Jr 1986 *J. Am. Chem. Soc.* **108** 6197–202
- Moore C E 1952 *Atomic Energy Levels* vol I and II (Washington, DC: National Bureau of Standards)
- Perdew J P 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8822–4  
 —1986 *Phys. Rev. B* **34** 7406
- Phillips J G and Davis S P 1989 *Astrophys. J. Suppl.* **71** 163–72
- Ram R S and Bernath P F 1997a *52nd Symp. on Molecular Spectroscopy (Columbus, OH)* TA10  
 —1997b *J. Mol. Spectrosc.* **186** 113–30
- Ram R S, Peers J R D, Teng Y, Adam A G, Muntianu A, Bernath P F and Davis S P 1997a *52nd Symp. on Molecular Spectroscopy (Columbus, OH)* TA08 Abstract  
 —1997b *J. Mol. Spectrosc.* **184** 186–201
- Ramirez-Solis A, Daudey J P and Teichteil C 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 7277–83
- Ramirez-Solis A, Schamps J and Delaval J M 1992 *Chem. Phys. Lett.* **188** 599–603
- Rice S F, Martin H and Field R W 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5023–34

- Salahub D R, Fournier P, Mlynarsky P, St Amant A and Ushio J 1991 *DFT in Chemistry* ed J K Labanowski and J Andzelm (New York: Springer) p 77
- Schall H, Dullick M and Field R W 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 2898–912
- Schamps J, Bencheikh M, Barthelat J C and Field R W 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 8004–13
- Shenyavskaya E A and Dubov V M 1985 *J. Mol. Spectrosc.* **113** 85–92
- Shenyavskaya E A, Kusyakov Y Y and Tatevskii V M 1962 *Opt. Spectrosc.* **12** 359–63
- Spain E M and Morse M D 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 4641–60
- Spinrad H and Wing R F 1969 *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **7** 249
- St-Amant A 1991 *PhD Thesis* University of Montreal
- Szasz L 1985 *Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules* (New York: Wiley)
- Vosko S H, Wilk L and Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200–11
- Wang S G and Schwarz W H E 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 11687–95
- Winter N W and Huestis D L 1987 *Chem. Phys. Lett.* **133** 311–16



# Annexe B





## The Low-Lying States of He<sub>2</sub>

C. Focsa,<sup>1</sup> P. F. Bernath,<sup>2</sup> and R. Colin

Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, Université Libre de Bruxelles, C.P. 160/09, 50 av. F. D. Roosevelt, 1050 Brussels, Belgium

Received April 21, 1998

The near-infrared emission spectrum of He<sub>2</sub>, excited in a Be hollow cathode discharge, has been recorded at high resolution using a Fourier transform spectrometer. The  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  (0–0, 1–1, 2–2, 1–0, and 2–1) and  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  (0–0 and 1–1) transitions have been observed in the 9000–15 000 cm<sup>-1</sup> spectral region.

A global analysis of the six lowest excited states of He<sub>2</sub> ( $c^3\Sigma_g^+$ ,  $b^3\Pi_g$ ,  $a^3\Sigma_u^+$ ,  $C^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Pi_g$ , and  $A^1\Sigma_u^+$ ) was carried out by combining our measurements with previously reported infrared data for the  $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$  system [S. A. Rogers *et al.*, *Mol. Phys.* **63**, 901 (1988)] and with laser measurements for the  $B^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$  transition [H. Solka *et al.*, *Mol. Phys.* **60**, 1179 (1987)]. To account for the fine structure in the  $a^3\Sigma_u^+$  state, high precision r.f. measurements were included in the global fit. A consistent set of improved molecular constants was derived for the  $c^3\Sigma_g^+$  ( $v = 0, 1, \text{ and } 2$ ),  $b^3\Pi_g$  ( $v = 0 \text{ and } 1$ ),  $a^3\Sigma_u^+$  ( $v = 0, 1, \text{ and } 2$ ),  $C^1\Sigma_g^+$  ( $v = 0 \text{ and } 1$ ),  $B^1\Pi_g$  ( $v = 0 \text{ and } 1$ ), and  $A^1\Sigma_u^+$  ( $v = 0 \text{ and } 1$ ) levels. A study of the vibrational dependence of these constants was also performed, leading to the equilibrium parameters for the six electronic states. © 1998

Academic Press

### I. INTRODUCTION

He<sub>2</sub> is a favorite molecule for both experimentalists and theoreticians. The ground state potential of He<sub>2</sub> is very shallow and all of the excited states are Rydberg states. He<sub>2</sub> was the first excimer (excited dimer) to be discovered and is an example of a Rydberg molecule.

More than 60 electronic states are known for He<sub>2</sub> mainly through the extensive classical grating measurements of Ginter and co-workers (1–9). In more recent years, the  $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$  transition (10) and the 4f–3d Rydberg transition (11) have been measured by infrared Fourier transform emission spectroscopy. Laser measurements have been made for the  $B^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$  (12),  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  (13–15), and  $f^3\Delta_u - b^3\Pi_g$  (16) systems in the infrared and visible region. In a unique infrared emission experiment using a 6.5-MeV proton beam to excite a dense, cold sample of He gas, Brooks *et al.* (17) detected highly excited vibrational levels of the  $a^3\Sigma_u^+$  and  $b^3\Pi_g$  states.

Highly precise radio frequency (r.f.) measurements of the He<sub>2</sub> fine structure transitions have been carried out. The older work for the metastable  $a^3\Sigma_u^+$  state  $v = 0$ ,  $N = 1, 3$ , and 5 (18–20) used the molecular beam magnetic resonance method while the more recent measurements used the r.f. laser double resonance technique (13–15). Bjerre and co-workers (13–15) use predissociative  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  transitions of He<sub>2</sub> in a fast neutral beam to monitor r.f. absorption. In this way r.f. mea-

surements were extended to higher rotational and vibrational levels of the  $a^3\Sigma_u^+$  state.

As might be expected for a molecule with only four electrons, He<sub>2</sub> has been a frequent theoretical target (21–25). The very existence of a ground state van der Waals dimer has been a matter of some dispute for many years. The experimental molecular beam work of Luo *et al.* (26) demonstrated that ground state He<sub>2</sub> can be made in a molecular beam. He<sub>2</sub> diffraction from a transmission grating (27) and transmission through a set of nanoscale sieves (28) support this conclusion. The very weakly attractive He<sub>2</sub> potential supports one vibration–rotation level. The properties of the excited states of He<sub>2</sub> have also been calculated, most notably by Yarkony (23).

In the course of some Fourier transform emission measurements of a Be hollow cathode filled with He gas, we inadvertently recorded the near-infrared bands of He<sub>2</sub>. At the same time, P. Rosmus was completing an *ab initio* calculation of the fine structure of the  $a^3\Sigma_u^+$  state (29). Rosmus (29) pointed out to us that the previous estimate (10) of  $\lambda$ , the spin–spin constant, for  $v = 1$  of the  $a^3\Sigma_u^+$  state was somewhat dubious. At the same time, N. Bjerre (30) communicated to us some unpublished r.f. measurements of the spin splittings for  $v = 1$  and  $v = 2$  of the  $a^3\Sigma_u^+$  state. It seemed therefore useful to combine the new Fourier transform observations with all of the r.f. data and to include the published  $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$  (10) and  $B^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$  (11) lines in a global analysis.

### II. EXPERIMENTAL DETAILS

The near-infrared emission spectrum of He<sub>2</sub> was excited in a Be hollow cathode discharge operated at a current of 600 mA with a static sample of 30 Torr of He. The spectrum of He<sub>2</sub> was

<sup>1</sup> Permanent address: Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR CNRS, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59 655 Villeneuve d'Ascq cedex, France.

<sup>2</sup> Permanent address: Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1.

inadvertently recorded during a search for BeN. The first He<sub>2</sub> spectra were recorded at lower pressures but, as noted by previous workers, the He<sub>2</sub> emission increases strongly with pressure. The emission from the discharge was recorded with a Bruker IFS 120 HR Fourier transform spectrometer. The 9000–15 000 cm<sup>-1</sup> range was isolated by using a Si photodiode detector and a RG 715 red-pass filter. A total of 100 scans was co-added in 1 h of observation at an instrumental resolution of 0.1 cm<sup>-1</sup>. Higher resolution spectra were not recorded because the uncooled cathode (necessary to vaporize Be) had a temperature of perhaps 1500 K. The resulting Doppler widths of the He<sub>2</sub> lines were about 0.1 cm<sup>-1</sup>.

Much to our surprise the spectrum contained many strong Ar atomic lines, presumably originating from an Ar impurity in the He gas. Seventeen Ar atomic lines were utilized in the calibration of the spectrum, using the very accurate line positions reported by Norlen (31). The wavenumber scale was calibrated with an estimated absolute accuracy of ±0.002 cm<sup>-1</sup>. The line positions were measured by fitting Voigt lineshape functions to the He<sub>2</sub> lines in a nonlinear, least-squares procedure. The precision of our measurements is estimated to about ±0.003 cm<sup>-1</sup> for the unblended lines of the C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> transition, consistent with the observed linewidth (FWHM ≈ 0.11 cm<sup>-1</sup>) and signal-to-noise ratio (~35 for the strongest 0–0 lines). The signal-to-noise ratio was higher for the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> transition (up to 100 for the strongest 0–0 band lines) but the precision of these lines was estimated at only ±0.005 cm<sup>-1</sup> because of the unresolved triplet fine structure.

### III. ANALYSIS

#### A. Observed Bands

The c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> and C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> transitions were observed as well as some lines belonging to the d<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (0–0, 1–1, 2–2), f<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (0–0, 1–1, 2–2), f<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>-c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (0–0, 1–1, 2–2), and f<sup>3</sup>Δ<sub>u</sub>-c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (0–0) systems. These latter transitions are not included in the current analysis. Both Δv = 0 (0–0, 1–1, and 2–2) and Δv = +1 (1–0 and 2–1) bands were observed for the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> transition, while only Δv = 0 (0–0 and 1–1) bands were found for the C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> transition. The assigned lines are listed in Table 1 and Table 2, for the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> and C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> systems, respectively. Note that since the <sup>4</sup>He nucleus has a spin of zero, alternate lines are missing. All of the even N rotational levels of the lower a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> and A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> states are eliminated, as well as the odd N levels of the upper c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> and C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> states. Compared with Ginter's previous results (1) on these systems, we were able to follow the P and R branches to higher N for the strong Δv = 0 bands, but we have a few less lines for the Δv = +1 bands. Some molecular lines are overlapped by atomic lines and are not reported in Tables 1 and 2. No triplet fine structure splittings were resolved in any of the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> lines.

#### B. The a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, and c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> Triplet States

Preliminary fits of the new c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> bands were carried out ignoring the fine structure in both states. For the final fit the

new FT measurements of the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> system were merged with the previous FTIR lines of the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> (0–0 and 1–1) transition reported by Rogers *et al.* (10). Also, all of the r.f. measurements available in the literature were added to the global fit, in order to account for the fine structure of the a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state and to refine the constants of the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> state. The r.f. lines in the a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state are for v = 0, N = 1, 3 (18); v = 0, N = 5 (20); v = 0, N = 7, 9, 11 (14); v = 0, N = 25, 27, 29 (15); v = 1, N = 25, 27; v = 2, N = 7, 9, 11 (15); and v = 2, N = 19. Some of these data, listed below, have never been published and were kindly communicated to us by N. Bjerre (30):

$$a^3\Sigma_u^+, v = 1, N = 25:$$

$$v_1 = 841.777 \text{ MHz}; \quad v_2 = 973.401 \text{ MHz}$$

$$a^3\Sigma_u^+, v = 1, N = 27:$$

$$v_1 = 820.326 \text{ MHz}; \quad v_2 = 952.743 \text{ MHz}$$

$$a^3\Sigma_u^+, v = 2, N = 19:$$

$$v_1 = 836.513 \text{ MHz}; \quad v_2 = 957.42 \text{ MHz},$$

where v<sub>1</sub> refers to the J = N ↔ J = N + 1 transition, and v<sub>2</sub> to the J = N ↔ J = N - 1 transition.

In the global fit, each line was weighted according to its precision: from 0.003 to 0.06 MHz for the r.f. measurements, 0.001 cm<sup>-1</sup> for strong unblended lines of the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> IR system, and 0.005 cm<sup>-1</sup> for strong unblended lines of the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> transition. In the course of our analysis it was necessary to reassign some first lines belonging to the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> transition as satellite lines. In the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> 0–0 band, the 4721.2266-cm<sup>-1</sup> line was reassigned as <sup>O</sup>P<sub>23</sub>(3) from P<sub>3</sub>(3), the 4797.0112-cm<sup>-1</sup> line from R<sub>3</sub>(1) to <sup>Q</sup>R<sub>23</sub>(1), the 4767.9006-cm<sup>-1</sup> line from Q<sub>2</sub>(1) to <sup>P</sup>Q<sub>12</sub>(1), and the 4767.5639-cm<sup>-1</sup> line from Q<sub>3</sub>(1) to <sup>P</sup>Q<sub>13</sub>(1). In the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> 1–1 band, the 4689.4485-cm<sup>-1</sup> line was reassigned as <sup>O</sup>P<sub>23</sub>(3) from P<sub>3</sub>(3), while the 4734.2094-cm<sup>-1</sup> line corresponds only to Q<sub>1</sub>(1), because the Q<sub>3</sub>(1) line cannot exist. The notation used in specifying the lines is <sup>ΔN</sup>ΔJ<sub>F',F''</sub>(N''), where F = 1 for J = N + 1, F = 2 for J = N, and F = 3 for J = N - 1, as is customary for states with Hund's case (b) coupling.

The usual effective  $\hat{N}^2$  Hamiltonian for <sup>3</sup>Σ and <sup>3</sup>Π states (32) was used to reduce the experimental data to molecular constants. Explicit matrix elements for <sup>3</sup>Σ and <sup>3</sup>Π states are provided in Ref. (33). Note that Table VIII of Ref. (33) contains the matrix elements for a <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> state. The matrix elements for a <sup>3</sup>Σ<sup>+</sup> state are identical, except that e is replaced by f and f is replaced by e. Because of the extensive amount of high-quality r.f. data, we needed to use the higher-order λ<sub>H</sub> and λ<sub>L</sub> constants for the a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v = 0 level. The matrix elements corresponding to these parameters were calculated by matrix multiplication [e.g., λ<sub>H</sub> = -(Δλ + λD)/2], starting from the matrix elements listed in Table VIII of Ref. (33).

The molecular constants derived from the fit are displayed in

TABLE 1  
Observed Line Positions (in cm<sup>-1</sup>) for the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> Transition of He<sub>2</sub>

N	c <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> - a <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>			
	0 - 0		1 - 0	
	R(N)	P(N)	R(N)	P(N)
1	10915.4016(2)	10874.2978(69)		12354.2879(-299)
3	10935.3370(-24)	10839.5900(46)	12409.4162(16)	a
5	10949.1849(-5)	10799.1578(2)	12416.6830(-87)	12273.2418(91)
7	10956.8325(-22)	10753.1168(-13)	12415.3478(31)	12220.6229(-15)
9	a	10701.5716(-20)	12405.2325(18)	12160.0911(76)
11	10953.1296(-14)	10644.6241(-24)	12386.1802(-106)	12091.6806(79)
13	10941.5675(3)	10582.3711(-16)	12358.0381(-58)	12015.4292(-33)
15	10923.3809(12)	10514.8981(1)	a	11931.3723(-25)
17	10898.4451(18)	10442.2755(18)	12273.5599(64)	11839.4821(77)
19	10866.6161(16)	10364.5528(17)	12216.6663(-26)	11739.6592(-20)
21	10827.7189(-38)	10281.7588(47)	12149.9592(3844) <sup>b</sup>	11631.7890(-196)
23	10781.5608(13)	10193.8688(-24)		
25	10727.8565(-80)	10100.8452(12)		
27	10666.3098(17)	10002.5474(-64)		
29	10596.4762(57)	9898.8109(45)		
31	10517.8136(-26)	9789.3109(1)		

N	1 - 1		2 - 1	
	R(N)	P(N)	R(N)	P(N)
1	10661.9581(-61)	10622.6401(27)		11958.2902(56)
3	10680.1338(-51)	10588.5480(-51)		11913.3615(-128)
5	10691.7464(1)	10548.2848(-25)	12049.5045(93)	11859.6751(-123)
7	10696.6608(20)	10501.9370(-15)	12044.3437(207)	11797.2316(-248)
9	10694.7407(12)	10449.5919(-3)	12029.4860(-120)	11726.0907(127)
11	10685.8368(-6)	10391.3205(11)	12004.7737(29)	11646.1221(177)
13	10669.7821(-4)	10327.1704(-6)	11969.8442(45)	11557.2227(-73)
15	10646.3787(3)	10257.1703(-24)	11924.3337(19)	11459.2607(-77)
17	10615.3943(3)	10181.3123(-27)	a	11351.9123(-96)
19	10576.5509(-14)	10099.5483(38)	11799.5662(298)	11234.7343(-8)
21	10529.9365(4192) <sup>b</sup>	10011.7567(56)		11107.0314(-26)
23	10473.8778(1)	9918.2019(4483) <sup>b</sup>		

N	2 - 2	
	R(N)	P(N)
1	10377.8486(-6)	10340.4995(-74)
3	10393.8340(-167)	10306.9292(198)
5	10402.5646(-80)	10266.4542(24)
7	10403.8404(-14)	10219.2071(9)
9	10397.4565(-4)	10165.2160(9)
11	10383.1779(-20)	10104.4790(-81)
13	10360.7231(8)	10036.9881(11)
15	10329.7245(9)	9962.6252(36)
17	10289.6919(-270)	9881.2134(-25)
19		9792.4806(10)

Note. Observed-calculated differences are reported in parentheses in the unit of the last quoted digit.

<sup>a</sup> Obscured by an atomic line.

<sup>b</sup> Perturbation.

Tables 3-5 for the a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, and c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> states, respectively. The "observed-calculated" differences returned by the fit for our FT lines are reported in Table 1. Some remarks need to be made about the results reported in Table 1. Since the fine structure was not resolved for the reported lines, each line was included three times in the fit, corresponding to the three spin-components, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, and F<sub>3</sub>. However, in Table 1, only the observed-calculated values for the F<sub>1</sub> lines are reported. In addition, a few lines exhibit large observed-calculated values,

leading to the conclusion that the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (v = 1, N = 22) rotational level is perturbed by an unknown level.

In the final fit, the λ<sub>H</sub> and λ<sub>L</sub> constants for the v = 1 and v = 2 vibrational levels of the a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state (see Table 3) were fixed to the values found for the v = 0 level because of the smaller amount of r.f. data available for the vibrationally excited levels. The γ<sub>v</sub> constant of the v = 1 b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> level was fixed to the corresponding value for the v = 0 level (see Table 4). Finally, since only a very limited amount of fine structure

TABLE 2  
Observed Line Positions (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  Transition of  $\text{He}_2$

N	$C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$			
	0-0		1-1	
	R(N)	P(N)	R(N)	P(N)
1	10971.7978(-33)	10930.1396(23)	10751.8303(50)	
3	10992.2269(-104)	10895.1697(25)	10771.0417(15)	10677.4272(-50)
5	11006.6982(1)	10854.5705(5)	10784.0840(-55)	10637.4056(-5)
7	11015.1058(0)	10808.4647(0)	10790.8902(5)	10591.6856(32)
9	11017.3925(-1)	10756.9769(1)	10791.3661(23)	10540.3805(-12)
11	11013.4990(-3)	10700.2374(6)	10785.4385(-15)	10483.6311(40)
13	11003.3750(1)	10638.3787(7)	10773.0474(6)	10421.5325(-59)
15	10986.9747(3)	10571.5340(-6)	10754.1042(-1)	10354.2256(30)
17	10964.2569(0)	10499.8375(-11)		10281.7588(-5)
19	10935.1756(-74)	10423.4209(27)		
21	10899.7110(-5)	10342.3924(-8)		
23	10857.7983(26)	10256.8775(43)		
25	10809.3775(-10)	10166.9448(-85)		
27		10072.7114(8)		

Note. Observed-calculated differences are reported in parentheses in the unit of the last quoted digit.

data is available for the  $c^3\Sigma_g^+$  state (15), the fine structure parameters for the  $v = 0, 1$ , and 2 vibrational levels of this state were fixed to the corresponding values of these constants for the  $a^3\Sigma_u^+$  state (see Table 5).

### C. The $A^1\Sigma_u^+$ , $B^1\Pi_g$ , and $C^1\Sigma_g^+$ Singlet States

Our FT data for the  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  transition were combined with the very accurate laser measurements by Solka *et al.* (12) for the  $B^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$  transition. The two sets of data were weighted according to their precision, i.e.,  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  for our  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  lines and  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  for the  $B^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$  laser measurements. Both systems include the 0-0 and 1-1 bands. Despite our efforts, we were not able to observe the 1-0 band of the  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  system, so we

used Ginter's value of  $1790.75 \text{ cm}^{-1}$  (1) for the  $v = 0$  and  $v = 1$  vibrational interval in the  $A^1\Sigma_u^+$  state in our fit. We used the usual simple energy level expressions for the  $^1\Sigma_u^+$  and  $^1\Pi_g$  states, with the  $q$  and  $q_D$  parameters to account for the  $\Lambda$  doubling in the  $B^1\Pi_g$  state:

$$F(J) = BJ(J+1) - D[J(J+1)]^2 + H[J(J+1)]^3 + L[J(J+1)]^4 \pm \frac{\delta_{1,\Lambda}}{2} [qJ(J+1) + q_D[J(J+1)]^2] \quad [1]$$

TABLE 3  
Molecular Constants (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the  $a^3\Sigma_u^+$  State of  $\text{He}_2$

Constant	$a^3\Sigma_u^+$		
	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
$T_v$	0.	1732.1615(23)	3386.5024(60)
$B_v$	7.589141(27)	7.348742(32)	7.101747(120)
$D_v \times 10^4$	5.61529(136)	5.65381(178)	5.7439(70)
$H_v \times 10^8$	3.217(25)	2.837(30)	3.312(114)
$L_v \times 10^{12}$	-3.480(130)		
$\gamma_v \times 10^5$	-8.0805(22)	-7.5195(106)	-7.1466(67)
$\gamma_{Dv} \times 10^8$	2.2828(70)	1.9201(150)	1.946(32)
$\gamma_{Hv} \times 10^{12}$	-1.943(62)		
$\lambda_{\Lambda v} \times 10^2$	-3.6664342(128)	-3.46179(28)	-3.25056(86)
$\lambda_{Dv} \times 10^6$	6.5887(37)	6.7549(40)	6.864(22)
$\lambda_{Hv} \times 10^{10}$	-1.595(94)	-1.595 <sup>a</sup>	-1.595 <sup>a</sup>
$\lambda_{Lv} \times 10^{14}$	4.65(62)	4.65 <sup>a</sup>	4.65 <sup>a</sup>

Note. All uncertainties are  $1\sigma$ .  
<sup>a</sup> Fixed.

TABLE 4  
Molecular Constants (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the  $b^3\Pi_g$  State of  $\text{He}_2$

Constant	$b^3\Pi_g$	
	$v = 0$	$v = 1$
$T_v$	4768.14542(35)	6466.9837(23)
$B_v$	7.323430(29)	7.100611(34)
$D_v \times 10^4$	5.25315(161)	5.26152(202)
$H_v \times 10^8$	2.964(33)	2.762(36)
$L_v \times 10^{12}$	-2.51(21)	
$A_v$	-0.22733(82)	-0.22367(123)
$q_v \times 10^2$	-2.53917(94)	-2.47281(90)
$q_{Dv} \times 10^6$	5.189(62)	4.939(42)
$q_{Hv} \times 10^{10}$	-5.69(96)	
$p_v \times 10^4$	5.59(24)	6.65(38)
$\alpha_v$	0.28975(37)	0.28835(48)
$\gamma_v \times 10^4$	-1.193(129)	-1.193 <sup>a</sup>
$\lambda_{\Lambda v} \times 10^2$	5.554(30)	5.361(38)

Note. All uncertainties are  $1\sigma$ .  
<sup>a</sup> Fixed.

TABLE 5  
Molecular Constants (in cm<sup>-1</sup>) for the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> State of He<sub>2</sub>

Constant	c <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>		
	v = 0	v = 1	v = 2
T <sub>v</sub>	10889.4717(19)	12369.4987(25)	13741.2147(56)
B <sub>v</sub>	6.853952(40)	6.556820(63)	6.226366(133)
D <sub>v</sub> × 10 <sup>4</sup>	5.58087(177)	5.8067(49)	6.3060(104)
H <sub>v</sub> × 10 <sup>8</sup>	2.221(28)	4.49(135)	6.5(30)
L <sub>v</sub> × 10 <sup>12</sup>	-7.523(139)	-3.68(120)	-4.49(29)
γ <sub>v</sub> × 10 <sup>5</sup>	-8.0805 <sup>a</sup>	-8.0805 <sup>a</sup>	-8.0805 <sup>a</sup>
γ <sub>Dv</sub> × 10 <sup>8</sup>	2.2828 <sup>a</sup>	2.2828 <sup>a</sup>	2.2828 <sup>a</sup>
λ <sub>v</sub> × 10 <sup>2</sup>	-3.6664342 <sup>a</sup>	-3.6664342 <sup>a</sup>	-3.6664342 <sup>a</sup>
λ <sub>Dv</sub> × 10 <sup>6</sup>	6.5887 <sup>a</sup>	6.5887 <sup>a</sup>	6.5887 <sup>a</sup>

Note. All uncertainties are 1σ.

<sup>a</sup> Fixed, see text.

The molecular constants derived from the fit for the A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, B<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>, and C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> states are listed in Table 6 and the observed-calculated values for the FT lines are reported in parentheses in Table 2. In the final fit, the q<sub>D</sub> parameter for the B<sup>1</sup>Π<sub>g</sub> (v = 1) level was fixed to the corresponding value in the B<sup>1</sup>Π<sub>g</sub> (v = 0) level because of the small amount of data available.

#### IV. DISCUSSION

The main goal of our work is to provide a consistent set of improved molecular constants for the six lowest excited states (c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, B<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>, and A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) of He<sub>2</sub> based on modern laser and Fourier transform measurements of the line positions. The data for the infrared and near-infrared electronic transitions are augmented with the highly precise r.f. measurements of the fine structure splitting in the a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state. Our molecular constants for v = 0, 1, and 2 of the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> state (Table 5) and v = 0 and 1 of the C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> state (Table 6) are in good agreement with the previous results but are more than one order of magnitude more precise. The measurements of Ginter for the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> and C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> systems (1), however, cover more vibrational levels (v = 0-3 for A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v = 0-4 for c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, and v = 0-5 for C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>). Substantial improvements,

particularly in the fine structure constants, were also made for v = 0, 1, and 2 in the a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state. These improvements in the a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> constants help to break the correlation with the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> constants and our global fit thus refines the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> (v = 0 and 1) parameters.

The excited c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> state is influenced by both global and local perturbations. Hazell *et al.* (15) discuss the strong interaction of v = 2 of the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> state with v = 6 of the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> state. This interaction results in peculiar spin splittings in the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> v = 2 level as well as perturbed line positions. In our measurements we find that v = 1, N = 22 of the c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> state is also perturbed, probably by v = 5 of the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> state. The effect of c ~ b interactions can also be seen in the erratic vibrational dependence of the effective H and L constants.

Improved equilibrium vibrational and rotational constants were derived by combining the new constants of Tables 3-6 with the more extensive (but less accurate) previous constants of Ginter and co-workers (2, 3, 6). For the a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state, our v = 0-2 data were extended to v = 5 using Ref. (6) and equilibrium constants were derived (Table 7). A similar fit (v = 0-5) was carried out for the A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state but in this case we were unable to determine any new vibrational intervals so we simply reproduce Ginter's vibrational constants (6) in Table 7. The b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> and B<sup>1</sup>Π<sub>g</sub> v = 0, 1 constants (Tables 4 and 6) were augmented by Ginter's v = 2 and 3 constants (2, 3). For the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> v = 2 and 3 constants we used the averages of the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub><sup>+</sup> and b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub><sup>-</sup> values listed in Table IV of Ref. (3) (note that the ΔG<sub>3/2</sub> and ΔG<sub>5/2</sub> values for the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub><sup>-</sup> component are erroneous, the values we assumed are ΔG<sub>3/2</sub> = 1628.42 ± 0.05 cm<sup>-1</sup> and ΔG<sub>5/2</sub> = 1557.66 ± 0.05 cm<sup>-1</sup>). For the B<sup>1</sup>Π<sub>g</sub> v = 2 level we similarly used the averaged values from Ref. (2), while for the v = 3 level only the B<sup>1</sup>Π<sub>g</sub><sup>-</sup> constants are available and they were accordingly deweighted in the fit. The c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> state shows the effects of perturbations by the b<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> state so that although data are available up to v = 5 (1, 13), we choose to make an exact fit of our new data. In this case the errors in Table 7 are not true statistical uncertainties but were estimated by the propagation of errors. For the C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> we report a ΔG<sub>1/2</sub> value and an exact fit for the equilibrium rotational constants using

TABLE 6  
Molecular Constants (in cm<sup>-1</sup>) for the A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, B<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>, and C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> Singlet States of He<sub>2</sub>

Constant	A <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>		B <sup>1</sup> Π <sub>g</sub>		C <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	
	v = 0	v = 1	v = 0	v = 1	v = 0	v = 1
T <sub>v</sub>	0	1790.75 <sup>a</sup>	3501.7970(9)	5198.7763(17)	10945.4772(15)	12517.2863(22)
B <sub>v</sub>	7.671014(75)	7.446928(206)	7.287199(75)	7.067828(214)	6.947092(80)	6.699930(169)
D <sub>v</sub> × 10 <sup>4</sup>	5.4468(46)	5.437(24)	5.1850(41)	5.1358(159)	5.2025(49)	5.2495(125)
H <sub>v</sub> × 10 <sup>8</sup>	3.358(97)	1.75(108)	2.763(67)		2.590(103)	1.60(27)
L <sub>v</sub> × 10 <sup>12</sup>	-3.84(63)	3.34(167)			-4.00(69)	
q <sub>v</sub> × 10 <sup>2</sup>			-1.8125(19)	-1.7467(43)		
q <sub>Dv</sub> × 10 <sup>6</sup>			3.957(74)	3.957 <sup>b</sup>		

Note. All uncertainties are 1σ.

<sup>a</sup> Fixed to the value from Ref. (1).

<sup>b</sup> Fixed.

TABLE 7  
Equilibrium Constants (in  $\text{cm}^{-1}$  Unless Specified) for the  $a^3\Sigma_u^+$ ,  $A^1\Sigma_u^+$ ,  $b^3\Pi_g$ ,  $B^1\Pi_g$ ,  $c^3\Sigma_g^+$ ,  
and  $C^1\Sigma_g^+$  States of  $\text{He}_2$

Constant	$a^3\Sigma_u^+$	$A^1\Sigma_u^+$	$b^3\Pi_g$	$B^1\Pi_g$	$c^3\Sigma_g^+$	$C^1\Sigma_g^+$
$\omega_e^a$	1808.500(84)	[1861.3] <sup>c</sup>	1769.337(60)	1766.151(19)	1588.338(16)	[1571.8091(37)] <sup>d</sup>
$\omega_e x_e$	37.812(75)	{35.2} <sup>c</sup>	35.249(29)	34.586(10)	54.1555(60)	
$\omega_e y_e$	-0.197(25)	[-0.13] <sup>c</sup>				
$\omega_e z_e$	-0.0145(26)					
$B_e^b$	7.707364(67)	7.78140(26)	7.433442(79)	7.39548(36)	6.99002(20)	7.07067(20)
$\alpha_e$	0.234(16)	0.21974(52)	0.21909(21)	0.21561(92)	0.26381(40)	0.24716(25)
$\gamma_{1e} \times 10^3$	-2.11(14)	-2.10(17)	-1.86(10)	-1.88(44)	-16.66(15)	
$\gamma_{2e} \times 10^4$	-2.65(28)					
$R_e$ (Å)	1.0454158(45)	1.040431(17)	1.0645033(56)	1.067232(26)	1.097748(16)	1.091470(15)

Note. All uncertainties are  $1\sigma$ .

$$^a G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e(v + \frac{1}{2})^4.$$

$$^b B(v) = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_{1e}(v + \frac{1}{2})^2 + \gamma_{2e}(v + \frac{1}{2})^3.$$

<sup>c</sup> From Ref. (6).

<sup>d</sup>  $\Delta G_{1/2}$  value.

the data of Table 6. New  $R_e$  values were then calculated from  $B_e$  and are also reported in Table 7.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We thank P. Rosmus and N. Bjerre for comments. We are particularly grateful to N. Bjerre for providing us with his unpublished r.f. data and giving us permission to quote the numerical values. This work was supported by the Fonds National de la Recherche Scientifique (Belgium) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. C.F. thanks the Université des Sciences et Technologies de Lille (France) for a BQR grant.

#### REFERENCES

- M. L. Ginter, *J. Chem. Phys.* **42**, 561–568 (1965).
- M. L. Ginter, *J. Mol. Spectrosc.* **17**, 224–239 (1965).
- M. L. Ginter, *J. Mol. Spectrosc.* **18**, 321–343 (1965).
- M. L. Ginter, *J. Chem. Phys.* **45**, 248–262 (1966).
- M. L. Ginter and D. S. Ginter, *J. Chem. Phys.* **48**, 2284–2291 (1968).
- C. M. Brown and M. L. Ginter, *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 302–316 (1971).
- M. L. Ginter and R. Battino, *J. Chem. Phys.* **52**, 4469–4474 (1970).
- D. S. Ginter and M. L. Ginter, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 139–160 (1983).
- D. S. Ginter, M. L. Ginter, and C. M. Brown, *J. Chem. Phys.* **81**, 6013–6025 (1984).
- S. A. Rogers, C. R. Brazier, P. F. Bernath, and J. W. Brault, *Mol. Phys.* **63**, 901–908 (1988).
- G. Herzberg and Ch. Jungen, *J. Chem. Phys.* **84**, 1181–1192 (1986).
- H. Solka, W. Zimmermann, A. Stahn, D. Reinert, and W. Urban, *Mol. Phys.* **60**, 1179–1182 (1987).
- D. C. Lorents, S. Keiding, and N. Bjerre, *J. Chem. Phys.* **90**, 3096–3101 (1989).
- M. Kristensen and N. Bjerre, *J. Chem. Phys.* **93**, 983–990 (1990).
- I. Hazell, A. Norregaard, and N. Bjerre, *J. Mol. Spectrosc.* **172**, 135–152 (1995).
- K. Kawakita, K. Fukuda, Y. Adachi, and C. Hirose, *J. Chem. Phys.* **82**, 653–657 (1985).
- R. L. Brooks, J. L. Hunt, and D. W. Tokaryk, *J. Chem. Phys.* **91**, 7408–7414 (1989).
- W. Lichten, M. V. McCusker, and T. L. Vierima, *J. Chem. Phys.* **61**, 2200–2212 (1974).
- T. L. Vierima, *J. Chem. Phys.* **62**, 2925–2926 (1975).
- W. Lichten and T. Wik, *J. Chem. Phys.* **69**, 98–100 (1978).
- B. Liu and A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **91**, 2348–2359 (1989).
- T. Korona, H. L. Williams, R. Bakowski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **106**, 5109–5122 (1997).
- D. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **90**, 7164–7175 (1989).
- T. van Moruik and J. H. van Lenthe, *J. Chem. Phys.* **102**, 7479–7483 (1995).
- J. B. Anderson, C. A. Traynor, and B. M. Boghosian, *J. Chem. Phys.* **99**, 345–351 (1993).
- F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.* **98**, 3564–3567 (1993).
- W. Schöllkopf and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **104**, 1155–1158 (1996).
- F. Luo, C. F. Giese, and W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.* **104**, 1151–1154 (1993).
- P. Rosmus, private communication.
- N. Bjerre, private communication.
- G. Norlen, *Physica Scripta* **8**, 249–268 (1973).
- J. M. Brown, E. A. Colbourn, J. K. G. Watson, and F. D. Wayne, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 294–318 (1979).
- C. R. Brazier, R. S. Ram, and P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 381–402 (1986).

## Fourier transform emission spectroscopy of the $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ system of BeH

C. Focsa,<sup>a)</sup> S. Firth,<sup>b)</sup> P. F. Bernath,<sup>c)</sup> and R. Colin

Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, Université Libre de Bruxelles, C.P. 160/09,  
50 av. F. D. Roosevelt, 1050-Brussels, Belgium

(Received 21 May 1998; accepted 2 July 1998)

The  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition of BeH was observed by Fourier transform emission spectroscopy using a hollow cathode discharge lamp. The 0–0 to 6–6 bands were rotationally analyzed and molecular constants extracted. The equilibrium rotational constants  $B_e$  and bond lengths were found to be  $10.331\,21(50)\text{ cm}^{-1}$  and  $1.341\,68(3)\text{ \AA}$  for the ground state and  $10.466\,31(27)\text{ cm}^{-1}$  and  $1.332\,99(2)\text{ \AA}$  in the excited state. In order to link the diagonal bands together and to determine the vibrational constants, the 0–1 to 6–7 bands in an archival arc emission spectrum were also rotationally analyzed. In the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states, the spectroscopic constants are nearly identical so the  $\Delta v = -1$  bands were too weak to be seen in our Fourier transform spectra. Franck–Condon factors were calculated for the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition from Rydberg–Klein–Rees potential curves. These new rotational analyses now link up with the previous work on the 0–7, 0–8, 0–9, 1–9 and 1–10 bands of the  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  system [R. Colin, C. Drèze, and M. Steinhauer, *Can. J. Phys.* **61**, 641 (1983)]. Spectroscopic data are thus available for all bound ground state vibrational levels,  $v''=0-10$ , and a set of Dunham  $Y$  constants were determined. BeH joins the small group of chemically bound molecules for which a nearly complete set of ground state rovibronic energy levels are known experimentally. © 1998 American Institute of Physics.  
[S0021-9606(98)00238-4]

### I. INTRODUCTION

The light BeH molecule has been extensively studied by *ab initio* quantum chemists and serves as a test case for open-shell systems (e.g., Refs. 1–9). Partly because of the toxicity of the Be-containing molecules, BeH has been less popular with experimentalists. Watson<sup>10</sup> and Olsson<sup>11</sup> carried out early work on the electronic emission spectra of BeH in the late 1920s and early 1930s. BeH was made by running an arc discharge with Be electrodes in an atmosphere of hydrogen. This early work provided extensive spectra of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system and some data for the  $B^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system, but of only moderate quality.<sup>10–13</sup> Koontz<sup>14</sup> recorded the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition of BeD and this system has been detected recently in emission from the plasma confined in a tokamak.<sup>15</sup>

The work of Colin and co-workers<sup>16–21</sup> has improved and expanded our spectroscopic knowledge of BeH and BeD and they were even able to study BeT. Improved spectra were recorded by using a carbon tube furnace (King furnace) instead of an arc, and by measuring the bands in absorption. In this way visible, UV, and vacuum UV (VUV) (down to

1700 Å) spectra of BeH and BeD were recorded with the 10 m spectrograph at the National Research Council in Ottawa.<sup>16</sup> These photographic plates allowed a reanalysis of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system and for the assignment of the VUV systems.<sup>19</sup> For reasons of safety the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition of BeT was recorded in a hollow cathode lamp with a 2 m spectrograph.<sup>18</sup> Most recently, the  $3d$  Rydberg complex of BeH (and BeD) was analyzed.<sup>21</sup>

All of the known band systems of BeH, BeD, and BeT are very diagonal except for the weak  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  system that can only be seen in emission from an arc discharge.<sup>20</sup> In addition to the 0–0 to 5–5 bands of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system, the arc produced the 0–7, 0–8, 0–9, 1–9, 2–9, and 1–10 bands of the  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  system.<sup>20</sup> The tentative identification of the 0–6 band in this work proved to be incorrect. The  $C^2\Sigma^+$  state correlates to the same Be ( $^3P$ ) + H( $^2S$ ) asymptote as the  $A^2\Pi$  state but has a  $r_e = 2.301\text{ \AA}$  compared to  $r_e = 1.333\text{ \AA}$  for the  $A^2\Pi$  state and  $r_e = 1.342\text{ \AA}$  for the  $X^2\Sigma^+$  state (see Fig. 1 of Ref. 20). The problem is that the very weak off-diagonal bands of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system only partly link the  $v'$  and  $v''=0-5$  vibrational levels together and there is no direct connection between the  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  bands and any of the other known ground state vibrational levels ( $v''=0-5$ ) in BeH. Fortunately, the  $A^2\Pi$  and the  $C^2\Sigma^+$  states perturb each other<sup>20</sup> so that an indirect connection could be made and the  $v''=7-10$  levels of the  $X^2\Sigma^+$  state could be located relative to  $v''=0$ .

The dissociation energy ( $D_e = 17\,426 \pm 100\text{ cm}^{-1}$ ) is known for the  $X^2\Sigma^+$  state from the limiting curve of

<sup>a)</sup>Permanent address: Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR CNRS, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

<sup>b)</sup>Present address: Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon St., London WC1H0A6, United Kingdom.

<sup>c)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Permanent address: Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada.

predissociation<sup>20</sup> and from predissociation in the  $B^2\Pi$  state.<sup>19</sup> The  $v''=10$  level turns out to be the last bound vibrational level of the  $X^2\Sigma^+$  state, although  $v''=11$  may be bound by a few  $\text{cm}^{-1}$ . BeH is thus a rather unique system that has spectroscopic data for low vibrational levels ( $v''=0-5$ , not all linked) and high vibrational levels ( $v''=7-10$ ). If these ground state levels could all be directly linked together and the  $v''=6$  gap filled, then the experimental data for BeH would be much more useful. With only five electrons BeH is already widely used to benchmark open-shell *ab initio* methods and to study the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation.<sup>8,18</sup>

We report here new Fourier transform emission spectra of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition for the 0-0 to 6-6 vibrational bands. An attempt was made to link these bands together by observing the vibration-rotation bands as well as the  $\Delta v=-1$  bands of the  $A-X$  system by Fourier transform emission spectroscopy, but without success. Our hollow cathode source was too weak to see the  $\Delta v=-1$  bands and strong thermal emission from the cathode swamped the infrared vibration-rotation emission bands. (There is, however, an infrared spectrum of BeH isolated in an argon matrix.<sup>22</sup>) We, therefore, used unpublished data from the same arc spectrum used for the  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  analysis<sup>20</sup> and identified the 0-1 to 6-7 bands of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system. Thus the  $v''=0-10$  levels in the  $X^2\Sigma^+$  state and  $v'=0-6$  in the  $A^2\Pi$  state are now linked together on the same energy scale. BeH thus joins the very small and exclusive group of chemically bound molecules (that includes  $\text{H}_2$ ) for which all of the bound ground state levels are known experimentally.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

The  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+ \Delta v=0$  sequence of BeH was excited in a Be hollow cathode discharge and recorded using a Fourier transform spectrometer. Spectra from two different types of hollow cathode discharge lamps were recorded. In the first experiment, we used a water-cooled Be cathode held inside a brass collar and a tungsten ring anode. The cooling water was either off or flowing very slowly. The cathode was operated at currents of  $\sim 1.2$  A (the maximum that we could get without arcing) and with total pressures of a few Torr with a mixture of 1%  $\text{H}_2$  in Ne. Be does not sputter well and the cathode must be very hot to evaporate sufficient metal to make BeH. The Doppler width for well-resolved BeH lines in this relatively cool spectrum was typically  $0.15 \text{ cm}^{-1}$ , corresponding to a temperature of about 1200 K.

In the second experiment, we recorded a hotter spectrum by using a classical, uncooled Be hollow cathode discharge lamp and with He as the buffer gas. This cathode was not bored through and a tungsten pin anode was used. In this case, the current was  $\sim 0.7$  A and the total pressure was  $\sim 8$  Torr with 20%  $\text{H}_2$  and 80% He in the nonflowing gas mixture. The BeH rotational lines observed on this second spectrum had measured linewidths of  $\sim 0.19 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to a temperature of about 1500 K. Our best spectrum was recorded just before the cathode melted. The combined study of the two spectra proved to be very useful: while the cooler

spectrum provided better resolved lines, the hotter one allowed us to extend the assignment of the branches to higher  $N$  values.

The emission from the discharge was recorded with a Bruker IFS 120 HR Fourier transform spectrometer. A Si photodiode detector was used and a bandpass filter served to isolate the  $18\,000-22\,500 \text{ cm}^{-1}$  spectral region. A total of 50 scans were coadded in about 30 min of observation at an instrumental resolution of  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Higher resolution spectra were not recorded because of the large Doppler broadening of the BeH lines. The isolated BeH lines were not always symmetric because of problems with the phase correction.

The spectra were recorded in air so the line positions were first corrected to vacuum wave numbers using the refractive index of air. The wave number scale was then calibrated in the cooler spectrum using Ne lines<sup>23</sup> and this calibration was transferred to the hotter spectrum using strong BeH lines. The estimated absolute accuracy of the wave number scale is  $\pm 0.003 \text{ cm}^{-1}$ . The line positions were measured by fitting Voigt line shape functions to the experimental lines in a nonlinear, least-squares procedure using the program SPECTRA. The precision of our measurements is estimated to be about  $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$  for unblended lines.

The experimental setup used to record the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+ \Delta v=-1$  sequence was previously described in detail by Colin *et al.*<sup>20</sup> in their study of the  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  system and only a brief description will be given here. A conventional arc source with Be electrodes was used to excite the spectrum. The dc arc was operated at 190 V and 9 A, with a 1:5 mixture of  $\text{H}_2$  and Ar at a total pressure of a few Torr. The emission spectra were photographed in the second order of a 2 m Czerny-Turner grating spectrograph using Kodak I-F plates and  $50 \mu\text{m}$  slits. The emission spectrum of an iron hollow cathode was used for wavelength calibration. The absolute error in the line positions is estimated to be  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  and the uncertainty in the relative line positions is  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  for strong unblended lines.<sup>20</sup>

## III. ANALYSIS

### A. Description of the observed bands

An overview of the Fourier transform (FT) emission spectrum of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+ \Delta v=0$  sequence of BeH is presented in Fig. 1. The 0-0 to 6-6 bands could be identified in our new spectra. The detection of the 6-6 band is new and the  $Q$  lines of the 4-4 and 5-5 bands were also seen for the first time. For the 0-0 to 5-5 bands, the number of assigned lines was extended to both higher and lower  $N$  values compared to the previous analyses.<sup>16,20</sup> Some weak and irregular structure was seen near  $20\,008 \text{ cm}^{-1}$  that is probably the 7-7  $Q$  head but no rotational assignments could be made.

All the observed bands have six branches,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $R_1$  and  $R_2$ , with the doublet fine structure splitting ( $F_1$  and  $F_2$ ) resolved at low  $N$  values (up to  $N \approx 12$  in the case of the cooler spectrum) as appropriate for a Hund's case (b)  $^2\Pi-^2\Sigma^+$  transition. As noted first by Watson in 1928, the  $P$ ,  $Q$ , and  $R$  branches are very peculiar because a head forms at high  $N$  in all three branches. BeH is, therefore, cited in Herzberg<sup>24</sup> as an example of molecule that has "extra"



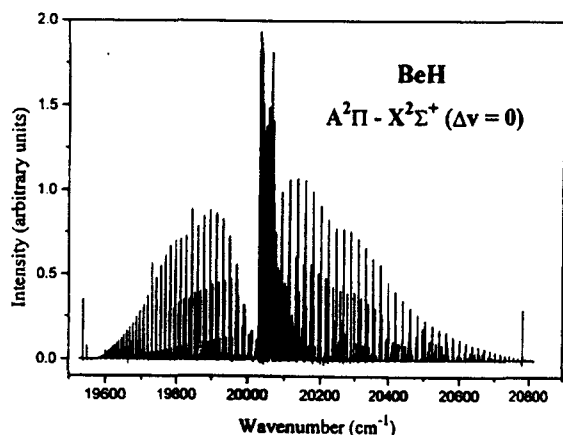


FIG. 1. An overview of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  emission spectrum of BeH recorded with a Fourier transform spectrometer.

heads. In our hollow cathode spectra,  $R$  heads were observed for the 0-0 and 1-1 bands, and "extra"  $Q$  heads found for the 0-0, 1-1, 2-2 and 3-3 bands (the 4-4, 5-5, and 6-6  $Q$  branches exhibit particularly odd features that will be discussed below). The  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$   $\Delta v=0$  sequence also presents a "vibrational head" or "head-of-heads" for the  $Q$  branches. The origins of the vibrational bands go initially to higher wave numbers with  $T_{00}=20\,030.963\text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{11}=20\,051.310\text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{22}=20\,063.172\text{ cm}^{-1}$ , and  $T_{33}=20\,066.248\text{ cm}^{-1}$  and then they turn back to lower wave numbers with  $T_{44}=20\,060.687\text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{55}=20\,047.327\text{ cm}^{-1}$ , and  $T_{66}=20\,028.759\text{ cm}^{-1}$ . The origins of the 2-2, 3-3, and 4-4 bands are separated only by a few wave numbers so that extensive overlapping of lines occurs. In particular, the 4-4  $Q$  branch is overlapped almost completely by the stronger 2-2 and 3-3  $Q$  branches, and we were able to observe only some ten 4-4  $Q$  lines at low  $N$  values.

The 5-5 and 6-6  $Q$  branches also present some interesting aspects caused by the slightly different vibrational dependence of the  $B_v$  values in the  $A$  and  $X$  states. The  $B'-B''$  difference is initially positive for the 0-0 band, decreases to zero for the 5-5 band, and becomes slightly negative for the 6-6 band. This fact results in a sharp  $Q$  head at  $20\,047.5\text{ cm}^{-1}$  for the 5-5 band, with the first ten  $Q$  lines unresolved. The observation of  $Q$  lines and of the first  $P$  and  $R$  lines in the 4-4 and 5-5 bands allowed us to determine reliable band origins of  $20\,060.687\text{ cm}^{-1}$  (4-4) and  $20\,047.327\text{ cm}^{-1}$  (5-5) instead of the previous estimates of  $20\,062.56\text{ cm}^{-1}$  (4-4) and  $20\,052.05\text{ cm}^{-1}$  (5-5) based only on  $P$  and  $R$  lines.<sup>20</sup>

The 6-6  $Q$  branch displayed in Fig. 2 presents a very interesting appearance. The  $\Delta B$  difference is so small than the two spin components behave differently, with the  $Q_1$  lines starting at  $Q_1(N=1)=20\,029.258\text{ cm}^{-1}$  and going to decreasing wave numbers with increasing  $N$ . In contrast, the  $Q_2$  lines start at  $Q_2(N=1)=20\,027.657\text{ cm}^{-1}$ , go to higher wave numbers to form a head at  $20\,028.22\text{ cm}^{-1}$  ( $N=3$ ), and then turn back to lower wave numbers. The two  $Q$  branches (unresolved at high  $N$  values) then form an "extra"

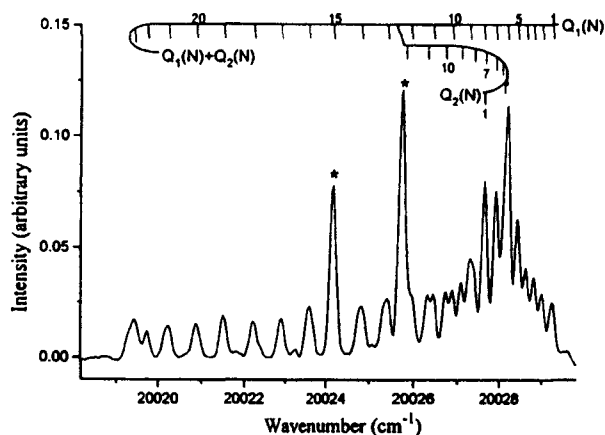


FIG. 2. The 6-6  $Q$  branch of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition of BeH showing unusual rotational structure. The two lines marked with asterisks are from other bands.

head at  $20\,019.3\text{ cm}^{-1}$  ( $N=24$ ) and return to higher wave numbers as  $N$  increases further.

The  $A^2\Pi$  state is strongly perturbed by the  $C^2\Sigma^+$  as noted by Colin *et al.* in their analysis of the  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  system.<sup>20</sup> Indeed these perturbations were used to connect the  $C^2\Sigma^+$  state and the high vibrational levels of the ground state with the  $v''=0$  level of the  $X^2\Sigma^+$  state. Colin *et al.* found that the  $v=0, 1$ , and 2 vibrational levels of the  $C^2\Sigma^+$  state were interacting with the  $v=4, 5, 6$ , and 7 vibrational levels of the  $A^2\Pi$  state. In our  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  spectrum, we have observed strongly perturbed  $P$  and  $R$  lines in the 2-2 to 6-6 bands, while for the 0-0 and 1-1 bands only a few perturbed  $P$  and  $R$  lines were assigned in the region of the heads. No local perturbations were found in any of the  $Q$  branches. For example, one can see that the 6-6  $Q$  branch (displayed in Fig. 2) exhibits no local perturbations up to  $N'=24$ , although the  $P$  and  $R$  lines are already strongly perturbed at  $N'=11$ . This fact may be explained by the different interaction of the four ( $F_1e/f$  and  $F_2e/f$ ) energy levels of a given  $N$  of the  $A^2\Pi$  state with the two ( $F_1e$  and  $F_2f$ ) levels of the  $C^2\Sigma^+$  state.

The selection rules for perturbations are  $\Delta J=0$ ,  $e-e$ , and  $f-f$  so that only the  $e$  level of the  $F_1$  spin component and the  $f$  level of the  $F_2$  component of the  $A^2\Pi$  state are perturbed for a  $\Delta N=0$  interaction with the  $C^2\Sigma^+$  state. In this case the  $Q_2e-f$  and  $Q_1f-e$  branches will not be perturbed. In principle,  $\Delta N=\pm 1$  interactions are possible and they would lead to perturbed  $Q$  branches. Experimentally no such perturbed  $Q$  branches were detected because the  $A^2\Pi$  state belongs to Hund's case (b).  $N$  is therefore a good quantum number for both rotations and perturbations so that the  $\Delta N=\pm 1$  interactions become very weak.

In order to derive the vibrational intervals, the analysis of a previously recorded<sup>20</sup> arc emission spectrum of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$   $\Delta v=-1$  sequence was carried out. The 0-1 to 6-7 bands were identified in the  $17\,800-19\,000\text{ cm}^{-1}$  spectral region. Because of the positive  $B'-B''$  difference, which is greater than in the  $\Delta v=0$  sequence, the  $\Delta v=-1$  bands form "classical"  $P$  heads. These heads are clearly

TABLE I. Effective constants (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the vibrational levels of the  $X^2\Sigma^+$  ground state of BeH (all uncertainties are  $1\sigma$ ).<sup>a</sup>

$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v \times 10^3$	$H_v \times 10^7$	$L_v \times 10^{11}$
0	0	10.164 888 0(739)	1.022 969(162)	0.959 35(159)	-0.982 01(704)
1	1 986.4442(103)	9.855 433 5(630)	1.014 180(125)	0.941 908(948)	-1.074 58(237)
2	3 896.8785(185)	9.541 727 1(869)	1.010 671(228)	0.937 35(233)	-1.358 87(782)
3	5 729.2861(312)	9.220 768(100)	1.010 356(320)	0.903 43(403)	-1.765 0(163)
4	7 480.4528(438)	8.886 639(123)	1.017 254(500)	0.827 62(785)	-2.388 4(397)
5	9 145.2834(730)	8.533 209(248)	1.034 38(154)	0.628 5(349)	-2.993(251)
6	10 716.2804(878)	8.152 609(264)	1.074 28(213)	0.327 8(593)	-4.425(524)
7	12 182.323(117)	7.729 457(898)	1.213 79(463)	1.756 3(875)	-27.60(538)
8	13 525.889(123)	7.230 85(128)	1.462 02(863)	4.276(215)	-83.93(177)
9	14 717.860(124)	6.592 13(182)	1.913 4(193)	11.600(782)	-333.0(105)
10	15 709.040(137)	5.698 37(219)	2.758 5(148)	...	...

<sup>a</sup>An additional parameter [ $M = 1.810(115) \times 10^{-16} \text{ cm}^{-1}$ ] was determined for the  $v=0$  level.

visible in the case of the 0–1 to 3–4 bands but for the 4–5, 5–6, and 6–7 bands they become less prominent as the intensity decreases. The weakness of these lines, along with overlap by stronger  $Q$  and  $R$  lines of the lower  $v$  bands, made the assignment of the 4–5, 5–6, and 6–7 bands very difficult. In addition, the  $v=4, 5,$  and  $6$  vibrational levels of the  $A^2\Pi$  state begin to be perturbed at low  $N$  values (24, 16, and 11 for  $v=4, 5,$  and  $6,$  respectively) and the corresponding  $P$  and  $R$  lines are displaced. Fortunately, the  $Q$  lines are not perturbed and we were able to follow the  $Q$  branches to higher  $N$  values than the  $P$  and  $R$  branches. The presence of these well-behaved  $Q$  branches in the  $\Delta v = -1$  sequence added some new information to our data set because the high  $v$  bands of the  $\Delta v = 0$  Fourier transform spectroscopy (FTS) measurements had only partly resolved  $Q$  branches.

## B. Theoretical model and least-squares treatment

We used the usual effective  $\hat{N}^2$  Hamiltonian for  $^2\Sigma$  and  $^2\Pi$  states<sup>25</sup> to reduce the experimental data to molecular constants. Explicit matrix elements for  $^2\Sigma$  and  $^2\Pi$  states are provided in Refs. 26 and 27. Because of the extensive amount of high quality data, we needed to use higher-order constants such as  $M$  in the  $X^2\Sigma^+$   $v=0$  level or  $\Lambda$ -doubling parameters up to  $q_L$  in some of the vibrational levels of the  $A^2\Pi$  state. The matrix elements corresponding to these parameters were calculated by matrix multiplication [e.g.,  $q_H = -(\mathbf{Dq} + \mathbf{qD})/2$ ].

The experimental lines and the ground state combination differences (see below) were fitted using a nonlinear, least-squares procedure with each datum weighted with the square of the reciprocal of the estimated uncertainty. The unblended FTS lines were assigned a weighting factor of  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ , while the  $\Delta v = -1$  data were weighted at  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  for the strongest lines and  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  for the weaker ones. However, the measurements of the blended lines were very imprecise in the arc emission spectrum and they were heavily deweighted in the fits.

The main goal of this initial work is a complete characterization of the  $X^2\Sigma^+$  ground state, so the perturbed lines in the  $\Delta v = 0$  sequence were heavily deweighted but the corresponding ground state combination differences were included in the fits. The inclusion of these combination differ-

ences greatly improved our determination of the ground state constants and helped to uncouple the two electronic states. They also served as a check for our rotational assignments. We intend to carry out a thorough deperturbation of the  $A^2\Pi$  and the  $C^2\Sigma^+$  states at a later date.

The main fitting strategy was to work with the  $\Delta v = 0$  FTS bands first and then use these rotational constants in the  $\Delta v = -1$  fits, allowing only the band origins to vary. This strategy was applied for the 0–0 to 4–4 and the 0–1 to 3–4 bands. However, the 4–4, 5–5, and 6–6 bands have peculiar  $Q$  branches that were compact and difficult to assign. It turned out that although the  $Q$  lines in the  $\Delta v = -1$  bands were of lower precision they could be followed to higher  $N$  for the 4–5, 5–6, and 6–7 bands than in the 4–4, 5–5 and 6–6 bands. Consequently, we decided to fit all of these bands together and to determine the parameters of the  $A^2\Pi$  ( $v' = 4, 5,$  and  $6$ ) and  $X^2\Sigma^+$  ( $v'' = 5, 6,$  and  $7$ ) levels simultaneously [the constants for the  $X^2\Sigma^+$  ( $v'' = 4$ ) level were kept fixed at the values determined from the 4–4 fit]. These fits gave more reliable values for the  $\Lambda$ -doubling parameters in the  $A^2\Pi$  upper state.

The assignment of the 6–7 band linked together the lower vibrational levels ( $v'' = 0-6$ ) of the ground state with data on the higher vibrational levels,  $v'' = 7-10$ , derived from the  $C^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  study.<sup>20</sup> Because the  $C^2\Sigma^+$   $v = 0, 1,$  and  $2$  levels are massively perturbed, only the ground state combination differences were introduced into our fit. In addition to the usual rotational differences, all the possible differences between  $P$  lines and  $R$  lines with the same  $N'', N',$  and  $v'$  but different  $v''$  were added to the fit in order to obtain the  $X^2\Sigma^+$  vibrational intervals. In this way, the vibrational energy levels for  $v'' = 4-10$  of the ground state were fitted together. The output of this fit, as well as the outputs of the band-by-band fits, has been placed in Physics Auxiliary Publication Service (PAPS).<sup>28</sup> The molecular constants obtained are presented in Tables I and II for the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states, respectively.

In the ground  $X^2\Sigma^+$  electronic state it was possible to determine the rotational constants  $B, D, H,$  and  $L$  except for  $v = 10$  where limited data gave only  $B$  and  $D$  (Table I). An  $M$  constant was also required for  $v = 0$ . A similar set of rotational parameters (Table II) were required for the  $A^2\Pi$  state

TABLE II. Molecular constants (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the vibrational levels of the  $A^2\Pi$  state of BeH (all uncertainties are  $1\sigma$ ).<sup>a</sup>

Constant	$\nu=0$	$\nu=1$	$\nu=2$	$\nu=3$	$\nu=4$	$\nu=5$	$\nu=6$
$T_{\nu 0}$	20 030.962 73(233)	22 037.754 9(124)	23 960.042 1(209)	25 795.566 9(339)	27 541.093 7(493)	29 192.634 1(731)	30 745.046 4(880)
$B_\nu$	10.302 101 4(697)	9.970 041 6(643)	9.631 231 9(885)	9.281 843(111)	8.918 924(166)	8.539 357(258)	8.141 314(257)
$D_\nu \times 10^3$	1.042 986(123)	1.039 877(141)	1.041 220(252)	1.045 716(468)	1.050 190(985)	1.069 94(124)	1.163 90(180)
$H_\nu \times 10^7$	0.924 517(852)	0.917 84(123)	0.913 97(291)	0.914 17(853)	0.810 2(286)	0.414 5(138)	0.264 2(142)
$L_\nu \times 10^{11}$	-0.949 73(197)	-1.130 82(376)	-1.419 4(115)	-2.113 5(538)	-3.296(270)	...	...
$A_\nu$	2.154 3(142)	2.132 5(126)	2.185 7(164)	2.223 9(157)	2.171 5(184)	2.248 3(319)	2.194 4(242)
$\gamma_\nu \times 10^3$	-7.778(295)	-5.955(194)	-8.146(252)	-8.760(333)	-8.094(618)	-5.031(727)	-4.461(344)
$\gamma_{D\nu} \times 10^6$	7.790(504)	3.588(193)	6.504(314)	8.451(669)	6.45(175)	...	...
$q_\nu \times 10^2$	1.402 65(284)	1.348 99(381)	1.266 34(496)	1.191 28(268)	1.143 5(213)	1.103 1(339)	1.193 6(246)
$q_{D\nu} \times 10^6$	-6.217 8(800)	-6.656(137)	-6.758(233)	-7.091 6(540)	-12.774(465)	-25.71(176)	-157.96(268)
$q_{H\nu} \times 10^9$	1.408 7(697)	1.814(158)	2.118(346)	...	...	...	...
$q_{L\nu} \times 10^{13}$	-3.002(190)	-5.810(578)	-1.247(163)	...	...	...	...

<sup>a</sup>An additional parameter [ $\gamma_H = -2.220(198) \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ ] was determined for the  $\nu=0$  level.

255

TABLE III. Dunham constants (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the  $X^2\Sigma^+$  ground state of BeH (all uncertainties are  $1\sigma$ ).

	$m=0$	$m=1$	$m=2$	$m=3$	$m=4$	$m=5$
$Y_{0,m}$		10.331 214 7(5042)	$-1.044 176 0(6760) \times 10^{-3}$	$1.024 361(3302) \times 10^{-7}$	$-9.539 09(8802) \times 10^{-12}$	$1.6404(1326) \times 10^{-16}$
$Y_{1,m}$	2068.863 4(5174)	-0.351 068(1721)	$6.654 3(2154) \times 10^{-5}$	$-2.174 24(8582) \times 10^{-8}$	$1.042(1000) \times 10^{-13}$	
$Y_{2,m}$	-46.145 5(6352)	$4.833 4(1856) \times 10^{-2}$	$-5.964 6(2101) \times 10^{-5}$	$2.023 18(7169) \times 10^{-8}$	$-9.289 4(3947) \times 10^{-13}$	
$Y_{3,m}$	4.980 9(3694)	$-2.527 35(9045) \times 10^{-2}$	$2.657 77(8897) \times 10^{-5}$	$-7.807 2(2579) \times 10^{-9}$		
$Y_{4,m}$	-1.612 0(1167)	$6.668 9(2266) \times 10^{-3}$	$-6.006 1(1813) \times 10^{-6}$	$1.385 47(4124) \times 10^{-9}$		
$Y_{5,m}$	0.289 17(2120)	$-9.657 1(3021) \times 10^{-4}$	$6.434 1(1733) \times 10^{-7}$	$-9.749 9(2338) \times 10^{-11}$		
$Y_{6,m}$	$-3.097 8(2210) \times 10^{-2}$	$7.065 8(2031) \times 10^{-5}$	$-2.608 59(6180) \times 10^{-8}$			
$Y_{7,m}$	$1.783 9(1228) \times 10^{-3}$	$-2.102 43(5411) \times 10^{-6}$				
$Y_{8,m}$	$-4.445 3(2817) \times 10^{-5}$					

TABLE IV. Main equilibrium constants (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of the  $A^2\Pi$  state of  $\text{BeH}^{a,b}$  (all uncertainties are  $1\sigma$ ).

$T_e = 20\,019.7647(146)$	
$\omega_e = 2089.953\,0(421)$	$B_e = 10.466\,305(273)$
$\omega_e x_e = 41.363\,9(303)$	$\alpha_e = 0.327\,746(405)$
$\omega_e y_e = -0.074\,83(766)$	$\gamma_{1e} = -0.001\,237(157)$
$\omega_e z_e = -0.037\,98(617)$	$\gamma_{2e} = -0.000\,519\,3(166)$

$${}^a G_v = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e(v + \frac{1}{2})^4.$$

$${}^b B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_{1e}(v + \frac{1}{2})^2 + \gamma_{2e}(v + \frac{1}{2})^3.$$

along with the  $\Lambda$ -doubling series  $q$ ,  $q_D$ ,  $q_H$ , and  $q_L$  as well as the spin-orbit coupling constant  $A$  and the spin-rotation constants  $\gamma$  and  $\gamma_D$ .

The  $A^2\Pi$  and  $X^2\Sigma^+$  electronic states of  $\text{BeH}$  both belong to the Hund's case (b) coupling case, and this led to strong correlation between the spin-rotation parameters  $\gamma'$  and  $\gamma''$ . No satellite branches were detected so  $\gamma'$  could not be directly determined. We have therefore chosen to fix the ground state  $\gamma$  constant to zero and to vary the corresponding constant in the upper state. The  $\Lambda$ -doubling constant  $p$  also could not be determined because of the nearly pure case  $b$  coupling in the  $A^2\Pi$  state.

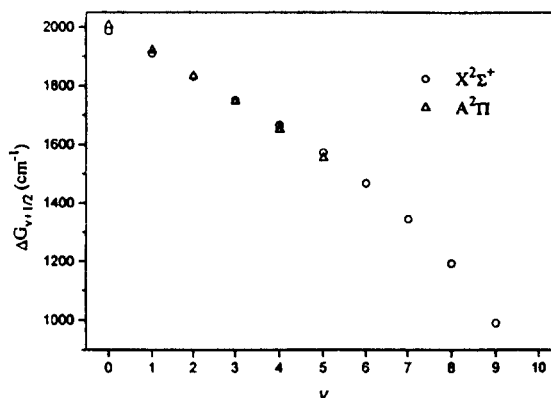
A second stage in our analysis was to fit all the available data together, including the vibrational levels  $v''=0$  to 10 for the  $X^2\Sigma^+$  state and  $v'=0-6$  for the  $A^2\Pi$  state in a global fit to determine Dunham constants<sup>29</sup> in the ground state. In this case, the ground state rovibrational energies were represented by the conventional double Dunham expansion,<sup>29</sup>

$$E_X(v'', N'') = \sum_{l,m} Y_{l,m}'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^l [N''(N''+1)]^m, \quad (1)$$

and the upper  $A^2\Pi$  levels were represented by the same  ${}^2\Pi$  matrix discussed above. The values of the  $Y_{l,m}''$  parameters obtained are listed in Table III. However, it should be noted that the normalized standard deviation of 1.8 of this fit was somewhat higher than the values of about 1 obtained in the separate fits described above. The equilibrium vibrational and rotational constants were also derived for the  $A^2\Pi$  state using the constants listed in Table II and the equilibrium parameters are presented in Table IV.

#### IV. DISCUSSION

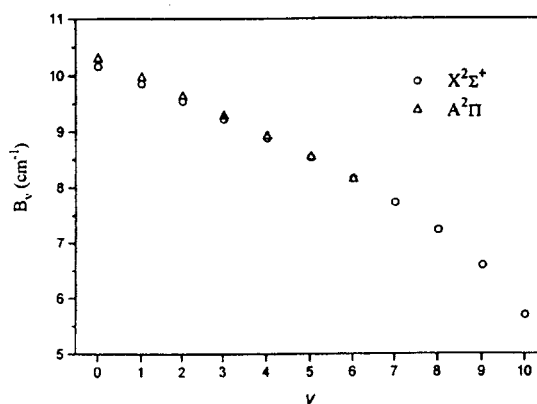
The new Fourier transform spectra of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system greatly improved the spectroscopic constants and also cleared up some spectroscopic mysteries. One puzzling feature in the spectra was the appearance of two groups of unassigned lines to lower wave numbers of the strong 0-0  $Q$  branch. They are the tiny features on the left-hand side of the 0-0  $Q$  branch in Fig. 1 (see also Fig. 2). These lines look like peculiar  $Q$  branches and they were noted even in early arc spectra of Watson and Parker.<sup>12</sup> In fact the presence of many additional  $P$  and  $R$  lines in the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition led Watson and Parker to the erroneous conclusion that they had found the  ${}^8\text{BeH}$  isotopomer. They understood that the  $A-X$  system had a head-of-heads at the 4-4 band and they assigned the two extra  $Q$  branches to the 8-8 and 9-9 bands. The head-of-heads in fact forms at the 3-3 band and

FIG. 3. A plot of  $\Delta G_{v+1/2}$  as a function of  $v$  for the  $A^2\Pi$  and  $X^2\Sigma^+$  states of  $\text{BeH}$ .

these extra two  $Q$  heads turn out to belong to the 6-6 and 7-7 bands, but Watson and Parker were clearly on the right track.

The various parameters (Table II) in the excited  $A^2\Pi$  state empirically account for the observed spectroscopic features. The long series of  $\Lambda$ -doubling parameters ( $q$ 's) are necessary because the  $Q$  branches connect to excited state rotational levels of opposite parity compared to the  $P$  and  $R$  branches. This leads to a combination defect between the  $Q$  branches and the  $P$  and  $R$  branches that would normally be small. In this case the  $C^2\Sigma^+$  state is nearby and the strong local interactions require as many  $q$  parameters as there are terms in the  $B$  series of parameters. The  $q$  series of parameters thus lets the  $e$  and  $f$  parity levels have slightly different effective rotational constants.

The spin splitting is resolved only at low  $N$  values and disappears as the spin uncoupling becomes complete. This splitting is represented in the  $A^2\Pi$  state by the spin-orbit coupling constant  $A$  and the two spin-rotation constants  $\gamma$  and  $\gamma_D$ . Since  $A_D$  and  $\gamma$  are completely correlated<sup>30</sup> for a  ${}^2\Pi$  state, we have chosen to determine  $\gamma$  because the  $A^2\Pi$  state is close to Hund's case (b). The effect of the constants  $\gamma$  and

FIG. 4. A plot of  $B_v$  as a function of  $v$  for the  $A^2\Pi$  and  $X^2\Sigma^+$  states of  $\text{BeH}$ .

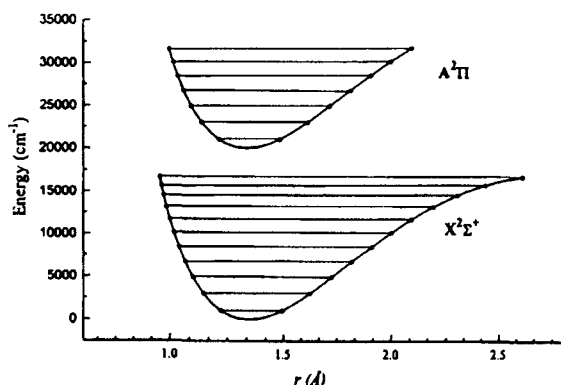


FIG. 5. The RKR potential energy curves for the  $A^2\Pi$  and  $X^2\Sigma^+$  states of BeH.

$\gamma_D$  is to allow the  $F_1$  and  $F_2$  spin components to have slightly different effective  $B$  values while the  $A$  constant, as usual, is the rotationless spin-orbit splitting.

Since we have arbitrarily set the spin-rotation constant  $\gamma'$  to zero in the ground state, the excited state constant  $\gamma'$  is, in fact, the difference  $\gamma' - \gamma''$ . In this respect the  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  transition is like a  $^2\Sigma - ^2\Sigma$  transition. It is possible to estimate a value of  $\gamma'' = 2(2) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  for the ground state using Curl's relationship,<sup>31,32</sup>  $\gamma = 2B\Delta g$ , and the small anisotropy of the  $g$  tensor of matrix-isolated BeH.<sup>33</sup> A crude estimate based on a pure precession relationship<sup>34</sup> between the ground state and the  $A^2\Pi$  state gives a similar value of  $\gamma'' = 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Note that pure precession also implies that the experimentally undetermined  $\Lambda$ -doubling parameter  $p$  ( $= \gamma''$ ) has the same value of  $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  in the  $A^2\Pi$  state.

The  $A^2\Pi$  and  $X^2\Sigma^+$  states have remarkably similar vibrational and rotational constants as is illustrated graphically in Figs. 3 and 4. In Fig. 3,  $\Delta G'_{1/2} > \Delta G''_{1/2}$  and the diagonal bands go to higher wave numbers as  $v$  increases but a head-of-head forms when the difference in  $\Delta G_{v+1/2}$  values becomes negative after the 3-3 band. In the  $B_v$  plot (Fig. 4), the excited state  $B_v$  values are initially greater than in the ground state for the diagonal bands and the  $Q$  branches go to higher wave numbers as  $N$  increases (Fig. 1). At the 5-5 band, however, the ground and excited state  $B_v$  values become identical (Fig. 4) and a linelike  $Q$  branch results, although because of centrifugal distortion some lines are resolved at higher  $N$  values in the hotter spectrum. The peculiar 6-6  $Q$  branch (Fig. 2) has already been discussed.

The Dunham constants of Table III are a poor representation of the energy levels of BeH. This is a well-known fact for hydrides<sup>8</sup> and is a particular problem for  $\text{H}_2$ . The traditional constants form a badly convergent series with strong correlation between the parameters. It is, therefore, necessary to carry many extra significant figures in Table III and many of the terms (even  $\omega_e$ ) in the expansion have lost much of their physical meaning. Nevertheless, the  $Y$ 's of Table III do reproduce the experimental data in an empirical manner. In future work, we plan to explore the fitting of the BeH and BeD data using alternate energy level expressions<sup>35</sup> as well as the direct fitting to a potential energy curve that includes Born-Oppenheimer breakdown terms.<sup>36</sup>

The  $B_v(Y_{11})$  and  $G_v(Y_{10})$  functions (Table III) were used to calculate the Rydberg-Klein-Rees (RKR) potential energy curve plotted for the ground state shown in Fig. 5. As can be seen in Fig. 5,  $v=10$  is the last bound vibrational level although it is difficult to rule out<sup>37</sup> a  $v=11$  level bound by a few  $\text{cm}^{-1}$ . Interestingly, the outer turning points of  $v=9$  and 10 are not in the long-range region so a LeRoy-Bernstein analysis<sup>38</sup> of the  $G_v$  data (Fig. 3) is not appropriate.

The  $A^2\Pi$  excited state rotational constants and band origins (Table II) were fitted with the traditional expressions (Table IV) to obtain equilibrium constants. The equilibrium bond length for the  $A^2\Pi$  state was calculated to be  $1.332\,99(2) \text{ \AA}$  compared to  $1.341\,68(3) \text{ \AA}$  for the ground state, calculated from  $Y_{01}$  (Table III). The equilibrium constants of Table IV were used to calculate the  $A^2\Pi$  state RKR potential curve also displayed in Fig. 5. The RKR turning points are available from the authors upon request.

The RKR potential energy curves were used to calculate the Franck-Condon factors (Table V). A glance at Table V explains why we were not able to see the  $\Delta v = -1$  sequence in spite of the excellent signal-to-noise ratio (Fig. 1) obtained for  $\Delta v = 0$  bands. For the  $\Delta v = -1$  bands, the largest Franck-Condon factor is 0.0042 for the 2-3 band so that we were forced to use the older arc measurements to see the bands. Note that since we only used the  $\Delta v = -1$  sequence, all of the systematic errors in the calibration of the photographic plates propagate upwards so that the  $v=10$  level could be in error by as much as  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

## V. CONCLUSION

We have measured the 0-0 to 6-6 bands of the  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  transition of BeH with a Fourier transform spectrometer. These bands show many unusual features such

TABLE V. Franck-Condon factors for the  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  transition of BeH.

$v'$	$v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0	0.998	$2.07E-3$	$5.00E-5$	$1.11E-6$	$4.42E-8$	$5.86E-9$	$7.26E-6$	$8.56E-6$	$4.24E-9$	$1.17E-6$	$1.72E-7$
1	0	$2.09E-3$	0.994	$3.59E-3$	$1.69E-4$	$3.57E-6$	$4.36E-5$	$7.49E-7$	$8.23E-6$	$1.27E-5$	$1.11E-5$	$6.57E-6$
2	0	$2.05E-5$	$3.72E-3$	0.992	$4.18E-3$	$3.47E-4$	$1.05E-5$	$1.04E-7$	$9.65E-6$	$2.11E-5$	$2.24E-5$	$1.86E-5$
3	0	$2.73E-5$	$8.00E-5$	$4.41E-3$	0.991	$3.96E-3$	$5.74E-4$	$2.56E-5$	$4.04E-4$	$2.79E-5$	$6.18E-5$	$5.32E-5$
4	0	$5.63E-7$	$2.86E-5$	$2.10E-4$	$4.27E-3$	0.992	$3.09E-3$	$8.24E-4$	$5.41E-5$	$1.66E-6$	$3.80E-5$	$1.33E-4$
5	0	$1.55E-6$	$5.10E-5$	$6.44E-04$	$4.23E-4$	$3.42E-3$	0.993	$1.85E-3$	$1.07E-3$	$9.70E-5$	$7.38E-6$	$4.14E-5$
6	0	$8.07E-6$	$9.89E-6$	$2.35E-04$	$5.10E-6$	$7.06E-4$	$2.10E-3$	0.995	$5.44E-4$	$1.38E-3$	$1.35E-4$	$1.97E-5$

as a head-of-heads and peculiar  $Q$  branches as the result of the near identity of the spectroscopic constants in the two states. By assigning the 0–1 to 6–7 bands in the  $\Delta v = -1$  sequence in an archival arc emission spectrum, we were able to link together all of the new FTS data as well as connect with the  $C^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  bands which cover  $v'' = 7-10$ . BeH thus joins the small set of chemically bound molecules for which all of the ground state vibrational levels have been derived from high-resolution data.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Fonds National de la Recherche Scientifique (Belgium) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. C.F. thanks the Université des Sciences et Technologies de Lille (France) for a BQR grant. We thank R. LeRoy, M. Carleer, and R. Mitzner for their help and for discussions.

<sup>1</sup>W. Meyer and P. Rosmus, *J. Chem. Phys.* **63**, 2356 (1975).

<sup>2</sup>D. L. Cooper, *J. Chem. Phys.* **80**, 1961 (1984).

<sup>3</sup>M. Larsson, *Phys. Scr.* **32**, 97 (1985).

<sup>4</sup>C. Henriot and G. Verhaegen, *Phys. Scr.* **33**, 299 (1986).

<sup>5</sup>I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, and C. A. Nicolaides, *J. Chem. Phys.* **97**, 7623 (1992).

<sup>6</sup>I. D. Petsalakis, R. J. Buenker, G. Hirsch, and G. Theodorakopoulos, *J. Phys. B* **30**, 4935 (1997).

<sup>7</sup>F. B. C. Machado, O. Roberto-Neto, and F. R. Ornellas, *Chem. Phys. Lett.* **284**, 293 (1998).

<sup>8</sup>J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 283 (1998).

<sup>9</sup>B. Fernandez and P. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.* **232**, 463 (1995).

<sup>10</sup>W. W. Watson, *Phys. Rev.* **32**, 600 (1928).

<sup>11</sup>E. Olsson, *Z. Phys.* **73**, 732 (1932).

<sup>12</sup>W. W. Watson and A. E. Parker, *Phys. Rev.* **37**, 167 (1931).

<sup>13</sup>W. W. Watson and R. F. Humphreys, *Phys. Rev.* **52**, 318 (1937).

<sup>14</sup>P. G. Koontz, *Phys. Rev.* **48**, 707 (1935).

<sup>15</sup>G. Duxbury, M. F. Stamp, and H. P. Summers, *Plasma Phys. Controlled Fusion* **40**, 361 (1998).

<sup>16</sup>R. Horne and R. Colin, *Bull. Soc. Chim. Belges* **81**, 93 (1972).

<sup>17</sup>R. Colin, D. De Greef, P. Goethals, and G. Verhaegen, *Chem. Phys. Lett.* **25**, 70 (1974).

<sup>18</sup>D. De Greef and R. Colin, *J. Mol. Spectrosc.* **53**, 455 (1974).

<sup>19</sup>R. Colin and D. De Greef, *Can. J. Phys.* **53**, 2142 (1975).

<sup>20</sup>R. Colin, C. Drèze, and M. Steinhauer, *Can. J. Phys.* **61**, 641 (1983).

<sup>21</sup>C. Clerbaux and R. Colin, *Mol. Phys.* **72**, 471 (1991).

<sup>22</sup>T. J. Tague, Jr. and L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12111 (1993).

<sup>23</sup>B. A. Palmer and R. Engleman, Jr., *Atlas of the Thorium Spectrum* (Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1983).

<sup>24</sup>G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed. (Van Nostrand, New York, 1950), pp. 174–175.

<sup>25</sup>J. M. Brown, E. A. Colbourne, J. K. G. Watson, and F. D. Wayne, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 425 (1979).

<sup>26</sup>M. Douay, S. A. Rogers, and P. F. Bernath, *Mol. Phys.* **64**, 425 (1988).

<sup>27</sup>C. Amiot, J.-P. Maillard, and J. Chauville, *J. Mol. Spectrosc.* **87**, 196 (1981).

<sup>28</sup>See AIP Document # PAPS: JCPSA 6-109-002838 for 52 pages of tables. Order by PAPS number and journal reference from American Institute of Physics, Physics, Physics Auxiliary Publication Service, Carolyn Gehlbach, 500 Sunnyside Boulevard, Woodbury, NY 11797-2999. Fax: 516-576-2223, e-mail: paps@aip.org. The price is \$1.50 for each microfiche (98 pages) or \$5.00 for photocopies of up to 30 pages, and \$0.15 for each additional page over 30 pages. Airmail additional. Make checks payable to the American Institute of Physics.

<sup>29</sup>J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, 721 (1932).

<sup>30</sup>J. M. Brown and J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 65 (1977).

<sup>31</sup>R. F. Curl, Jr., *J. Chem. Phys.* **37**, 779 (1962).

<sup>32</sup>W. Weltner, Jr., *Magnetic Atoms and Molecules* (Dover, New York, 1990).

<sup>33</sup>L. B. Knight, Jr., J. M. Brom, Jr., and W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **56**, 1152 (1972).

<sup>34</sup>J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **33**, 467 (1929).

<sup>35</sup>D. T. Appadoo *et al.*, *J. Chem. Phys.* **104**, 903 (1996).

<sup>36</sup>M. Dulick, K.-Q. Zhang, B. Guo, and P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 14 (1998).

<sup>37</sup>Preliminary calculations by R. J. LeRoy indicate that  $v = 11$  is bound by about  $50 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>38</sup>R. J. LeRoy and R. B. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 42 (1970).

# Fourier Transform Emission Spectroscopy of the $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ Transition of BeD

C. Focsa,<sup>1</sup> P. F. Bernath,<sup>2</sup> R. Mitzner, and R. Colin

Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, Université Libre de Bruxelles, C.P. 160/09, 50 av. F. D. Roosevelt, 1050-Brussels, Belgium

Received June 19, 1998

The  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$   $\Delta v = 0$  sequence of BeD was observed in the 19 500–20 800  $\text{cm}^{-1}$  spectral region using a Fourier transform spectrometer. The emission spectrum was excited in a Be hollow cathode discharge lamp with a He/D<sub>2</sub> gas mixture. The observed lines were assigned to the 0–0 to 6–6 bands. The  $\Delta v = -1$  sequence was too weak to be seen in our Fourier transform spectra. We therefore used a previously recorded but unpublished arc emission spectrum to identify the 0–1 to 5–6  $\Delta v = -1$  bands. Consequently, all of the diagonal bands could be linked together and the vibrational intervals determined. The  $\Delta v = 0$  and  $\Delta v = -1$  data were fitted together in a global fit and effective constants derived. Using the information available from the study of the  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  system [R. Colin, C. Drèze, and M. Steinhauer, *Can. J. Phys.* **61**, 641 (1983)], the  $v = 8$ –12 vibrational levels of the ground state were added in a Dunham fit. A set of Dunham  $Y$  constants was determined for the  $X^2\Sigma^+$  state along with traditional equilibrium parameters for the  $A^2\Pi$  excited state. The equilibrium bond lengths were found to be 1.341742(5) Å for the ground state and 1.33309(4) Å for the excited state. A reanalysis of the previously published  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  0–0 to 3–3  $\Delta v = 0$  bands of BeT [D. De Greef and R. Colin, *J. Mol. Spectrosc.* **53**, 455–465 (1974)] was also performed. © 1998 Academic Press

## I. INTRODUCTION

We have recently reanalyzed the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  spectrum of BeH (1) and were able to link all of the bound ground state vibrational levels from  $v' = 0$ –10. At the same time, we recorded new Fourier transform emission spectra of BeD using the same hollow cathode source. Since BeH, BeD, and BeT are relatively light molecules, they can be used to study the breakdown of the Born–Oppenheimer approximation and to benchmark open-shell *ab initio* calculations (1–3).

In our recent BeH paper (1) we have reviewed the literature for BeH, BeD, and BeT, so we will make only a few specific comments about BeD and BeT. The first BeD spectra were recorded by Koontz (4) using an arc source. Only the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition was studied and these measurements were improved and extended to other systems by Colin and coworkers using a King furnace (5–7). For the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition, data are available for BeD for only the 0–0, 1–1, and 2–2 bands (4–5), while the 0–0, 1–1, 2–2, and 3–3 bands are known (2) for BeT. The  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system of BeT was recorded, for safety reasons, with a hollow cathode source (2). Very recently the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system of BeD was identified in emission from a tokamak plasma (8).

For BeD, we recorded the 0–0 to 6–6 vibrational bands of

the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system and linked them together using the 0–1 to 5–6 bands recorded with an arc source. The off-diagonal bands of the  $A-X$  system are very weak, with Franck–Condon factors of about 0.002, and could not be studied by Fourier transform emission spectroscopy (1). We, therefore, had to use unpublished data from an arc source recorded with a 2-m spectrograph (9).

There is additional information available for the ground state for  $v' = 8$ –12 from the  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  transition (9). The weak  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  transition can only be seen in emission with a bright arc source. Unfortunately, we could not directly bridge the gap between  $v' = 6$  and 8, but we did include ground state rotational and vibrational combination differences for the  $v' = 8$ –12 levels of BeD in a fit using Dunham  $Y$ 's (10). For BeH we were more fortunate and could link all of the bound ground state vibrational levels together (1). The old BeT data (2) have also been recalibrated and refitted using the same Hamiltonian matrices as used for BeH and BeD.

In this paper we report new line positions and spectroscopic constants for BeD and BeT that we intend to use in the future for an  $A^2\Pi-C^2\Sigma^+$  deperturbation analysis and for a more detailed study of the breakdown of the Born–Oppenheimer approximation.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

Two kinds of spectra have been used for the analysis of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system of BeD. The  $\Delta v = 0$  sequence was excited in a Be hollow cathode discharge and recorded using a Fourier transform spectrometer. Attempts to excite the  $\Delta v = -1$

<sup>1</sup> Permanent address: Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR CNRS, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

<sup>2</sup> Permanent address: Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1.

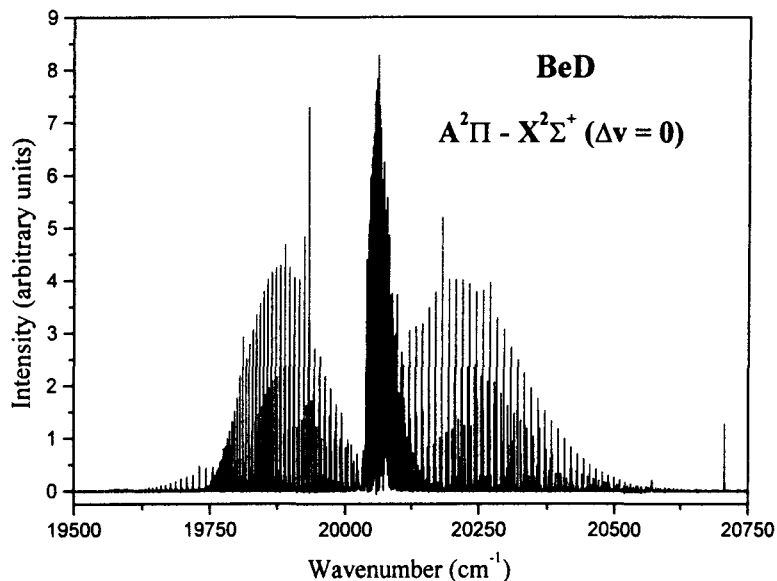


FIG. 1. An overview of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = 0$ ) FT emission spectrum of BeD. Some weak impurity lines belonging to the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  0-0 band of BeH can be observed to lower wavenumbers at  $19\,750\text{ cm}^{-1}$ .

sequence in the hollow cathode source were unsuccessful. Consequently, we have used a previously recorded, but unpublished, arc emission spectrum (9) of the  $\Delta v = -1$  sequence to link the new FTS bands together. A separate description of the two experimental procedures is given below.

The Be hollow cathode used to excite the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = 0$ ) sequence was operated at currents of  $\sim 700\text{ mA}$  with a nonflowing mixture of He (80%) and  $D_2$  (20%) at a pressure of 8 Torr. The optimal experimental conditions were obtained when the discharge had an intense blue color. The emission from the discharge

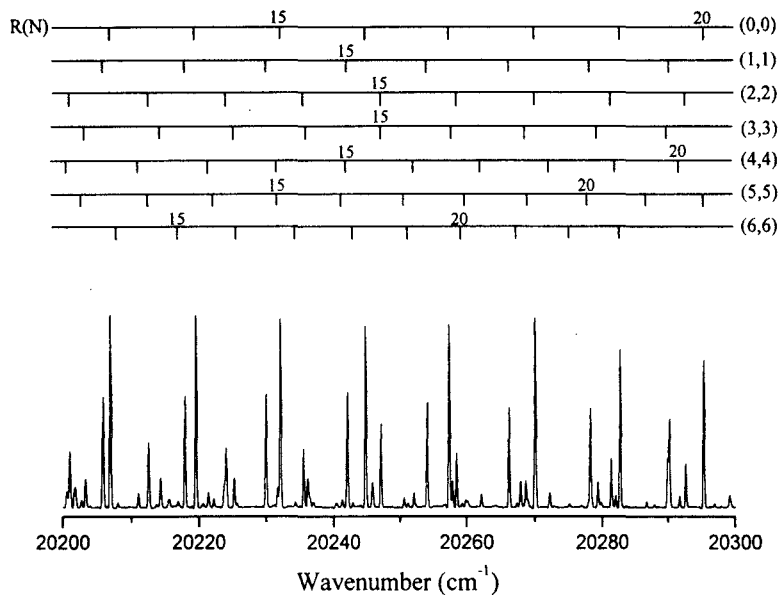


FIG. 2. An expanded portion of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$   $\Delta v = 0$  sequence of BeD displaying several  $R$  lines of the 0-0 to 6-6 bands. The unmarked lines belong to BeH.



TABLE 1  
Observed Line Positions (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$   $\Delta v = 0$   
and  $\Delta v = -1$  Sequences of BeD

N	$A^2\Pi - X^2\Sigma^+$					
	0-0			1-1		
	R(N)	P(N)	Q(N)	R(N)	P(N)	Q(N)
0	e	20049.582(3)		20065.760(27)		
1	e	20060.906(-31)		20076.817(16)		20054.699(-28)
1	f	20060.131(3)		20075.934(-46)		20053.187(49)
2	e	20072.504(-8)	20015.841(0)	20038.395(-27)	20032.755(3)	20054.777(-14)
2	f	20071.969(2)	20014.302(28)	20037.615(1)	20087.533(17)	20053.950(-21)
3	e	20084.188(-58)	20004.738(6)	20038.801(53)	20099.493(13)	20021.836(-20)
3	f	20083.842(2)	20003.937(13)	20038.250(49)	20099.065(-1)	20021.044(5)
4	e	20096.118(7)	19993.886(6)	20039.260(16)	20111.032(29)	20011.198(-4)
4	f	20095.758(-36)	19993.317(-15)	20038.801(-36)	20110.658(-22)	20010.648(0)
5	e	20108.125(32)	19983.244(8)	20039.914(21)	20122.651(25)	20000.743(5)
5	f	20107.815(-24)	19982.809(-19)	20039.563(-13)	20122.346(-20)	20000.322(-2)
6	e	20120.183(3)	19972.800(9)	20040.716(27)	20134.342(7)	19990.461(7)
6	f	20119.944(-29)	19972.464(-9)	20040.413(-22)	20134.109(-14)	19990.126(-6)
7	e	20132.374(13)	19962.554(11)	20041.648(23)	20146.132(12)	19980.363(11)
7	f	20132.142(-50)	19962.277(-12)	20041.398(-22)	20145.931(-15)	19980.082(-10)
8	e	20144.574(-53)	19952.505(8)	20042.705(4)	20157.924(-48)	19970.435(5)
8	f	20143.270(-21)	19952.270(-21)	20042.487(-45)	20157.200(-18)	19970.200(-18)
9	e	20156.927(-43)	19942.654(-1)	20043.936(24)	20169.835(-47)	19960.689(-5)
9	f	20155.424(-36)	19942.452(-36)	20043.736(-38)	20169.487(-34)	19960.363(-31)
10	e	20169.341(-39)	19932.974(-51)	20045.195(-63)	20181.816(-25)	19951.191(40)
10	f	20168.181(-33)	19932.526(-84)	20046.695(-43)	20181.015(5)	19951.015(5)
11	e	20181.816(-33)	19923.526(-84)	20046.695(-43)	20193.804(-36)	19941.747(-56)
12	e	20194.354(-16)	19914.364(-51)	20048.312(-37)	20205.844(-26)	19932.606(-49)
13	e	20206.917(-14)	19905.410(-35)	20050.064(-27)	20217.900(-23)	19923.634(-78)
14	e	20219.516(-10)	19896.678(-27)	20051.944(-17)	20229.969(-18)	19914.948(-31)
15	e	20232.139(-7)	19888.178(-22)	20053.950(-8)	20242.033(-24)	19906.434(-25)
16	e	20244.778(-3)	19879.916(-16)	20056.064(-15)	20254.112(-9)	19898.138(-18)
17	e	20257.424(-1)	19871.897(-11)	20058.338(14)	20266.167(-5)	19890.061(-13)
18	e	20270.050(-16)	19864.123(-7)	20060.674(-12)	20278.207(6)	19882.209(-7)
19	e	20282.702(2)	19856.598(-3)	20063.184(14)	20290.197(0)	19874.579(-6)
20	e	20295.320(5)	19849.325(0)	20065.766(0)	20302.155(3)	19867.181(-1)
21	e	20307.907(6)	19842.306(2)	20068.492(15)	20314.061(4)	19860.012(0)
22	e	20320.460(7)	19835.543(4)	20071.320(22)	20325.909(7)	19853.073(0)
23	e	20332.969(8)	19829.040(7)	20074.232(8)	20337.688(9)	19846.372(4)
24	e	20345.425(8)	19822.795(7)	20077.264(11)	20349.387(10)	19839.911(13)
25	e	20357.821(10)	19816.811(8)	20080.388(4)	20361.018(29)	19833.670(8)
26	e	20370.143(9)	19811.084(3)	20083.621(11)	20372.514(11)	19827.670(7)
27	e	20382.387(9)	19805.617(-2)	20086.963(36)	20383.923(13)	19821.916(20)
28	e	20394.542(8)	19800.437(17)	20090.337(5)	20395.202(1)	19816.369(6)
29	e	20406.596(3)	19795.488(8)	20093.791(-28)	20406.366(2)	19811.084(22)
30	e	20418.551(7)	19790.806(6)	20097.399(13)	20417.400(10)	19806.003(11)
31	e	20430.382(2)	19786.382(5)	20101.034(9)	20428.274(4)	19801.153(9)
32	e	20442.092(1)	19782.212(4)	20104.711(-20)	20438.992(1)	19796.522(1)
33	e	20453.669(3)	19778.302(11)	20108.511(11)	20449.549(6)	19792.119(0)
34	e	20465.097(0)	19774.624(1)	20112.338(16)	20459.915(1)	19787.938(5)
35	e	20476.368(-2)	19771.196(-2)	20116.190(-2)	20470.088(-5)	19783.956(0)
36	e	20487.476(-4)	19768.019(4)	20120.133(28)	20480.051(-18)	19780.183(-3)
37	e	20498.385(-27)	19765.055(-9)	20124.049(-1)	20489.825(-4)	19776.609(-6)
38	e	20509.153(-4)	19762.334(-9)	20128.019(-3)	20499.340(-20)	19773.236(-1)
39	e	20519.722(19)	19759.841(-4)	20132.025(13)	20508.611(-37)	19770.034(-10)
40	e	20530.075(37)	19757.550(-13)	20135.984(-24)	20517.686(4)	19767.080(50)
41	e	20540.183(35)	19755.499(10)	20139.997(-8)	20526.442(-1)	19764.199(16)
42	e	20550.088(65)	19753.587(-27)	20143.971(-18)	20534.973(53)	19761.476(-19)
43	e	20559.671(25)	19751.902(-29)	20147.963(11)	20543.154(59)	19758.934(-24)
44	e	20568.945(-60)	19750.433(2)	20151.847(-34)	20551.017(66)	19756.565(4)
45	e	20578.065(-21)	19749.095(-4)	20155.743(-22)	20558.447(-23)	19754.277(-13)
46	e	20586.882(9)	19747.964(32)	20159.610(19)	20565.537(-99)	19752.160(23)

Note. "Observed - calculated" differences are reported in parentheses, in units of the last quoted digit (see text).

was recorded with a Bruker IFS 120 HR Fourier transform spectrometer. An Si photodiode detector and a band-pass filter were used to isolate the 18 000–22 500  $\text{cm}^{-1}$  spectral region. A total of 25 scans were coadded in about 15 min of observation at an instrumental resolution of 0.1  $\text{cm}^{-1}$ . Higher resolution spectra were not recorded because the uncooled cathode (necessary to

vaporize Be) had a temperature of about 1500 K. The resulting Doppler widths of the BeD lines were about 0.2  $\text{cm}^{-1}$ . The wavelength scale was calibrated against BeH molecular lines present in the spectrum as an impurity. The BeH spectrum (*I*) had been previously calibrated using Ne atomic lines (*II*). The estimated absolute accuracy of the wavenumber scale is  $\pm 0.003$

TABLE 1—Continued

N	0-0			1-1		
	R(N)	P(N)	Q(N)	R(N)	P(N)	Q(N)
47	20595.394(45)	19746.919(6)	20163.330(-14)	20572.397(-31)	19750.056(-30)	20154.072(-2)
48	20603.481(-15)	19746.053(23)	20167.043(30)	20578.724(-101)	19748.181(56)	20156.356(-14)
49	20611.331(33)	19745.306(33)	20170.615(35)	20584.789(-18)	19746.248(10)	20158.571(61)
50	20618.776(41)	19744.601(-25)	20174.091(60)	20590.355(5)		20160.510(36)
51			20177.376(29)	20595.509(80)		
52			20180.554(42)	20600.050(33)		
53			20183.584(78)	20604.142(53)		
54			20186.374(63)			
55			20188.986(82)			
56			20191.421(157)			

N	2-2			3-3		
	R(N)	P(N)	Q(N)	R(N)	P(N)	Q(N)
1 <sup>e</sup>				20094.544(-30)		
1 <sup>f</sup>				20093.791(74)		20071.951(18)
2 <sup>e</sup>				20105.190(-13)		
2 <sup>f</sup>				20104.711(83)		
3 <sup>e</sup>	20110.082(-16)	20034.436(34)		20115.944(11)		
3 <sup>f</sup>	20109.680(-4)	20033.595(22)		20115.487(-20)		20073.076(-82)
4 <sup>e</sup>	20121.275(8)	20023.934(-4)	20067.196(66)	20126.759(23)	20031.893(-22)	
4 <sup>f</sup>	20120.939(-7)	20023.397(16)	20066.766(49)	20126.385(-22)	20031.334(-5)	
5 <sup>e</sup>	20132.494(-20)	20013.642(-5)	20067.607(15)	20137.600(3)	20021.836(42)	
5 <sup>f</sup>	20132.242(-17)	20013.232(-2)	20067.196(-75)	20137.353(15)	20021.360(-8)	
6 <sup>e</sup>	20143.871(42)	20003.525(7)	20068.183(20)	20148.513(10)	20011.800(-11)	
6 <sup>f</sup>	20143.608(-16)	20003.190(-7)	20067.879(-28)	20148.260(-36)	20011.487(2)	
7 <sup>e</sup>	20155.213(13)	19993.558(10)	20068.863(26)	20159.510(66)	20001.983(14)	20075.337(21)
7 <sup>f</sup>	20155.005(-28)	19993.317(23)	20068.592(-39)	20159.292(13)	20001.704(-5)	
8 <sup>e</sup>	20166.603(-14)	19983.753(14)	20069.616(5)	20170.478(68)	19992.272(6)	20075.939(20)
8 <sup>f</sup>	20166.430(-54)	19983.521(-13)	20069.424(-22)	20170.374(96)	19992.035(-23)	20075.769(14)
9 <sup>e</sup>	20178.029(-43)	19974.090(-6)	20070.463(-20)	20181.317(-73)	19982.809(102)	20076.650(50)
9 <sup>f</sup>		19973.892(-38)	20070.315(-35)		19982.535(-6)	20076.480(11)
10 <sup>e</sup>	20189.537(-19)	19964.631(7)	20071.420(-32)	20192.337(-41)	19973.312(16)	20077.264(-88)
10 <sup>f</sup>		19964.454(-36)			19973.139(-24)	
11	20201.037(-23)	19955.283(-42)	20072.504(-10)	20203.329(-33)	19963.990(-47)	20078.184(5)
12	20212.548(-24)	19946.112(-95)	20073.623(-45)	20214.310(-23)	19954.894(-42)	20079.091(17)
13	20224.073(-13)	19937.235(-36)	20074.883(-28)	20225.264(-16)	19946.012(17)	20080.028(-7)
14	20235.586(-5)	19928.536(11)	20076.218(-23)	20236.196(-1)	19937.235(17)	20081.007(-53)
15	20247.076(-3)	19919.954(-14)	20077.660(4)	20247.076(4)	19928.536(-72)	20082.141(-4)
16	20258.541(2)	19911.600(-6)	20079.091(-60)	20257.891(-3)	19920.174(4)	20083.247(-43)
17	20270.050(87)	19903.444(1)	20080.655(-71)	20268.655(0)	19911.906(0)	20084.516(27)
18	20281.349(8)	19895.481(3)	20082.374(-1)	20279.346(1)	19903.815(0)	20085.836(98)
19	20292.673(10)	19887.720(2)	20084.188(89)	20289.930(-22)	19895.910(5)	20086.963(-71)
20	20303.921(2)	19880.169(8)	20085.836(-53)	20300.477(9)	19888.178(6)	20088.405(30)
21	20315.109(9)	19872.816(5)	20087.735(-10)	20310.868(-14)	19880.625(7)	20089.696(-56)
22	20326.200(4)	19865.677(8)	20089.696(34)	20321.189(6)	19873.257(10)	20091.157(-8)
23	20337.202(5)	19858.742(8)	20091.650(15)	20331.369(9)	19866.043(-11)	20092.638(31)
24	20348.097(6)	19852.019(12)	20093.671(11)	20341.401(0)	19859.043(-1)	20094.145(71)
25	20358.876(5)	19845.518(29)	20095.758(27)	20351.298(2)	19852.223(9)	20095.608(50)
26	20369.525(2)	19839.155(-21)	20097.836(-7)	20361.018(-15)	19845.518(-2)	20097.042(-11)
27	20380.023(-14)	19833.078(8)	20100.020(28)	20370.599(-3)	19839.155(70)	20098.523(-34)
28	20390.408(3)	19827.166(-1)	20102.176(5)	20380.023(32)	19832.767(-15)	20100.020(-40)
29	20400.606(-6)	19821.457(-8)	20104.399(25)	20389.187(2)	19826.697(43)	20101.605(47)
30	20410.639(-9)	19815.960(-3)	20106.581(-12)	20398.173(0)	19820.686(-5)	20103.052(13)
31	20420.539(36)	19810.648(-8)	20108.795(-28)	20406.947(4)	19814.891(-5)	20104.499(0)
32	20430.141(-20)	19805.617(77)	2 <sup>11</sup> 111.032(-23)	20415.460(-19)	19809.261(0)	20105.948(18)
33	20439.589(-24)	19800.537(-72)	20113.304(21)	20423.767(-5)	19803.782(0)	20107.320(-2)
34	20448.848(1)	19795.878(16)	20115.487(-9)	20431.794(-11)	19798.449(-7)	20108.651(-18)
35	20457.840(-5)	19791.275(-13)	20117.643(-45)	20439.589(24)	19793.270(-6)	20109.987(27)
36	20466.584(-14)	19786.870(-15)	20119.844(-4)	20447.038(2)	19788.186(-53)	

cm<sup>-1</sup>. The line positions were measured by fitting Voigt lineshape functions to the experimental lines in a nonlinear, least-squares procedure. The precision of our measurements is estimated to about ±0.01 cm<sup>-1</sup> for unblended lines. The doublet fine-structure splitting of the molecular lines could be measured at low *N* values (up to *N* ~ 10).

The experimental setup used to record the A<sup>2</sup>Π-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> (Δ*v* = -1) sequence was previously described in detail by Colin *et al.* (9) in their study of the C<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> system and only a brief description will be given here. A conventional arc

source with Be electrodes was used to excite the spectrum. The arc was operated at 190 V, 9 A dc current, with a 1:5 mixture of H<sub>2</sub> and Ar at a total pressure of a few Torr. The emission spectra were photographed in the second order of a 2-m Czerny-Turner grating spectrograph, using Kodak I-F plates and 50-μm slits. The emission spectrum of an iron hollow cathode was used for wavelength calibration. The absolute error in the line positions is estimated to be 0.2 cm<sup>-1</sup> and the uncertainty in the relative line positions is better than 0.1 cm<sup>-1</sup> for strong unblended lines.

TABLE 1—Continued

N	2-2			3-3		
	R(N)	P(N)	Q(N)	R(N)	P(N)	Q(N)
37	20475.084(-7)	19782.656(10)	20121.962(-5)	20454.203(2)	19783.305(-30)	
38	20483.314(5)	19778.503(-57)	20124.049(14)	20461.057(9)		
39	20491.230(-7)	19774.624(1)	20126.037(-3)	20467.584(25)		
40	20498.874(14)	19770.782(-40)	20128.019(47)	20473.793(77)		
41	20506.190(30)	19767.080(-73)	20129.853(34)	20479.547(45)		
42	20513.151(31)	19763.618(15)	20131.525(-42)			
43		19760.256(95)				
N	4-4			5-5		
	R(N)	P(N)	Q(N)	R(N)	P(N)	Q(N)
5		20025.072(6)				
f		20024.626(-28)				
e	20148.260(30)	20015.256(21)		20143.066(-3)	20004.315(3)	
f	20147.963(-70)	20014.912(-7)		20142.844(-19)	20003.937(-110)	
e	20158.730(2)	20005.549(29)		20153.095(-8)	19994.830(16)	
f	20158.571(-1)	20005.271(-1)		20152.955(11)	19994.574(-33)	
e	20169.181(-45)	19995.939(18)	20077.264(-47)	20163.150(34)	19985.404(-10)	
f		19995.704(-21)	20077.264(107)		20162.974(-19)	19985.207(-47)
e	20179.698(-20)	19986.461(16)	20077.812(20)	20173.098(1)	19976.056(-60)	
f		19986.258(-31)	20077.660(-9)			
10	20190.134(-56)	19977.042(-49)	20078.284(-37)	20183.046(11)	19966.901(-23)	
11	20200.599(-36)	19967.830(-39)		20192.909(-13)	19957.827(-16)	
12	20211.015(-27)	19958.741(-37)	20079.506(-18)	20202.734(-13)	19948.864(-11)	
13	20221.386(-15)	19949.798(-26)		20212.548(46)	19940.013(-11)	
14	20231.708(4)	19940.992(-18)		20222.179(4)	19931.276(-17)	
15	20242.033(95)	19932.270(-69)	20081.614(-24)	20231.708(-45)	19922.691(6)	
16	20252.099(6)	19923.804(-11)	20082.374(-41)	20241.245(14)	19914.205(5)	
17	20262.157(-3)	19915.438(0)	20083.247(26)	20250.598(4)	19905.861(18)	
18	20272.125(-5)	19907.210(-1)	20084.022(-29)	20259.840(8)	19897.606(-5)	
19	20282.005(13)	19899.146(8)	20084.931(26)	20268.955(21)	19889.512(1)	
20	20291.751(19)	19891.211(-5)		20277.851(-36)	19881.534(-3)	
21	20301.361(18)	19883.486(37)	20086.643(-15)	20286.681(0)	19873.712(17)	
22	20310.868(56)	19875.842(6)	20087.519(-30)	20295.320(15)	19866.043(64)	
23	20320.022(-105)	19868.392(15)	20088.405(-39)	20303.734(-7)	19858.353(-39)	
24	20329.304(24)	19861.074(2)	20089.339(2)	20311.943(-40)	19850.946(13)	
25	20338.218(-37)	19853.928(9)	20090.227(6)	20320.022(6)	19843.626(27)	
26	20347.047(3)	19846.929(10)	20091.157(67)	20327.900(73)	19836.375(-13)	
27	20355.740(109)	19840.047(-19)	20091.949(11)	20335.403(1)	19829.325(23)	
28	20364.011(6)	19833.369(6)	20092.748(-9)	20342.732(4)	19822.369(33)	
29	20372.131(-19)	19826.697(-106)		20349.798(5)	19815.468(-22)	
30	20380.023(-34)	19820.374(-10)	20094.236(-49)	20356.565(-16)	19808.745(-20)	
31	20387.709(0)	19814.089(-14)	20094.953(-24)	20363.096(12)	19802.206(47)	
32	20395.092(0)	19807.951(-3)		20369.219(-66)		
33	20402.166(-22)	19801.938(4)		20375.062(-110)		
34	20408.962(-21)	19796.004(-31)		20380.700(-34)		
35	20415.460(0)	19790.245(-8)		20385.972(12)		
36	20421.535(-64)	19784.603(21)				
37	20427.404(22)	19779.006(-6)				
38	20432.821(33)					
39	20437.799(4)					
N	6-6			0-1		
	R(N)	P(N)	Q(N)	R(N)	P(N)	Q(N)
e	20133.250(0)	20008.051(7)				
f	20133.036(-9)	20007.719(11)				
e	20142.838(18)	19998.643(47)		18650.64(0)		
f	20142.649(-11)	19998.311(-23)				
e	20152.332(-12)	19989.188(-30)		18664.81(-10)		18562.94(-5)
f	20152.215(-6)	19988.987(-27)				

### III. ANALYSIS

#### 1. Description of the Observed Bands

The emission spectrum of the  $\Delta v = 0$  sequence of BeD was observed in the 19 500–20 750  $\text{cm}^{-1}$  region. An overview of the Fourier transform spectrum is displayed in Fig. 1. In addition to the BeD rotational lines, BeH lines belonging to the same sequence were observed in the spectrum. Some of these lines are clearly visible on the lower wavenumber side at

19 750  $\text{cm}^{-1}$  (see Fig. 1). The presence of the BeH lines, due to H-containing impurities in the discharge, was very useful for the calibration of the wavenumber scale.

The  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  0–0 to 6–6 bands of BeD were identified in our FT spectrum. The 3–3, 4–4, 5–5, and 6–6 bands were observed for the first time. All the observed bands have *P*, *Q*, and *R* branches, with a doublet fine-structure splitting resolved at low *N* values (up to *N* = 10) as appropriate for a Hund's case (b)  $^2\Pi-^2\Sigma^+$  transition. An expanded portion of the spec-

TABLE 1—Continued

N	6-6			0-1		
	R(N)	P(N)	Q(N)	R(N)	P(N)	Q(N)
9	e 20161.814(1)	19979.899(-17)		18679.56(3)	18465.13(-8)	18566.44(-2)
	f 20161.700(-19)	19979.740(-17)				
10	e 20171.246(30)	19970.672(-20)		18694.34(-11)	18458.05(-4)	18570.29(-4)
	f 20171.126(-22)					
11	20180.569(27)	19961.487(-64)		18709.73(4)	18451.39(-5)	18574.24(-33)
12	20189.751(-31)	19952.500(2)		18725.35(12)	18445.22(-4)	18579.21(0)
13	20198.900(-26)	19943.496(-36)		18741.06(1)	18439.56(0)	18584.25(4)
14	20207.984(21)	19934.601(-60)		18757.15(0)	18434.33(0)	18589.54(-4)
15	20216.879(-1)	19925.873(-14)		18773.57(4)	18429.59(0)	18595.35(0)
16	20225.674(3)	19917.210(-4)		18790.18(1)	18425.34(1)	18601.46(0)
17	20234.343(22)	19908.661(17)		18806.93(-13)	18421.55(0)	18607.91(-5)
18	20242.837(17)	19900.188(10)		18824.20(0)	18418.32(5)	18614.77(-5)
19	20251.162(5)	19891.796(-22)		18841.41(-16)	18415.54(6)	18622.09(4)
20	20259.293(-26)	19883.486(-82)		18859.14(-3)	18413.03(-15)	18629.71(8)
21	20267.281(-14)	19875.467(40)		18877.05(6)	18411.25(-13)	18637.63(6)
22	20275.048(-27)	19867.500(104)		18894.97(-3)	18410.04(-5)	18645.76(-9)
23	20282.702(57)	19859.495(21)		18913.04(-18)	18409.16(-13)	18654.54(4)
24		19851.640(-23)		18950.22(0)	18409.16(15)	18663.49(1)
25		19843.937(-23)			18409.16(-5)	18672.73(-6)
26					18410.04(12)	18682.42(-2)
27					18411.25(12)	18692.41(-2)
28					18413.03(19)	18702.75(0)
29					18415.04(0)	
30					18417.79(5)	
31					18420.94(1)	

N	1-2			2-3		
	R(N)	P(N)	Q(N)	R(N)	P(N)	Q(N)
2						18662.09(-16)
3	18653.33(-37)					18663.49(25)
4	18666.24(-1)	18566.44(0)				18664.81(20)
5		18557.07(-18)	18612.43(-13)	18731.05(-23)	18612.43(2)	18666.24(-12)
6	18692.41(3)	18548.07(-42)	18614.77(-1)	18744.12(-1)	18603.64(-18)	18668.18(-28)
7	18705.85(-9)	18540.12(-5)	18617.20(-17)	18757.15(-15)	18595.35(-29)	18671.40(46)
8		18532.25(-3)	18620.26(-8)	18771.16(38)	18587.80(-9)	18673.69(-8)
9	18734.00(-3)		18623.63(-4)	18784.48(-6)		18676.97(1)
10	18748.51(-1)	18517.72(-11)	18627.35(-3)	18798.52(-7)	18573.60(-6)	18680.46(-2)
11		18511.28(0)	18631.43(-3)	18812.62(-30)	18567.17(-1)	18684.22(-15)
12	18778.30(-9)	18505.13(-4)	18635.86(-3)	18827.37(-14)	18561.12(-3)	18688.58(-3)
13	18793.71(-2)	18499.46(-6)	18640.66(-3)	18842.40(3)	18555.56(0)	18693.17(-2)
14	18809.20(-14)	18494.32(-2)	18645.87(0)	18857.54(6)	18550.42(1)	18698.02(-9)
15	18825.12(-10)	18489.60(-2)	18651.38(0)	18872.78(-3)	18545.68(-1)	
16	18841.41(8)	18485.34(-2)	18657.30(5)	18888.49(11)	18541.38(-6)	18708.95(-3)
17	18857.54(-14)	18481.56(-5)	18663.49(2)	18903.87(-29)	18537.66(1)	18714.96(3)
18	18874.24(-1)	18478.24(-2)	18670.05(1)	18920.32(16)	18534.34(3)	18721.24(4)
19	18891.04(0)	18475.37(-6)	18676.97(1)	18936.37(1)	18531.45(4)	18727.81(1)
20	18908.05(0)	18473.09(1)	18684.22(2)	18953.01(26)	18529.02(3)	18734.70(-1)
21	18925.01(-22)	18471.33(13)	18691.75(-3)		18527.03(0)	18741.92(-4)
22	18942.54(-8)	18469.89(9)	18699.65(-6)		18525.57(5)	18749.54(2)
23	18960.18(0)	18469.00(13)	18708.00(3)		18523.88(-60)	18757.15(-23)
24	18977.77(-14)	18468.46(2)	18716.55(0)		18523.88(-3)	18765.56(-1)
25		18468.46(-1)	18725.35(-9)		18523.88(7)	18774.08(3)
26		18469.00(0)	18734.70(4)		18523.88(-27)	18782.83(0)
27		18469.89(-11)	18744.12(-5)		18525.57(60)	18791.79(-10)
28		18471.33(-14)	18753.97(-2)		18526.28(2)	18801.37(11)
29		18473.52(7)	18764.19(5)		18528.00(1)	
30		18475.91(3)	18774.75(19)		18530.21(1)	
31		18478.85(5)	18785.30(2)		18532.85(0)	
32			18796.32(5)			

trum, displaying several *R* lines of the 0-0 to 6-6 bands, is presented in Fig. 2 (the presence of BeH lines can also be noticed in this figure as the unmarked lines).

While the A<sup>2</sup>Π-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> Δ*v* = 0 sequence of BeH presents “extra” heads in all *P*, *Q*, and *R* branches at high *N* values (*I*, *I*2), no such features have been observed in the BeD spectrum for the assigned lines up to a maximum *N* value of 56 (in the 0-0 band). In common with the BeH spectrum is the presence of a “vibrational head” or “head-of-heads” for the *Q* branches

of the Δ*v* = 0 sequence. The origins of the A<sup>2</sup>Π-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> (Δ*v* = 0) vibrational bands of BeD go initially to higher wavenumbers with *T*<sub>00</sub> = 20 037.688 cm<sup>-1</sup>, *T*<sub>11</sub> = 20 054.105 cm<sup>-1</sup>, *T*<sub>22</sub> = 20 065.941 cm<sup>-1</sup>, *T*<sub>33</sub> = 20 073.011 cm<sup>-1</sup>, and *T*<sub>44</sub> = 20 075.202 cm<sup>-1</sup>, and then they turn back to lower wavenumbers with *T*<sub>55</sub> = 20 072.601 cm<sup>-1</sup> and *T*<sub>66</sub> = 20 065.393 cm<sup>-1</sup>. The vibrational head of BeD is formed at the 4-4 band, instead of the 3-3 band in the case of BeH. As one can see from the values given above, the origins of the 2-2

TABLE 1—Continued

N	1-2			2-3			
	R(N)	P(N)	Q(N)	R(N)	P(N)	Q(N)	
30		18475.91(3)	18774.75(19)		18530.21(1)		
31		18478.85(5)	18785.30(2)		18532.85(0)		
32			18796.32(5)				
N	3-4			4-5			
	R(N)	P(N)	Q(N)	R(N)	P(N)	Q(N)	
4	18767.51(16)						
5	18779.54(2)			18824.20(8)			
6	18791.79(-19)			18836.01(-21)		18764.19(-32)	
7	18804.69(-7)	18647.17(-11)		18848.50(-11)		18766.70(-6)	
8	18817.78(-5)	18639.38(-30)	18723.21(-12)	18860.81(-47)	18687.93(-3)	18769.31(-5)	
9	18830.95(-22)	18632.23(-24)	18726.38(0)	18874.24(3)	18680.46(-46)	18772.21(-5)	
10	18844.83(5)	18625.50(-19)	18729.74(0)	18887.11(-27)		18775.45(-5)	
11	18858.62(-1)	18619.43(11)	18733.41(-5)	18900.58(-21)	18668.18(15)	18779.02(-3)	
12	18872.78(1)	18613.38(1)	18737.47(-3)	18914.73(28)	18662.09(-9)	18782.83(-10)	
13	18887.11(-1)	18607.91(7)	18741.92(4)	18928.05(-27)	18656.78(2)	18787.05(-6)	
14		18602.70(-3)	18746.53(-3)	18942.54(12)	18651.38(-34)	18791.79(18)	
15	18916.52(0)	18598.03(-2)	18751.60(0)	18956.50(-20)	18647.17(5)	18796.32(-9)	
16		18593.78(-3)	18757.15(21)	18971.07(-13)	18642.90(-2)	18801.37(-15)	
17	18946.82(4)	18589.98(-4)	18762.57(-3)		18639.38(21)	18806.93(-1)	
18	18962.22(3)	18586.60(-6)	18768.53(-5)		18635.85(2)	18812.62(-3)	
19	18977.77(-2)	18583.68(-6)	18774.75(-12)		18632.95(4)	18818.79(12)	
20		18581.24(-3)	18781.47(0)		18630.38(-3)	18825.12(14)	
21		18579.14(-11)	18788.36(-2)		18628.35(-1)	18831.57(0)	
22			18795.61(1)		18626.74(0)	18838.41(-3)	
23			18803.10(0)		18625.50(-4)	18845.61(0)	
24			18810.89(-1)		18624.67(-13)	18853.13(6)	
25			18818.79(-19)		18624.67(17)	18860.81(1)	
26			18827.37(1)		18624.67(4)	18868.78(-1)	
27			18836.01(0)		18625.50(30)	18877.05(-2)	
28			18844.83(-10)		18626.28(5)	18885.82(20)	
29			18854.08(-5)		18627.78(8)	18894.50(5)	
30			18863.45(-14)		18629.71(8)		
31			18873.27(-5)		18632.23(21)		
32			18883.31(1)		18635.03(15)		
33					18638.35(13)		
34			18903.87(-13)		18642.15(12)		
35			18914.73(0)				
36			18925.67(-1)				
37			18937.00(11)				
38			18948.24(-7)				
N	5-6			N	5-6		
	R(N)	P(N)	Q(N)		R(N)	P(N)	Q(N)
4	18854.08(-11)			17	18685.67(-3)	18848.50(-2)	
5	18865.91(26)		18805.76(-12)	18	18682.42(-2)	18854.08(5)	
6	18877.05(-33)		18807.64(-10)	19	18679.56(-3)	18859.85(3)	
7	18889.53(13)		18809.92(0)	20	18676.97(-21)	18865.91(2)	
8	18901.59(-6)		18812.62(21)	21	18675.26(7)	18872.31(6)	
9	18914.25(8)		18815.16(-3)	22	18673.69(5)	18878.83(-5)	
10	18926.72(-19)		18818.79(47)	23	18672.73(22)	18885.82(1)	
11	18939.87(-3)		18821.73(0)	24	18671.80(-2)		
12	18953.01(-10)	18708.00(-20)	18825.12(-32)	25	18671.40(-18)		
13		18702.75(-14)	18829.50(3)	26	18671.80(0)		
14	18980.00(-13)	18698.02(3)	18833.76(-2)	27	18672.73(28)		
15		18693.17(-31)	18838.41(0)	28	18673.69(14)		
16		18689.33(-5)	18843.19(-13)				

to 6-6 bands are separated only by a few wavenumbers so that extensive overlapping of lines occurs. In particular, the 5-5  $Q$  branch is completely overlapped by the stronger 3-3 and 4-4  $Q$  branches, while the 6-6  $Q$  branch is completely obscured by the much stronger 2-2  $Q$  branch. For these reasons we were not able to identify any 5-5 or 6-6  $Q$  lines in the spectrum.

Strong rotational perturbations were observed in the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = 0$ ) sequence of BeH (1) due to the interaction between the  $A^2\Pi$  and the  $C^2\Sigma^+$  states (9). In the case of BeD, the observed rotational levels of the  $A^2\Pi$  state were not high

enough in energy to reach the  $C^2\Sigma^+$  levels and no perturbations were observed.

To derive the vibrational intervals, the analysis of a previously recorded arc emission spectrum (9) of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -1$ ) sequence of BeD was carried out. The 0-1 to 5-6 bands were identified in the 18 400-19 000  $\text{cm}^{-1}$  spectral region. Because of the positive  $B' - B''$  difference which is greater than in the  $\Delta v = 0$  sequence, the  $\Delta v = -1$  bands form "classical"  $P$  heads. These heads are clearly visible for the 0-1, 1-2, and 2-3 bands, while for the 3-4, 4-5, and 5-6 bands

TABLE 2  
Effective Constants (in cm<sup>-1</sup>) for the  $v = 0-6$  Vibrational Levels  
of the X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> Ground State of BeD

$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v \times 10^4$	$H_v \times 10^8$	$L_v \times 10^{12}$
0	0	5.624798(109)	3.11768(180)	1.6238(110)	-0.8746(219)
1	1488.7804(234)	5.4986379(989)	3.09752(173)	1.6170(114)	-0.9765(254)
2	2936.0845(273)	5.371270(129)	3.07908(272)	1.5850(215)	-1.0841(563)
3	4341.1713(338)	5.242847(215)	3.08004(569)	1.6631(583)	-1.655(204)
4	5703.1792(366)	5.111986(216)	3.08885(531)	1.6834(502)	-2.010(159)
5	7020.8525(557)	4.977028(444)	3.1002(148)	1.751(198)	-2.993(251)
6	8292.4575(578)	4.835962(290)	3.07073(881)	0.8755(799)	-

Note. All uncertainties are  $1\sigma$ .

they become less prominent as the intensity decreases and heavy overlaps occur from the stronger  $Q$  and  $R$  branches of the lower  $v$  bands. It was possible to follow the  $P$  lines beyond the heads for all bands except the 3-4 band. The  $Q$  branches could also be followed up to relatively high  $N$  values, but the  $R$  branches were limited to lower  $N$  values because the available spectrum was cut at 19 000 cm<sup>-1</sup>. Since the  $Q$  branch was not observed in the diagonal 5-5 band, the assignment of the 5-6  $Q$  lines was very useful in determining the  $\Lambda$ -doubling parameters for the A<sup>2</sup>Π  $v = 5$  level.

## 2. Theoretical Model and Least-Squares Treatment

We used the usual effective  $\hat{N}^2$  Hamiltonian for <sup>2</sup>Σ and <sup>2</sup>Π states (13) to reduce the experimental data to molecular constants. Explicit matrix elements for <sup>2</sup>Σ and <sup>2</sup>Π states are provided in Refs. (14) and (15). The A<sup>2</sup>Π and X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> electronic states of BeD both belong to the Hund's case (b) coupling case

and this led to strong correlation between the spin-rotation parameters  $\gamma'$  and  $\gamma''$ . No satellite branches were detected so  $\gamma''$  could not be directly determined. We have therefore chosen to fix the ground state  $\gamma$  constant to zero and to vary the corresponding  $\gamma$  constant in the upper state. The  $\Lambda$ -doubling constant  $p$  also could not be determined because of the nearly pure case (b) coupling in the A<sup>2</sup>Π state.

The experimental lines were fitted using a nonlinear, least-squares procedure with each datum weighted with the square of the reciprocal of the estimated uncertainty. The unblended FTS lines were assigned a weighting factor of 0.01 cm<sup>-1</sup>, while the  $\Delta v = -1$  data were weighted at 0.05 cm<sup>-1</sup> for the strongest lines and 0.1 cm<sup>-1</sup> for the weaker ones. However, the measurements of the blended lines were very imprecise in the arc emission spectrum and were heavily deweighted in the fits.

A first step in the least-squares treatment was to perform band-by-band fits of the  $\Delta v = 0$  diagonal bands. In the ground

TABLE 3  
Molecular Constants (in cm<sup>-1</sup>) for the  $v = 0-6$  Vibrational Levels of the A<sup>2</sup>Π State of BeD<sup>a</sup>

Constant	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$	$v=6$
$T_{v0}$	20037.68838(216)	21542.8860(233)	23002.0259(273)	24414.1825(326)	25778.3817(352)	27093.4538(512)	28357.8505(578)
$B_v$	5.695744(108)	5.5607760(944)	5.423576(127)	5.284580(189)	5.142702(191)	4.995789(389)	4.843414(286)
$D_v \times 10^4$	3.16701(179)	3.15879(159)	3.14859(263)	3.15891(483)	3.18246(453)	3.1835(122)	3.16793(889)
$H_v \times 10^8$	1.5743(109)	1.5721(101)	1.5184(206)	1.5801(479)	1.6781(411)	1.496(156)	0.8199(879)
$L_v \times 10^{12}$	-0.9078(217)	-1.0286(219)	-1.0953(536)	-1.583(162)	-2.208(125)	-2.354(679)	-
$A_v$	2.1592(133)	2.1930(277)	2.2378(500)	2.3390(738)	2.2901(999)	2.576(195)	2.5219(919)
$\gamma_v \times 10^2$	-0.8015(277)	-0.7732(308)	-0.9242(529)	-1.0518(670)	-1.1186(743)	-1.398(135)	-1.299(920)
$\gamma_{Dv} \times 10^5$	0.8069(479)	0.7536(514)	1.138(103)	1.443(140)	1.587(150)	2.279(304)	1.745(206)
$\gamma_{Hv} \times 10^9$	-2.218(196)	-2.043(203)	-3.983(482)	-5.701(737)	-6.244(747)	-1.041(176)	-
$q_v \times 10^3$	4.2192(140)	4.0579(133)	3.88937(858)	3.7632(185)	3.5963(361)	3.394(338)	3.355 <sup>b</sup>
$q_{Dv} \times 10^7$	-9.172(186)	-8.663(214)	-8.5847(724)	-9.208(226)	-10.892(640)	-9.62(674)	-10.261 <sup>b</sup>
$q_{Hv} \times 10^{11}$	5.399(638)	2.495(802)	-	-	-	-	-

Note. All uncertainties are  $1\sigma$ .

<sup>a</sup> The fine structure parameters  $A_v$ ,  $\gamma_v$ ,  $\gamma_{Dv}$ ,  $\gamma_{Hv}$  were fixed in the global fit at values determined from the  $\Delta v = 0$  separate fits. The uncertainties reported here are also taken from the  $\Delta v = 0$  fits.

<sup>b</sup> Fixed at linearly extrapolated values from the  $v = 0-3$  data.

TABLE 4  
Dunham Constants (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the  $X^2\Sigma^+$  Ground State of BeD

	$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
$Y_{0,m}$		5.68821540(5045)	$-3.1406219(7370) \times 10^{-4}$	$1.688217(4643) \times 10^{-8}$	$-9.25625(9354) \times 10^{-13}$
$Y_{1,m}$	1529.82676(5851)	-0.1267355(1058)	$4.8910(1018) \times 10^{-6}$	$-1.36175(5710) \times 10^{-9}$	$9.903(1094) \times 10^{-14}$
$Y_{2,m}$	-20.28494(5739)	$1.0733(7675) \times 10^{-4}$	$-1.26569(4103) \times 10^{-6}$	$5.53666(1531) \times 10^{-10}$	$-6.2324(2813) \times 10^{-14}$
$Y_{3,m}$	-0.17547(2554)	$8.987(2571) \times 10^{-5}$	$8.1087(9522) \times 10^{-8}$	$-6.70232(9450) \times 10^{-11}$	
$Y_{4,m}$	$3.6008(5851) \times 10^{-2}$	$-6.9903(4184) \times 10^{-5}$	$1.4062(1172) \times 10^{-8}$		
$Y_{5,m}$	$-6.8078(7071) \times 10^{-3}$	$8.0539(3217) \times 10^{-6}$	$-1.76381(5016) \times 10^{-9}$		
$Y_{6,m}$	$4.7642(4235) \times 10^{-4}$	$-3.46519(9351) \times 10^{-7}$	$-2.60859(6180) \times 10^{-4}$		
$Y_{7,m}$	$-1.54592(9887) \times 10^{-5}$				

Note. All uncertainties are  $1\sigma$ .

$X^2\Sigma^+$  electronic state it was possible to determine the rotational constants  $B$ ,  $D$ ,  $H$ , and  $L$  except for  $v = 6$  where limited data gave only  $B$ ,  $D$ , and  $H$ . A similar set of rotational parameters was required for the  $A^2\Pi$  state along with the  $\Lambda$ -doubling series  $q$ ,  $q_D$ , and  $q_H$  as well as for the spin-orbit coupling constant  $A$  and the spin-rotation constants  $\gamma$ ,  $\gamma_D$ , and  $\gamma_H$  (16). As no  $Q$  lines were observed for the 5-5 and 6-6 bands, the  $q$  and  $q_D$  parameters for the  $A^2\Pi$   $v = 5$  and  $v = 6$  levels were fixed in the 5-5 and 6-6 fits at values obtained by linearly extrapolating the  $v = 0-3$  values.

The second step of the analysis was to perform a global fit of all the observed bands (0-0 to 6-6 in the  $\Delta v = 0$  sequence and 0-1 to 5-6 in the  $\Delta v = -1$  sequence). The values derived from the band-by-band fits of the  $\Delta v = 0$  diagonal bands were used as a starting point for the constants in the global fit. Because no fine-structure splitting could be observed on the lower resolution  $\Delta v = -1$  spectrum, we decided to fix the fine-structure constants  $A_v$ ,  $\gamma_v$ ,  $\gamma_{Dv}$ , and  $\gamma_{Hv}$  in the global fit at values determined from the  $\Delta v = 0$  separate fits. However, the  $\Delta v = -1$  bands gave useful information for determining the  $\Lambda$ -doubling parameters  $q$  and  $q_D$  in the  $A^2\Pi$   $v = 5$  level. Through the observation of the 5-6  $Q$  branch, these parameters varied freely in the global fit, in contrast to the 5-5 fit where they were kept fixed. No experimental  $\Lambda$ -doubling information was available for the  $A^2\Pi$   $v = 6$  level, so the  $q$  and  $q_D$  constants in the global fit had to be kept fixed at extrapolated values.

The assigned lines of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$   $\Delta v = 0$  and  $\Delta v = -1$  sequences of BeD are listed in Table 1. The "observed - calculated" differences returned by the global fit are presented in parentheses, in the units of the last quoted digit. Note that the lines with unresolved fine structure were included twice in the fit, corresponding to the two parities ( $e/f$ ) of a given lower rotational level  $N$ . For these lines, we have arbitrarily chosen to report only the "observed - calculated" differences for the  $e$  parity in the lower state. The molecular constants derived from the global fit (except for the  $A_v$ ,  $\gamma_v$ ,  $\gamma_{Dv}$ , and  $\gamma_{Hv}$  constants, which are derived from the band-by-band  $\Delta v = 0$

fits; see above) are listed in Tables 2 and 3, for the  $X^2\Sigma^+$  and the  $A^2\Pi$  states, respectively.

### III. DISCUSSION

Since we have arbitrarily set the spin-rotation constant  $\gamma'$  to zero in the ground state, the excited state constant  $\gamma'$  is, in fact, the difference  $\gamma' - \gamma'$ . In this respect, the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition is like a  $^2\Sigma^- - ^2\Sigma$  transition. It is possible to estimate a value of  $\gamma' = 1(1) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  for the ground state using Curl's relationship (17, 18),  $\gamma = 2B\Delta g$ , and the small anisotropy of the  $g$  tensor of matrix-isolated BeD (19). A crude estimate based on a pure precession relationship (20) between the ground state and the  $A^2\Pi$  state gives a similar value of  $\gamma' = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

#### 1. Vibrational Analysis

The previous absorption study of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system of BeD by Horne and Colin (5) provided spectroscopic information on the  $v = 0, 1$ , and 2 vibrational levels of the  $X^2\Sigma^+$

TABLE 5  
Main Equilibrium Constants (in  $\text{cm}^{-1}$ )  
of the  $A^2\Pi$  State of BeD<sup>a,b</sup>

$T_e = 20027.8504(219)$	
$\omega_e = 1550.2599(143)$	$B_e = 5.762283(390)$
$\omega_e x_e = 22.2083(129)$	$\alpha_e = 0.132261(875)$
$\omega_e y_e = -0.21900(481)$	$\gamma_{1e} = -1.709(567) \times 10^{-3}$
$\omega_e z_{1e} = 1.5277(785) \times 10^{-2}$	$\gamma_{2e} = 2.53(133) \times 10^{-4}$
$\omega_e z_{2e} = -1.3616(464) \times 10^{-3}$	$\gamma_{3e} = -3.16(102) \times 10^{-5}$

Note. All uncertainties are  $1\sigma$ .

$$^a G_v = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \omega_e z_{1e}(v + 1/2)^4 + \omega_e z_{2e}(v + 1/2)^5.$$

$$^b B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_{1e}(v + 1/2)^2 + \gamma_{2e}(v + 1/2)^3 + \gamma_{3e}(v + 1/2)^4.$$

TABLE 6  
Effective Constants (in cm<sup>-1</sup>) for the A<sup>2</sup>Π-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> (0-0, 1-1, 2-2, and 3-3)  
Transition of BeT<sup>a</sup>

Constant	A <sup>2</sup> Π-X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>			
	0-0	1-1	2-2	3-3
T <sub>v</sub>	20039.7739(162)	20054.1972(165)	20065.4360(223)	20072.9255(245)
B' <sub>v</sub>	4.153553(493)	4.079661(560)	3.987562(909)	3.88892(131)
B'' <sub>v</sub>	4.103976(497)	4.035324(569)	3.949513(945)	3.85508(126)
D' <sub>v</sub> × 10 <sup>4</sup>	1.64210(610)	1.93122(737)	1.7287(221)	1.0889(435)
D'' <sub>v</sub> × 10 <sup>4</sup>	1.64505(619)	1.95921(695)	1.7315(234)	1.0869(405)
H' <sub>v</sub> × 10 <sup>8</sup>	0.3411(235)	1.2244(326)	4.52(110)	-7.022(449)
H'' <sub>v</sub> × 10 <sup>8</sup>	0.5625(232)	1.6094(249)	4.52(118)	-5.869(401)
γ' <sub>v</sub> × 10 <sup>2</sup>	-0.8705(920)	-0.964(101)	-1.062(150)	-1.329(211)
γ'' <sub>v</sub> × 10 <sup>6</sup>	5.611(825)	6.771(977)	8.76(186)	16.75(473)
q' <sub>v</sub> × 10 <sup>3</sup>	3.063(143)	3.214(161)	3.961(215)	2.714(196)
q'' <sub>v</sub> × 10 <sup>6</sup>	-3.982(369)	-4.060(515)	-7.199(654)	-2.187(466)
q'' <sub>th</sub> × 10 <sup>9</sup>	3.362(214)	3.179(398)	4.969(446)	-

Note. All uncertainties are 1σ.

<sup>a</sup> The A parameter in the A<sup>2</sup>Π (v = 0-3) state was fixed at 2.15 cm<sup>-1</sup> (see text).

ground state. In the present work, we extend the knowledge of the vibrational levels of the ground state to the v = 3-6 levels. There is also additional information available for the X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> v = 8-12 vibrational levels from the study of the C<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> transition (0-8 to 0-12 bands) of BeD (9). Unfortunately, we could not directly link the v = 0-6 levels observed in this work with the v = 8-12 levels, as we did recently for the BeH ground state (1). However, the experimental data for the v = 8-12 levels of the ground state can be used via the combination differences in a fit to Dunham Y's (10). Because the C<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> v = 0 level is massively perturbed, only the ground state combination differences were introduced into our fit. In addition to the usual rotational differences, all the possible differences between P lines and R lines with the same N'', N', and v' but different v'' were added to the fit in order to obtain the X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> vibrational intervals. In this way, the vibrational energy levels for v = 0-6 and 8-12 of the ground state were fitted together. The ground state rovibrational energies were represented by the conventional double Dunham expansion (10),

$$E_X(v'', N'') = \sum_{l,m} Y''_{l,m} (v'' + \frac{1}{2})^l [N''(N'' + 1)]^m, \quad [1]$$

and the upper A<sup>2</sup>Π levels were represented by the <sup>2</sup>Π matrix discussed above. The A<sup>2</sup>Π constants were kept fixed at the values listed in Table 3. The values of the Y''<sub>l,m</sub> parameters obtained for the X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> ground state of BeD are listed in Table 4. However, it should be noted that the normalized standard

deviation of 1.6 of this fit was somewhat higher than the value of about 1 obtained in the v = 0-6 fit described above.

The Dunham constants of Table 4 are a relatively poor representation of the energy levels of BeD. The traditional constants form a badly convergent series with strong correlation between the parameters. It is, therefore, necessary to carry many extra significant figures in Table 4 and many of the terms (even ω<sub>e</sub>) in the expansion have lost much of their physical meaning. Nevertheless, the Y's of Table 4 do reproduce the experimental data in an empirical manner. In future work, we plan to explore the fitting of the BeH and BeD data using alternate energy level expressions (21) as well as the direct fitting to a potential energy curve that includes Born-Oppenheimer breakdown terms (22).

The A<sup>2</sup>Π excited state vibrational and rotational constants from Table 3 were fitted with the traditional expressions to obtain the equilibrium constants listed in Table 5. The equilibrium bond length for the A<sup>2</sup>Π state was calculated to be 1.33309(4) Å compared to 1.341742(5) Å for the ground state, calculated from Y<sub>01</sub> (Table 4).

## 2. BeT Revisited

The A<sup>2</sup>Π-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 0-0, 1-1, 2-2, and 3-3 bands of BeT were recorded in emission by De Greef and Colin (2) using a Be hollow cathode discharge lamp and a 2-m Czerny-Turner spectrograph. They calibrated the wavelength scale using BeH lines present in the spectrum as an impurity and the absolute accuracy of the line positions was estimated to be ±0.07 cm<sup>-1</sup>.



We therefore decided to use the opportunity offered by our FTS study of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  system of BeH and BeD to recalibrate the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = 0$ ) spectrum of BeT. Another reason for our reanalysis was to use the matrix-based fitting model described in the previous section, ensuring a consistent treatment of the data for the three isotopomers. The BeT line positions reported by De Greef and Colin (2) were adjusted by adding  $0.02\text{ cm}^{-1}$ , on the basis of the new FTS measurements of BeH (1). The recalibrated rotational lines of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  0-0 to 3-3 diagonal bands of BeT were fitted band-by-band using the theoretical model and the least-squares treatment described above for BeD. The effective parameters derived from the fits are listed in Table 6. Note that the  $A$  constant was fixed for all the studied levels ( $v = 0-3$ ) of the upper  $A^2\Pi$  state at  $2.15\text{ cm}^{-1}$ , which is a typical value for BeH and BeD.

## V. CONCLUSION

We have measured the 0-0 to 6-6 bands of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition of BeD with a Fourier transform spectrometer. The  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  0-1 to 5-6 bands were identified in the  $\Delta v = -1$  sequence in a previously recorded arc emission spectrum, which allowed us to link together all of the new FTS data. A global fit of the  $\Delta v = 0$  and  $\Delta v = -1$  bands was performed and molecular constants derived for the  $X^2\Sigma^+$  ( $v = 0-6$ ) and  $A^2\Pi$  ( $v = 0-6$ ) levels of BeD. The data for the  $X^2\Sigma^+$  ( $v = 8-12$ ) levels, available from the  $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  study (9), were used via the combination differences in a Dunham fit, including the  $v = 0-6$  and 8-12 vibrational levels of the  $X^2\Sigma^+$  ground state. A vibrational analysis was also carried out for the  $A^2\Pi$  excited state using the traditional expressions (Table 5) to obtain equilibrium constants. The previously published  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  0-0 to 3-3 bands of BeT (2) were recalibrated using the new FTS data and reanalyzed using the same theoretical model as in the study of BeH (1) and BeD.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Fonds National de la Recherche Scientifique (Belgium) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. C.F. thanks the Université des Sciences et Technologies de Lille (France) for a BQR grant.

## REFERENCES

1. C. Fosca, S. Firth, P. Bernath, and R. Colin, *J. Chem. Phys.* (in press).
2. D. De Greef and R. Colin, *J. Mol. Spectrosc.* **53**, 455-465 (1974).
3. J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 283-293 (1998).
4. P. G. Koontz, *Phys. Rev.* **48**, 707-713 (1935).
5. R. Horne and R. Colin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **81**, 93-107 (1972).
6. R. Colin and D. De Greef, *Can. J. Phys.* **53**, 2142-2169 (1975).
7. C. Clerbaux and R. Colin, *Mol. Phys.* **72**, 471-486 (1991).
8. G. Duxbury, M. F. Stamp, and H. P. Summers, *Plasma Phys. Contr. Fus.* **40**, 361 (1998).
9. R. Colin, C. Drèze, and M. Steinhauer, *Can. J. Phys.* **61**, 641-655 (1983).
10. J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, 721-731 (1932).
11. B. A. Palmer and R. Engleman, Jr., "Atlas of the Thorium Spectrum," Los Alamos National Laboratory, 1983.
12. G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules," 2nd ed., Van Nostrand-Reinhold, New York, 1950.
13. J. M. Brown, E. A. Colbourne, J. K. G. Watson, and F. D. Wayne, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 294-318 (1979).
14. M. Douay, S. A. Rogers, and P. F. Bernath, *Mol. Phys.* **64**, 425-436 (1988).
15. C. Amiot, J.-P. Maillard, and J. Chauville, *J. Mol. Spectrosc.* **87**, 196-218 (1981).
16. J. M. Brown and J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 65-74 (1977).
17. R. F. Curl, Jr., *J. Chem. Phys.* **37**, 779-784 (1962).
18. W. Weltner, Jr., "Magnetic Atoms and Molecules," Dover, New York, 1990.
19. L. B. Knight, Jr., J. M. Brom, Jr., and W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **56**, 1152-1155 (1972).
20. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **33**, 467-506 (1929).
21. D. T. Appadoo, R. J. LeRoy, P. F. Bernath, S. Gerstenkorn, P. Luc, J. Vergès, J. Sinzelle, J. Chevillard, and Y. D'Aignaux, *J. Chem. Phys.* **104**, 903-913 (1996).
22. M. Dulick, K.-Q. Zhang, B. Guo, and P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 14-26 (1998).