

ORSAY

n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS- SUD

CENTRE D'ORSAY

## THESE

*présentée pour obtenir*

Le grade de DOCTEUR EN SCIENCES

*par*

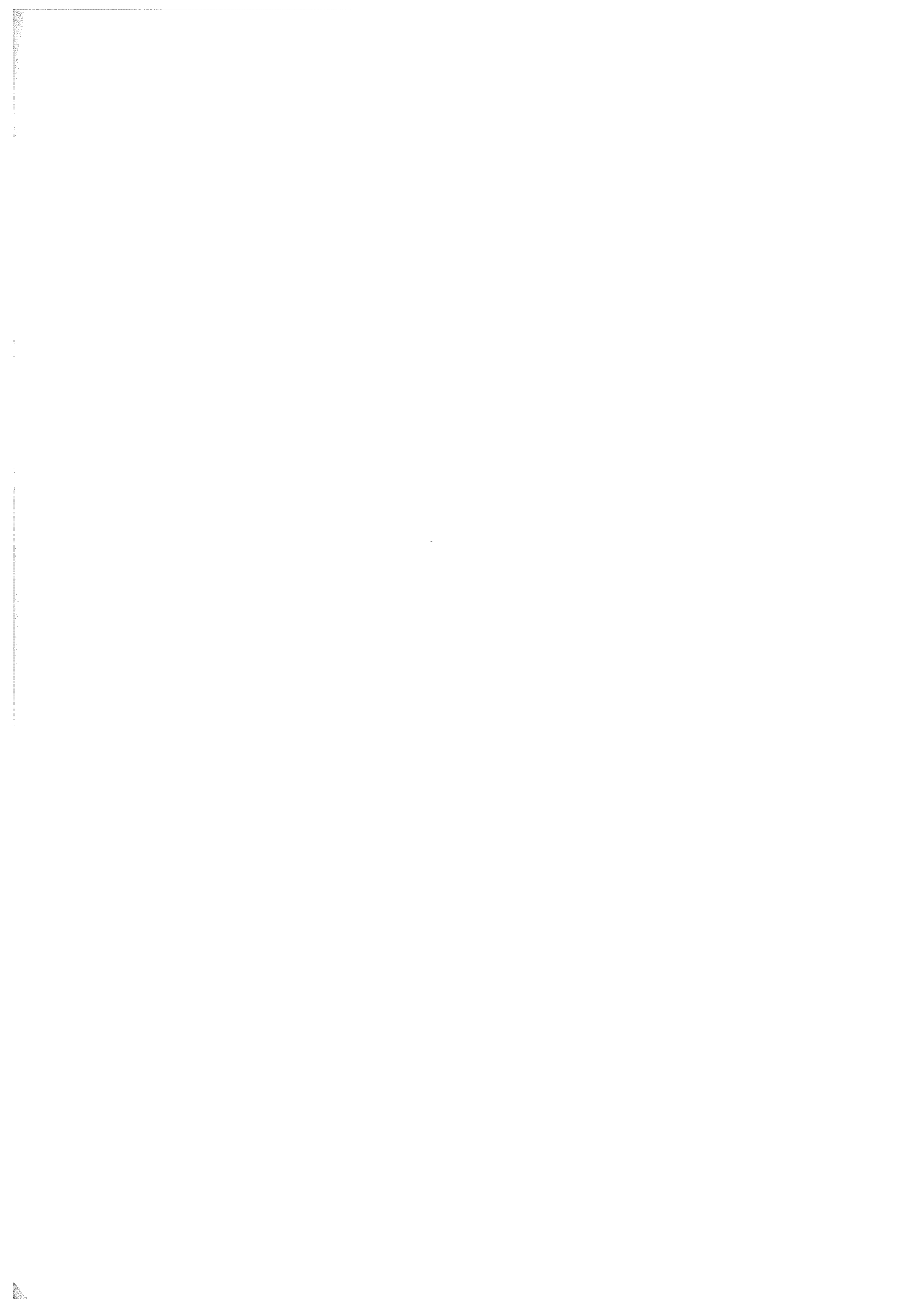
SYLVIE MAGNIER

-----

Sujet: DETERMINATION DES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES DES MOLECULES  $\text{Na}_2$  ET  $\text{K}_2$ . APPLICATION AUX COLLISIONS ENTRE ATOMES EXCITES PAR LASER.

*soutenue le 29 juin 1993 devant la commission d'examen :*

Mme M. ALLEGRINI  
Mme M. AUBERT-FRECON *rapporteur*  
Mr G. DULIEU  
Mr R. McCARROLL *rapporteur*  
Mme F. MASNOU-SEEUWS  
Mr P. MILLIE  
Mr A. VALANCE *président*



ORSAY  
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS- SUD

CENTRE D'ORSAY

## THESE

*présentée pour obtenir*

Le grade de DOCTEUR EN SCIENCES

*par*

SYLVIE MAGNIER

-----

Sujet : DETERMINATION DES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES DES  
MOLECULES Na<sub>2</sub> ET K<sub>2</sub>. APPLICATION AUX COLLISIONS ENTRE ATOMES  
EXCITES PAR LASER.

*soutenue le 29 juin 1993 devant la commission d'examen :*

Mme M. ALLEGRINI  
Mme M. AUBERT-FRECON *rapporteur*  
Mr C. DULIEU  
Mr R. McCARROLL *rapporteur*  
Mme F. MASNOU-SEEUWS  
Mr P. MILLIE  
Mr A. VALANCE *président*



*A ma famille*



## *Remerciements*

Ce travail s'est déroulé au laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires dirigé par J.P. Gauyacq, sous la direction de F. Masnou-Seeuws.

A travers ces quelques lignes, je voudrais remercier F. Masnou-Seeuws et O. Dulieu de m'avoir accueillie avec sympathie et confiance au sein de leur équipe. Mes remerciements s'adressent également à mes collaborateurs préférés M. Aubert-Frécon et Ph. Millié. Je tiens à exprimer à ces quatre personnes ma profonde gratitude et à leur dire combien j'ai apprécié leurs qualités humaines et l'opportunité de travailler avec eux.

Je voudrais remercier M. Allegrini et A. Valance d'avoir eu la gentillesse d'évaluer ce travail et notamment, R. McCarroll d'avoir accepté la double tâche d'examineur et de rapporteur.

Je souhaite remercier ma "maman administrative", Bernadette Rome alias Berny, pour m'avoir aidée dans la frappe et dans la présentation de ce manuscrit. Par ailleurs, je remercie tous les membres de la caverne d'Elvire pour leur sympathie et leur chocolat qu'ils m'ont gentiment offert pendant la dernière ligne droite.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres du laboratoire dont j'ai apprécié la gentillesse et le dynamisme au cours de ces trois années.





# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I

I.1. Système de coordonnées elliptiques.....	12
I.2. L'hamiltonien moléculaire à un électron.....	14
I.2.a. Interaction de l'électron de valence avec un coeur ionique .....	14
I.2.b. Interaction simultanée d'un coeur ionique avec l'électron externe et le second coeur .....	17
I.2.c. Interaction coeur-coeur.....	20
I.3. Résolution de l'équation de Schrödinger à un électron.....	21
I.3.a. Développement sur une base de fonctions .....	21
I.3.b. Résolution pratique de l'équation de Schrödinger .....	23
I.3.c. Application au calcul atomique Définition des bases de Slater en coordonnées elliptiques.....	25
I.3.d. Défauts quantiques atomiques.....	37
I.4. Détermination du rayon de coupure $\rho$ du terme de polarisation croisée.....	39
I.5. Influence du terme quadripolaire du potentiel de polarisation.....	39
I.6. Conclusion.....	40

### CHAPITRE II

II.1. Structure des courbes de potentiel de symétrie $\Sigma$ , $\Pi$ , $\Delta$ .....	43
II.2. Comportement asymptotique des courbes de potentiel.....	48
II.3. Comparaison des états moléculaires aux états atomiques.....	49
II.4. Analyse des fonctions d'onde de l'ion moléculaire $\text{Na}_2^+$ . Mise au point d'une méthode d'intégration numérique.....	52
II.4.a. Opérateurs moments de transition dipolaire effectifs .....	52
II.4.b. Recherche de la borne supérieure du domaine d'intégration de la variable $\lambda$ .....	54
II.4.c. Opérateur moment de transition quadripolaire effectif .....	64

II.5. Conclusion.....	65
-----------------------	----

### CHAPITRE III

III.1. Hamiltonien moléculaire à deux électrons.....	69
III.2. Expression de l'opérateur effectif $V_{12}$ .....	70
III.3. Méthode en $(\varphi_1 - \varphi_2)$ d'intégration numérique.....	73
III.4. Intégrales mises en jeu pour diverses symétries.....	76
III.5. Détermination des bases d'interaction de configurations.....	80
III.6. Conclusion.....	87

### CHAPITRE IV

IV.1. Détermination des constantes spectroscopiques. Comparaison des deux méthodes.....	91
IV.2. Compléments.....	105
IV.3. Analyse des résultats théoriques.....	110
IV.4. Conclusion.....	112

### CHAPITRE V

V.1. Description de la limite asymptotique $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3p]$ .....	117
V.2. Représentation des limites de dissociation très excitées.....	121
V.3. Compléments.....	131
V.4. Conclusion.....	133
V.5. Appendice.....	133

### CHAPITRE VI

VI.1. Description de l'atome de Potassium.....	139
VI.2. Constantes spectroscopiques de la molécule $\text{K}_2$ .....	141
VI.3. Résultats aux grandes distances internucléaires.....	150
VI.4. Comparaison aux méthodes asymptotiques.....	155
VI.5. Détermination des moments de transition dipolaire.....	158
VI.6. Conclusion.....	158

## *CHAPITRE VII*

VII.1. Interprétation théorique de la réaction d'énergie pooling.....	163
VII.2. Vers les collisions entre atomes froids.....	185

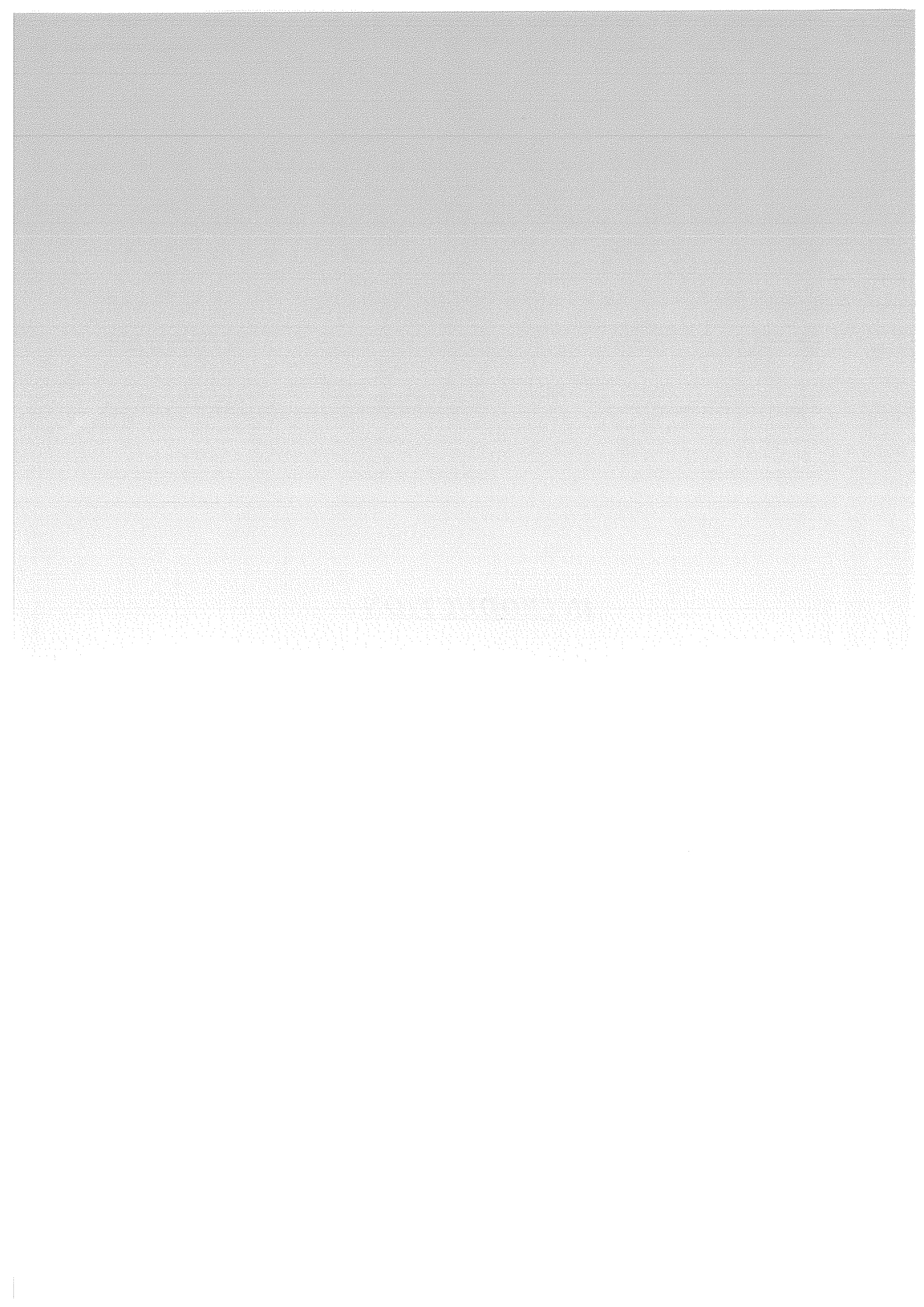
## *CONCLUSION*

## *ANNEXES*

## *REFERENCES*



## **INTRODUCTION**

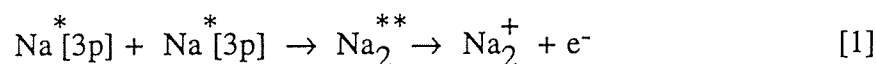


Le développement des techniques de refroidissement laser qui permettent de ralentir des atomes jusqu'à des vitesses inférieures au mètre par seconde a abouti récemment à l'ouverture d'un nouveau domaine de recherches en physique des collisions atomiques et moléculaires.

Actuellement beaucoup d'expériences s'effectuent sur des atomes alcalins et en particulier sur des atomes de Sodium. Aussi grâce aux progrès apportés dans la formation des pièges magnéto-optiques (Gould *et al.* [1988], Lett *et al.* [1991], Dalibard et Salomon [1992]), ces atomes peuvent être localisés plus longtemps et en plus grand nombre.

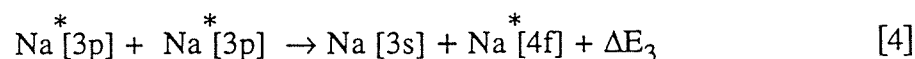
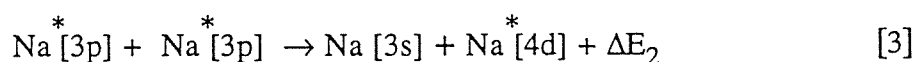
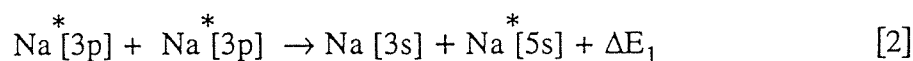
Cependant, la densité d'atomes stockés se trouve limitée par les processus collisionnels où les produits finaux, insensibles au rayonnement laser ajusté sur la longueur d'onde caractéristique de l'atome, s'échappent aisément des pièges optiques.

De tels processus, comme la réaction d'ionisation associative entre deux atomes excités de Sodium, d'équation bilan :



ont d'ailleurs pu être observés aux très basses énergies (Weiner [1989], Weiner *et al.* [1989], Wagshul *et al.* [1993]).

De plus, des réactions comme la réaction d'excitation dite "energy pooling", étudiée aux énergies thermiques (Allegrini *et al.* [1983,1985], Nijland *et al.* [1990,1992]) d'équations:



sont susceptibles de se produire à l'intérieur des pièges optiques, où seule la voie 5s est accessible aux très basses énergies. Pour tous ces processus collisionnels, on observe au cours de la réaction, la formation d'une molécule Na<sub>2</sub> aux courtes distances interatomiques. Dans ce

cas, leur étude théorique nécessite non seulement la connaissance de l'interaction entre les deux atomes séparés mais aussi celle des niveaux d'énergie du dimère alcalin formé.

Aussi, pour interpréter théoriquement ces collisions entre atomes froids, nous devons être capable de décrire avec précision les potentiels d'interaction interatomique notamment dans la région asymptotique où les forces à longue portée prédominent. Or de nombreux théoriciens (Konowalow *et al.* [1980], Jeung [1983,1987], Valance *et al.* [1982], Henriet *et al.* [1987,1990]) se sont intéressés à la description de la molécule  $\text{Na}_2$ . Cependant, leurs travaux issus des méthodes de pseudo-potential *ab-initio* ou de potentiel modèle, avaient été réalisés pour des distances internucléaires comprises entre 5 ua et 20 ua et ne pouvaient se raccorder aux calculs asymptotiques du groupe de M. Aubert-Frécon (Bussery Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle [1984], Hadinger *et al.* [1992]).

L'objectif principal de ce travail théorique repose donc sur l'obtention de données moléculaires adaptées à l'interprétation des processus collisionnels évoqués précédemment. Pour cela, nous avons repris la méthode de potentiel modèle à deux électrons développée par A. Henriet et F. Masnou-Seeuws (A. Henriet Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle [1983], Thèse d'Etat [1988]). Ces auteurs étaient parvenues pour la molécule  $\text{Na}_2$  à de très bonnes constantes spectroscopiques. Pourtant aux distances internucléaires supérieures à 15 ua, des désaccords portant sur les états excités, étaient apparus entre leurs calculs et ceux issus des techniques de pseudo-potential *ab-initio* [Jeung 1987] :

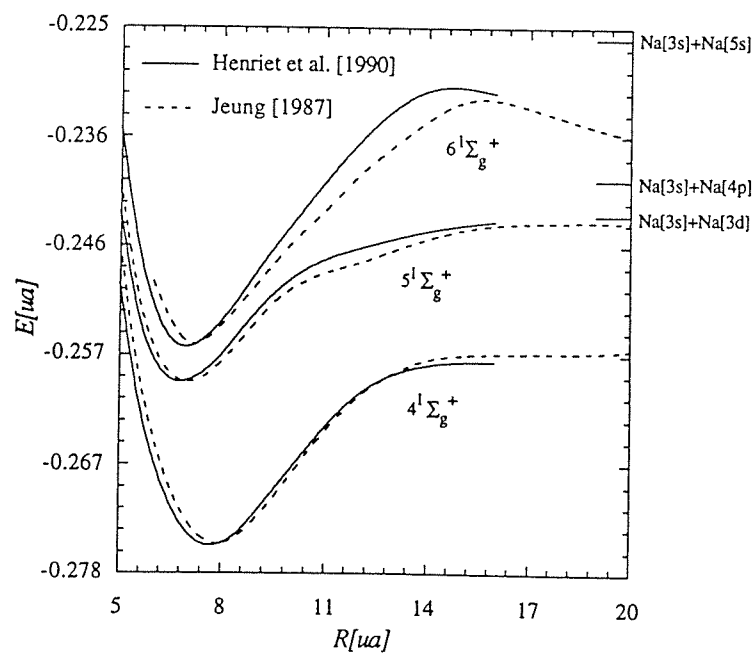


Figure n°1

Etats excités de la molécule  $\text{Na}_2$



De plus, des discordances se produisaient avec les résultats des méthodes asymptotiques du groupe de M. Aubert-Frécon, empêchant l'étude des processus collisionnels comme l'ionisation associative aux très basses énergies.

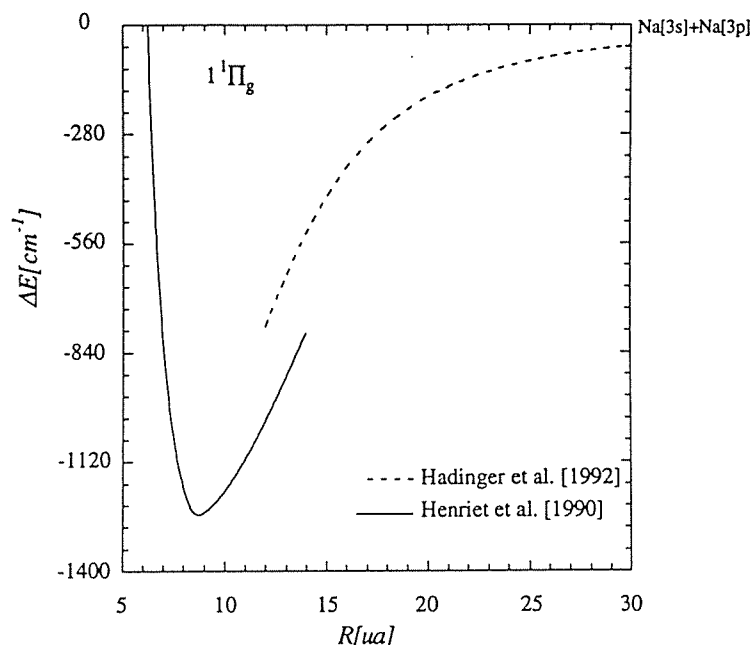


Figure n°2

Comparaison des résultats d'A. Henri et ceux du groupe de M. Aubert-Frécon

Aussi, la finalité de cette étude consiste principalement à améliorer la précision des résultats d'Henri *et al.* [1990] dans la région asymptotique, soit aux distances interatomiques supérieures à 15 ua.

Dans la méthode de potentiel modèle, les énergies des états électroniques de la molécule  $Na_2$  se déterminent à partir d'une interaction de configurations, en diagonalisant sur une base de fonctions  $\Phi$  de l'ion moléculaire  $Na_2^+$ , l'hamiltonien moléculaire où l'intégration de l'interaction biélectronique entre les deux électrons de valence s'effectue numériquement. Les fonctions d'onde à deux électrons  $\Psi$  s'expriment alors en fonction de produits antisymétrisés d'orbitales monoélectroniques de l'ion  $Na_2^+$  :

$$\Psi(1,2, R) = \sum_{ab} c_{ab} [\Phi_a(1) \Phi_b(2) \pm \Phi_a(2) \Phi_b(1)] \quad [5]$$

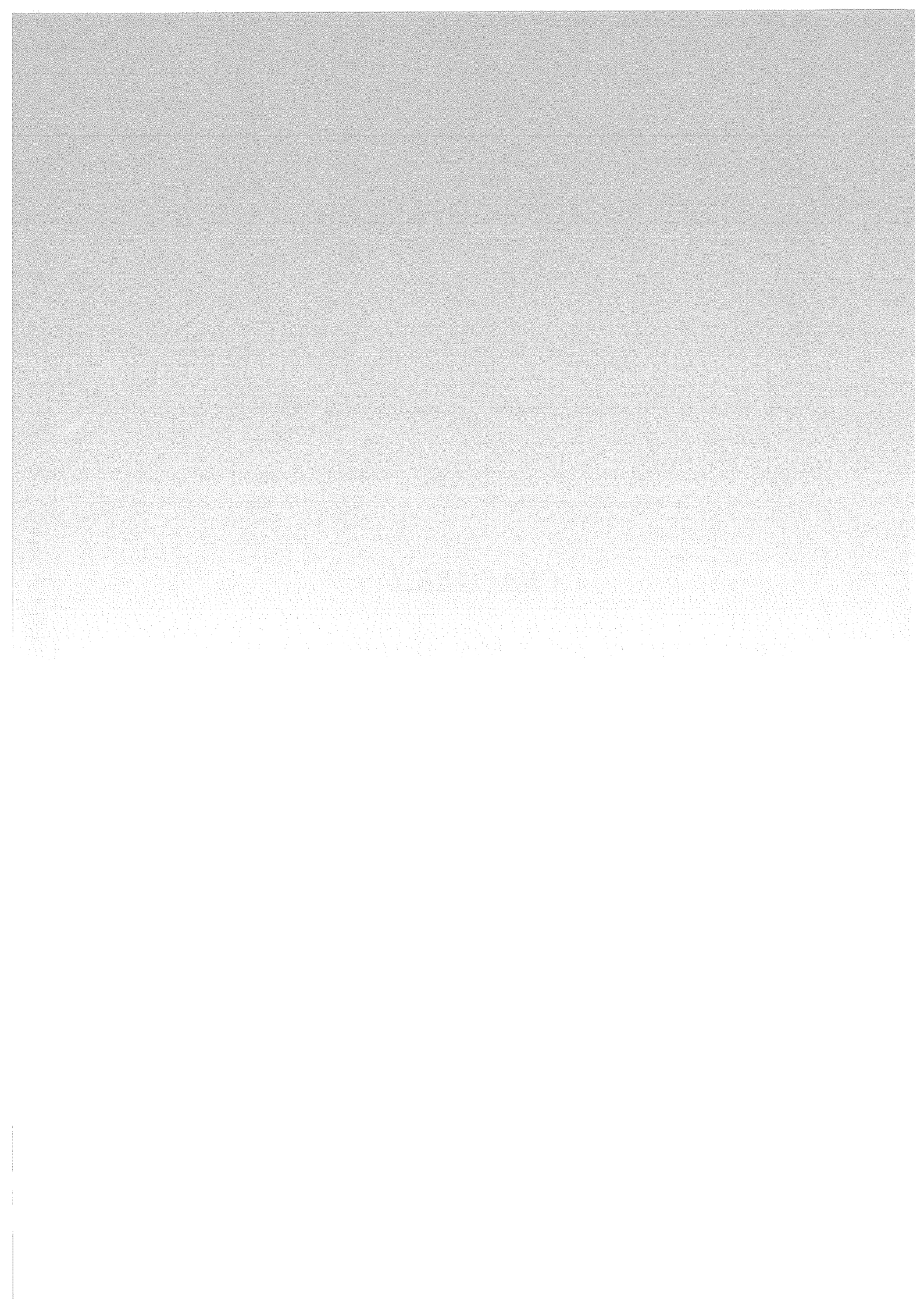
où les indices a et b désignent la nature des orbitales monoélectroniques  $\Phi$  utilisées.

Aussi, la description de la molécule  $\text{Na}_2$  doit-elle débiter par celle de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$ . Nous avons regroupé cette étude dans les deux premiers chapitres de ce mémoire où sont respectivement exposés les potentiels interatomiques et les résultats actuels. A partir de ces derniers, nous déterminerons les moments de transition dipolaire; leur calcul numérique nous permettra d'établir les bornes d'intégration de l'interaction biélectronique. Les trois chapitres suivants sont consacrés à celle du dimère alcalin  $\text{Na}_2$ . Le chapitre III se réfère ainsi à la présentation de la méthode de potentiel modèle à deux électrons et, les chapitres IV et V à l'analyse des résultats obtenus pour la molécule  $\text{Na}_2$  aux courtes et grandes distances internucléaires. Lors de ce travail nous comparerons tout d'abord nos résultats à ceux issus de la méthode de pseudo-potentiel *ab-initio* développée par Ph. Millié [Foucrault *et al.* 1992], puis aux calculs asymptotiques du groupe de M. Aubert-Frécon. Dans le chapitre VI, nous donnerons pour terminer cette partie, les résultats obtenus sur la molécule  $\text{K}_2$  par la méthode de pseudo-potentiel *ab-initio* de Ph. Millié.

A travers le chapitre VII, nous aborderons l'aspect collisionnel de ce mémoire. Nous avons choisi d'étudier en collaboration avec V. Ostrovskii, la réaction d'"energy pooling" entre deux atomes de Sodium excités aux énergies thermiques à partir du modèle semi-classique multicroisements de Landau-Zener. Nous présenterons pour terminer ce manuscrit le domaine des collisions entre atomes froids ou ultrafroids et évoquerons les difficultés liées à leur traitement.

**CHAPITRE I**

**TRAITEMENT DE L'ION MOLECULAIRE  $Na_2^+$   
PAR UNE METHODE DE POTENTIEL MODELE  
A UN ELECTRON**



Les atomes alcalins sont constitués d'un coeur polarisable à couches fermées et d'un électron externe faiblement lié dit "électron de valence". Compte-tenu de cette description, les ions moléculaires  $AB^+$  sont assimilables à des systèmes composés de deux coeurs ioniques polarisables à couches fermées, notés  $A^+$  et  $B^+$ , et d'un électron de valence dont la probabilité de présence près des centres est faible :

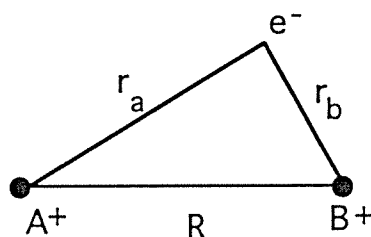


Figure n° I.1

*Représentation du système moléculaire  $AB^+$*

Les noyaux des deux coeurs ioniques étant beaucoup plus lourds que l'électron de valence, leur mouvement peut être négligé en appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans ces conditions, pour une distance interatomique  $R$  donnée, nous sommes amenés à résoudre l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien d'un électron soumis à l'attraction de deux noyaux supposés fixes et évoluant dans le potentiel moyen créé par les électrons de coeur beaucoup plus rapides que lui.

Sous l'action des champs électriques produits par l'électron de valence et l'autre ion, chaque coeur ionique  $A^+$  et  $B^+$  peut se polariser. Pourtant, nous supposons que ces derniers restent dans leur état fondamental. Aussi pour tenir compte de ces effets, nous décrirons toutes les interactions nécessaires au traitement de l'ion moléculaire par des potentiels effectifs présentés en unités atomiques [ua].

Dans cette étude, nous sommes conduits à considérer les interactions suivantes:

- L'interaction de l'électron externe avec chaque coeur, notée respectivement  $V[r_a]$  et  $V[r_b]$ .
- L'interaction électrostatique des deux coeurs, définie par  $V_{CC}[R]$ .
- La polarisation de chaque centre due à l'effet simultané des champs électriques produits par l'autre coeur et par l'électron de valence, décrite par un terme de polarisation croisée  $V_{pol}[r_a, r_b, R]$ .

L'hamiltonien effectif  $h[e]$  pour l'électron externe a alors pour expression:

$$h[e] = T + \mathcal{V}[r_a, r_b, R] \quad [I.1]$$

$$\text{avec } \mathcal{V}[r_a, r_b, R] = V[r_a] + V[r_b] + V_{\text{pol}}[r_a, r_b, R] + V_{\text{cc}}[R]$$

où  $T$  correspond à l'opérateur énergie cinétique et  $\mathcal{V}[r_a, r_b, R]$  au potentiel moléculaire.

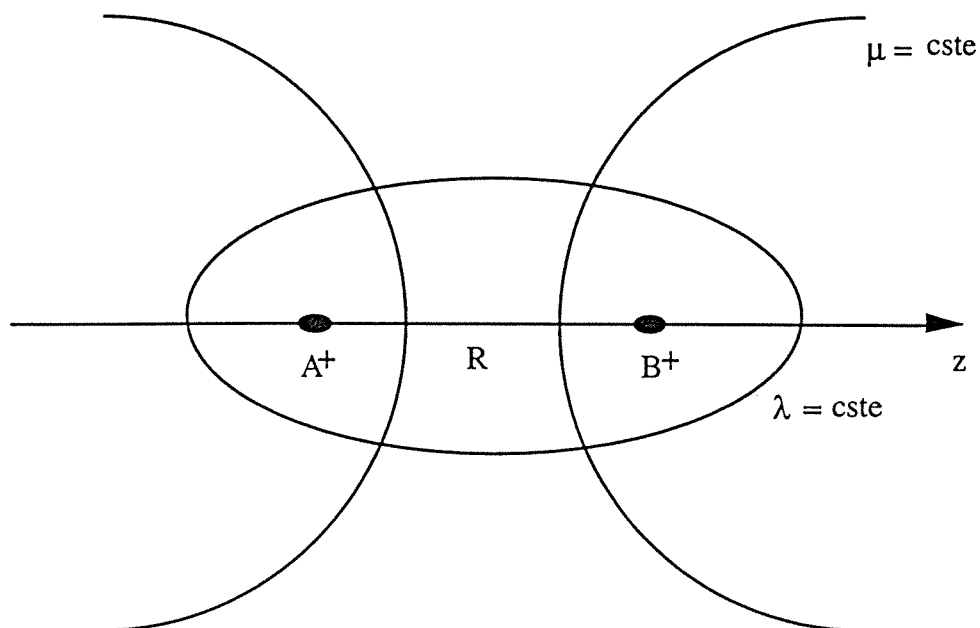
### I.1. Système de coordonnées elliptiques.

L'hamiltonien d'une molécule diatomique étant non seulement invariant par rotation autour de l'axe internucléaire mais aussi dans toute réflexion par rapport à tout plan passant par cet axe, il s'avère judicieux d'utiliser le système de coordonnées elliptiques [Cohen-Tannoudji *et al.* pages 1159 et suivantes] pour décrire le mouvement de l'électron externe. La position de celui-ci se définit alors à partir des distances  $r_a$  et  $r_b$  rapportées aux centres  $A^+$  et  $B^+$  séparés d'une distance  $R$ , par l'intermédiaire des coordonnées :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{[r_a + r_b]}{R} \text{ avec } \lambda \text{ variant de } 1 \text{ à } \infty. \\ \mu &= \frac{[r_a - r_b]}{R} \text{ avec } \mu \text{ variant de } -1 \text{ à } +1. \\ \varphi &\text{ variant de } 0 \text{ à } 2\pi. \end{aligned} \quad [I.2]$$

De cette façon, nous parvenons aux relations :

$$\begin{aligned} r_a &= \frac{R[\lambda + \mu]}{2} \\ r_b &= \frac{R[\lambda - \mu]}{2} \end{aligned} \quad [I.3]$$



*Figure n° I.2*  
*Système de coordonnées elliptiques*

Sur l'axe internucléaire, la variable  $\lambda$  vaut 1 et aux centres  $A^+$  et  $B^+$ , la variable  $\mu$  prend respectivement les valeurs -1 et +1. De plus, pour  $\lambda$  constante, l'électron décrit autour des deux centres une ellipse de foyers  $A^+$  et  $B^+$  tandis que pour  $\mu$  constante, nous observons des hyperboles de foyers  $A^+$  et  $B^+$ .

Dans ce système de coordonnées, l'élément de volume  $d\tau$  s'écrit :

$$d\tau = \frac{R^3}{8} [\lambda^2 - \mu^2] d\lambda d\mu d\varphi \quad [I.4]$$

et le laplacien  $\Delta$ :

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\delta}{\delta\lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\delta}{\delta\lambda} + \frac{\delta}{\delta\mu} \left[ (1 - \mu^2) \frac{\delta}{\delta\mu} \right] + \frac{(\lambda^2 - \mu^2)}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\delta^2}{\delta\varphi^2} \right] \quad [I.5]$$

Introduites dans l'équation de Schrödinger ces variables se séparent, entraînant une résolution simple de cette dernière où la distance internucléaire  $R$  est considérée comme un paramètre. Dans la pratique, nous exprimerons l'hamiltonien moléculaire  $h[e]$  à partir de ces coordonnées.

## I.2. L'hamiltonien moléculaire à un électron.

### I.2.a. Interaction de l'électron de valence avec un coeur ionique.

Représenter cette dernière revient en fait à décrire l'atome à plusieurs électrons. L'électron externe évolue alors dans un champ central symétrique effectif créé par le noyau et tous les électrons internes beaucoup plus rapides que lui. Le comportement du potentiel  $V[r]$  associé à cette interaction est alors prévisible. On s'attend en effet à ce que, pour  $r$  petit, l'électron de valence se trouve à l'intérieur de la distribution de charge créée par les autres électrons de sorte que ce dernier ne perçoit que le potentiel attractif du noyau. Au contraire, pour  $r$  très grand, c'est à dire à l'extérieur du nuage formé du reste des électrons traités globalement, tout se passe comme si l'électron de valence se trouvait face à une charge ponctuelle unique constituée de la charge du noyau et de celle des électrons restants. Le potentiel  $V[r]$  doit donc répondre aux conditions asymptotiques suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V[r] = -\frac{1}{r}$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} V[r] = -\frac{Z}{r}$$
[I.6]

où  $Z$  correspond au nombre de protons de l'atome.

Dans notre problème, nous devons décrire l'interaction de l'électron externe avec un coeur ionique polarisable. L'interaction coulombienne à grande distance ne suffit alors pas puisque les phénomènes de polarisation décrits par les forces de Van Der Waals, apparaissent. Bottcher et Dalgarno [1974] puis l'équipe de McCarroll [Valiron et al. 1979], ont montré que la polarisation du coeur ionique pouvait se traiter asymptotiquement en introduisant pour le potentiel moléculaire la forme asymptotique :

$$V_{as}[r] = -\frac{1}{r} - \frac{\alpha_d}{2r^4} - \frac{\alpha_q - 6\beta_d}{2r^6} + \dots \quad \text{où } r \rightarrow \infty$$
[I.7]

Son expression est obtenue dans le cadre de la théorie des perturbations à partir du développement multipolaire du potentiel électrostatique  $[-\frac{Z}{r} + \sum_c \frac{1}{|\mathbf{r}_c - \mathbf{r}|}]$ , où  $\mathbf{r}_c$  correspond à la position des électrons de coeur, en supposant l'énergie d'excitation de l'électron externe négligeable devant celles des électrons de coeur. Cette hypothèse a



permis l'introduction des polarisabilités dipolaire  $\alpha_d$  et quadrupolaire  $\alpha_q$  de coeur ainsi que la polarisabilité dynamique  $\beta_d$ . Cependant, lorsque l'électron se rapproche de l'un des coeurs, le développement asymptotique précédent n'est plus valable. Aussi afin d'éviter la divergence du potentiel asymptotique  $V_{as}[r]$ , on le multiplie par une fonction de coupure  $f_n$  de la forme :

$$f_n\left[\frac{r}{\rho}\right] = 1 - \exp\left[-\left[\frac{r}{\rho}\right]^n\right] \quad [I.8]$$

où le rayon de coupure  $\rho$  est un paramètre ajustable.

Le potentiel effectif défini par Bottcher et Dalgarno [1974] puis redéfini par Valiron *et al.* [1979], qui décrit l'interaction de l'électron de valence avec un coeur ionique, a donc pour forme asymptotique :

$$V_{as}[r] = -\frac{1}{r} - \frac{\alpha_d f_6\left[\frac{r}{\rho}\right]}{2r^4} - \frac{[\alpha_q - 6\beta_d] f_8\left[\frac{r}{\rho}\right]}{2r^6}, \quad r \rightarrow \infty \quad [I.9]$$

Lorsque l'électron de valence se rapproche du coeur ionique, les phénomènes d'échange entre les électrons de coeur et ce dernier doivent être considérés. Or le principe de Pauli interdit à l'électron externe d'occuper une orbitale de coeur puisque chez les atomes alcalins tous les électrons internes sont appariés. Dans ce cas, il est alors possible de simuler l'effet du principe de Pauli, en choisissant un potentiel effectif attractif à courte distance appelé potentiel modèle. Ce dernier possède des niveaux profondément liés qui reproduisent les niveaux de coeur de l'atome de Sodium. Les fonctions d'onde de valence, fonctions propres du même hamiltonien se trouvent alors automatiquement orthogonales à celles de coeur.

Dans ce travail, nous avons repris le potentiel modèle sélectionné par A. Henriot [Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, 1983] et défini par Klapisch [1969]. Ce potentiel a pour expression :

$$V[r] = -\frac{1}{r} - [Z-1] \frac{e^{-\alpha_1 r} + \alpha_2 r e^{-\alpha_3 r}}{r} \quad [I.10]$$

où les  $\alpha_i$  sont des paramètres ajustés sur le spectre expérimental de l'atome de Sodium.

A priori, ce dernier ne répond pas aux conditions asymptotiques évoquées précédemment. Dans sa Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle [1983], A. Henriot a montré que les effets

de polarisation se trouvaient en fait masqués par l'exponentielle la plus diffuse du potentiel modèle. Aussi toutes les conditions asymptotiques précédentes se trouvent-elles implicitement vérifiées.

Les coefficients  $\alpha_i$  ont été déterminés numériquement par M. Aymar de façon à reproduire le spectre expérimental de l'atome de Sodium jusqu'au niveau atomique 10s. Ces derniers ont pour valeur :

	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
<i>Sodium</i>	7.902	2.351	2.688

Tableau n° I.1

*Valeurs des coefficients  $\alpha_i$  du potentiel modèle*

Ce calcul numérique a été réalisé en coordonnées sphériques en minimisant l'écart quadratique moyen. Les énergies des six premiers niveaux atomiques, extraites de la Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle d'A. Henriot [1983], sont les suivantes :

<i>niveau atomique</i>	<i>énergie [ua] proposée par M. Aymar</i>	<i>énergie expérimentale [ua] [tables de Moore, 1958]</i>
3s	-0.188831	-0.188863
3p	-0.111510	-0.111551
4s	-0.071666	-0.071581
3d	-0.055977	-0.055938
4p	-0.051020	-0.050937
5s	-0.037626	-0.037586

Tableau n° I.2

*Energies de l'atome de Sodium*

Ces valeurs pratiquement identiques aux énergies expérimentales tirées des tables de Moore [1958], montrent que le potentiel modèle de Klapisch muni des paramètres optimisés  $\alpha_i$  décrit correctement l'interaction de l'électron de valence avec un coeur ionique polarisable.

### I.2.b. Interaction simultanée d'un coeur ionique avec l'électron externe et le second coeur

Lorsque l'électron externe se trouve loin des coeurs espacés d'une distance interatomique suffisamment grande devant leurs propres dimensions, cette interaction est identique à celle de l'électron de valence avec un coeur ionique. Cependant, les coeurs ioniques se polarisent mutuellement. Bottcher et Dalgarno [1974] suivis Valiron *et al.* [1979], ont déterminé la forme asymptotique du potentiel moléculaire  $\mathcal{V}^{\text{as}}[r_a, r_b, R]$  en effectuant jusqu'au second ordre dans le cadre de la théorie des perturbations, un développement multipolaire centré sur chaque coeur, des potentiels électrostatiques créés par leur distribution de charge respective. Ces auteurs ont obtenu pour expression :

$$\mathcal{V}^{\text{as}}[r_a, r_b, R] = V_{\text{as}}[r_a] + V_{\text{as}}[r_b] + V[r_a, r_b, R] + \frac{1}{R} - \frac{\alpha_d^a + \alpha_d^b}{2R^4} - \frac{\alpha_q^a + \alpha_q^b}{2R^6} \quad [\text{I.11}]$$

où  $r_a, r_b, R \rightarrow \infty$

$$\text{avec } V_{\text{as}}[r_a] = -\frac{1}{r_a} - \frac{\alpha_d^a}{2r_a^4} - \frac{\alpha_d^a - 6\beta_d^a}{2r_a^6}$$

$$V_{\text{as}}[r_b] = -\frac{1}{r_b} - \frac{\alpha_d^b}{2r_b^4} - \frac{\alpha_d^b - 6\beta_d^b}{2r_b^6}$$

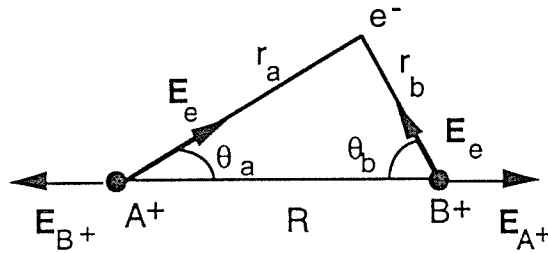
$$V[r_a, r_b, R] = -\frac{\alpha_d^a P_1[\cos\theta_a]}{R^2 r_a^2} - \frac{\alpha_d^b P_1[\cos\theta_b]}{R^2 r_b^2} \\ + \frac{\alpha_q^a P_2[\cos\theta_a]}{R^3 r_a^3} + \frac{\alpha_q^b P_2[\cos\theta_b]}{R^3 r_b^3}$$

Dans ces expressions, les  $\alpha_d$  et  $\alpha_q$  désignent les polarisabilités dipolaires et quadrupolaires des centres  $A^+$  et  $B^+$ , et les  $\beta_d$  les polarisabilités dipolaires dynamiques.  $P_1$  et  $P_2$  quant à eux correspondent aux polynômes de Legendre de première et de seconde espèce.

De plus, les potentiels  $V_{as}[r_a]$  et  $V_{as}[r_b]$  représentent les formes asymptotiques obtenues dans [I.2.a], des potentiels atomiques associés à l'interaction de l'électron externe avec chaque cœur .

Le potentiel  $V[r_a, r_b, R]$  décrit l'interaction simultanée des trois corps tandis que le dernier terme,  $-\frac{\alpha_d^a + \alpha_d^b}{2R^4} - \frac{\alpha_q^a + \alpha_q^b}{2R^6}$ , se réfère à la polarisation mutuelle des deux coeurs.

En fait, nous pouvons retrouver ces expressions par un raisonnement classique :



*Figure n° I.3*

*Représentation des champs électriques induits  $E_e, E_{A^+}$  et  $E_{B^+}$*

L'électron de valence et le centre  $A^+$ , par l'intermédiaire des champs électriques  $E_e$  et  $E_{A^+}$ , modifient la distribution de charge du coeur  $B^+$ , entraînant ainsi l'apparition de moments électriques induits. Dans l'approximation dipolaire électrique, l'énergie résultante  $W$  pour le centre  $B^+$  s'écrit :

$$W_{B^+} = - \frac{\alpha_d^b |E_e + E_{A^+}|^2}{2} \quad [I.12]$$

$$= - \alpha_d^b [E_e \cdot E_{A^+}] - \frac{\alpha_d^b |E_e|^2}{2} - \frac{\alpha_d^b |E_{A^+}|^2}{2}$$

Le premier terme  $-\alpha_d^b [E_e \cdot E_{A^+}]$  correspond à l'effet simultané des champs électriques créés par l'électron externe et le coeur  $A^+$  et représente une partie du terme de polarisation croisée à trois corps.

Le second  $-\frac{\alpha_d^b |E_e|^2}{2}$  désigne l'interaction électrostatique de l'électron externe avec le coeur  $B^+$  et se trouve de ce fait contenu dans le potentiel modèle associé à l'interaction de l'électron de valence avec chaque coeur ionique.

Le troisième -  $\frac{\alpha_d^b |\mathbf{E}_{A^+}|^2}{2}$  décrit la polarisation du centre  $B^+$  sous l'action du champ électrique créé par le coeur  $A^+$  et est inclus dans l'expression de l'interaction coeur-coeur.

Des expressions analogues apparaissent lors du calcul de l'énergie de la distribution de charge du centre  $A^+$ . Le terme de polarisation à trois corps se définit alors comme :

$$V[r_a, r_b, R] = -\alpha_d^b [\mathbf{E}_e \cdot \mathbf{E}_{A^+}] - \alpha_d^a [\mathbf{E}_e \cdot \mathbf{E}_{B^+}] \quad [\text{I.13}]$$

L'interaction charge-dipôle étant proportionnelle à  $\frac{1}{r^2}$  et l'interaction charge-quadrupôle à  $\frac{1}{r^3}$ , on retrouve la forme asymptotique du potentiel moléculaire précédemment évoquée. On parvient ainsi, pour le terme de polarisation croisée à trois corps, à :

$$V[r_a, r_b, R] = -\frac{\alpha_d^a P_1(\cos\theta_a)}{R^2 r_a^2} - \frac{\alpha_d^b P_1(\cos\theta_b)}{R^2 r_b^2} + \frac{\alpha_q^a P_2(\cos\theta_a)}{R^3 r_a^3} + \frac{\alpha_q^b P_2(\cos\theta_b)}{R^3 r_b^3} \quad [\text{I.14}]$$

La forme asymptotique du potentiel moléculaire n'étant pas valable à courte distance, on introduit des fonctions de coupure [Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle d' A. Henriot, 1983], qui évitent à courte portée la divergence de ces différents termes .

Dans ces conditions, le terme de polarisation croisée à trois corps s'écrit :

$$V_{\text{pol}}[r_a, r_b, R] = [V_{\text{pol}}(r_a, r_b, R)]_{A^+} + [V_{\text{pol}}(r_a, r_b, R)]_{B^+} \quad [\text{I.15}]$$

$$\text{avec } [V_{\text{pol}}[r_a, r_b, R]]_{A^+} = -\frac{\alpha_d^a P_1[\cos\theta_a] g_6\left[\frac{r_a}{\rho}\right]}{2r_a^6} + \frac{\alpha_q^a P_2[\cos\theta_a] g_8\left[\frac{r_a}{\rho}\right]}{2r_a^6}$$

$$[V_{\text{pol}}[r_a, r_b, R]]_{B^+} = -\frac{\alpha_d^b P_1[\cos\theta_b] g_6\left[\frac{r_b}{\rho}\right]}{2r_b^6} + \frac{\alpha_q^b P_2[\cos\theta_b] g_8\left[\frac{r_b}{\rho}\right]}{2r_b^6}$$

où la fonction de coupure choisie  $g_n$  a pour expression:

$$g_n \left[ \frac{r}{\rho} \right] = \sqrt{1 - \exp \left[ - \left[ \frac{r}{\rho} \right]^n \right]} \quad [I.16]$$

### I.2.c. Interaction coeur-coeur.

Cette interaction décrit la répulsion mutuelle des noyaux qui se décompose en deux termes d'origine électrostatique issus des développements multipolaires précédents. Le premier correspond à la répulsion mutuelle des deux coeurs portant chacun une charge +1, tandis que le second traduit la déformation de leur nuage électronique induite par la polarisation mutuelle des électrons internes.

Pour déterminer les orbitales monoélectroniques  $\Phi$  de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$ , nous nous placerons à des distances internucléaires  $R$  telles que le recouvrement entre les nuages électroniques des coeurs soit négligeable. Dans cette optique, les phénomènes d'échange entre les électrons de coeur sont impossibles, et l'introduction de fonctions de coupure devient inutile.

Dans ce cas, l'interaction coeur-coeur s'écrit :

$$V_{cc}[R] = \frac{1}{R} - \frac{\alpha_d^a + \alpha_d^b}{2R^4} - \frac{\alpha_q^a + \alpha_q^b}{2R^6} \quad [I.17]$$

Dans la pratique, nous utiliserons les polarisabilités de l'atome de Sodium déterminées par J.C. Lombardi [1985] :

$\alpha_d [ua]$	$\alpha_q [ua]$
0.9965	0.3760

Tableau n°1.3

Valeurs des polarisabilités dipolaire et quadripolaire

### I.3. Résolution de l'équation de Schrödinger à un électron.

Les potentiels interatomiques établis, nous sommes amenés à résoudre par la méthode variationnelle, l'équation de Schrödinger :

$$h[e] \Phi = E \Phi \quad [I.18]$$

où les fonctions d'onde moléculaires  $\Phi$  sont développées sur une base de fonctions elliptiques  $f$ . Ces dernières sont associées à la description des niveaux de coeur et de valence de l'atome de Sodium et se trouvent localisées sur chaque centre ionique  $\text{Na}^+$ .

Aussi avant d'aborder la résolution pratique de cette équation, nous devons déterminer nos bases de fonctions elliptiques  $f$ .

#### I.3.a. Développement sur une base de fonctions

Contrairement aux calculs de Chimie Quantique basés sur l'emploi des coordonnées sphériques et des fonctions gaussiennes, nous avons choisi d'utiliser les fonctions de Slater. Leur utilisation nous permet en fait de ne pas modifier les expressions des potentiels précédents et d'effectuer un calcul analytique de toutes les intégrales nécessaires à l'évaluation des éléments matriciels de l'hamiltonien électronique  $h[e]$ .

Les orbitales de Slater  $f$  associées à la représentation d'un niveau atomique  $nl$  ont alors pour expression :

$$f(r, \theta, \phi) = N r^{k+1} e^{-\alpha r} P_l^m[\cos\theta] e^{im\phi} \quad [I.19]$$

où  $k$  varie de 0 à  $n-l-1$  et où  $\alpha = \frac{Z^*}{n}$

Dans cette expression,  $N$  correspond à un facteur de normalisation,  $Z^*$  à la charge effective et l'entier  $n$  au nombre quantique principal.

Un niveau atomique  $nl$  peut ainsi être décrit par  $[n-1]$  fonctions de Slater. Outre la facilité de les exprimer en coordonnées elliptiques, ces fonctions conduisent à l'obtention de bases bien adaptées au problème considéré car, contrairement aux fonctions hydrogénoïdes, les coefficients  $\alpha$  peuvent être modifiés. En effet, la forme asymptotique  $e^{-\alpha r}$  de ces fonctions vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} e^{-\alpha r} = E e^{-\alpha r} \quad [I.20]$$

L'énergie  $E$  d'un niveau atomique  $nl$  a alors pour valeur :

$$E = -\frac{\alpha^2}{2} \quad [I.21]$$

De cette façon, les modifications des coefficients  $\alpha$  nous permettent d'obtenir correctement le comportement asymptotique de la fonction d'onde de l'électron de valence. Dans la pratique, nous ne manipulerons pas directement ces fonctions. En fait nous utiliserons les fonctions de Slater généralisées  $f$  introduites par P. Valiron [1976]. Ces dernières exprimées en coordonnées elliptiques s'écrivent :

$$f_{[\epsilon]}(\lambda, \mu, \varphi) = [(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)]^{|\mu|/2} \lambda^p \mu^q e^{-[R\alpha(\lambda + \epsilon\mu)/2]} e^{im\varphi} \quad [I.22]$$

où  $\epsilon = -1$  si la fonction de base  $f_{[\epsilon]}$  est centrée sur le coeur  $A^+$ ,  $+1$  si elle se trouve sur le centre  $B^+$  et où pour chaque valeur  $\alpha$ , les puissances  $p$  et  $q$  varient de  $0$  à  $n-m-1$ .

Les polynômes de Legendre s'exprimant aisément en coordonnées elliptiques, ces fonctions correspondent en réalité au développement des fonctions de Slater définies en coordonnées sphériques. De cette façon, chaque niveau atomique  $nl$  se trouve décrit par  $[n-m-1]^2$  vecteurs elliptiques  $f_{[\epsilon]}$ .

Ainsi, la fonction d'onde du niveau atomique  $8s$  développée en coordonnées sphériques sur 8 fonctions de Slater, peut s'exprimer à partir de 64 fonctions de Slater elliptiques .



Par la suite, nous représenterons chaque niveau atomique  $n_l$  par un couple  $[\alpha, n-m-1]$ . En disposant sur chaque coeur ionique une base de fonctions de Slater, les fonctions d'onde  $\Phi$  des états de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  s'écrivent :

$$\Phi = \sum_i^2 \sum_j^{\text{nvect}} c_{ij} \left[ f_{[i]}(\lambda, \mu, \varphi) \right]_{[j]} \quad [\text{I.23}]$$

où 1 désigne le coeur  $A^+$  et 2 le centre  $B^+$ .

Le nombre  $\text{nvect}$  de vecteurs elliptiques  $f_{[i]}$  associés à la description d'un état moléculaire a alors pour valeur :

$$\text{nvect} = \sum_i^{\text{ncouple}} \left[ n_i - m - 1 \right]^2 \quad [\text{I.24}]$$

### I.3.b. Résolution pratique de l'équation de Schrödinger

Pour déterminer les énergies électroniques  $E$  du système moléculaire  $\text{Na}_2^+$  nous avons repris le programme de P. Valiron [1976] où l'équation de Schrödinger se résoud en coordonnées elliptiques. En fait sa résolution se ramène à celle d'une équation matricielle de la forme :

$$H X = E S X \quad [\text{I.25}]$$

Dans cette équation,  $X$  représente le développement de la fonction d'onde  $\Phi$  sur la base formée des fonctions elliptiques de Slater  $f_{[i]}$ . Quant à la matrice de recouvrement  $S$ , elle décrit la non orthogonalité de ces dernières. Les éléments de matrice  $H_{ij}$  et  $S_{ij}$  ont alors pour expression:

$$H_{ij} = \left\langle \left[ f_{[\varepsilon]}(\lambda, \mu, \varphi) \right]_{[i]} \mid h[e] \mid \left[ f_{[\varepsilon]}(\lambda, \mu, \varphi) \right]_{[j]} \right\rangle$$

$$S_{ij} = \left\langle \left[ f_{[\varepsilon]}(\lambda, \mu, \varphi) \right]_{[i]} \mid \left[ f_{[\varepsilon]}(\lambda, \mu, \varphi) \right]_{[j]} \right\rangle \quad [\text{I.26}]$$

Les potentiels s'exprimant aisément en coordonnées elliptiques, le calcul des éléments matrice de l'hamiltonien comme ceux de la matrice de recouvrement, se réduit à la détermination analytique par récurrence d'intégrales de la forme :

$$A(n,\alpha) = \int_{+1}^{+\infty} \lambda^{n-1} e^{-\alpha\lambda} d\lambda \quad [\text{I.27}]$$

$$B(n,\beta) = \int_{-1}^{+1} \mu^{n-1} e^{-\beta\mu} d\mu \quad [\text{I.28}]$$

où les coefficients  $n$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  dépendent des caractéristiques des bases et des potentiels utilisés.

Les matrices de recouvrement et de l'hamiltonien étant réelles et symétriques, nous pouvons les décrire par des matrices triangulaires supérieures. Comme les vecteurs de base ne sont pas orthonormés, on normalise la matrice de recouvrement. On obtient ainsi une nouvelle matrice  $S'$  dont les éléments s'écrivent :

$$S'_{ij} = \frac{S_{ij}}{\sqrt{\langle f_i | f_i \rangle \langle f_j | f_j \rangle}} \quad [\text{I.29}]$$

avec  $f_p = [f_{[\epsilon]}(\lambda, \mu, \varphi)]_{[p]}$

Afin d'obtenir une matrice de recouvrement orthonormée, on diagonalise ensuite cette matrice. Or comme nous souhaitons décrire les états très excités de l'atome de Sodium, nous devons introduire dans les bases de fonctions de Slater, des vecteurs de base très diffus. Aussi, les valeurs propres de la matrice  $S'$  peuvent être très petites et les vecteurs propres résultants de norme quasi-nulle. Dans ces conditions, nous devons pour aboutir à des résultats cohérents, imposer aux valeurs propres d'être supérieures à un seuil donné. Les vecteurs propres de norme quasi-nulle sont alors éliminés.

On obtient de cette manière une base de fonctions orthonormées dont les dimensions sont inférieures à celle de la matrice  $S$  initiale. Les valeurs numériques des seuils et les dimensions de la matrice  $S'$  pour chaque symétrie moléculaire, seront présentées dans [I.3.c] pour différentes distances internucléaires. L'orthonormalisation de la matrice de recouvrement effectuée, l'hamiltonien  $H$  se trouve projeté sur cette base

réduite. On forme de cette manière une matrice  $H'$  de dimension réduite que nous diagonalisons.

### I.3.c. Application au calcul atomique . Définition des bases de Slater en coordonnées elliptiques

Dans le modèle empirique de Slater [1930], la valeur approchée de l'énergie d'ionisation d'un atome dans son état fondamental ou porté dans un état excité a pour expression :

$$E_{\text{Slater}} = -\frac{1}{2} \left[ \frac{Z^*}{n} \right]^2 \quad [\text{I.30}]$$

$$\text{avec } Z^* = Z - \sum_{\substack{\text{nelec} \\ i \neq j}} \sigma_{ij}$$

Les coefficients d'écran  $\sigma_{ij}$ , qui décrivent l'interaction entre un électron d'une couche  $i$  avec chaque électron d'une couche inférieure  $j$ , s'obtiennent à partir des règles suivantes :

- aucun électron externe ne participe.
- un électron interne a une participation de 1 sauf pour les couches  $s$  et  $p$  où l'on compte 0.85 pour ceux de la sous couche immédiatement interne.
- 0.35 par électron de la même sous couche excepté pour la sous couche  $1s$  où elle vaut 0.30.
- pour  $n$  donné,  $n_s$  et  $n_p$  appartiennent à la même sous couche.

Dans ce modèle, les fonctions d'onde des niveaux atomiques correspondent aux orbitales de Slater définies dans [I.3.a]. Aussi, en utilisant la relation  $\alpha = \frac{Z^*}{n}$ , l'énergie  $E_{\text{Slater}}$  peut se réécrire comme :

$$E_{\text{Slater}} = -\frac{\alpha^2}{2} \quad [\text{I.31}]$$

De cette façon, on parvient à définir les valeurs des coefficients  $\alpha$  associés à la représentation d'un niveau atomique  $nl$ , à partir des énergies d'ionisation correspondantes. Dans la pratique, nous avons choisi d'utiliser les énergies d'ionisation

expérimentales tirées des tables de Moore [1958]. Pour les niveaux atomiques dédoublés par la structure fine, nous avons déterminé leur énergie à partir du centre de gravité du doublet.

<i>niveau atomique</i>	<i>Energie expérimentale [ua]</i>	<i>Coefficient <math>\alpha</math></i>
3s	-0.188858	0.614
3p	-0.111548	0.472
4s	-0.071590	0.378
3d	-0.055937	0.334
4p	-0.050944	0.319
5s	-0.037585	0.274
4d	-0.031442	0.251
4f	-0.031261	0.250
5p	-0.029196	0.242
6s	-0.023132	0.215
5d	-0.020106	0.201
5f	-0.020012	0.200
5g	-0.019999	0.200
6p	-0.018919	0.195
7s	-0.015662	0.177
6d	-0.013953	0.167
6f	-0.013894	0.167
6g	-0.013879	0.167
6h	-0.013879	0.167
7p	-0.013251	0.163
8s	-0.011305	0.150
7d	-0.010245	0.143
7f	-0.010208	0.143
7g	-0.010208	0.143
7h	-0.010208	0.143
7i	-0.010208	0.143

*Tableau n°1.4*

*Energies expérimentales et coefficients de Slater associés de l'atome de Sodium*

Pour décrire les états excités de la molécule Na<sub>2</sub>, nous devons non seulement disposer d'un grand nombre de configurations monoélectroniques  $\Phi$  de l'ion Na<sub>2</sub><sup>+</sup> mais aussi connaître avec précision leur limite de dissociation. Afin d'atteindre ces deux objectifs, nous nous sommes imposés de reproduire le spectre expérimental du Sodium jusqu'au niveau atomique 7i .

Pour réaliser un calcul atomique en coordonnées elliptiques, nous devons définir sur chaque centre A<sup>+</sup> et B<sup>+</sup> une base de fonctions de Slater, et considérer uniquement

l'interaction de l'électron de valence avec l'un des deux coeurs, l'autre se trouvant dépourvu de toute charge et de tout potentiel. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[T + V(r)] \Phi_{at} = 0 \quad [I.33]$$

$$\text{avec } \Phi_{at} = \sum_i^2 \sum_j^{\text{nvect}} c_{ij} [f_{[i]}(\lambda, \mu, \varphi)]_{[j]}$$

Comme les vecteurs elliptiques  $f_{[i]}$  dépendent de la distance internucléaire  $R$ , décrire le spectre atomique revient en fait à déterminer les couples  $[\alpha, n-m-1]$  qui permettront l'obtention de résultats insensibles aux variations de cette dernière. Pour cela, nous testerons la qualité de nos calculs sur des distances interatomiques comprises entre 10 ua et 40 ua.

Contrairement aux travaux antérieurs [A. Henriet Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle 1983], et compte tenu des propriétés des harmoniques sphériques, nous avons choisi de définir pour chaque symétrie moléculaire, une base de fonctions de Slater. Pour les construire, nous sommes partis des résultats existants, où les onze premiers niveaux atomiques étaient décrits avec une précision correcte [tableau n°I.6], à partir d'une base unique composée de 76 fonctions elliptiques  $f_{[i]}$  disposées sur chaque centre [tableau n°I.5].

<i>coefficient <math>\alpha</math></i>	<i><math>n-m-1</math></i>
20.00	2
12.00	2
04.00	3
01.33	4
00.44	3
00.13	3
00.11	3
00.09	4

Tableau n°I.5

*Base de fonctions de Slater utilisée par A. Henriet*

niveau atomique	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 10 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 20 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 30 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 40 ua
3s	2.04 10 <sup>-06</sup>	2.04 10 <sup>-06</sup>	2.04 10 <sup>-06</sup>	2.04 10 <sup>-06</sup>
3p	2.79 10 <sup>-05</sup>	2.79 10 <sup>-05</sup>	2.79 10 <sup>-05</sup>	2.79 10 <sup>-05</sup>
4s	8.25 10 <sup>-05</sup>	8.25 10 <sup>-05</sup>	8.25 10 <sup>-05</sup>	8.25 10 <sup>-05</sup>
3d	4.05 10 <sup>-05</sup>	3.94 10 <sup>-05</sup>	3.57 10 <sup>-05</sup>	3.07 10 <sup>-05</sup>
4p	7.75 10 <sup>-05</sup>	7.75 10 <sup>-05</sup>	7.75 10 <sup>-05</sup>	7.75 10 <sup>-05</sup>
5s	4.38 10 <sup>-05</sup>	4.37 10 <sup>-05</sup>	4.34 10 <sup>-05</sup>	4.33 10 <sup>-05</sup>
4d	5.60 10 <sup>-05</sup>	5.40 10 <sup>-05</sup>	4.79 10 <sup>-05</sup>	4.04 10 <sup>-05</sup>
4f	1.13 10 <sup>-05</sup>	2.45 10 <sup>-05</sup>	4.47 10 <sup>-05</sup>	6.20 10 <sup>-05</sup>
5p	4.84 10 <sup>-05</sup>	4.78 10 <sup>-05</sup>	4.74 10 <sup>-05</sup>	4.77 10 <sup>-05</sup>
6s	2.27 10 <sup>-05</sup>	2.23 10 <sup>-05</sup>	2.13 10 <sup>-05</sup>	2.15 10 <sup>-05</sup>
5d	3.71 10 <sup>-05</sup>	3.50 10 <sup>-05</sup>	2.44 10 <sup>-05</sup>	1.16 10 <sup>-05</sup>

*Tableau n°I.6*

*Valeur absolue de l'écart par rapport aux énergies expérimentales*

Afin de reproduire le spectre expérimental jusqu'au niveau atomique 7i avec un minimum de couples  $[\alpha, n-m-1]$ , nous avons choisi de décrire plusieurs niveaux atomiques par un seul couple en moyennant les valeurs des coefficients  $\alpha$  du tableau n°I.4 et en prenant comme valeur pour  $n-m-1$ , le nombre quantique principal le plus élevé du groupe considéré.

Nous sommes parvenus aux résultats suivants :

- pour la symétrie moléculaire  $\Sigma$ , nous avons obtenu une base constituée de 352 vecteurs elliptiques [tableau n°I.7], dont les valeurs absolues des différences entre l'énergie calculée avec cette base et l'énergie expérimentale des tables de Moore, sont regroupées dans le tableau n°I.8.

<i>coefficient <math>\alpha</math></i>	<i>n-m-1 avec m=0</i>
20.00	2
12.00	2
04.00	3
01.33	4
00.61	3
00.47	3
00.37	4
00.25	4
00.20	5
00.16	8
00.14	7
00.13	8
00.12	7
00.11	3
00.09	3

Tableau n°1.7

Base  $\Sigma$

<i>niveau atomique</i>	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 10 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 20 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 30 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 40 ua
3s	2.04 10 <sup>-06</sup>	2.04 10 <sup>-06</sup>	2.04 10 <sup>-06</sup>	2.04 10 <sup>-06</sup>
3p	2.79 10 <sup>-05</sup>	2.79 10 <sup>-05</sup>	2.82 10 <sup>-05</sup>	2.86 10 <sup>-05</sup>
4s	8.28 10 <sup>-05</sup>	8.28 10 <sup>-05</sup>	8.28 10 <sup>-05</sup>	8.28 10 <sup>-05</sup>
3d	4.08 10 <sup>-05</sup>	4.03 10 <sup>-05</sup>	4.01 10 <sup>-05</sup>	3.98 10 <sup>-05</sup>
4p	7.79 10 <sup>-05</sup>	7.79 10 <sup>-05</sup>	7.79 10 <sup>-05</sup>	7.78 10 <sup>-05</sup>
5s	4.40 10 <sup>-05</sup>	4.40 10 <sup>-05</sup>	4.40 10 <sup>-05</sup>	4.40 10 <sup>-05</sup>
4d	5.67 10 <sup>-05</sup>	5.64 10 <sup>-05</sup>	5.62 10 <sup>-05</sup>	5.60 10 <sup>-05</sup>
4f	9.57 10 <sup>-06</sup>	9.58 10 <sup>-06</sup>	9.59 10 <sup>-06</sup>	9.59 10 <sup>-06</sup>
5p	4.87 10 <sup>-05</sup>	4.87 10 <sup>-05</sup>	4.87 10 <sup>-05</sup>	4.86 10 <sup>-05</sup>
6s	2.30 10 <sup>-05</sup>	2.30 10 <sup>-05</sup>	2.30 10 <sup>-05</sup>	2.30 10 <sup>-05</sup>
5d	3.85 10 <sup>-05</sup>	3.84 10 <sup>-05</sup>	3.83 10 <sup>-05</sup>	3.82 10 <sup>-05</sup>
5f	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>
5g	4.99 10 <sup>-07</sup>	4.99 10 <sup>-07</sup>	4.99 10 <sup>-07</sup>	4.99 10 <sup>-07</sup>
6p	2.88 10 <sup>-05</sup>	2.88 10 <sup>-05</sup>	2.88 10 <sup>-05</sup>	2.88 10 <sup>-05</sup>
7s	1.28 10 <sup>-05</sup>	1.28 10 <sup>-05</sup>	1.28 10 <sup>-05</sup>	1.28 10 <sup>-05</sup>
6d	2.49 10 <sup>-05</sup>	2.48 10 <sup>-05</sup>	2.48 10 <sup>-05</sup>	2.47 10 <sup>-05</sup>
6f	5.03 10 <sup>-06</sup>	5.03 10 <sup>-06</sup>	5.03 10 <sup>-06</sup>	5.04 10 <sup>-06</sup>
6g	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>
6h	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>
7p	2.03 10 <sup>-05</sup>	2.03 10 <sup>-05</sup>	2.03 10 <sup>-05</sup>	2.02 10 <sup>-05</sup>
8s	6.75 10 <sup>-06</sup>	6.75 10 <sup>-06</sup>	6.75 10 <sup>-06</sup>	6.75 10 <sup>-06</sup>
7d	1.65 10 <sup>-05</sup>	1.65 10 <sup>-05</sup>	1.64 10 <sup>-05</sup>	1.64 10 <sup>-05</sup>
7f	3.55 10 <sup>-06</sup>	3.55 10 <sup>-06</sup>	3.56 10 <sup>-06</sup>	3.56 10 <sup>-06</sup>
7g	4.15 10 <sup>-06</sup>	4.15 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>
7h	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>
7i	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>

*Tableau n°1.8*

*Valeur absolue de l'écart par rapport aux énergies expérimentales*



- pour la symétrie moléculaire  $\Pi$ , nous sommes parvenus à une base composée de 231 vecteurs elliptiques [tableau n°I.9], dont les écarts absolus sont inclus dans le tableau n°I.10 .

<i>coefficient <math>\alpha</math></i>	<i>n-m-1 avec m=1</i>
20.00	2
12.00	2
04.00	3
01.33	4
00.44	3
00.33	4
00.25	4
00.20	5
00.16	7
00.14	7
00.12	4
00.11	3
00.09	3

Tableau n°I.9

*Base  $\Pi$*

<i>niveau atomique</i>	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 10 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 20 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 30 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 40 ua
3p	2.79 10 <sup>-05</sup>	2.79 10 <sup>-05</sup>	2.79 10 <sup>-05</sup>	2.79 10 <sup>-05</sup>
3d	4.28 10 <sup>-05</sup>	4.28 10 <sup>-05</sup>	4.27 10 <sup>-05</sup>	4.27 10 <sup>-05</sup>
4p	4.32 10 <sup>-04</sup>	4.32 10 <sup>-04</sup>	4.32 10 <sup>-04</sup>	4.32 10 <sup>-04</sup>
4d	5.67 10 <sup>-05</sup>	5.67 10 <sup>-05</sup>	5.66 10 <sup>-05</sup>	5.66 10 <sup>-05</sup>
4f	9.57 10 <sup>-06</sup>	9.58 10 <sup>-06</sup>	9.58 10 <sup>-06</sup>	9.58 10 <sup>-06</sup>
5p	4.87 10 <sup>-05</sup>	4.87 10 <sup>-05</sup>	4.87 10 <sup>-05</sup>	4.87 10 <sup>-05</sup>
5d	3.85 10 <sup>-05</sup>	3.85 10 <sup>-05</sup>	3.85 10 <sup>-05</sup>	3.85 10 <sup>-05</sup>
5f	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>
5g	4.99 10 <sup>-07</sup>	4.99 10 <sup>-07</sup>	4.99 10 <sup>-07</sup>	4.99 10 <sup>-07</sup>
6p	2.88 10 <sup>-05</sup>	2.88 10 <sup>-05</sup>	2.88 10 <sup>-05</sup>	2.88 10 <sup>-05</sup>
6d	2.49 10 <sup>-05</sup>	2.49 10 <sup>-05</sup>	2.49 10 <sup>-05</sup>	2.49 10 <sup>-05</sup>
6f	5.03 10 <sup>-06</sup>	5.03 10 <sup>-06</sup>	5.03 10 <sup>-06</sup>	5.03 10 <sup>-06</sup>
6g	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>
6h	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>
7p	2.03 10 <sup>-05</sup>	2.03 10 <sup>-05</sup>	2.03 10 <sup>-05</sup>	2.03 10 <sup>-05</sup>
7d	1.65 10 <sup>-05</sup>	1.65 10 <sup>-05</sup>	1.65 10 <sup>-05</sup>	1.65 10 <sup>-05</sup>
7f	3.55 10 <sup>-06</sup>	3.55 10 <sup>-06</sup>	3.55 10 <sup>-06</sup>	3.55 10 <sup>-06</sup>
7g	4.15 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>
7h	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>
7i	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.17 10 <sup>-06</sup>

*Tableau n° I.10*

*Valeur absolue de l'écart par rapport aux énergies expérimentales*

- pour la symétrie moléculaire  $\Delta$ , nous sommes arrivés à une base formée de 335 vecteurs elliptiques [tableau n°I.11], dont les écarts absolus sont regroupés dans le tableau n°I.12.

coefficient $\alpha$	$n-m-1$ avec $m=2$
20.00	1
12.00	1
04.00	3
01.33	4
00.44	3
00.33	3
00.25	4
00.20	5
00.16	6
00.14	7
00.12	6
00.11	8
00.09	8

Tableau n°I.11

Base  $\Delta$

niveau atomique	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour $R = 10$ ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour $R = 20$ ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour $R = 30$ ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour $R = 30$ ua
3d	4.08 10 <sup>-05</sup>	4.08 10 <sup>-05</sup>	4.08 10 <sup>-05</sup>	4.08 10 <sup>-05</sup>
4d	5.67 10 <sup>-05</sup>	5.67 10 <sup>-05</sup>	5.67 10 <sup>-05</sup>	5.67 10 <sup>-05</sup>
4f	9.57 10 <sup>-06</sup>	9.57 10 <sup>-06</sup>	9.57 10 <sup>-06</sup>	9.58 10 <sup>-06</sup>
5d	3.85 10 <sup>-05</sup>	3.85 10 <sup>-05</sup>	3.85 10 <sup>-05</sup>	3.85 10 <sup>-05</sup>
5f	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>
5g	4.99 10 <sup>-07</sup>	4.99 10 <sup>-07</sup>	4.99 10 <sup>-07</sup>	4.99 10 <sup>-07</sup>
6d	2.49 10 <sup>-05</sup>	2.49 10 <sup>-05</sup>	2.49 10 <sup>-05</sup>	2.49 10 <sup>-05</sup>
6f	5.03 10 <sup>-06</sup>	5.03 10 <sup>-06</sup>	5.03 10 <sup>-06</sup>	5.03 10 <sup>-06</sup>
6g	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>
6h	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>	3.19 10 <sup>-05</sup>
7d	1.65 10 <sup>-05</sup>	1.65 10 <sup>-05</sup>	1.65 10 <sup>-05</sup>	1.65 10 <sup>-05</sup>
7f	3.55 10 <sup>-06</sup>	3.55 10 <sup>-06</sup>	3.55 10 <sup>-06</sup>	3.55 10 <sup>-06</sup>
7g	4.15 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>
7h	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>
7i	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.17 10 <sup>-06</sup>

Tableau n°I.12

Valeur absolue de l'écart par rapport aux énergies expérimentales

Comme nous décrivons le spectre atomique du Sodium jusqu'au niveau 7i, nous devons en principe introduire dans les bases d'interaction de configurations de la molécule Na<sub>2</sub>, des états monoélectroniques de grand moment angulaire comme les états

de symétrie  $\phi$ . Aussi pour cette symétrie, nous avons obtenu une base constituée de 349 vecteurs elliptiques [tableau n°I.13], dont les écarts absolus sont réunis dans le tableau n°I.14.

<i>coefficient <math>\alpha</math></i>	<i>n-m-1 avec m=3</i>
20.00	1
12.00	1
04.00	2
01.33	3
00.25	4
00.20	5
00.17	6
00.14	7
00.13	8
00.11	9
00.09	9

Tableau n°I.13

*Base  $\phi$*

<i>niveau atomique</i>	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 10 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 20 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 30 ua	$\Delta E_{ua} =  E_{exp} - E $ pour R = 40 ua
4f	9.45 10 <sup>-06</sup>	9.45 10 <sup>-06</sup>	9.45 10 <sup>-06</sup>	9.45 10 <sup>-06</sup>
5f	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>	1.08 10 <sup>-05</sup>
5g	5.00 10 <sup>-07</sup>	5.00 10 <sup>-07</sup>	5.00 10 <sup>-07</sup>	5.00 10 <sup>-07</sup>
6f	3.03 10 <sup>-06</sup>	3.03 10 <sup>-06</sup>	3.03 10 <sup>-06</sup>	3.04 10 <sup>-06</sup>
6g	9.15 10 <sup>-06</sup>	9.15 10 <sup>-06</sup>	9.15 10 <sup>-06</sup>	9.15 10 <sup>-06</sup>
6h	9.15 10 <sup>-06</sup>	9.15 10 <sup>-06</sup>	9.15 10 <sup>-06</sup>	9.15 10 <sup>-06</sup>
7f	3.74 10 <sup>-05</sup>	3.57 10 <sup>-05</sup>	3.58 10 <sup>-05</sup>	3.61 10 <sup>-05</sup>
7g	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>
7h	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>
7i	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>	4.16 10 <sup>-06</sup>

Tableau n°I.14

*Valeur absolue de l'écart par rapport aux énergies expérimentales*

En décrivant chaque symétrie moléculaire par des couples  $[\alpha, n-m-1]$  spécifiques, nous avons défini des bases de fonctions constituées d'un nombre nécessaire et suffisant de vecteurs elliptiques  $f_{[i]}$ . Cependant afin de stabiliser les niveaux atomiques de grand moment angulaire, nous avons dû non seulement augmenter le nombre de vecteurs associés à leur description mais aussi introduire des fonctions de Slater diffuses.

Pour obtenir ces résultats, nous avons utilisé les valeurs de seuil suivantes :

	<i>Symétrie <math>\Sigma</math></i>	<i>Symétrie <math>\Pi</math></i>	<i>Symétrie <math>\Delta</math></i>
<i>Nombre de vecteurs de base de la matrice initiale S</i>	704	462	670
<i>Seuil à R = 10 ua</i>	$10^{-11}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$
<i>Nombre de vecteurs de base orthonormés pour R = 10 ua</i>	152	146	143
<i>Seuil à R = 20 ua</i>	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$
<i>Nombre de vecteurs de base orthonormés pour R = 20 ua</i>	143	126	126

*Tableau n°I.15*

*Seuil et dimension de la matrice de recouvrement S'*

Nous avons initialement formé des bases composées d'un grand nombre de vecteurs elliptiques. Suivant les distances internucléaires R et les valeurs de seuil, nous sommes parvenus à des bases formées de cent cinquante vecteurs orthonormés, soient des bases cinq fois plus petites. Cependant, les dimensions obtenues sont en parfait accord avec notre objectif.

La description du spectre expérimental du Sodium jusqu'au niveau 7i nécessite en effet, l'utilisation de 120 fonctions de Slater exprimées en coordonnées sphériques ([I.3.a.]). Aussi l'orthonormalisation des 704 fonctions de base elliptiques, nous permet finalement de reproduire le spectre atomique dans les mêmes conditions qu'un calcul en coordonnées sphériques. Néanmoins, malgré les tailles gigantesques des bases initiales, cette démarche nous a permis de reproduire correctement chaque niveau atomique du spectre expérimental du Sodium sans affecter la précision des niveaux environnants, et de décrire de manière satisfaisante les niveaux supérieurs au niveau 7i [tableaux n°I.16, I.17, I.18 et I.19].

niveau atomique	$E_{\text{exp}}[\text{ua}]$	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $
		pour $R = 10 \text{ ua}$	pour $R = 20 \text{ ua}$	pour $R = 30 \text{ ua}$	pour $R = 40 \text{ ua}$
8p	-0.009799	1.25 10 <sup>-05</sup>	1.30 10 <sup>-05</sup>	1.29 10 <sup>-05</sup>	1.29 10 <sup>-05</sup>
9s	-0.008544	3.00 10 <sup>-06</sup>	3.00 10 <sup>-06</sup>	2.90 10 <sup>-06</sup>	3.00 10 <sup>-06</sup>
8d	-0.007840	1.24 10 <sup>-05</sup>	1.25 10 <sup>-05</sup>	1.24 10 <sup>-05</sup>	1.25 10 <sup>-05</sup>
8f	-0.007817	4.06 10 <sup>-06</sup>	4.00 10 <sup>-06</sup>	4.07 10 <sup>-06</sup>	4.08 10 <sup>-06</sup>
8g	-0.007817	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>
8h	-0.007817	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.51 10 <sup>-06</sup>
8i	-0.007817	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.51 10 <sup>-06</sup>	4.52 10 <sup>-06</sup>

Tableau n° I.16

Valeur absolue de l'écart par rapport aux énergies expérimentales pour la symétrie  $\Sigma$

niveau atomique	$E_{\text{exp}}[\text{ua}]$	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $
		pour $R = 10 \text{ ua}$	pour $R = 20 \text{ ua}$	pour $R = 30 \text{ ua}$	pour $R = 40 \text{ ua}$
8p	-0.009799	1.30 10 <sup>-05</sup>	1.29 10 <sup>-05</sup>	1.30 10 <sup>-05</sup>	1.30 10 <sup>-05</sup>
8d	-0.007840	1.22 10 <sup>-05</sup>	1.21 10 <sup>-05</sup>	1.21 10 <sup>-05</sup>	1.21 10 <sup>-05</sup>
8f	-0.007817	4.30 10 <sup>-06</sup>	4.36 10 <sup>-06</sup>	4.42 10 <sup>-06</sup>	4.36 10 <sup>-06</sup>
8g	-0.007817	4.72 10 <sup>-06</sup>	4.70 10 <sup>-06</sup>	4.76 10 <sup>-06</sup>	4.70 10 <sup>-06</sup>
8h	-0.007817	5.15 10 <sup>-06</sup>	5.00 10 <sup>-06</sup>	5.16 10 <sup>-06</sup>	5.00 10 <sup>-06</sup>
8i	-0.007817	8.00 10 <sup>-06</sup>	7.31 10 <sup>-06</sup>	9.00 10 <sup>-06</sup>	7.50 10 <sup>-06</sup>

Tableau n° I.17

Valeur absolue de l'écart par rapport aux énergies expérimentales pour la symétrie  $\Pi$

niveau atomique	$E_{\text{exp}}[\text{ua}]$	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $
		pour $R = 10 \text{ ua}$	pour $R = 20 \text{ ua}$	pour $R = 30 \text{ ua}$	pour $R = 40 \text{ ua}$
8d	-0.007840	1.25 10 <sup>-05</sup>	1.25 10 <sup>-05</sup>	1.25 10 <sup>-05</sup>	1.23 10 <sup>-05</sup>
8f	-0.007817	4.00 10 <sup>-06</sup>	4.07 10 <sup>-06</sup>	4.00 10 <sup>-06</sup>	4.09 10 <sup>-06</sup>
8g	-0.007817	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.49 10 <sup>-06</sup>
8h	-0.007817	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>
8i	-0.007817	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.50 10 <sup>-06</sup>	4.55 10 <sup>-06</sup>

Tableau n° I.18

Valeur absolue de l'écart par rapport aux énergies expérimentales pour la symétrie  $\Delta$

niveau atomique	$E_{\text{exp}} [\text{ua}]$	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $ pour $R = 10 \text{ ua}$	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $ pour $R = 20 \text{ ua}$	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $ pour $R = 30 \text{ ua}$	$\Delta E_{\text{ua}} =  E_{\text{exp}} - E $ pour $R = 40 \text{ ua}$
8f	-0.007817	4.56 10 <sup>-06</sup>	4.61 10 <sup>-06</sup>	1.75 10 <sup>-06</sup>	5.26 10 <sup>-06</sup>
8g	-0.007817	4.73 10 <sup>-06</sup>	4.89 10 <sup>-06</sup>	5.40 10 <sup>-06</sup>	6.73 10 <sup>-06</sup>
8h	-0.007817	5.00 10 <sup>-06</sup>	5.37 10 <sup>-06</sup>	7.11 10 <sup>-06</sup>	7.86 10 <sup>-06</sup>
8i	-0.007817	5.39 10 <sup>-06</sup>	6.50 10 <sup>-06</sup>	9.35 10 <sup>-06</sup>	7.86 10 <sup>-06</sup>

*Tableau n°I.19*

*Valeur absolue de l'écart par rapport aux énergies expérimentales pour la symétrie  $\phi$*

Ainsi, l'utilisation de ces bases nous permet d'effectuer les calculs moléculaires jusqu'à des distances internucléaires proches de 40 ua. Contrairement aux travaux antérieurs [A. Henriët Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle 1983], nous sommes parvenus à décrire les vingt-cinq premiers niveaux atomiques du Sodium avec une précision absolue de  $10^{-5}$  ua pour toutes les distances internucléaires. Nous pouvons donc de cette manière estimer la précision de nos calculs sur l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  à  $10^{-5}$  ua soit encore à  $3 \text{ cm}^{-1}$ .

### I.3.d. Défauts quantiques atomiques

L'atome de Sodium étant un atome de Rydberg, il est intéressant de déterminer les défauts quantiques et les séries de Rydberg correspondantes à partir des résultats précédents. Nous pouvons alors vérifier la qualité des bases moléculaires et tester celle du potentiel modèle de Klapisch. Pour des états atomiques de grand moment angulaire, ce dernier doit en effet se comporter comme un potentiel coulombien et les défauts quantiques doivent dans ces conditions être négligeables.

<i>niveau atomique</i>	<i>défaut quantique expérimental</i>	<i>défaut quantique calculé</i>
3s	1.373	1.373
3p	0.883	0.883
4s	1.357	1.359
3d	0.013	0.011
4p	0.867	0.870
5s	1.353	1.355
4d	0.012	0.016
4f	0.001	9.12 10 <sup>-05</sup>
5p	0.862	0.865
6s	1.351	1.353
5d	0.013	0.018
5f	0.002	1.49 10 <sup>-04</sup>
5g	1.00 10 <sup>-04</sup>	0.00
6p	0.859	0.863
7s	1.350	1.352
6d	0.014	0.019
6f	0.001	1.84 10 <sup>-04</sup>
6g	0.007	2.40 10 <sup>-07</sup>
6h	0.007	0.00
7p	0.857	0.862
8s	1.350	1.352
7d	0.014	0.020
7f	0.001	2.07 10 <sup>-04</sup>
7g	0.001	1.15 10 <sup>-06</sup>
7h	0.001	1.15 10 <sup>-06</sup>
7i	0.001	1.15 10 <sup>-06</sup>

Tableau n°I.20

*Défauts quantiques atomiques*

On constate que les états atomiques de type s,p et d se regroupent parfaitement en séries de Rydberg tandis que ceux de type f,g,h et i sont devenus complètement hydrogénoïdes. Le potentiel modèle de Klapisch s'identifie ainsi, lorsque l'électron externe se trouve loin du cœur au potentiel coulombien.



#### I.4. Détermination du rayon de coupure $\rho$ du terme de polarisation croisée.

Le rayon de coupure  $\rho$  dépendant des caractéristiques des potentiels employés, nous avons choisi comme A. Henriet [ Thèse d'Etat 1988], de l'ajuster sur l'énergie de dissociation de l'état fondamental de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  à partir de la position d'équilibre expérimentale définie par Bordas *et al.* [1989].

Cette énergie atteinte, nous avons recherché la position d'équilibre de l'état fondamental donnée par notre calcul puis réajusté une dernière fois le rayon de coupure sur l'énergie de dissociation à partir de cette nouvelle position . Les valeurs obtenues sont :

	$R_e$ [ua]	$D_e$ [eV]
Expérience Bordas <i>et al.</i> [1989]	6,80	0,98870
$\rho = 3,4378$ ua	6,74	0,98869

Tableau n°I.21

Rayon de coupure  $\rho$  et position d'équilibre  $R_e$  de l'état fondamental de l'ion  $\text{Na}_2^+$

En s'ajustant sur l'énergie de dissociation de l'état fondamental, nous sommes parvenus à une position d'équilibre de cet état trop courte par rapport aux données expérimentales. Cette erreur de paramétrisation du potentiel de polarisation risque ainsi d'engendrer par la suite une erreur systématique des distances d'équilibre des divers états moléculaires de l'ion  $\text{Na}_2^+$  puis sur celles des états moléculaires du dimère  $\text{Na}_2$ .

#### I.5. Influence du terme quadripolaire du potentiel de polarisation.

Lors de la détermination des états de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  , nous avons étudié l'influence du terme quadripolaire du potentiel de polarisation sur l'énergie de l'état fondamental en fonction de la distance internucléaire  $R$ . Nous avons obtenu pour résultats :

	<i>Calcul avec <math>\alpha_q = 0</math></i>	<i>Calcul avec <math>\alpha_q \neq 0</math></i>
<i>R = 6.74 ua</i>	-0.22520 ua	-0.22519 ua
<i>R = 12 ua</i>	-0.20128 ua	-0.20128 ua

Tableau n°I.22

*Effet du terme de polarisation quadripolaire  
sur l'énergie de l'état fondamental de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$*

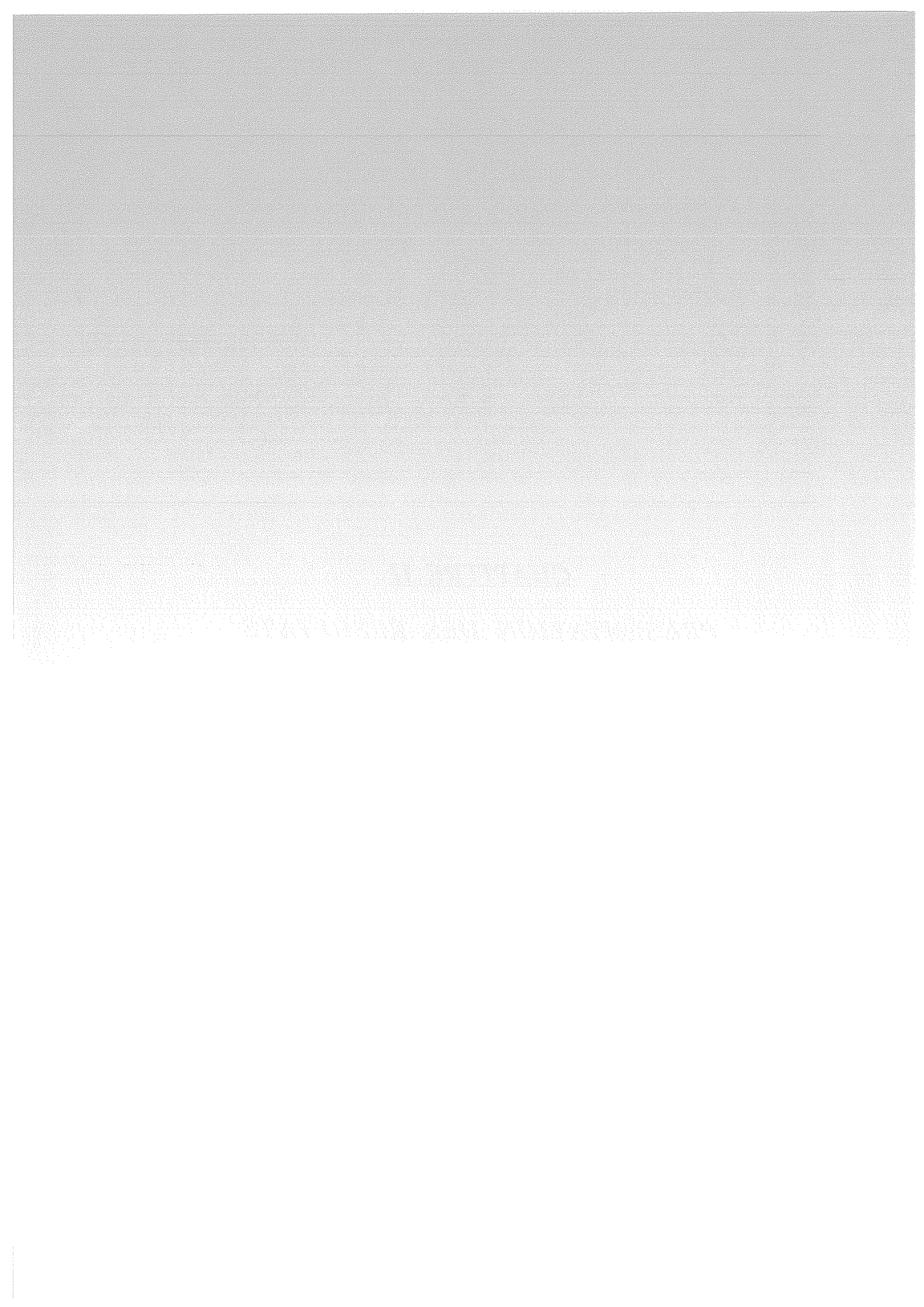
Ces derniers étant stables à  $10^{-5}$  ua près, nous avons décidé de ne pas le considérer lors de l'exploitation. Ce choix nous permet en réalité de réduire les temps et les coûts de calcul.

## I.6. Conclusion.

Grâce à la détermination de bases spécifiques aux diverses symétries moléculaires, les états de l'ion  $\text{Na}_2^+$  se dissociant vers les limites asymptotiques comprises entre  $\text{Na}^+ + \text{Na}[3s]$  et  $\text{Na}^+ + \text{Na}[7i]$ , sont susceptibles de se trouver décrits avec une précision supérieure à  $10^{-5}$  ua pour des distances interatomiques variant de 5 ua à 40 ua. Dans le chapitre suivant, nous nous proposons de vérifier la qualité des résultats obtenus.

**CHAPITRE II**

**PRESENTATION DES RESULTATS  
POUR L'ION MOLECULAIRE  $Na_2^+$**



Nous avons tout d'abord déterminé les énergies des cinquante deux premiers états moléculaires  $\Sigma$ , des cinquante premiers états  $\Pi$  et des trente premiers états  $\Delta$  de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  pour des distances internucléaires comprises entre 5 ua et 30 ua, puis calculé les moments de transition dipolaire associés ; leur détermination numérique nous a permis de définir les paramètres d'intégration de l'interaction biélectronique.

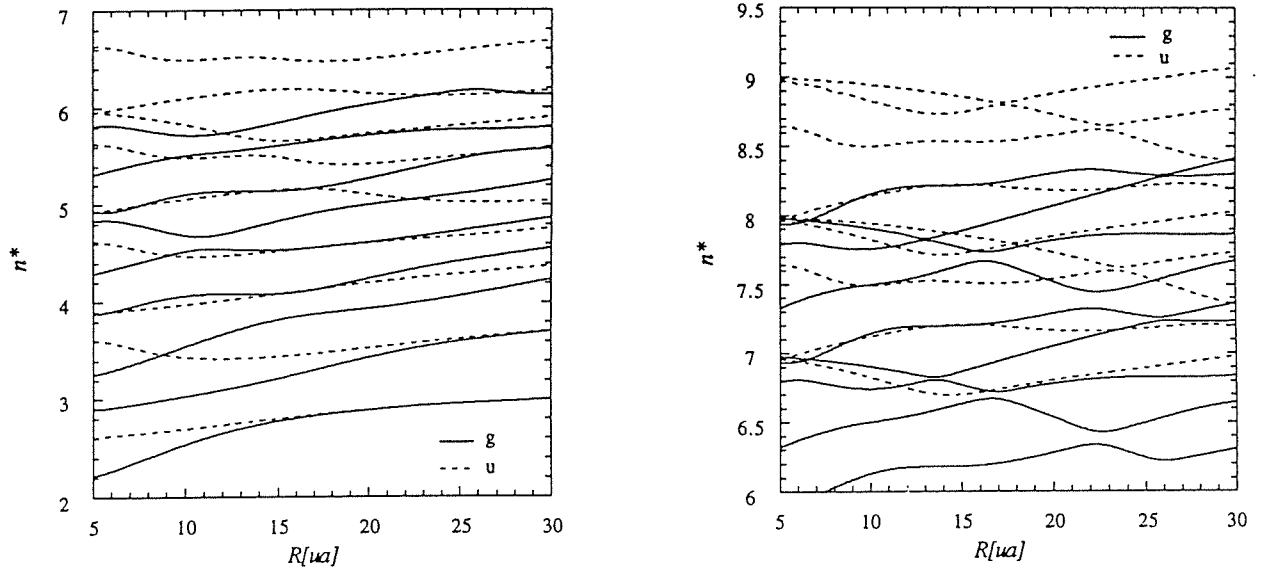
### II.1. Structure des courbes de potentiel de symétrie $\Sigma$ , $\Pi$ , $\Delta$ .

les courbes de potentiel adiabatiques dont les valeurs sont regroupées dans l'annexe I, présentent des structures riches en croisements et croisements évités. Aussi, afin de les mettre en évidence, nous avons préféré exposer pour chaque symétrie, la variation du nombre quantique effectif  $n^*$  en fonction de la distance internucléaire  $R$ . Ce dernier correspond à la différence d'énergie entre l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  et l'ion parent  $\text{Na}_2^{++}$  et a pour valeur :

$$n^* = \sqrt{\frac{2}{[V_{cc}[R] - E[R] ]}} \quad \text{[II.1]}$$

Cette présentation nous permet de décrire directement le comportement de l'électron de valence autour des coeurs ioniques  $\text{Na}^+$ .

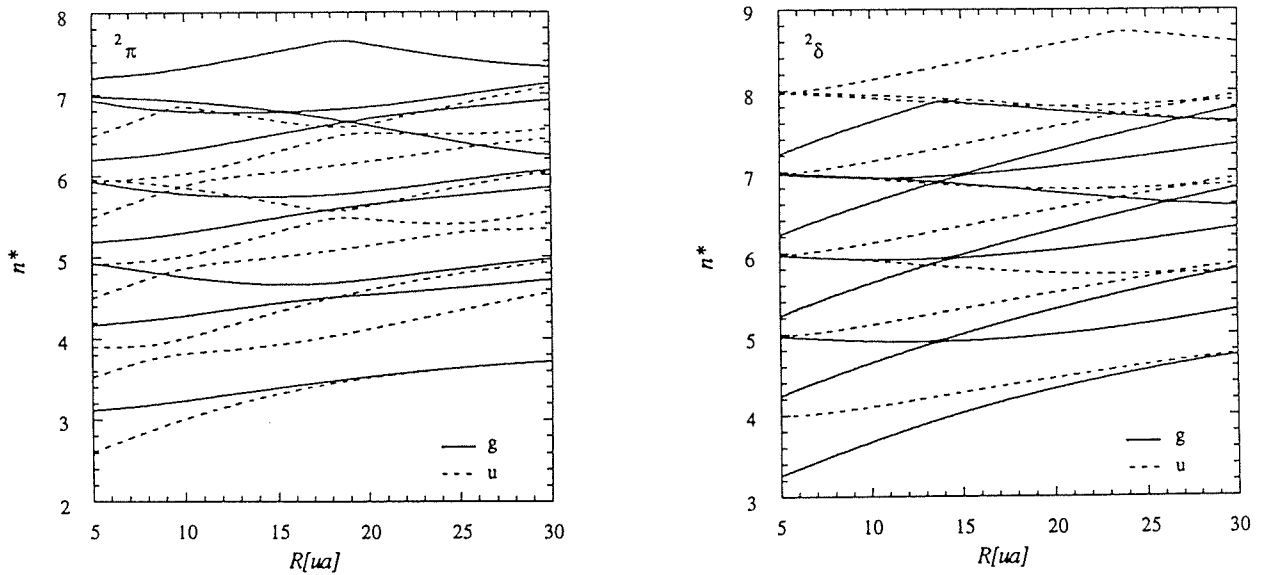
Pour la symétrie  $\Sigma$ , nous avons reporté sur les graphes suivants les résultats obtenus pour les dix-huit premiers états  $2\Sigma_g^+$  et  $2\Sigma_u^+$  :



*Figure n°II.1*

nombre quantique effectif associé aux 18 premiers états  $^2\Sigma^+$  de parité g et u

Par ailleurs, pour les symétries  $\Pi$  et  $\Delta$ , nous observons également la présence de nombreux croisements et croisements évités :



*Figure n°II.2*

nombre quantique effectif associé aux 9 premiers états  $^2\Pi$  et  $^2\Delta$  de parité g et u

Aux courtes distances interatomiques, de nombreux croisements évités inexistants pour le système  $H_2^+$ , apparaissent montrant ainsi que le potentiel perçu par l'électron dans la région du coeur ne correspond pas à celui de deux charges ponctuelles. En fait, il s'agit d'un potentiel coulombien écranté et modifié par les phénomènes de polarisation. Aussi, tous les croisements permis dans le système  $H_2^+$  deviennent des croisements évités pour les ions moléculaires alcalins.

De plus, les graphes présentés permettent d'identifier aisément les séries de Rydberg associées aux états moléculaires de l'ion  $Na_2^+$ . En effet, chaque série peut se trouver décrite par un groupe de courbes parallèles représentant le nombre quantique effectif  $n^*$ . Pour toutes les symétries, nous sommes parvenus aux résultats suivants :

Série de Rydberg	Etats moléculaires associés
<i>s</i>	$1^2\Sigma_g^+, 3^2\Sigma_g^+, 5^2\Sigma_g^+, 8^2\Sigma_g^+, 11^2\Sigma_g^+, 15^2\Sigma_g^+, 19^2\Sigma_g^+, 24^2\Sigma_g^+$
<i>p</i>	$1^2\Sigma_u^+, 2^2\Sigma_u^+, 4^2\Sigma_u^+, 6^2\Sigma_u^+, 9^2\Sigma_u^+, 12^2\Sigma_u^+, 16^2\Sigma_u^+, 20^2\Sigma_u^+$ $25^2\Sigma_u^+, 1^2\Pi_u, 2^2\Pi_u, 4^2\Pi_u, 6^2\Pi_u, 9^2\Pi_u, 12^2\Pi_u, 16^2\Pi_u, 20^2\Pi_u$ $25^2\Pi_u$
<i>d</i>	$2^2\Sigma_g^+, 4^2\Sigma_g^+, 6^2\Sigma_g^+, 9^2\Sigma_g^+, 12^2\Sigma_g^+, 16^2\Sigma_g^+, 20^2\Sigma_g^+, 25^2\Sigma_g^+$ , $2^2\Pi_g, 4^2\Pi_g, 6^2\Pi_g, 9^2\Pi_g, 12^2\Pi_g, 16^2\Pi_g, 20^2\Pi_g, 25^2\Pi_g, 1^2\Delta_g, 2^2\Delta_g$ $4^2\Delta_g, 6^2\Delta_g, 9^2\Delta_g, 12^2\Delta_g$
<i>f</i>	$3^2\Sigma_u^+, 5^2\Sigma_u^+, 7^2\Sigma_u^+, 10^2\Sigma_u^+, 13^2\Sigma_u^+, 17^2\Sigma_u^+, 21^2\Sigma_u^+, 3^2\Pi_u$ $5^2\Pi_u, 7^2\Pi_u, 10^2\Pi_u, 13^2\Pi_u, 17^2\Pi_u, 21^2\Pi_u, 1^2\Delta_u, 2^2\Delta_u, 4^2\Delta_u, 6^2\Delta_u$ $9^2\Delta_u, 12^2\Delta_u$
<i>g</i>	$7^2\Sigma_g^+, 10^2\Sigma_g^+, 13^2\Sigma_g^+, 17^2\Sigma_g^+, 21^2\Sigma_g^+, 7^2\Pi_g, 10^2\Pi_g, 13^2\Pi_g$ $17^2\Pi_g, 21^2\Pi_g, 3^2\Delta_g, 5^2\Delta_g, 7^2\Delta_g, 10^2\Delta_g, 13^2\Delta_g$
<i>h</i>	$8^2\Sigma_u^+, 11^2\Sigma_u^+, 14^2\Sigma_u^+, 18^2\Sigma_u^+, 22^2\Sigma_u^+, 8^2\Pi_u, 11^2\Pi_u, 14^2\Pi_u$ $18^2\Pi_u, 22^2\Pi_u, 3^2\Delta_u, 5^2\Delta_u, 7^2\Delta_u, 10^2\Delta_u, 13^2\Delta_u$
<i>i</i>	$14^2\Sigma_g^+, 18^2\Sigma_g^+, 22^2\Sigma_g^+, 14^2\Pi_g, 18^2\Pi_g, 22^2\Pi_g, 8^2\Delta_g, 11^2\Delta_g$ $14^2\Delta_g$
<i>j</i>	$15^2\Sigma_u^+, 19^2\Sigma_u^+, 23^2\Sigma_u^+, 15^2\Pi_u, 19^2\Pi_u, 23^2\Pi_u, 8^2\Delta_u, 11^2\Delta_u$ $14^2\Delta_u$
<i>k</i>	$23^2\Sigma_g^+, 23^2\Pi_g, 15^2\Delta_g$
<i>l</i>	$24^2\Sigma_u^+, 24^2\Pi_u, 15^2\Delta_u$
<i>m</i>	$24^2\Pi_g$

Tableau n°II.1

Séries de Rydberg de l'ion moléculaire  $Na_2^+$ 

Nous avons également déterminé les constantes spectroscopiques des premiers états de symétrie  $\Sigma$  et  $\Pi$  :



	$R_e$ [ua]	$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$D_e$ [eV]
$1^2\Sigma_g^+$			
Expérience Bordas <i>et al.</i> [1989]	6.80	120.68	0.98870
Théorie Bähring <i>et al.</i> [1984]	6.79	121.00	0.99000
Théorie Müller <i>et al.</i> [1984]	6.80	120.70	0.98700
Théorie Henriët [1985]	6.80	124.00	0.98600
Théorie Millié	6.80	120.10	0.98890
Notre calcul	6.74	120.00	0.98869
$2^2\Sigma_g^+$			
Théorie Bähring <i>et al.</i> [1984]	14.00	44.00	0.4230
Notre calcul	13.98	44.80	0.4294
$1^2\Sigma_u^+$			
Théorie Bähring <i>et al.</i> [1984]	20.01	7.70	0.0088
Notre calcul	20.02	7.50	0.0087
$1^2\Pi_u$			
Expérience Bordas <i>et al.</i> [1990]	9.15	50.25	0.2420
Théorie Bähring <i>et al.</i> [1984]	9.02	51.00	0.2480
Théorie Henriët [1985]	9.09	49.50	0.2660
Notre calcul	9.06	50.10	0.2664

*Tableau n°II.2*

*Données spectroscopiques de l'ion moléculaire Na<sub>2</sub><sup>+</sup>*

Nous sommes parvenus à un bon accord avec les données spectroscopiques expérimentales du groupe de Broyer [1989,1990]. De plus nous obtenons des résultats proches de ceux des méthodes de pseudo-potentiel *ab-initio* de Meyer utilisée par le groupe de Kaiserslautern [Bähring *et al.* 1984] et de Ph. Millié.

L'ion moléculaire Na<sub>2</sub><sup>+</sup> se trouve ainsi, sauf pour la position d'équilibre de l'état fondamental, aussi bien représenté par la méthode de pseudo-potentiel que par notre méthode.

## II.2. Comportement asymptotique des courbes de potentiel.

Pour pouvoir décrire les états moléculaires du dimère  $\text{Na}_2$  aux grandes distances internucléaires, nous devons nous assurer du comportement asymptotique des courbes de potentiel des états de l'ion  $\text{Na}_2^+$ .

Lorsque la distance interatomique augmente, les orbitales atomiques se recouvrent de moins en moins. Aussi à une distance suffisamment grande, les termes d'échange disparaissent pour laisser place aux termes de polarisation. Le système formé d'un atome et d'un ion est alors assimilable à un système composé d'une charge et d'un dipôle dont l'énergie résultante a pour expression :

$$E = -\frac{\alpha}{2R^4} \quad [\text{II.2}]$$

où  $\alpha$  désigne la polarisabilité dipolaire de l'atome de Sodium.

Les courbes obtenues par A. Henriot [Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, 1983], pour les deux premiers états de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$ , variaient bien en  $-\frac{\alpha[3s]}{R^4}$ .

Cependant, les deux courbes [ celle en  $\frac{1}{R^4}$  et celle représentant l'état considéré ] ne se rejoignaient pas aux distances internucléaires supérieures 14 ua. Nous avons repris puis prolongé ces calculs.

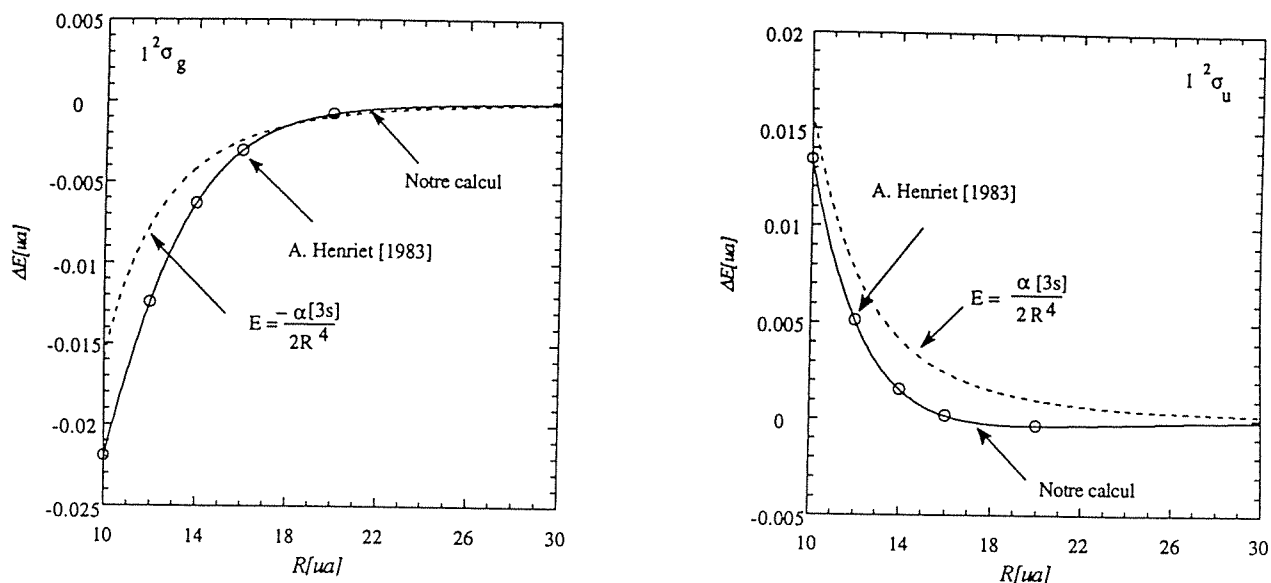


Figure n°II.3

Comportement asymptotique des états  $1^2\Sigma_g^+$  et  $1^2\Sigma_u^+$  de l'ion  $\text{Na}_2^+$

Ces désaccords disparaissent dans les calculs actuels pour des distances supérieures à 20 ua, justifiant ainsi les efforts portés dans un premier temps sur la qualité et la stabilité en fonction de la distance interatomique des bases de fonctions de Slater, puis en second lieu, sur la poursuite des calculs moléculaires aux grandes distances internucléaires.

Ainsi, les états moléculaires semblent atteindre vers 20 ua pour l'état fondamental puis vers 30 ua pour les états excités, leur limite asymptotique. Ces derniers pourraient alors être décrits à l'aide de fonctions de base exprimées en coordonnées sphériques.

### II.3. Comparaison des états moléculaires aux états atomiques.

Les états moléculaires de l'ion  $\text{Na}_2^+$  convergent à grande distance vers les limites asymptotiques  $\text{Na}^+ + \text{Na}[nl]$  où  $nl$  décrit un niveau atomique du Sodium.

Pour vérifier leur comportement asymptotique, nous nous sommes intéressés à leur recouvrement avec les différents états atomiques du Sodium, en fonction de la distance internucléaire  $R$ .

Nous avons regroupé les valeurs des projections pour les états de symétrie  $\Sigma$  et  $\Pi$ , dans ces deux tableaux :

Etat moléculaire	$R = 15 \text{ ua}$	$R = 20 \text{ ua}$	$R = 25 \text{ ua}$
$1^2\Sigma_g^+$ Na <sup>+</sup> + Na[3s]	-0.700[3s]+0.268[3d] -0.245[4f]	-0.705[3s]-0.226[4f]	-0.706[3s]-0.168[4d]
$2^2\Sigma_g^+$ Na <sup>+</sup> + Na[3p]	-0.711[3p]-0.223[4d] +0.220[4d]	0.691[3p]+0.273[3d] -0.235[4s]	-0.696[3p]-0.174[3d] -0.164[4p]
$3^2\Sigma_g^+$ Na <sup>+</sup> + Na[4s]	-.0742[4s]-0.392[4p]	-0.407[4p]+0.637[4s] -0.279[3d]	0.3593[4s]-0.346[3d] -0.3471[4p]
$4^2\Sigma_g^+$ Na <sup>+</sup> + Na[3d]	-0.565[3d]+0.208[3p]	0.306[4s]+0.563[3d] -0.285[4d]	0.386[4s]+0.542[3d] -0.320[5p]
$5^2\Sigma_g^+$ Na <sup>+</sup> + Na[4p]	0.435[4p]-0.421[5p] -0.371[4f]+0.300[4d]	0.587[4p]+0.354[4f] +0.287[5p]	-0.608[4p]+0.250[4f] +0.230[5s]
$1^2\Sigma_u^+$ Na <sup>+</sup> + Na[3s]	0.695[3s]+0.268[4p] +0.256[4f]	-0.704[3s]+0.223[4f]	0.706[3s]-0.171[4d]
$2^2\Sigma_u^+$ Na <sup>+</sup> + Na[3p]	-0.625[3p]+0.207[5p]	-0.677[3p]+0.178[4p]	0.696[3p]-0.137[5d]
$3^2\Sigma_u^+$ Na <sup>+</sup> + Na[4s]	0.468[4s]+0.452[3d] -0.380[4p]-0.321[5s]	0.584[4s]+0.321[3d] -0.303[5s]	0.648[4s]-0.303[4d] +0.307[5p]
$4^2\Sigma_u^+$ Na <sup>+</sup> + Na[3d]	0.427[3d]+0.424[5p] -0.212[4d]	0.538[3d]-0.316[4p]	-0.622[3d]+0.153[4p]
$5^2\Sigma_u^+$ Na <sup>+</sup> + Na[4p]	-0.380[4f]+0.425[5p] +0.316[6s]	0.351[4p]+0.298[5s] -0.292[5d]-0.305[6s]	0.501[4p]-0.307[5p] -0.264[5d]

Tableau n°II.3

Projection des états  $2^2\Sigma_g^+$  et  $2^2\Sigma_u^+$  sur les états atomiques

Etat moléculaire	R = 15 ua	R = 20 ua	R = 25 ua
$1^2\Pi_g$ Na <sup>+</sup> + Na[3p]	-0.705[3p]-0.337[3d] +0.274[4d]	-0.703[3p]-0.176[3d] -0.222[4f]	-0.705[3p]+0.174[5g]
$2^2\Pi_g$ Na <sup>+</sup> + Na[3d]	-0.680[3d]-0.268[4p] +0.194[4d]	-0.688[3d]+0.377[4p] -0.287[4f]	0.642[3d]-0.389[4p] -0.379[4f]
$3^2\Pi_g$ Na <sup>+</sup> + Na[4p]	0.750[4p]+0.408[4d] -0.144[5d]	-0.678[4p]-0.396[4d] -0.212[5f]	-0.310[3d]-0.627[4p] +0.314[4d]
$4^2\Pi_g$ Na <sup>+</sup> + Na[4d]	-0.303[3d]-0.451[4f] +0.350[5g]	0.278[3d]-0.367[4d] -0.377[4f]+0.323[5p] +0.290[5g]	0.226[3d]+0.466[4f] +0.291[5p]-0.315[5g] -0.204[6g]
$5^2\Pi_g$ Na <sup>+</sup> + Na[4f]	0.721[5p]+0.299[5d] +0.243[4p]	0.315[4d]+0.310[5d] -0.323[5f]-0.341[5g]	0.557[4d]+0.317[5p] +0.334[5g]
$1^2\Pi_u$ Na <sup>+</sup> + Na[3p]	0.682[3p]+0.269[4f] -0.157[4p]	-0.700[3p]+0.193[4f] -0.189[5g]	-0.704[3p]-0.171[5g]
$2^2\Pi_u$ Na <sup>+</sup> + Na[3d]	0.539[3d]-0.339[4p] +0.212[5p]	-0.589[3d]-0.198[4d] -0.184[5d]	-0.615[3d]+0.255[4d] -0.186[4f]
$3^2\Pi_u$ Na <sup>+</sup> + Na[4p]	0.338[4p]+0.417[4d] -0.519[4f]	-0.568[4p]+0.343[4d] -0.423[4f]	-0.629[4p]+0.273[4f] +0.285[5g]
$4^2\Pi_u$ Na <sup>+</sup> + Na[4d]	-0.534[4d]-0.235[4f] -0.359[5f]	0.388[4d]+0.440[4f] +0.231[5f]	0.545[4f]-0.194[5d] +0.266[4d]
$5^2\Pi_u$ Na <sup>+</sup> + Na[4f]	0.386[4f]-0.270[5d] -0.359[5g]	-0.310[4d]-0.351[5p] +0.329[5d]-0.316[6p]	-0.396[4d]+0.456[5p] +0.313[5g]-0.333[6p]

*Tableau n°II.4*  
*projection des états  $2^2\Pi_u$  et  $2^2\Pi_g$  sur les états atomiques*

A 25 ua, nos états moléculaires n'ont pas encore atteint leur asymptote. Cependant pour chaque symétrie, seul les premiers états moléculaires se dissocient uniformément vers leurs propres limites asymptotiques. Les états excités quant à eux, semblent tendre vers des groupes d'états atomiques de moment orbital  $l$  différent.

Or les niveaux atomiques de nombre quantique et de moment orbital élevés, possèdent des défauts quantiques pratiquement nuls et s'identifient à des niveaux hydrogénoïdes. Ces derniers très proches en énergie subissent alors l'effet Stark qui

mélange les états atomiques de même nombre quantique principal et d'énergie très voisine mais de moment orbital  $l$  différent. Aussi, plus l'état moléculaire est excité, plus il converge vers les limites asymptotiques  $\text{Na}^+ + \text{Na}[nl] + \text{Na}^+ + \text{Na}[nl+1] + \text{Na}^+ + \text{Na}[nl+2] + \dots$ .

Il devient alors difficile pour le calcul de structure fine du dimère, de considérer à ces distances atomiques, les fonctions d'onde moléculaires proches des fonctions d'onde atomiques. Aussi dans cette région, la collision entre deux atomes froids ne peut pas être traitée par l'intermédiaire des fonctions d'onde atomiques.

#### II.4. Analyse des fonctions d'onde de l'ion moléculaire $\text{Na}_2^+$ . Mise au point d'une méthode d'intégration numérique.

Afin de tester la validité des fonctions d'onde de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$ , nous sommes intéressés à la description numérique et analytique des moments de transition dipolaire et quadripolaire. Comme l'obtention des états électroniques de la molécule  $\text{Na}_2$  nécessite l'intégration numérique de l'interaction biélectronique, cette application nous permet de définir les paramètres d'intégration numérique adéquats. Outre leur intérêt théorique, ces données interviennent dans l'interprétation d'expériences de dissociation multiphotonique où la distribution de l'énergie interne des ions  $\text{Na}_2^+$  formés au cours de la réaction d'ionisation associative entre deux atomes de Sodium excités a pu être déterminée [Urbain *et al.* 1993].

##### II.4.a. Opérateurs moments de transition dipolaire effectifs

Dans sa Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle [1983], A. Henriot a exposé les travaux de Caves et Dalgarno [1972]. Ces auteurs ont montré que tous les opérateurs dans la méthode de potentiel modèle se trouvaient remplacés par des opérateurs effectifs. Dans ces conditions, nous sommes conduits à déterminer les éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire effectif :

$$d_{\text{eff}} = r \left[ 1 - \frac{\alpha_d}{r^3} f\left[\frac{r}{\rho}\right] \right] \quad \text{[II.3]}$$

où la fonction de coupure  $f$  permet d'éviter la divergence du terme correctif  $-\frac{\alpha_d}{r^3} \mathbf{r}$  :

$$f\left[\frac{r}{\rho}\right] = 1 - \exp\left[-\left[\frac{r}{\rho}\right]^3\right] \quad [\text{II.4}]$$

Dans ce travail, nous avons repris l'expression du moment dipolaire effectif défini par A. Henriet [1985] :

$$\mathbf{d}_{\text{eff}} = [\mathbf{d}_{\text{eff}}]_{\perp} + [\mathbf{d}_{\text{eff}}]_{//} \quad [\text{II.5}]$$

$$\text{avec } [\mathbf{d}_{\text{eff}}]_{//} = \left[ z - \frac{\alpha_d^a \cos\theta_a f\left[\frac{r_a}{r}\right]}{r_a^2} + \frac{\alpha_d^b \cos\theta_b f\left[\frac{r_b}{r}\right]}{r_b^2} \right] \mathbf{k}$$

$$[\mathbf{d}_{\text{eff}}]_{\perp} = \left[ 1 - \frac{\alpha_d^a f\left[\frac{r_a}{r}\right]}{r_a^3} + \frac{\alpha_d^b f\left[\frac{r_b}{r}\right]}{r_b^3} \right] \mathbf{D}_{\perp}$$

où le vecteur  $\mathbf{k}$  désigne le vecteur unitaire sur l'axe internucléaire et  $\mathbf{D}_{\perp}$  la composante du vecteur  $\mathbf{r}$  perpendiculaire à celui-ci.

Les éléments de matrice de l'opérateur  $\mathbf{r}$  se calculent analytiquement à partir des intégrales décrites dans [I.3.b.] et peuvent également être obtenus numériquement. Ceux de l'opérateur  $-\frac{\alpha_d}{r^3} \mathbf{r}$ , quant à eux, ne peuvent être déterminés, quant à eux, que par une intégration numérique. Pour des raisons pratiques d'utilisation et de précision numérique, A. Henriet [Thèse d'Etat 1988] a montré que la méthode de Gauss-Legendre paraissait non seulement adaptée à l'intégration des moments de transition dipolaire parallèle et perpendiculaire, mais aussi à celle de l'interaction biélectronique. Cette méthode consiste pour une variable donnée, à multiplier par des poids de Gauss, la valeur de l'intégrand sur une grille de points [Handbook of Mathematical functions page 916]. Toute intégrale se réécrit alors :

$$\int_a^b f[t] dt = \frac{b-a}{2} \int_{-1}^{+1} f[x] dx \quad [\text{II.6}]$$

$$= \frac{b-a}{2} \sum_{i=1}^n w_i f[x_i]$$

$$\text{avec } x = \frac{[b-a]t + [b+a]}{2}$$

où a et b sont des bornes finies d'intégration.

Or dans notre travail, nous sommes amenés à considérer des intégrales du type :

$$\int_1^{\infty} \int_{-1}^{+1} f[\lambda, \mu] d\lambda d\mu \quad [\text{II.7}]$$

En fait, A. Henriot [Thèse d'Etat 1988] a montré que cette méthode était la plus appropriée si la borne supérieure  $B_{\max}$  du domaine d'intégration de la variable  $\lambda$  pouvait être définie. Aussi, pour calculer les moments de transition dipolaire ou l'interaction biélectronique, nous devons redéfinir ce domaine d'intégration. De plus, nous sommes amenés parallèlement à déterminer les grilles de points de Gauss adaptées à l'intégration des variables  $\lambda$  et  $\mu$ .

#### II.4.b Recherche de la borne supérieure du domaine d'intégration de la variable $\lambda$

La densité électronique associée aux fonctions d'onde de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  se décomposant sur une base de fonctions de Slater exprimées en coordonnées elliptiques, se trouve contenue dans un ellipsoïde dont l'extension correspond à la borne supérieure du domaine d'intégration de  $\lambda$ ,  $B_{\max}$ . Dans les travaux précédents [A. Henriot Thèse d'Etat 1988], cette recherche s'effectuait en trois étapes :

- la première correspondait à la détermination numérique de la meilleure valeur de  $B_{\max}$  pour une distance internucléaire  $R_0$  donnée, en utilisant une grille de points assez grande et en étudiant la convergence des résultats lorsque cette borne d'intégration variait. On obtenait ainsi une borne de référence  $B_{\max 0}$ .

- on supposait ensuite que les fonctions d'onde de l'ion moléculaire développées sur les mêmes vecteurs de base, étaient toutes comprises dans le même ellipsoïde. On établissait donc dans un deuxième temps une loi d'échelle de la forme :



$$B_{\max} [R] = B_{\max 0} \left[ \frac{R_0}{R} \right] \quad [\text{II.9}]$$

- la dernière étape consistait à vérifier la convergence des intégrales sur un intervalle de borne supérieure  $B_{\max}$ .

Cette démarche fut illustrée par le calcul de l'interaction biélectronique entre deux fonctions 1s de l'atome d'hydrogène de charge effective 0.25 ua [Henriet *et al.* 1989].

Ainsi, pour une grille composée de 3584 points, les résultats numériques obtenus étaient très proches des valeurs analytiques de Margenau et Murphy [1956] :

	$R = 6 \text{ ua}$	$R = 7 \text{ ua}$	$R = 8 \text{ ua}$
<i>Margenau et Murphy</i> [1956]	0.12258	0.11440	0.10649
<i>Henriet et al</i> [1989]	0.12253	0.11437	0.10648

Tableau n°II.5

*Valeurs de l'interaction biélectronique entre deux fonctions 1s de l'hydrogène*

Dans ce travail, nous nous sommes efforcés de déterminer  $B_{\max}$  plus rigoureusement en nous basant sur une comparaison des valeurs analytiques et numériques des moments de transition dipolaire parallèle et perpendiculaire.

Cependant, pour éviter la multiplicité des calculs, nous sommes également conduits à définir un domaine d'intégration de référence. Pour cela, nous supposons que les états moléculaires de l'ion  $\text{Na}_2^+$  convergent vers un seul état atomique  $n1$  décrit par une fonction de Slater  $w$  exprimée en coordonnées sphériques:

$$w[r] = N r^{n-1} \exp\left[-\frac{Z^* r}{n}\right] \quad [\text{II.10}]$$

où  $n$  désigne le nombre quantique principal,  $N$  un facteur de normalisation et  $Z^*$  la charge effective.

En étudiant le maximum de densité de probabilité de cette fonction atomique, on peut de cette manière, estimer la taille de l'orbite de Bohr qui lui est associée. On obtient ainsi pour la densité de probabilité P:

$$\frac{dP}{dr} = 4 \pi N r^{2n} \exp\left[-\frac{2Z^* r}{n}\right] \quad [\text{II.11}]$$

soit

$$r_{\max} = \frac{n^2}{Z^*} \quad [\text{II.12}]$$

Or nos états moléculaires dépendent des vecteurs de base elliptiques  $[(\lambda^2-1)(1-\mu^2)]^{|\mu|/2} \lambda^p \mu^q e^{-[R\alpha(\lambda+\varepsilon\mu)/2]} e^{im\varphi}$ . Aussi comme dans les travaux antérieurs [A. Henriot, Thèse d'Etat 1988], l'ellipsoïde correspondant au domaine d'intégration doit représenter correctement le vecteur de base le plus diffus.

Aux grandes distances internucléaires, l'électron se trouve rattaché à l'un des deux centres ioniques  $\text{Na}^+$  et perçoit alors le potentiel coulombien  $-\frac{1}{r}$  exercé par l'autre centre qui correspond à la forme asymptotique du potentiel de Klapisch. Les vecteurs de base se comportent dans ce cas, comme des fonctions hydrogénoïdes et évaluer l'extension de l'ellipsoïde de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  revient à déterminer celle de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$ .

De cette façon, nous obtenons :

$$Z^* = 1$$

Pour parvenir à l'extension maximale de l'ellipsoïde, on identifie l'exponent maximal possédant le coefficient  $\alpha$  le plus diffus à celui de l'orbitale atomique associée au niveau  $n_l$  le plus élevé. Nous arrivons ainsi à la relation :

$$\frac{R}{2} [\lambda_{\max} + \varepsilon\mu_{\max}] \alpha_{\text{diffus}} \sim \frac{Z^* r_{\max}}{n} \quad [\text{II.13}]$$

Comme nous nous sommes imposés de décrire le spectre expérimental du Sodium jusqu'au niveau 7i dont le défaut quantique est négligeable, nous pouvons poser pour la fonction de base la plus diffuse :

$$n \sim 7$$

En se plaçant sur le centre ionique  $\text{Na}^+$  défini par  $\mu = -1$ , on a :

$$\frac{R}{2} [B_{\max} - 1] \alpha_{\text{diffus}} \sim \frac{Z^* r_{\max}}{n}$$

soit

$$B_{\max} \sim 1 + \frac{2n}{\alpha_{\text{diffus}} R} \quad [\text{II.14}]$$

Le coefficient de Slater le plus diffus contenu dans nos bases se trouvant égal à 0.09, on aboutit à la relation:

$$B_{\max} \sim \frac{177,78}{R} + 1 \quad [\text{II.15}]$$

De plus aux courtes distances internucléaires [ $R < 15$  ua], cette relation reste applicable puisque la fonction de base la plus difficile à décrire reste celle associée au niveau atomique le plus élevé.

Aussi pour vérifier la validité de cette approche, nous avons effectué des calculs sur des distances interatomiques couvrant les zones moléculaire [ $R \leq 15$  ua] et atomique [ $R > 15$  ua]. Nous nous sommes intéressés à la détermination des moments de transition dipolaire perpendiculaire entre le premier état  $2\Pi_u$  et les vingt premiers états excités  $2\Sigma_g^+$  et à celle des moments de transition dipolaire parallèle entre le premier état  $2\Sigma_u^+$  et les vingt premiers états  $2\Sigma_g^+$ . Parallèlement, nous nous sommes efforcés d'évaluer la grille de points la plus adaptée à l'intégration des variables  $\lambda$  et  $\mu$ , tout en restant dans des dimensions raisonnables afin de limiter les coûts et les temps de calculs.

Dans les tableaux suivants, nous avons reporté en fonction de la grille de points d'intégration, les différences absolues entre les valeurs analytiques et numériques des éléments de matrice des composantes de l'opérateur  $r$  parallèle et perpendiculaire à l'axe internucléaire que représenterons respectivement par  $D_{//}$  et  $D_{\perp}$ . Lors de cette étude, nous avons déterminé la borne supérieure  $B_{\max}$  la plus appropriée à partir de celle provenant de la relation [II.15] nommée borne de référence.

- Pour  $R = 6$  ua :

	Valeur analytique [ua]	Différence absolue [ua][ $\lambda=48, \mu=48$ ]	Différence absolue [ua][ $\lambda=48, \mu=32$ ]
$\langle 1^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.29151	$2.57 \cdot 10^{-5}$	$2.57 \cdot 10^{-5}$
$\langle 5^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.50869	$3.11 \cdot 10^{-6}$	$3.11 \cdot 10^{-6}$
$\langle 10^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.02204	$1.72 \cdot 10^{-6}$	$1.72 \cdot 10^{-6}$
$\langle 15^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.11263	$5.50 \cdot 10^{-7}$	$5.50 \cdot 10^{-7}$
$\langle 20^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.02113	$2.77 \cdot 10^{-7}$	$2.77 \cdot 10^{-7}$

Tableau n°II.6

Calculs réalisés pour  $B_{\max} = 32.25$

obtenu à partir d'une borne de référence de 30.63

- Pour  $R = 12$  ua :

	Valeur analytique [ua]	Différence absolue [ua][ $\lambda=48, \mu=48$ ]	Différence absolue [ua][ $\lambda=48, \mu=32$ ]
$\langle 1^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	3.45130	$4.70 \cdot 10^{-6}$	$4.70 \cdot 10^{-6}$
$\langle 5^2 \Sigma_s   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.07302	$3.93 \cdot 10^{-7}$	$3.92 \cdot 10^{-7}$
$\langle 10^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.06277	$3.50 \cdot 10^{-6}$	$3.50 \cdot 10^{-6}$
$\langle 15^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.06777	$7.51 \cdot 10^{-6}$	$7.51 \cdot 10^{-6}$
$\langle 20^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.07860	$4.56 \cdot 10^{-6}$	$4.56 \cdot 10^{-6}$

Tableau n°II.7

Calculs effectués pour  $B_{\max} = 14.95$

obtenu à partir d'une borne de référence de 15.81

- Pour R = 18 ua :

	Valeur analytique [ua]	Différence absolue [ua][ $\lambda=48, \mu=48$ ]	Différence absolue [ua][ $\lambda=48, \mu=32$ ]
$\langle 1^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	3.53540	$7.00 \cdot 10^{-7}$	$6.00 \cdot 10^{-7}$
$\langle 5^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.64192	$8.00 \cdot 10^{-7}$	$8.20 \cdot 10^{-7}$
$\langle 10^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.04490	$2.45 \cdot 10^{-5}$	$2.45 \cdot 10^{-5}$
$\langle 15^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.02309	$2.00 \cdot 10^{-5}$	$2.00 \cdot 10^{-5}$
$\langle 20^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.03558	$5.19 \cdot 10^{-7}$	$5.43 \cdot 10^{-7}$

Tableau n°II.8

Calculs acquis pour  $B_{max} = 9.51$

obtenu à partir d'une borne de référence de 10.87

- Pour R = 24 ua :

	Valeur analytique [ua]	Différence absolue [ua][ $\lambda=48, \mu=48$ ]	Différence absolue [ua][ $\lambda=48, \mu=32$ ]
$\langle 1^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	3.54490	$3.10 \cdot 10^{-6}$	$3.50 \cdot 10^{-6}$
$\langle 5^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.31676	$2.87 \cdot 10^{-6}$	$3.04 \cdot 10^{-6}$
$\langle 10^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.16447	$1.87 \cdot 10^{-5}$	$1.87 \cdot 10^{-5}$
$\langle 15^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.08490	$5.10 \cdot 10^{-5}$	$5.06 \cdot 10^{-5}$
$\langle 20^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.00476	$3.00 \cdot 10^{-9}$	$6.08 \cdot 10^{-8}$

Tableau n°II.9

Calculs obtenus pour  $B_{max} = 6.77$  obtenu à partir d'une borne de référence de 8.40

- Pour  $R = 30$  ua :

	Valeur analytique [ua]	Différence absolue [ua][ $\lambda=48, \mu=48$ ]	Différence absolue [ua][ $\lambda=48, \mu=32$ ]
$\langle 1^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	3.55270	$6.3010^{-6}$	$6.4010^{-6}$
$\langle 5^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.46599	$8.72 \cdot 10^{-6}$	$8.72 \cdot 10^{-6}$
$\langle 10^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.39610	$8.17 \cdot 10^{-5}$	$8.17 \cdot 10^{-5}$
$\langle 15^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.14561	$2.13 \cdot 10^{-5}$	$2.13 \cdot 10^{-5}$
$\langle 20^2 \Sigma_g   D_{\perp}   1^2 \Pi_u \rangle$	0.10239	$2.02 \cdot 10^{-5}$	$2.02 \cdot 10^{-5}$

Tableau n°II.10

Calculs réalisés pour  $B_{max} = 4.30$

obtenu à partir d'une borne de référence de 6.92

La stabilité des résultats en fonction du nombre de points d'intégration sur la variable  $\lambda$ , montre que la grille composée de 1536 points semble aussi bien appropriée à la description de notre problème que celle constituée de 2034 points. Aussi devons nous nous en assurer lors du calcul des moments de transition dipolaire parallèle.

Dans les tableaux suivants, nous présenterons en premier le nombre de points de Gauss associé à la variable  $\lambda$  et en second celui de la variable  $\mu$ .

- pour  $R = 6$  ua, nous obtenons :

	Valeur analytique [ua]	Différence absolue [48,32]	Différence absolue [48,48]	Différence absolue [64,32]	Différence absolue [80,32]
$\langle 1^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	2.17818	$4.2710^{-4}$	$4.28 \cdot 10^{-4}$	$3.53 \cdot 10^{-5}$	$3.00 \cdot 10^{-7}$
$\langle 5^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.09246	$1.73 \cdot 10^{-4}$	$1.77 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-5}$	$3.26 \cdot 10^{-6}$
$\langle 10^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.05793	$4.41 \cdot 10^{-5}$	$4.21 \cdot 10^{-5}$	$6.92 \cdot 10^{-6}$	$3.88 \cdot 10^{-6}$
$\langle 15^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.00131	$9.65 \cdot 10^{-5}$	$9.22 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-5}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$
$\langle 20^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.01897	$4.84 \cdot 10^{-5}$	$4.95 \cdot 10^{-5}$	$6.00 \cdot 10^{-5}$	$6.09 \cdot 10^{-5}$

Tableau n°II.11

Calculs réalisés pour  $B_{max} = 32.25$

- pour  $R = 12$  ua:

	Valeur analytique [ua]	Différence absolue [48,32]	Différence absolue [48,48]	Différence absolue [64,32]	Différence absolue [80,32]
$\langle 1^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	4.81074	$4.55 \cdot 10^{-4}$	$4.57 \cdot 10^{-4}$	$2.85 \cdot 10^{-5}$	$7.00 \cdot 10^{-7}$
$\langle 5^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.07216	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$1.13 \cdot 10^{-5}$	$3.40 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-6}$
$\langle 10^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.00275	$7.63 \cdot 10^{-5}$	$8.11 \cdot 10^{-5}$	$8.99 \cdot 10^{-6}$	$1.45 \cdot 10^{-5}$
$\langle 15^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.00713	$8.91 \cdot 10^{-5}$	$9.00 \cdot 10^{-5}$	$7.63 \cdot 10^{-5}$	$7.77 \cdot 10^{-5}$
$\langle 20^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.00235	$2.19 \cdot 10^{-4}$	$2.19 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$

Tableau n°II.12

Calculs obtenus pour  $B_{max} = 14.95$

- pour  $R = 18$  ua:

	Valeur analytique [ua]	Différence absolue [48,32]	Différence absolue [48,48]	Différence absolue [64,32]	Différence absolue [80,32]
$\langle 1^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	8.44622	$2.54 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$1.76 \cdot 10^{-3}$
$\langle 5^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.17891	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$6.03 \cdot 10^{-4}$
$\langle 10^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.02079	$1.57 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$	$1.53 \cdot 10^{-4}$	$1.54 \cdot 10^{-4}$
$\langle 15^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.00239	$4.58 \cdot 10^{-5}$	$7.76 \cdot 10^{-4}$	$6.67 \cdot 10^{-4}$	$6.66 \cdot 10^{-4}$
$\langle 20^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.00235	$2.19 \cdot 10^{-4}$	$2.19 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$

Tableau n°II.13

Calculs effectués pour  $B_{max} = 9.51$

- pour  $R = 24$  ua:

	Valeur analytique [ua]	Différence absolue [48,32]	Différence absolue [48,48]	Différence absolue [64,32]	Différence absolue [80,32]
$\langle 1^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	11.70755	$7.90 \cdot 10^{-4}$	$6.39 \cdot 10^{-4}$	$6.39 \cdot 10^{-4}$	$2.42 \cdot 10^{-4}$
$\langle 5^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.16037	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$
$\langle 10^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.02944	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$2.07 \cdot 10^{-3}$	$2.07 \cdot 10^{-3}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$
$\langle 15^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.01223	$5.59 \cdot 10^{-3}$	$5.42 \cdot 10^{-3}$	$5.42 \cdot 10^{-3}$	$5.10 \cdot 10^{-3}$
$\langle 20^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.00404	$2.65 \cdot 10^{-3}$	$2.68 \cdot 10^{-3}$	$2.68 \cdot 10^{-3}$	$2.75 \cdot 10^{-3}$

Tableau n°II.14

Calculs réalisés pour  $B_{max} = 6.77$

- pour  $R = 30$  ua:

	Valeur analytique [ua]	Différence absolue [48,32]	Différence absolue [48,48]	Différence absolue [64,32]	Différence absolue [80,32]
$\langle 1^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	14.81640	$8.79 \cdot 10^{-3}$	$8.83 \cdot 10^{-3}$	$8.64 \cdot 10^{-3}$	$8.66 \cdot 10^{-3}$
$\langle 5^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.13273	$1.89 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$	$1.84 \cdot 10^{-3}$	$1.86 \cdot 10^{-3}$
$\langle 10^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.03529	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$1.81 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^{-3}$
$\langle 15^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.00282	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$
$\langle 20^2 \Sigma_g   D_{//}   1^2 \Sigma_u \rangle$	0.00039	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-3}$

Tableau n°II.15

Calculs acquis pour  $B_{max} = 4.30$

Aux grandes distances interatomiques, il devient très difficile de déterminer une grille adaptée aux variations des fonctions d'onde. On peut dans ce cas envisager au premier abord de changer la borne d'intégration  $B_{max}$ .



Ainsi pour une distance internucléaire de 24 ua et pour quatre valeurs de  $B_{max}$ , nous obtenons les écarts absolus par rapport aux valeurs analytiques:

	$B_{max} = 5.50$	$B_{max} = 6.00$	$B_{max} = 6.50$	$B_{max} = 7.00$
$\langle 1^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	$8.10 \cdot 10^{-5}$	$8.70 \cdot 10^{-5}$	$9.50 \cdot 10^{-5}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$
$\langle 5^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	$1.18 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$
$\langle 10^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$1.92 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$
$\langle 15^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	$4.28 \cdot 10^{-3}$	$4.78 \cdot 10^{-3}$	$4.96 \cdot 10^{-3}$	$4.94 \cdot 10^{-3}$
$\langle 20^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	$2.49 \cdot 10^{-3}$	$2.68 \cdot 10^{-3}$	$2.77 \cdot 10^{-3}$	$2.78 \cdot 10^{-3}$

*Tableau n°II.16*

*Résultats obtenus pour une grille de 2048 points [ $\lambda = 64$  et  $\mu = 32$ ]*

Même en modifiant les bornes d'intégration de la variable  $\lambda$ , il s'avère également très difficile de trouver une grille de points capable de décrire correctement les variations des fonctions d'onde des états peu et très excités de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$ . Or aux grandes distances, l'ellipsoïde tend à s'aplatir de plus en plus sur l'axe internucléaire et les fonctions d'ondes des états électroniques de  $\text{Na}_2^+$  ne sont plus localisées sur chaque cœur ionique  $\text{Na}^+$ .

Aussi pour remédier à ces inconvénients, serait-il plus judicieux de ne plus intégrer sur un volume mais sur une surface comme dans les calculs asymptotiques et de représenter les états électroniques par des fonctions d'onde asymptotiques exprimées en coordonnées sphériques.

Dans la pratique, nous avons choisi d'utiliser les bornes d'intégration obtenues lors de la détermination du moment de transition dipolaire perpendiculaire et d'intégrer les variables  $\lambda$  et  $\mu$  respectivement sur 48 et 32 points de Gauss.

Cependant, nous devons définir des bornes d'intégration pour chaque distance internucléaire. Nous avons alors procédé à une extrapolation des valeurs précédentes et vérifié sa validité pour  $R = 6$  ua :

	$[B_{max}]_{réf} = 32.25$	$[B_{max}]_{ext} = 30.98$
$\langle 1^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	2.17861	2.17855
$\langle 5^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.09263	0.09261
$\langle 10^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.05789	0.05789
$\langle 15^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.00141	0.00139
$\langle 20^2\Sigma_g   D_{//}   1^2\Sigma_u \rangle$	0.01901	0.01900

*Tableau n°II.17*

*précision des calculs pour une grille de 1536 points [ $\lambda = 48$  et  $\mu = 32$ ]*

Les valeurs obtenues nous permettent de retrouver les résultats à  $10^{-5}$  ua près. Aussi muni de ces paramètres d'intégration, nous avons déterminé les moments de transition dipolaire parallèle et perpendiculaire pour des distances interatomiques variant de 5 ua à 30 ua. Les résultats sont regroupés dans l'annexe II.

#### II.4.c. Opérateur moment de transition quadripolaire effectif

Afin de permettre aux expérimentateurs d'évaluer la durée de vie des niveaux vibrationnels des états de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$ , nous nous sommes intéressés aux éléments de matrice de l'opérateur effectif de transition quadripolaire d'expression:

$$Q = \frac{1}{2} [3z^2 - r^2] \quad [\text{II.16}]$$

Lors de la détermination des énergies de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$ , nous avons montré que le terme de polarisation quadripolaire n'avait aucune influence sur la précision des résultats. Aussi, nous avons décidé de ne pas inclure de terme correctif quadripolaire dans l'expression de  $Q$ . Nous avons déterminé les moments de transition quadripolaire des états moléculaires  $^2\Sigma$  et  $^2\Pi$  pour des distances interatomiques variant de 5 ua à 30 ua. Les résultats sont reportés dans l'annexe III.

## II.5. Conclusion.

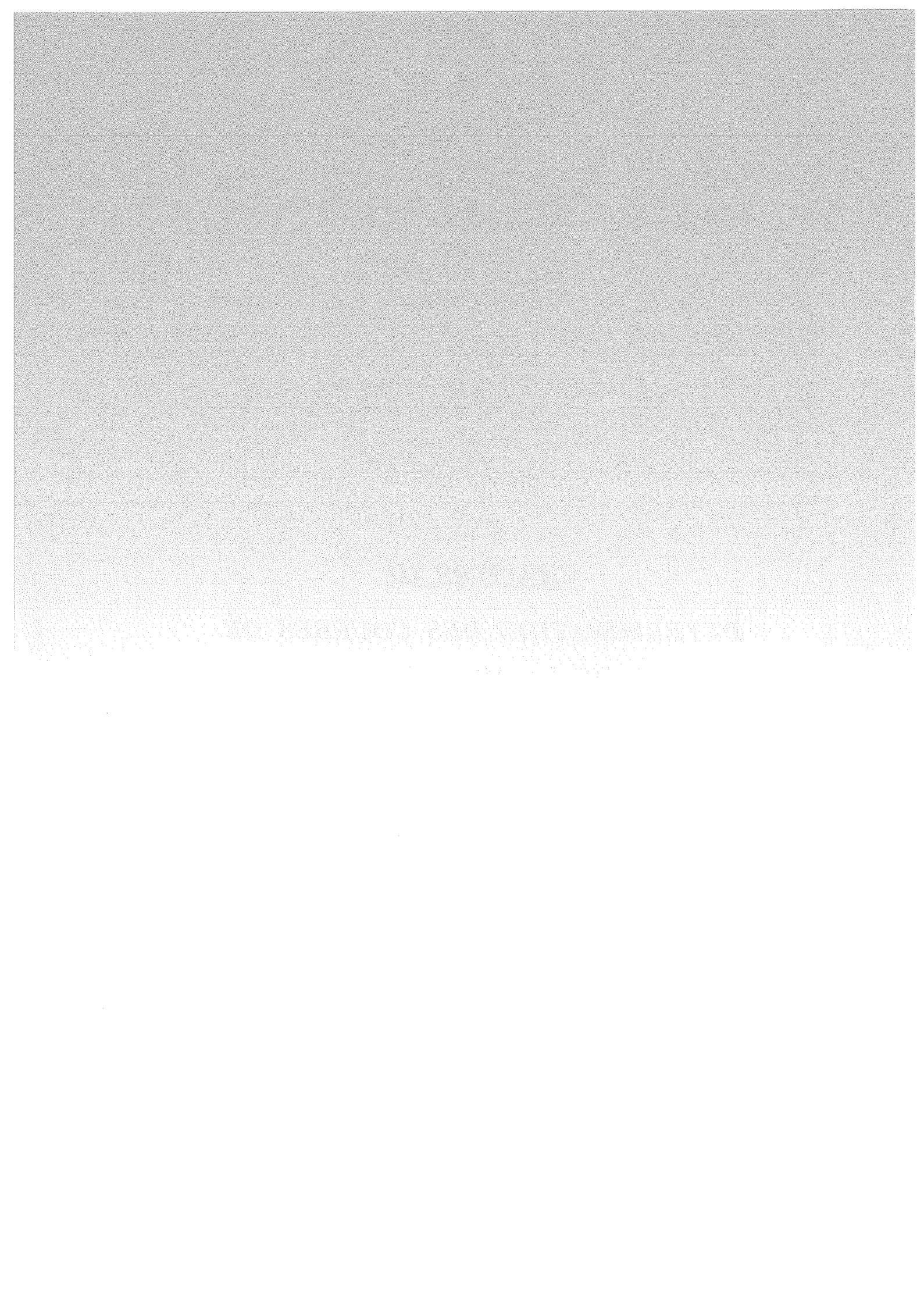
Les efforts portés sur la détermination des bases de Slater généralisées en coordonnées elliptiques, nous ont permis de décrire tous les états moléculaires de l'ion  $\text{Na}_2^+$  se dissociant jusqu'à la limite asymptotique  $\text{Na}^+ + \text{Na}[7i]$ . Ces derniers susceptibles d'appartenir aux bases d'interaction de configurations de la molécule  $\text{Na}_2$  se trouvent dorénavant décrits avec une précision de  $10^{-5}$  ua jusqu'à 30 ua.

Au cours de ce travail, nous avons déterminé les moments de transition dipolaire nécessaires à l'interprétation d'expériences de dissociation multiphotonique [Urbain *et al.* 1993]. En comparant les valeurs numériques et analytiques des éléments de matrice de l'opérateur  $\mathbf{r}$ , nous avons établi les paramètres nécessaires à l'intégration de l'interaction biélectronique entre des orbitales monoexcitées de l'ion  $\text{Na}_2^+$ . Dans ces conditions, nous pouvons espérer améliorer les calculs antérieurs [Henriet *et al.* 1990] non seulement aux courtes mais aussi aux grandes distances interatomiques.



**CHAPITRE III**

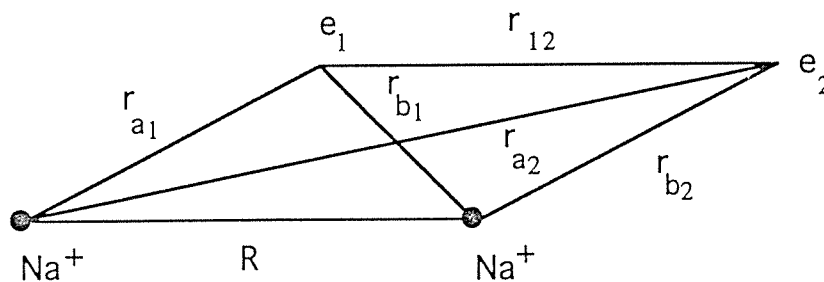
***DETERMINATION DES COURBES DE  
POTENTIEL DE LA MOLECULE  $N\alpha_2$  PAR LA  
METHODE DE POTENTIEL MODELE A DEUX  
ELECTRONS***



Afin d'obtenir les données moléculaires nécessaires à l'étude des collisions entre deux atomes de Sodium, nous nous sommes fixés pour objectif de déterminer non seulement les données spectroscopiques de tous les états électroniques adiabatiques se dissociant jusqu'à la limite asymptotique  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[4f]$ , mais aussi de décrire la partie longue portée des courbes de potentiel correspondantes. Ce travail a nécessité un important investissement numérique dont les détails seront présentés dans ce chapitre.

### III.1. Hamiltonien moléculaire à deux électrons.

La molécule  $\text{Na}_2$  peut être assimilée à un ensemble constitué de deux coeurs ioniques à couches fermées  $\text{Na}^+$  et de deux électrons de valence:



*Figure n°III.1*

*Représentation de la molécule  $\text{Na}_2$*

Les électrons de coeur étant plus rapides que les deux électrons externes, on peut supposer dans un premier temps, que ces derniers évoluent indépendamment dans le champ des deux coeurs ioniques. Dans ce cas, la molécule  $\text{Na}_2$  peut être assimilée à deux systèmes  $\text{Na}_2^+$ .

Outre les interactions décrites dans le chapitre I, nous sommes amenés à considérer la répulsion coulombienne des deux électrons de valence et un terme de polarisation croisée résultant de l'action simultanée des champs électriques produits par les deux électrons et l'un des coeurs ioniques  $\text{Na}^+$  sur l'autre coeur.

Dans ces conditions, l'hamiltonien du système moléculaire  $\text{Na}_2$  s'écrit :

$$H = h [e_1] + h [e_2] + V_{12} - V_{cc} [R] \quad \text{[III.1]}$$

où : -  $h[i]$  désigne l'hamiltonien modèle de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  pour un électron  $i$  se déplaçant dans le champ moyen créé par les deux coeurs  $\text{Na}^+$ .

-  $V_{CC}$  correspond à l'interaction coeur-coeur présente dans l'expression de l'hamiltonien modèle à un électron  $h[i]$  et doit être retranchée pour ne pas être comptabilisée deux fois.

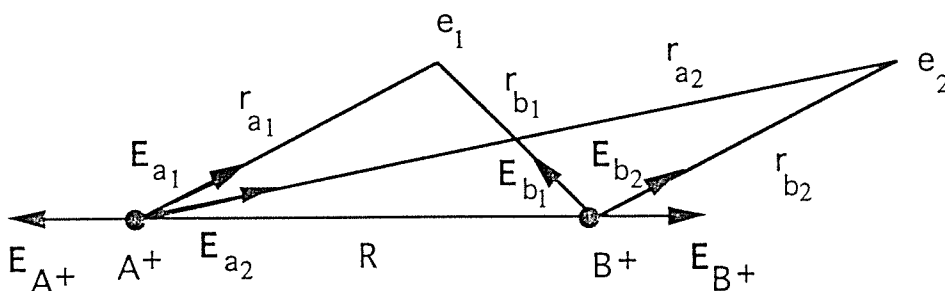
- L'opérateur effectif  $V_{12}$  a pour expression :

$$V_{12} = V_{\text{diel}} + \frac{1}{r_{12}} \quad [\text{III.2}]$$

où la correction  $V_{\text{diel}}$  est appelée terme diélectrique.

### III.2. Expression de l'opérateur effectif $V_{12}$ .

Sous l'effet simultané des champs électriques créés par les deux électrons externes et l'un des coeurs ioniques, chaque centre  $\text{Na}^+$  se polarise:



*Figure n°III.2*

*Système de polarisation de la molécule  $\text{Na}_2^+$*

Pour obtenir l'expression du terme diélectrique, nous pouvons reprendre le raisonnement suivi dans [I.2.b]. Ainsi pour le centre  $A^+$ , on obtient dans l'approximation dipolaire :

$$W_{A^+} = - \frac{\alpha_d^a |E_{e1} + E_{e2} + E_{B^+}|^2}{2} \quad [\text{III.3}]$$



$$= -\frac{\alpha_d^a |\mathbf{E}_{e1}|^2}{2} - \frac{\alpha_d^a |\mathbf{E}_{e2}|^2}{2} - \frac{\alpha_d^a |\mathbf{E}_{B^+}|^2}{2} - \alpha_d^a [\mathbf{E}_{e1} \cdot \mathbf{E}_{e2} + \mathbf{E}_{e1} \cdot \mathbf{E}_{B^+} + \mathbf{E}_{e2} \cdot \mathbf{E}_{B^+}]$$

Parmi les différents termes de ce développement, on retrouve les formes classiques rencontrées lors de la détermination du potentiel de polarisation croisée à trois corps :

- les expressions  $-\frac{\alpha_d^a |\mathbf{E}_{e1}|^2}{2}$  et  $-\frac{\alpha_d^a |\mathbf{E}_{e2}|^2}{2}$  représentent l'interaction électrostatique de chaque électron avec le coeur  $A^+$  et se retrouvent dans les hamiltoniens  $h[e1]$  et  $h[e2]$ .

- l'élément  $-\frac{\alpha_d^a |\mathbf{E}_{B^+}|^2}{2}$  décrit la polarisation du centre  $A^+$  sous l'action du champ électrique créé par le coeur  $B^+$  et est compris dans l'interaction coeur-coeur  $V_{cc}$ .

- les termes  $-\alpha_d^a \mathbf{E}_{e1} \cdot \mathbf{E}_{B^+}$  et  $-\alpha_d^a \mathbf{E}_{e2} \cdot \mathbf{E}_{B^+}$  correspondent aux potentiels de polarisation croisée à trois corps des deux systèmes  $Na_2^+$  formés avec chaque électron et se trouvent contenus dans l'expression des hamiltoniens modèles à un électron  $h[e1]$  et  $h[e2]$ .

Un raisonnement analogue pour le coeur  $B^+$  nous conduit à des expressions similaires.

Dans ces conditions, la correction diélectrique à l'interaction biélectronique  $\frac{1}{r_{12}}$  s'écrit :

$$V_{diel} = -\alpha_d^a [\mathbf{E}_{e1} \cdot \mathbf{E}_{e2}]_{A^+} - \alpha_d^b [\mathbf{E}_{e1} \cdot \mathbf{E}_{e2}]_{B^+} \quad [III.4]$$

En considérant les expressions des interactions électrostatiques, ce potentiel se réécrit :

$$V_{diel} = -\frac{\alpha_d^a [\cos\theta_{12a}]}{r_{a1}^2 r_{a2}^2} - \frac{\alpha_d^b [\cos\theta_{12b}]}{r_{b1}^2 r_{b2}^2} \quad [III.5]$$

On retrouve de cette façon le potentiel décrivant l'interaction entre un coeur polarisable et deux électrons introduit par Chrisholm et Opik [1964].

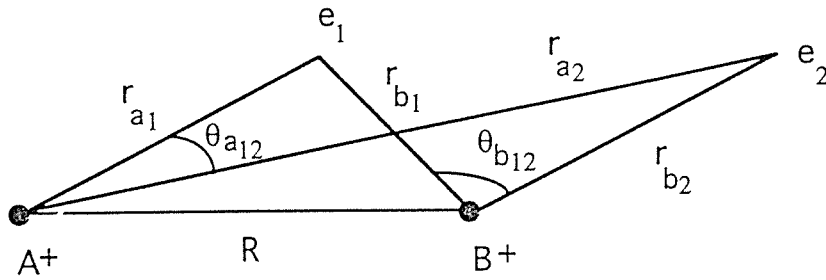
Afin d'éviter la divergence du terme de polarisation lorsque l'un des deux électrons se rapproche de l'un des coeurs, ce potentiel est multiplié par une fonction de coupure définie dans la Thèse 3<sup>ème</sup> cycle d'A. Henriet [1983], d'expression:

$$g\left[\frac{r}{\rho}\right] = \sqrt{1 - \exp\left[-\left[\frac{r}{\rho}\right]^6\right]} \quad [\text{III.6}]$$

Cette correction diélectrique s'écrit finalement :

$$V_{\text{diel}} = -\frac{\alpha_d^a [\cos\theta_{12a}]}{r_{a1}^2 r_{a2}^2} g\left[\frac{r_{a1}}{\rho}\right] g\left[\frac{r_{a2}}{\rho}\right] - \frac{\alpha_d^b [\cos\theta_{12b}]}{r_{b1}^2 r_{b2}^2} g\left[\frac{r_{b1}}{\rho}\right] g\left[\frac{r_{b2}}{\rho}\right] \quad [\text{III.7}]$$

Or on peut réécrire l'expression de ce potentiel. Le système AB décrivant la molécule  $\text{Na}_2$  peut en effet, se décomposer en deux triangles quelconques  $e_1A^+e_2$  et  $e_1B^+e_2$ :



*Figure n°III.3*

*Triangles  $e_1A^+e_2$  et  $e_1B^+e_2$  du système AB*

En utilisant les propriétés d'un triangle quelconque, nous obtenons:

$$\begin{aligned} \cos\theta_{12a} &= \frac{r_{a1}^2 + r_{a2}^2 - r_{12}^2}{2r_{a1}^2 r_{a2}^2} \\ \cos\theta_{12b} &= \frac{r_{b1}^2 + r_{b2}^2 - r_{12}^2}{2r_{b1}^2 r_{b2}^2} \end{aligned} \quad [\text{III.8}]$$

On parvient ainsi à l'expression suivante :

$$V_{\text{diel}} = -\frac{\alpha_d^a [r_{a1}^2 + r_{a2}^2 - r_{12}^2]}{2r_{a1}^4 r_{a2}^4} g\left[\frac{r_{a1}}{\rho}\right] g\left[\frac{r_{a2}}{\rho}\right]$$

$$-\frac{\alpha_d^b [r_{b1}^2 + r_{b2}^2 - r_{12}^2]}{2r_{b1}^4 r_{b2}^4} g \left[ \frac{r_{b1}}{\rho} \right] g \left[ \frac{r_{b2}}{\rho} \right] \quad [\text{III.9}]$$

L'opérateur effectif  $V_{12}$  s'écrit alors:

$$V_{12} = -\frac{\alpha_d^a [r_{a1}^2 + r_{a2}^2 - r_{12}^2]}{2r_{a1}^4 r_{a2}^4} g \left[ \frac{r_{a1}}{\rho} \right] g \left[ \frac{r_{a2}}{\rho} \right] - \frac{\alpha_d^b [r_{b1}^2 + r_{b2}^2 - r_{12}^2]}{2r_{b1}^4 r_{b2}^4} g \left[ \frac{r_{b1}}{\rho} \right] g \left[ \frac{r_{b2}}{\rho} \right] + \frac{1}{r_{12}} \quad [\text{III.10}]$$

En tenant compte des expressions des variables  $r_{a1}$ ,  $r_{a2}$ ,  $r_{b1}$ ,  $r_{b2}$  et  $r_{12}$  en coordonnées elliptiques, ce dernier se réécrit aisément dans ce système de coordonnées.

### III.3. Méthode d'intégration numérique.

Dans la pratique, nous sommes amenés à considérer des éléments matriciels de la forme :

$$\langle \Phi_a(1) \Phi_b(2) | H | \Phi_c(1) \Phi_d(2) \rangle \quad [\text{III.11}]$$

où les indices a, b, c, d désignent les orbitales monoélectroniques  $\Phi$  de l'ion  $\text{Na}_2^+$ .

En fait, ces derniers se résument à la détermination par une méthode d'intégration numérique des éléments de matrice de l'interaction biélectronique et du terme de polarisation  $V_{\text{diel}}$

Pour un système à deux électrons, l'élément de volume  $d\tau$  a pour expression :

$$d\tau = \frac{R^6}{64} [(\lambda_1^2 - \mu_1^2)(\lambda_2^2 - \mu_2^2)] d\lambda_1 d\lambda_2 d\mu_1 d\mu_2 d\phi_1 d\phi_2 \quad [\text{III.12}]$$

avec -  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  variant de 1 à  $\infty$ .  
 -  $\mu_1$  et  $\mu_2$  variant de - 1 à + 1.  
 -  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  compris entre 0 et  $2\pi$ .

Dans sa Thèse d'Etat [1988], A. Henriot a montré qu'il était judicieux de procéder aux changements de variable suivants :

$$\lambda_1 = 1 + u \cos k$$

$$\lambda_2 = 1 + u \sin k \quad [\text{III.13}]$$

$$[\varphi_1, \varphi_2] \rightarrow [\varphi_1 - \varphi_2, \varphi_2]$$

où  $u$  varie de 0 à  $+\infty$  et où  $k, \varphi_2, \varphi_1, \varphi_1 - \varphi_2$  sont compris entre 0 et  $2\pi$ .

De cette façon, nous obtenons:

$$d\lambda_1 \cdot d\lambda_2 = u \, du \cdot dk \quad [\text{III.14}]$$

$$d\varphi_1 \cdot d\varphi_2 = d(\varphi_1 - \varphi_2) \cdot d\varphi_2$$

et l'élément de volume  $d\tau$  se réécrit :

$$d\tau = \frac{R^6}{64} \left[ [1+u \cos k]^2 - \mu_1^2 \right] \left[ [1+u \sin k]^2 - \mu_2^2 \right] u \, du \, dk \, d\varphi_2 \, d(\varphi_1 - \varphi_2) \cdot d\mu_1 \, d\mu_2 \quad [\text{III.15}]$$

L'intégration analytique de la variable  $\varphi_2$  est évidente. Dans ce cas, le calcul des éléments de matrice de l'interaction biélectronique  $\frac{1}{r_{12}}$  et du terme de polarisation  $V_{\text{diel}}$  revient alors à déterminer une intégrale multiple de cinq variables:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} j[u, k, \mu_1, \mu_2, \varphi_2, \varphi_1 - \varphi_2] u \, du \, dk \, d(\varphi_1 - \varphi_2) \, d\mu_1 \, d\mu_2$$

[III.16]

Contrairement aux travaux antérieurs, nous avons montré en utilisant l'expression [III.10], que l'intégration sur la variable  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  s'effectuait analytiquement. L'intégration du terme de polarisation se fait alors par intégration par parties. Celle de l'interaction biélectronique nécessite comme auparavant, l'utilisation d'intégrales de fonctions hypergéométriques [Gradshteyn - Ryzhik, page 157], définies par:

$$\int [\sin x]^m [\cos x]^n \Delta^r dx = A + B + C \quad \text{[III.17]}$$

avec :

$$A = \frac{\Delta^{r+2}}{[m+n+r]k^2} [\sin x]^{m+1} [\cos x]^{n-3}$$

$$B = \frac{[k^2(n+r-1) - k'^2(m+n-2)]}{[m+n+r]k^2} \int [\sin x]^m [\cos x]^{n-2} \Delta^r dx$$

$$C = \frac{(n-3)k'^2}{[m+n+r]k^2} \int [\sin x]^m [\cos x]^{n-4} \Delta^r dx$$

où

- $m + n + r \neq 0$
- $\Delta = \sqrt{1 - k^2 \sin^2 x}$
- $k' = \sqrt{1 - k^2}$

Il nous reste ainsi à intégrer une fonction à quatre variables. Pour les intégrales des variables  $u, k, \mu_1$  et  $\mu_2$ , nous avons repris la méthode d'intégration numérique de Gauss-Legendre munie des paramètres définis dans [II.4.]. Lors de ce travail, nous avons

montré que les intégrations sur les grilles composées de 48 points pour la variable  $\lambda$  et de 32 points pour la variable  $\mu$  donnaient de très bons résultats.

Comme le domaine d'intégration de la variable  $k$  est fini, nous avons choisi d'intégrer la variable  $u$  sur une grille de 48 points de Gauss et les variables  $k$ ,  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sur des grilles composées de 32 points, soit au total sur une grille formée de 1.572.864 points. Comme nous stockons les fonctions d'onde des états moléculaires de l'ion  $\text{Na}_2^+$  sur celle-ci, notre programme nécessite 380 mégaoctets de mémoire centrale pour fonctionner. En fait, le centre de calcul ne peut fournir d'avantage de mémoire et la grille de points actuelle nous permet de ne pas dépasser cette limite.

#### III.4. Intégrales en $(\varphi_1 - \varphi_2)$ mises en jeu pour diverses symétries.

Nous sommes amenés à déterminer les états moléculaires  $1,3\Sigma_{g,u}^+$ ,  $1,3\Pi_{g,u}$  et  $1,3\Delta_{g,u}$  à partir de produits antisymétrisés d'orbitales monoélectroniques  $\Phi$  de l'ion  $\text{Na}_2^+$ .

Les fonctions d'onde à deux électrons  $\Psi$  s'écrivent alors:

$$\Psi(e1, e2, R) = \sum_{ab} c_{ab} [\Phi_a(1) \Phi_b(2) \pm \Phi_a(2) \Phi_b(1)] \quad \text{[III.18]}$$

$$\text{avec } \Phi_k = \sum_{\varepsilon=-1}^{+1} \sum_j^{n\text{vect}} c_{ij} [(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)]^{|\text{ml}|/2} \lambda^p \mu^q e^{-[R\alpha(\lambda + \varepsilon\mu)/2]} e^{im\varphi}$$

où 1 désigne le coeur  $A^+$  et -1 le centre  $B^+$  et les variables  $\lambda, \mu, \varphi$  correspondent aux coordonnées d'un électron.

Dans ce travail, nous sommes donc conduits à calculer pour chaque symétrie les éléments de matrice  $I$  de l'opérateur effectif  $V_{12}$ :

$$I = \langle \Psi_1 | V_{12} | \Psi_2 \rangle \quad \text{[III.19]}$$

soit en réalité les éléments:

$$I = \langle \Phi_a(1) \Phi_b(2) | V_{12} | \Phi_c(1) \Phi_d(2) \rangle$$

Dans la pratique, la première intégration s'effectue sur la variable  $\varphi_2$ . Pour éviter une intégration nulle, les projections des moments orbitaux  $m_a$ ,  $m_b$ ,  $m_c$  et  $m_d$  doivent vérifier la relation :

$$m_c + m_d - m_a - m_b = 0 \quad [\text{III.20}]$$

soit 
$$m_c - m_a = m_b - m_d$$

L'intégration sur la variable  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  dépend de la symétrie moléculaire étudiée. Pour parvenir à une projection du moment orbital total  $\Lambda$  nulle sur l'axe de quantification représenté par l'axe internucléaire, on peut soit additionner deux projections de moment orbital  $m_a$  et  $m_b$  nulles, soit en ajouter deux non nulles et opposées [ $m_a = -m_b$ ].

En posant  $m = m_a = -m_b$ , on considère les produits de fonctions monoélectroniques  $\Phi$  suivants :

$$\Psi^+ = \frac{[\Phi_a^m(1) \Phi_b^{-m}(2) + \Phi_a^{-m}(1) \Phi_b^m(2)]}{\sqrt{2}} \quad [\text{III.21}]$$

$$\Psi^- = \frac{[\Phi_a^m(1) \Phi_b^{-m}(2) - \Phi_a^{-m}(1) \Phi_b^m(2)]}{\sqrt{2}} \quad [\text{III.22}]$$

Un état  $\Sigma^+$  se trouve alors décrit par la fonction d'onde  $\Psi^+$  et un état  $\Sigma^-$  qui se construit à partir de fonctions monoélectroniques de moment angulaire  $m$  non nul, par  $\Psi^-$  [Herzberg page 217].

En explicitant les orbitales  $\Phi$  de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$ , les fonctions d'onde  $\Psi^+$  et  $\Psi^-$  s'écrivent :

$$\Psi^+ = \sqrt{2} \sum_{ab} c_{ab} h_a[\lambda_1, \mu_1] h_b[\lambda_2, \mu_2] \cos[m(\varphi_1 - \varphi_2)] \quad [\text{III.23}]$$

$$\Psi^- = i \sqrt{2} \sum_{ab} c_{ab} h_a[\lambda_1, \mu_1] h_b[\lambda_2, \mu_2] \sin[m(\varphi_1 - \varphi_2)] \quad [\text{III.24}]$$

où les indices a et b désignent les orbitales monoélectroniques  $\Phi$  utilisées et la fonction h leur développement en  $\lambda$  et  $\mu$ .

Dans la pratique, nous utiliserons les orbitales monoélectroniques  $\sigma, \pi, \delta$  et  $\phi$  de l'ion  $\text{Na}_2^+$ . Nous sommes ainsi conduits à déterminer des éléments de matrice pour les états  $\Sigma^+$  de la forme :

$$I = \int_{\tau} \sum_{abcd} c_{abcd} g_{abcd}[\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2] [\cos[(m_a - m_c)(\varphi_1 - \varphi_2)] + \cos[(m_a + m_c)(\varphi_1 - \varphi_2)]] d\tau$$

où la fonction  $g_{abcd}$  utilisée dans ce qui suit, a pour expression:

$$g_{abcd}[\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2] = h_a[\lambda_1, \mu_1] h_b[\lambda_2, \mu_2] h_c[\lambda_1, \mu_1] h_d[\lambda_2, \mu_2] V_{12} \quad [\text{III.25}]$$

Cette formule s'applique uniquement dans le cas où les deux projections des moments orbitaux  $m_a$  et  $m_c$  sont différentes de zéro. Lorsque ces dernières sont nulles, nous obtenons :

$$\Psi^+ = \sum_{ab} h_a[\lambda_1, \mu_1] h_b[\lambda_2, \mu_2] \quad [\text{III.26}]$$

et

$$I = \int_{\tau} \sum_{abcd} c_{abcd} g_{abcd}[\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2] d\tau \quad [\text{III.27}]$$

Pour  $m_a$  nulle et  $m_c$  non nulle par exemple, on aboutit à :

$$\Psi_1^+ = \sum_{ab} h_a[\lambda_1, \mu_1] h_b[\lambda_2, \mu_2] \quad [\text{III.28}]$$



$$\Psi_2^+ = \sqrt{2} \sum_{cd} c_{cd} h_c[\lambda_1, \mu_1] h_d[\lambda_2, \mu_2] \cos[m_c(\varphi_1 - \varphi_2)]$$

$$\text{et } I = \sqrt{2} \int_{\tau} \sum_{abcd} c_{abcd} g_{abcd}[\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2] \cos[m_c(\varphi_1 - \varphi_2)] d\tau \quad [\text{III.29}]$$

Pour construire les états  $\Sigma^-$ , nous devons considérer des éléments de matrice:

$$I = \int_{\tau} \sum_{abcd} c_{abcd} g_{abcd}[\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2] [\cos[(m_a - m_c)(\varphi_1 - \varphi_2)] - \cos[(m_a + m_c)(\varphi_1 - \varphi_2)]] d\tau \quad [\text{III.30}]$$

Dans l'étude des symétries moléculaires  $\Pi$  et  $\Delta$ , nous sommes confrontés au calcul d'éléments matriciels définis par:

$$I = \int_{\tau} \sum_{abcd} c_{abcd} g_{abcd}[\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2] (e^{i[m_c - m_a][\varphi_1 - \varphi_2]} + e^{i[m_d - m_b][\varphi_1 - \varphi_2]}) d\tau \quad [\text{III.31}]$$

En posant  $m = m_c - m_a = m_b - m_d$ , nous parvenons à :

$$I = \int_{\tau} \sum_{abcd} c_{abcd} g_{abcd}[\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2] e^{im[\varphi_1 - \varphi_2]} d\tau \quad [\text{III.32}]$$

La différence d'angle  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  étant comprise entre 0 et  $2\pi$ , cette intégrale se réécrit finalement :

$$I = \int_{\tau} \sum_{abcd} c_{abcd} g_{abcd}[\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2] \cos[m(\varphi_1 - \varphi_2)] d\tau \quad [\text{III.33}]$$

### III.5. Détermination des bases d'interaction de configurations.

Pour décrire toutes les limites de dissociation comprises entre  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3s]$  et  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[4f]$ , nous sommes amenés à déterminer les données relatives :

- aux dix premiers états moléculaires de symétrie  $1\Sigma_g^+$  et  $3\Sigma_u^+$ .
- aux huit premiers états moléculaires de symétrie  $3\Sigma_g^+$  et  $1\Sigma_u^+$ .
- aux six premiers de symétrie  $1\Pi_g$ ,  $3\Pi_g$ ,  $1\Pi_u$  et  $3\Pi_u$ .
- aux quatre premiers de symétrie  $1\Delta_g$  et  $3\Delta_u$ .
- aux trois premiers de symétrie  $3\Delta_g$  et  $1\Delta_u$ .
- au premier de symétrie  $3\Sigma_g^-$  et  $1\Sigma_u^-$ .

Dans sa Thèse d'Etat [1988], A. Henriët décrit les états électroniques adiabatiques de la molécule  $\text{Na}_2$  par la méthode de Pluvinage qu'elle adapta à l'étude des dimères alcalins, puis par la méthode de potentiel écranté. En appliquant ces méthodes, les états électroniques adiabatiques se trouvaient décrits à partir de bases d'interaction de configurations composées d'orbitales monoélectroniques corrélées ou écrantées de l'ion  $\text{Na}_2^+$ .

Dans ce travail, nous avons choisi de représenter les états électroniques du dimère  $\text{Na}_2$  à partir d'une interaction de configurations, en diagonalisant l'hamiltonien moléculaire sur une base d'orbitales de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  qui ne sont ni corrélées ni écrantées.

Afin de déterminer à la fois, les états adiabatiques et les états diabatiques [Henriet *et al.* 1990, 1991], adaptés à l'interprétation d'expériences de photoionisation réalisées à partir d'impulsions femtosecondes [Baumert *et al.* 1990, 1991] et d'expériences d'ionisation associative, nous avons suivi les mêmes démarches qu'A. Henriet [Thèse d'Etat, 1988] pour construire nos bases d'interaction de configurations.

Nous commençons ainsi par former un espace où un des deux électrons de valence se trouve dans l'état fondamental de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  et l'autre dans un état excité. Cet espace, appelé P, constitue l'espace des configurations monoexcitées de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$ . Il permet de décrire les états simplement excités de la molécule  $\text{Na}_2$  à partir des configurations de type  $2\Sigma_g[3s]2\Sigma[nl]$ ,  $2\Sigma_g[3s]2\Pi[nl]$  ou  $2\Sigma_g[3s]2\Delta[nl]$ .

Dans [II.4.], nous avons estimé la précision de nos calculs à  $10^{-5}$  ua près. Aussi, pour construire cet espace, nous avons cherché à obtenir la stabilité numérique à  $10^{-5}$  ua près, de tous les états se dissociant jusqu'à la limite  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[4f]$  en fonction du nombre de configurations monoexcitées.

Cet espace défini, nous nous sommes intéressés à la formation d'un autre espace où les deux électrons se trouvent dans des orbitales excitées de l'ion  $\text{Na}_2^+$ . Cet espace nommé Q permet de représenter les états doublement excités de la molécule  $\text{Na}_2$ . Les expériences de Baumert *et al.* [1990, 1991] laissant supposer l'intervention d'un état corrélé à l'asymptote  $\text{Na}[3p] + \text{Na}[4s]$  dans les processus de photoionisation, nous nous sommes imposés d'étudier la stabilité numérique suivant la symétrie moléculaire, des deux ou trois premiers états doublement excités en fonction du nombre de configurations diexcitées.

Les états électroniques se construisant à la fois sur des configurations monoexcitées et diexcitées, nous avons étudié la convergence de l'ensemble de ces deux espaces en fonction du nombre de configurations diexcitées. Nous avons estimé notre base d'interaction complète lorsque la stabilité numérique des résultats atteignait au minimum  $10^{-5}$  ua pour tous les états convergeant jusqu'à la limite de dissociation  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[4f]$ .

Au cours d'une exécution, notre programme traitant en parallèle les états triplets et singulets à partir d'une même base d'interaction de configurations, nous nous sommes efforcés d'établir des bases adaptées aux deux symétries.

Ainsi pour chaque symétrie moléculaire, nous avons effectué ces trois étapes à partir de la position d'équilibre de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$  [égale à 6.74 ua] puis aux distances internucléaires équivalentes à 10 ua, 15 ua, 20 ua, 25 ua, 30 ua et 35 ua. Cependant aux distances internucléaires supérieures à 10 ua, le problème de la dissociation incorrecte apparaît. Aussi pour palier à cet inconvénient, nous avons introduit pour toutes les asymptotes, toutes les configurations nécessaires. De plus, afin de décrire tous les états avec la même précision pour toutes les distances interatomiques, nous nous sommes astreints à définir des bases valables sur tout le domaine de distance internucléaire.

Toutefois aux grandes distances interatomiques, nous avons dû rajouter quelques configurations très excitées. L'exploitation numérique ayant débuté par les distances interatomiques comprises entre 5 et 20 ua et se déroulant en deux temps, nous nous sommes assurés que l'addition de ces dernières ne modifiaient pas les résultats obtenus.

Nous sommes parvenus aux bases d'interaction de configurations suivantes :

- pour la symétrie  $1,3\Sigma_g^+$  :

<i>Configurations <math>[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]</math> de l'espace P</i>	$[1^2\Sigma_g^+1^2\Sigma_g^+] \text{ à } [1^2\Sigma_g^+20^2\Sigma_g^+]$ $[2^2\Sigma_g^+2^2\Sigma_g^+] \text{ à } [2^2\Sigma_g^+10^2\Sigma_g^+]$ $[3^2\Sigma_g^+3^2\Sigma_g^+] \text{ à } [3^2\Sigma_g^+5^2\Sigma_g^+]$ $[4^2\Sigma_g^+4^2\Sigma_g^+]$ $[1^2\Sigma_u^+1^2\Sigma_u^+] \text{ à } [1^2\Sigma_u^+10^2\Sigma_u^+]$ $[2^2\Sigma_u^+2^2\Sigma_u^+] \text{ à } [2^2\Sigma_u^+5^2\Sigma_u^+]$ $[3^2\Sigma_u^+3^2\Sigma_u^+] \text{ à } [3^2\Sigma_u^+5^2\Sigma_u^+]$
<i>Configurations <math>[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]</math> de l'espace Q</i>	$[1^2\Pi_u1^2\Pi_u] \text{ à } [1^2\Pi_u5^2\Pi_u]$ $[2^2\Pi_u2^2\Pi_u] \text{ à } [2^2\Pi_u3^2\Pi_u]$ $[1^2\Pi_g1^2\Pi_g] \text{ à } [1^2\Pi_g3^2\Pi_g]$ $[2^2\Pi_g2^2\Pi_g] \text{ à } [2^2\Pi_g3^2\Pi_g]$ $[3^2\Pi_g3^2\Pi_g] \text{ à } [3^2\Pi_g4^2\Pi_g]$ $[1^2\Delta_g1^2\Delta_g] \text{ à } [1^2\Delta_g2^2\Delta_g]$ $[1^2\Delta_u1^2\Delta_u]$ <p>- pour <math>R \geq 25</math> ua, nous avons ajouté les configurations suivantes :</p> $[1^2\Pi_g4^2\Pi_g] \text{ à } [1^2\Pi_g5^2\Pi_g]$ $[2^2\Pi_u4^2\Pi_u] \text{ à } [2^2\Pi_g, 4^2\Pi_g]$

*Tableau n°III.1*

*Base d'interaction de configurations  $1,3\Sigma_g^+$*

- pour la symétrie  $1,3\Sigma_u^+$  :

Configurations $[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]$ de l'espace P	$[1^2\Sigma_g^+1^2\Sigma_u^+] \grave{a} [1^2\Sigma_g^+20^2\Sigma_u^+]$
Configurations $[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]$ de l'espace Q	$[1^2\Sigma_u^+1^2\Sigma_g^+] \grave{a} [1^2\Sigma_u^+15^2\Sigma_g^+]$ $[2^2\Sigma_u^+2^2\Sigma_g^+] \grave{a} [2^2\Sigma_g^+7^2\Sigma_g^+]$ $[3^2\Sigma_u^+2^2\Sigma_g^+] \grave{a} [3^2\Sigma_g^+4^2\Sigma_g^+]$ $[4^2\Sigma_u^+2^2\Sigma_g^+] \grave{a} [5^2\Sigma_u^+2^2\Sigma_g^+]$ $[1^2\Pi_u1^2\Pi_g] \grave{a} [1^2\Pi_u6^2\Pi_g]$ $[2^2\Pi_u2^2\Pi_g] \grave{a} [2^2\Pi_u5^2\Pi_g]$ $[3^2\Pi_u1^2\Pi_g] \grave{a} [3^2\Pi_u2^2\Pi_g]$ $[4^2\Pi_u1^2\Pi_g] \grave{a} [6^2\Pi_u1^2\Pi_g]$ $[1^2\Delta_u1^2\Delta_g] \grave{a} [1^2\Delta_u5^2\Delta_g]$ - pour $R \geq 25$ ua : $[2^2\Delta_u1^2\Delta_g] \grave{a} [2^2\Delta_u3^2\Delta_g]$ $[4^2\Sigma_u3^2\Sigma_g] \grave{a} [5^2\Sigma_u3^2\Sigma_g]$

*Tableau n°III.2*

*Base d'interaction de configurations  $1,3\Sigma_u^+$*

- pour la symétrie  $1,3\Pi_g$ :

Configurations $[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]$ de l'espace P	$[1^2\Sigma_g^+1^2\Pi_g] \grave{a} [1^2\Sigma_g^+20^2\Pi_g]$
Configurations $[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]$ de l'espace Q	$[2^2\Sigma_g^+1^2\Pi_g] \grave{a} [2^2\Sigma_g^+8^2\Pi_g]$ $[1^2\Sigma_u^+1^2\Pi_u] \grave{a} [1^2\Sigma_u^+7^2\Pi_u]$ $[2^2\Sigma_u^+1^2\Pi_u] \grave{a} [2^2\Sigma_u^+7^2\Pi_u]$ $[3^2\Sigma_u^+1^2\Pi_u] \grave{a} [3^2\Sigma_u^+3^2\Pi_u]$ $[4^2\Sigma_u^+1^2\Pi_u] \grave{a} [4^2\Sigma_u^+3^2\Pi_u]$ $[3^2\Sigma_g^+1^2\Pi_g] \grave{a} [3^2\Sigma_g^+3^2\Pi_g]$ $[4^2\Sigma_g^+1^2\Pi_g] \grave{a} [4^2\Sigma_g^+2^2\Pi_g]$ $[1^2\Delta_u1^2\Pi_u] \grave{a} [1^2\Delta_u5^2\Pi_u]$ $[2^2\Delta_u1^2\Pi_u] \grave{a} [2^2\Delta_u5^2\Pi_u]$ $[3^2\Delta_u1^2\Pi_u]$ $[1^2\Delta_g1^2\Pi_g] \grave{a} [1^2\Delta_g5^2\Pi_g]$ $[2^2\Delta_g1^2\Pi_g] \grave{a} [2^2\Delta_g5^2\Pi_g]$ - pour $R \geq 25$ ua : $[4^2\Sigma_g^+3^2\Pi_g]$ $[3^2\Delta_u1^2\Pi_u] \grave{a} [3^2\Delta_u2^2\Pi_u]$ $[3^2\Delta_g1^2\Pi_g] \grave{a} [3^2\Delta_g2^2\Pi_g]$

*Tableau n°III.3*

*Base d'interaction de configurations  $1,3\Pi_g$*

- pour la symétrie  $1,3\Pi_u$  :

<i>Configurations <math>[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]</math> de l'espace P</i>	$[1^2\Sigma_g+1^2\Pi_u]$ à $[1^2\Sigma_g+20^2\Pi_u]$
<i>Configurations <math>[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]</math> de l'espace Q</i>	$[1^2\Sigma_u+1^2\Pi_g]$ à $[1^2\Sigma_u+10^2\Pi_g]$ $[2^2\Sigma_u+1^2\Pi_g]$ à $[2^2\Sigma_u+7^2\Pi_g]$ $[2^2\Sigma_g+1^2\Pi_u]$ à $[2^2\Sigma_g+7^2\Pi_u]$ $[3^2\Sigma_g+1^2\Pi_u]$ à $[3^2\Sigma_g+2^2\Pi_u]$ $[4^2\Sigma_g+1^2\Pi_u]$ à $[4^2\Sigma_g+2^2\Pi_u]$ $[3^2\Sigma_u+1^2\Pi_g]$ à $[3^2\Sigma_u+2^2\Pi_g]$ $[5^2\Sigma_u+1^2\Pi_g]$ à $[5^2\Sigma_g+1^2\Pi_g]$ $[1^2\Delta_u1^2\Pi_g]$ à $[1^2\Delta_u4^2\Pi_g]$ $[2^2\Delta_u1^2\Pi_g]$ à $[2^2\Delta_u4^2\Pi_g]$ $[1^2\Delta_g1^2\Pi_u]$ à $[1^2\Delta_g4^2\Pi_u]$ $[2^2\Delta_g1^2\Pi_u]$ à $[2^2\Delta_g4^2\Pi_u]$ $[3^2\Delta_g1^2\Pi_u]$ à $[3^2\Delta_u1^2\Pi_g]$  - pour $R \geq 25$ ua : $[5^2\Sigma_u+, 2^2\Pi_g]$ , $[5^2\Sigma_g+2^2\Pi_u]$

Tableau n°III.4

Base d'interaction de configurations  $1,3\Pi_u$

- pour la symétrie  $\Sigma_u^-$  :

<i>Configurations <math>[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]</math> de l'espace Q</i>	$[1^2\Pi_u1^2\Pi_g]$ à $[5^2\Pi_u5^2\Pi_g]$ $[1^2\Delta_u1^2\Delta_g]$ à $[5^2\Delta_u5^2\Delta_g]$
---	--

Tableau n°III.5

Base d'interaction de configurations  $\Sigma_u^-$

- pour la symétrie  $\Sigma_g^-$  :

<i>Configurations <math>[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]</math> de l'espace Q</i>	$[1^2\Pi_u1^2\Pi_u]$ à $[5^2\Pi_u5^2\Pi_u]$ $[1^2\Pi_u6^2\Pi_u]$ à $[1^2\Pi_u7^2\Pi_u]$ $[1^2\Pi_g1^2\Pi_g]$ à $[5^2\Pi_g5^2\Pi_g]$ $[1^2\Pi_g6^2\Pi_g]$ à $[1^2\Pi_g7^2\Pi_g]$ $[1^2\Delta_u1^2\Delta_u]$ à $[3^2\Delta_u3^2\Delta_u]$ $[1^2\Delta_g1^2\Delta_g]$ à $[3^2\Delta_g3^2\Delta_g]$
---	--

Tableau n°III.6

Base d'interaction de configurations  $\Sigma_g^-$

- pour la symétrie  $1,3\Delta_g$  :

Configurations $[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]$ de l'espace P	$[1^2\Sigma_g+1^2\Delta_g]$ à $[1^2\Sigma_g+15^2\Delta_g]$
Configurations $[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]$ de l'espace Q	$[2^2\Sigma_g+1^2\Delta_g]$ à $[2^2\Sigma_g+8^2\Delta_g]$ $[1^2\Sigma_u+1^2\Delta_u]$ à $[1^2\Sigma_u+8^2\Delta_u]$ $[2^2\Sigma_u+1^2\Delta_u]$ à $[2^2\Sigma_u+8^2\Delta_u]$ $[3^2\Sigma_g+1^2\Delta_g]$ à $[3^2\Sigma_g+3^2\Delta_g]$ $[4^2\Sigma_g+1^2\Delta_g]$ à $[4^2\Sigma_g+3^2\Delta_g]$ $[3^2\Sigma_u+1^2\Delta_g]$ à $[3^2\Sigma_u+3^2\Delta_u]$ $[4^2\Sigma_u+1^2\Delta_g]$ à $[4^2\Sigma_u+3^2\Delta_u]$ $[1^2\Pi_g1^2\Pi_g]$ à $[1^2\Pi_g5^2\Pi_g]$ $[1^2\Pi_u1^2\Pi_u]$ à $[1^2\Pi_u5^2\Pi_u]$ $[2^2\Pi_g2^2\Pi_g]$ à $[2^2\Pi_g4^2\Pi_g]$ $[2^2\Pi_u2^2\Pi_u]$ à $[2^2\Pi_u4^2\Pi_u]$ $[3^2\Pi_u3^2\Pi_u]$ à $[3^2\Pi_g3^2\Pi_g]$

Tableau n°III.7

Base d'interaction de configurations  $1,3\Delta_g$

- pour la symétrie  $1,3\Delta_u$  :

Configurations $[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]$ de l'espace P	$[1^2\Sigma_g+1^2\Delta_u]$ à $[1^2\Sigma_g+15^2\Delta_u]$
Configurations $[\Phi_a(1)\Phi_b(2)]$ de l'espace Q	$[2^2\Sigma_g+1^2\Delta_u]$ à $[2^2\Sigma_g+5^2\Delta_u]$ $[3^2\Sigma_g+1^2\Delta_u]$ à $[3^2\Sigma_g+2^2\Delta_u]$ $[1^2\Sigma_u+1^2\Delta_g]$ à $[1^2\Sigma_u+7^2\Delta_g]$ $[2^2\Sigma_u+1^2\Delta_g]$ à $[2^2\Sigma_u+7^2\Delta_g]$ $[3^2\Sigma_u+1^2\Delta_g]$ à $[3^2\Sigma_u+3^2\Delta_g]$ $[4^2\Sigma_u+1^2\Delta_g]$ à $[4^2\Sigma_u+3^2\Delta_g]$ $[5^2\Sigma_u+1^2\Delta_g]$ à $[5^2\Sigma_u+2^2\Delta_g]$ $[1^2\Pi_u1^2\Pi_g]$ à $[1^2\Pi_u6^2\Pi_g]$ $[2^2\Pi_u1^2\Pi_g]$ à $[1^2\Pi_u6^2\Pi_g]$ $[3^2\Pi_u1^2\Pi_g]$ à $[1^2\Pi_u6^2\Pi_g]$ $[4^2\Pi_u1^2\Pi_g]$ à $[4^2\Pi_u2^2\Pi_g]$ $[5^2\Pi_u1^2\Pi_g]$

Tableau n°III.8

Base d'interaction de configurations  $1,3\Delta_u$

Lors de la détermination de ces bases, nous avons introduit des orbitales moléculaires  $\phi$  de l'ion  $\text{Na}_2^+$ . Il s'est avéré que ces états n'avaient pas d'influence sur la convergence des interactions de configurations à courtes distances.:

<i>Etat moléculaire</i>	<i>Base <math>\Sigma_g^+</math></i>	<i>Base <math>\Sigma_g^{++}</math> [1<sup>2</sup><math>\phi_g</math>1<sup>2</sup><math>\phi_g</math>] à [1<sup>2</sup><math>\phi_g</math>2<sup>2</sup><math>\phi_g</math>]+ [1<sup>2</sup><math>\phi_u</math>1<sup>2</sup><math>\phi_u</math>] à [1<sup>2</sup><math>\phi_u</math>2<sup>2</sup><math>\phi_u</math>]</i>
1 $\Sigma_g^+$	-0.38166	-0.38166
2 $\Sigma_g^+$	-0.31334	-0.31334
3 $\Sigma_g^+$	-0.27919	-0.27919
4 $\Sigma_g^+$	-0.26693	-0.26693
5 $\Sigma_g^+$	-0.24967	-0.24967
6 $\Sigma_g^+$	-0.24494	-0.24494
7 $\Sigma_g^+$	-0.23744	-0.23744
8 $\Sigma_g^+$	-0.23457	-0.23457
9 $\Sigma_g^+$	-0.23315	-0.23315

*Tableau n°III.9*

*Influence des orbitales monoélectroniques  $\phi$  à  $R = 10$  ua.*

Aussi, afin de limiter le nombre de configurations dans les bases d'interaction de configurations et de rester dans des conditions de calculs raisonnables, nous ne les avons pas considérées.



### III.6. Conclusion

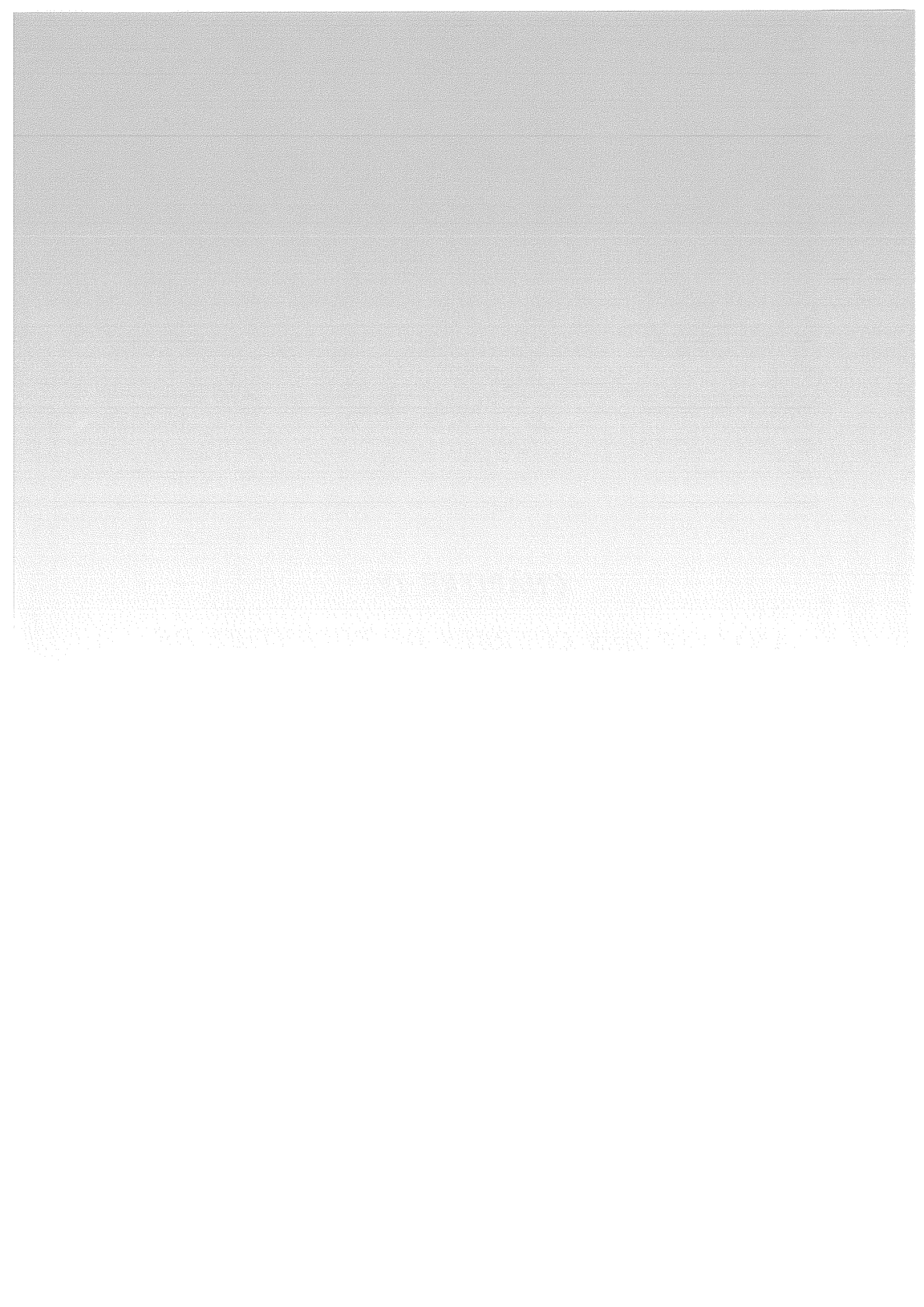
Les efforts fournis sur la description de l'atome de Sodium nous ont permis d'introduire un plus grand nombre d'orbitales excitées absentes des bases antérieures, et associées à la représentation des états électroniques adiabatiques très excités. Cependant, en choisissant de n'appliquer ni la méthode de Pluvinage ni la méthode de potentiel écrantée, nous avons multiplié au minimum par trois les dimensions des bases d'interaction de configurations définies par A. Henriet [Thèse d'Etat 1988]. Néanmoins en définissant plus précisément les paramètres d'intégration numérique et en augmentant le nombre de points de Gauss [ la grille actuelle en comprend 1.572.864 contre 458.752 points auparavant ], nous avons augmenté d'un facteur 10 la précision des premiers calculs, qui désormais vaut  $10^{-5}$  ua. Seule actuellement, la taille mémoire nous empêche de procéder à une interaction de configurations totale entre toutes les orbitales monoélectroniques de l'ion  $\text{Na}_2^+$  disponibles et limite la précision de nos calculs sur le dimère  $\text{Na}_2$ .

Nous pouvons espérer malgré tout, obtenir de bonnes données spectroscopiques et ne pas nous trouver confrontés aux grandes distances internucléaires aux problèmes rencontrés par A. Henriet [1990].



CHAPITRE IV

*ANALYSE DES COURBES DE POTENTIEL DE  
LA MOLECULE  $\text{Na}_2$  AUX COURTES  
DISTANCES INTERATOMIQUES.  
COMPARAISON DES RESULTATS A CEUX  
D'UNE METHODE DE PSEUDO-POTENTIEL*



Afin de parvenir aux meilleures données moléculaires possibles sur la molécule  $\text{Na}_2$ , nous avons en collaboration avec Ph. Millié, repris respectivement les travaux de G. Jeung [1983, 1987] et d'A. Henriët [1990] puis comparé nos résultats. Nous avons rassemblé dans ce tableau, les caractéristiques principales de ces deux approches :

	A. Henriët, F. Masnou-Seeuws [1990] <i>puis</i> S. Magnier, O. Dulieu et F. Masnou-Seeuws	G. Jeung [1983, 1987]  <i>puis</i> Ph. Millié
<i>interaction électron-coeur</i>	potentiel modèle + potentiel de polarisation des coeurs	pseudo-potentiel + potentiel de polarisation des coeurs
<i>système de coordonnées</i>	coordonnées elliptiques	coordonnées sphériques
<i>base utilisée</i>	orbitales généralisées de Slater à deux centres	fonctions gaussiennes à un centre

Tableau n° IV.1  
*Généralités*

Dans la suite de ce manuscrit, nous désignerons la méthode de pseudo-potentiel, par méthode A et celle de potentiel modèle, par méthode B.

#### **IV.1. Détermination des constantes spectroscopiques. Comparaison des deux méthodes.**

Nous avons déterminé les courbes de potentiel adiabatiques de la molécule  $\text{Na}_2$  pour des distances internucléaires comprises entre 5 et 30 ua. Nous avons reporté dans l'annexe IV les données relatives à tous les états se dissociant jusqu'à l'asymptote  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[4f]$ . Les constantes spectroscopiques obtenues par les deux méthodes et une comparaison détaillée de celles-ci se trouvent regroupées dans l'article ci-joint, paru à J. Chem. Phys.

# Potential curves for the ground and excited states of the Na<sub>2</sub> molecule up to the (3s + 5p) dissociation limit: Results of two different effective potential calculations

S. Magnier

Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires,<sup>a1</sup> Bât 351, Université de Paris XI, F91405 Orsay Cedex, France

Ph. Millié

DRECAM/SPAM, Centre d'études de Saclay, F91191 Gif sur Yvette Cedex, France

O. Dulieu and F. Masnou-Seeuws

Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Bât 351, Université de Paris XI, F91405 Orsay Cedex, France

(Received 3 August 1992; accepted 13 January 1993)

Theoretical calculations for the ground state and for 83 excited states of the Na<sub>2</sub> molecule are presented in the framework of two independent approaches. The electron-core interaction is represented either by a pseudopotential or by a model potential, and a core polarization potential is introduced in both cases. The basis set contains either Gaussian orbitals or two-center generalized Slater orbitals. The two methods appear to give similar results, one being more accurate for the ground and first excited states, the other being better adapted to the intermediate Rydberg states. A very good agreement is obtained with the experimental spectroscopic constants determined for 26 states, the mean deviation being  $\Delta R_e = 0.05a_0$ ,  $\Delta\omega_e = 0.86 \text{ cm}^{-1}$ , and  $\Delta D_e = 57 \text{ cm}^{-1}$ .

## I. INTRODUCTION

Much experimental and theoretical work has been devoted to the Na<sub>2</sub> molecule, which may be considered as a prototype for molecular systems with two active electrons. The accurate spectroscopic data (see Refs. 1–25 and references therein) for the ground and first excited states offer a benchmark for the various theoretical calculations, especially at internuclear distances in the vicinity of the minimum  $R = R_X \approx 7a_0$  of the bonding curves. Due to the development of multiphoton spectroscopic techniques, data are now available for molecular states that cannot be directly populated from the ground state (excited  $^1\Sigma_g^+$  states,<sup>3,4,22</sup>  $\Delta$  states<sup>2,17,21</sup>). The interpretation of the numerous collision experiments involving laser-excited sodium atoms (energy pooling,<sup>26</sup> associative ionization<sup>27</sup>) and more recently of time-resolved Na<sub>2</sub> multiphoton ionization and fragmentation experiments<sup>28,29</sup> requires an accurate knowledge of the Rydberg molecular potential curves and dynamical couplings. The growing development of collision experiments involving cold sodium atoms in presence of a laser field<sup>30</sup> demands an accurate knowledge of the potential curves and of the transition moments, not only in the vicinity of  $R_X$ , but also at intermediate and large internuclear distances.

In recent years, the most accurate calculations on Na<sub>2</sub> have used effective potential methods, either *ab initio* pseudopotentials<sup>31,32</sup> or semiempirical model potentials.<sup>33,34</sup> The *ab initio* pseudopotential method proposed by Jeung *et al.*<sup>35,36</sup> has been applied to the Na<sub>2</sub> molecule by Jeung<sup>31,32</sup> yielding potential curves in better agreement

with the spectroscopic data than earlier calculations. At the same time, the model potential method of Bottcher and Dalgarno<sup>37</sup> has been revisited by Henriët and Masnou-Seeuws<sup>33,34</sup> with the aim of computing accurate diabatic Rydberg potential curves in order to extract the molecular parameters necessary to the multichannel quantum defect theory (MQDT) (Ref. 27) of the associative ionization reaction between two Na(3p) atoms. The two methods, although starting from a slightly different ground state potential curve for the molecular ion, resulted in similar potential curves, at least below the 3s + 5s dissociation limit. For the upper states, the discrepancies at  $R < 15 a_0$  could well be explained by the lack of diffuse orbitals in Jeung's basis set. Of more concern are the discrepancies at larger internuclear distances, in particular for the  $6^1\Sigma_g^+$  potential curve dissociating into Na(3s) + Na(5s).

Recently, an improved *ab initio* pseudopotential method has been developed by Foucrault *et al.*<sup>38</sup> and tested on Rb<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub>. The perturbative treatment of the core-valence correlation effects used by Jeung *et al.*,<sup>31,32</sup>—which appeared to be basis-dependent and responsible for a systematic underestimation of the equilibrium distances, and overestimation of the dissociation energies when a large basis set was used<sup>39</sup>—has been modified by introducing a core polarization potential. Similar core polarization potentials including a parametric cutoff function are present both in the model potential treatment of Henriët *et al.*,<sup>33,34</sup> and in the *ab initio* pseudopotential treatment of Müller and Meyer.<sup>40</sup> In the latter method, a single cutoff parameter is used, chosen so that the ionization potential of the ground state alkali atom is given correctly. In contrast, Foucrault *et al.*<sup>38</sup> define an “*I*-dependent” cutoff parameter; the results for Rb<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub> are then significantly improved, especially for the excited states, as compared to

<sup>a1</sup>Unité de recherche associée au Centre National de la Recherche Scientifique URA 281.

previous calculations,<sup>41</sup> the mean deviation of the spectroscopic constants relative to the experimental values being  $0.2 a_0$  for  $R_e$  and  $100 \text{ cm}^{-1}$  for  $D_e$ . In the present paper, we report calculations for the Na<sub>2</sub> molecule which are performed in the framework of the method described in Ref. 38.

At the same time, the numerical accuracy of the model potential calculations of Refs. 33 and 34 has been markedly improved. First, the Na<sub>2</sub><sup>+</sup> calculations have been extended to more excited states by use of a larger basis set, optimized so as to reproduce the Na<sup>+</sup> + Na(*n*l) dissociation energies with better accuracy. Next, the numerical evaluation of the two-electron integrals has been refined. The improved results for the Na<sub>2</sub> potential curves are reported below.

We therefore are presenting the results of two calculations, hereafter referred to as "method A" and "method B," which differ not only by the choice of the effective potential (pseudopotential or model potential) but by the choice of the orbital basis set (Gaussian orbitals or generalized Slater orbitals) and of the configuration space. The aim of the paper is to show that two independent effective potential approaches now lead to potential curves that are very similar. A comparison with the existing experimental spectroscopic data confirms the accuracy of both calculations.

Atomic units are used except when otherwise stated.

## II. THE TWO METHODS

### A. Method A

As in previous calculations,<sup>31,32</sup> the interaction of one electron with the Na<sup>+</sup> core is represented by the Barthelat-Durand<sup>42</sup> pseudopotential,

$$W_{\text{ps}}(r) = \sum_{l=0}^2 U_l(r) P_l, \quad (1)$$

where  $l$  is the orbital angular momentum and  $P_l$  is the projection operator on the subspace defined by the  $Y_l^m$  spherical harmonics with given  $l$ . The potentials  $U_l(r)$  are determined by the method discussed in Ref. 42. The changes in the present work, compared to Jeung's calculations<sup>31,32</sup> lie in the treatment of the sodium atom. The two main modifications are

(i) the use of a basis set including more diffuse orbitals. Jeung's basis set consists of five *s*, four *p*, four *d* Gaussian orbitals and is sufficient to describe correctly the first seven levels of the sodium atom up to Na(4*d*). The addition of one *p* and two *f* orbitals allows a correct description of the 4*f* and 5*p* sodium levels. The addition of *f* orbitals is essential to describe the dipole polarizability of the Na(3*d*) and Na(4*d*) levels (see the Appendix).

(ii) The addition of a semiempirical core polarization potential, containing an  $l$ -dependent cutoff parameter, to the Hamiltonian for valence electrons. The cutoff radii  $r_c(s) = 1.42a_0$ ,  $r_c(p) = 1.625a_0$ ,  $r_c(d) = 1.50a_0$  have been determined by fitting respectively the computed 3*s*, 3*p*, and 3*d* energy levels of the sodium atom to the experimental values.<sup>43</sup> As the energy of the 4*f* level appears to be insen-

sitive to  $r_c(f)$ , this cutoff parameter has been chosen to be equal to  $r_c(d)$ . Method A therefore uses four adjustable parameters.

As in Ref. 38, the Na<sub>2</sub> problem is next solved through full valence configuration interaction (CI) calculations, the configuration basis including 32  $\sigma$ , 44  $\pi$ , 24  $\delta$ , and 8  $\phi$  orbitals. For an accurate treatment of the radial and angular correlation in Na<sup>-</sup>, it has been shown<sup>44</sup> that the molecular orbital basis set should include Na<sub>2</sub><sup>+</sup> orbitals with positive energies. The present Gaussian basis set includes one *s*, one *p*, and one *d* orbital with positive energy on each center.

### B. Method B

As in previous work,<sup>33,34</sup> the interaction between a valence electron and the Na<sup>+</sup> core is represented by the three parameter model potential of Klapisich,<sup>45</sup>

$$V(r) = -\frac{1}{r} - \frac{10}{r} [\exp(-7.901 r) + 2.351 r \exp(-2.688 r)]. \quad (2)$$

The two-center basis set in prolate spheroidal coordinates of Ref. 34 depends upon the projection  $\lambda$  of the orbital angular momentum  $l$  on the internuclear axis and upon the internuclear distance  $R$ . In the present work, this basis-set has been optimized and increased in order to improve the accuracy of the computed sodium levels, up to the 7*i* level. The new basis set contains 140, 130, 130, and 120  $R$ -dependent basis functions for  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , and  $\phi$  symmetries, respectively. The details are given in the Appendix. The computed sodium energy levels are checked to be independent both of  $R$  and of  $\lambda$  for a given value of the quantum number  $l$ .

The potential  $V(r)$  is strongly attractive in the core region, in contrast with the pseudopotential of method A. The core-polarization terms contain one cutoff parameter, which cannot be easily determined by fitting the computed atomic energy levels, the latter being insensitive to the cutoff function.<sup>46</sup> We have used here, as in previous work, a semiempirical procedure in which the cutoff parameter  $r_c = 3.4378a_0$  is fitted to the experimental value<sup>47</sup> of the well-depth in the ground state of the molecular ion Na<sub>2</sub><sup>+</sup> (see Table II). Method B therefore also involves four adjustable parameters.

The energies of the Na<sub>2</sub> molecule are next determined by a configuration interaction technique using antisymmetrized products of Na<sub>2</sub><sup>+</sup> orbitals. The accuracy of the numerical evaluation of the two-electron integrals has been markedly improved, especially for the determination of the two-electron term in the polarization potential. The major aim of the present work is the accurate determination of the Rydberg molecular states lying in the vicinity of the Na(3*p*) + Na(3*p*) dissociation limit for a treatment of the dynamics of the associative ionization reaction.<sup>27,48</sup> We have used a configuration basis set including all the configurations dissociating into the various limits up to Na(3*s*) + Na(7*h*) and extended by adding more excited configurations up to a limiting energy. This energy was

chosen by independent convergence checks in the subspace of the singly-excited configurations and in the subspace of the doubly-excited configurations as well as in the whole configuration space. For instance, the energies of the doubly-excited states obtained by separate diagonalization in the subspace of the doubly-excited configurations<sup>48</sup> were checked to be stable up to the  $3p+4p$  dissociation limit. Next, we checked the stability of the adiabatic Rydberg potential curves up to the  $(3s+5p)$  dissociation limit. Structures in these curves are due to the interaction between singly-excited and doubly-excited states, for which the Rydberg electron is bound respectively to a ground state or to an excited Na<sub>2</sub><sup>+</sup> core. Typically the 50  $\sigma$ , 38  $\pi$ , 28  $\delta$  lowest Na<sub>2</sub><sup>+</sup> orbitals were considered. The inclusion of the 18 lowest  $\phi$  orbitals was shown to introduce only a slight (limited to the fifth digit) modification of the energy of the lowest state in each symmetry. As we expect the correlation effects to be small in the excited states, we did not include in this truncated configuration space Na<sub>2</sub><sup>+</sup> orbitals with positive energies. It does contain many orbitals dissociating into Na( $3p$ ) + Na( $3p$ ) and into the neighboring Na( $3s$ ) + Na( $nl$ ) dissociation limits.

### C. Comparison of some intermediate results

In Table I, the sodium energy levels computed by the two methods are displayed together with the experimental values.<sup>43</sup> We see that the average error of the 11 lowest

TABLE I. Energy of the levels of the sodium atom. Comparison between present pseudopotential (A), model potential (B) calculations, and experiment (Ref. 43).  $\Delta E$  is the difference between experimental and theoretical energies, and  $\overline{\Delta E}$  the averaged value over all the reported levels.

Level	Expt. (Ref. 43)	Method A	$\Delta E$	Method B	$\overline{\Delta E}$
3s	-41 449	-41 449	0 <sup>a</sup>	-41 450	-1
3p	-24 482	-24 482	0 <sup>a</sup>	-24 476	+6
4s	-15 712	-15 690	+22	-15 730	-18
3d	-12 277	-12 277	0 <sup>a</sup>	-12 285	-8
4p	-11 181	-11 177	+4	-11 198	-17
5s	-8 249	-8 238	+11	-8 259	-10
4d	-6 901	-6 893	+8	-6 913	-12
4f	-6 861	-6 846	+15	-6 859	+2
5p	-6 408	-6 394	+14	-6 418	-10
6s	-5 077	-5 057	+20	-5 082	-5
5d	-4 413	-4 384	+29	-4 421	-8
5f	-4 392	...	...	-4 390	+2
5g	-4 389	...	...	-4 389	0
6p	-4 152	...	...	-4 159	-7
7s	-3 438	...	...	-3 440	-2
6d	-3 060	...	...	-3 068	-8
6f	-3 050	...	...	-3 048	-2
6g	-3 046	...	...	-3 048	-2
6h	-3 046	...	...	-3 048	-2
7p	-2 908	...	...	-2 913	-5
8s	-2 481	...	...	-2 483	-2
7d	-2 249	...	...	-2 252	-3
7f	-2 240	...	...	-2 240	-0
7g	-2 240	...	...	-2 239	+1
7h	-2 240	...	...	-2 239	+1
7i	-2 240	...	...	-2 239	+1
		$\overline{\Delta E} = 10\text{cm}^{-1}$		$\overline{\Delta E} = 5\text{cm}^{-1}$	

<sup>a</sup>Levels used for fitting the pseudopotential parameters.

TABLE II. Spectroscopic constants for the ground state of the Na<sub>2</sub><sup>+</sup> ion.

	$R_e$ ( $a_0$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Experiment (Ref. 47)	6.80	120.6 ± 2.4	7974.4 ± 1.0
Theory			
a	6.78	119	8010
Ref. 46	6.80	124	7852
method A	6.78	120.1	7976
method B	6.74	121.1	7974

<sup>a</sup>Private communication from Jeung, quoted in Ref. 46.

atomic energy levels is  $< 10 \text{ cm}^{-1}$  for both methods. Due to the differences in the way the parameters of the two methods are determined (method A uses three atomic levels only, method B 15–20 levels), the error is spread over all levels in the model potential calculations, while it is concentrated on some levels in the pseudopotential calculations. In the method B the sodium Rydberg levels from  $5d$  up to  $7i$  are computed with an average error  $< 3 \text{ cm}^{-1}$ . Table II shows that the spectroscopic constants of the ground state Na<sub>2</sub><sup>+</sup> molecular ion have been markedly improved as compared to the previous works,<sup>31–34</sup> except for the  $R_e$  value which is 1% too small in the present B calculations. It is not surprising that pseudopotential and model potential calculations provide equivalent results for the one-electron properties. The sodium spectrum is a Rydberg spectrum which can be described by three energy-independent quantum defects for  $l=0, 1, 2$ , and by hydrogenic wave functions for  $l>2$ . The role of the effective potential in the core region is to ensure that the Rydberg electron wave functions outside the core are Coulomb functions with a correct quantum defect, that is a correct phase-shift. Different potentials can lead to asymptotic wave functions with the same phase shifts. The number of four independent parameters in the two methods is related to this physical situation.

The two-electron properties depend upon the description of the correlation effects, and different choices for the configuration basis set may lead to different results. The calculations of method A include Na<sub>2</sub><sup>+</sup> orbitals with positive energies, those of method B do not. The most important consequence is the difference in the estimation of the electron affinity of the sodium atom which are reported in Table III. The result obtained by method A agrees within 1% with the experimental values<sup>49</sup> while the calculations of method B underestimate the electron affinity by 7%. By increasing the number of configurations up to 113, method B obtains better agreement (4%) but the accuracy is not yet comparable to method A. We shall see that the calculations presented below for the Rydberg states of Na<sub>2</sub> are

TABLE III. Electron-affinity (EA) of the sodium atom in eV.

	Method A	Method B	Experiment (Ref. 49)
EA ( $3s^2\ ^1S$ ) in eV	0.543	0.511 <sup>a</sup> 0.522 <sup>b</sup>	0.547 930(25)

<sup>a</sup>Calculated with the same basis than for Na<sub>2</sub> calculations (see text).

<sup>b</sup>With an improved 113 configuration basis.



TABLE IV. Spectroscopic constants for 34 electronic Na<sub>2</sub> states, as obtained from methods A and B, and compared to experiment when available.

State	Determination	$R_r$ ( $a_0$ )	$T_r$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_r$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_r$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Dissociation limit
$1^1\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 5)	5.32	0	159.2	6022	$3s+3s$
	Theory (Ref. 38)	5.83	0	158.5	5928	
	Theory (Ref. 39)	5.84	0	156.8	5895	
	A	5.83	0	159.1	5892	
	B	5.77	0	159.3	5725	
$2^1\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 7)	8.41	19 338	75.2	3658	$3s+3p$
	A	8.40	19 349	75.0	3509	
	B	8.41	19 263	75.4	3437	
$3^1\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 7)	6.73	25 691	112.7	6071	$3s+4s$
	A	6.72	25 615	112.9	6035	
	B	6.71	25 474	113.5	5971	
$4^1\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 22)	7.70	28 327	108.7	6868	$3s+3d$
	A	7.69	28 240	109.0	6825	
	B	7.70	28 187	104.4	6703	
$5^1\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 15)	6.86	31 766	113.7	4525	$3s+4p$
	A	6.85	31 700	112.3	4464	
	B	6.82	31 544	116.8	4433	
$6^1\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 3)	7.03	32 562	123.7	6663	$3s+5s$
	A	7.01	32 460	123.0	6643	
	B	6.98	32 343	123.6	6574	
$7^1\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 4)*	6.85	34 588	118.7	5369	$3p+3p$
	A	6.85	34 572	119.6	5253	
	B	6.76	34 348	119.1	5329	
$8^1\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 4)*	6.92	34 977	120.5	4980	$3p+3p$
	A	6.85	35 025	115.4	4801	
	B	6.80	34 643	119.5	5031	
$9^1\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 4)*	6.92	34 977	120.5	5594	$3s+4d$
	A	...	...	...	...	
	B	6.80	34 724	120.6	5539	
$10^1\Sigma_g^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4f$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	35 900	121.3	4416	
$11^1\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 4)*	6.98	37 050	118.2	4014	$3s+5p$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	36 063	121.7	4693	
$1^1\Sigma_u^+$	Expt. (Ref. 10)	6.87	14 680	117.3	8310	$3s+3p$
	A	6.86	14 575	117.5	8284	
	B	6.85	14 581	119.9	8118	
$2^1\Sigma_u^+$ (inner)	Expt. (Ref. 6)	6.97	28 454	106.0	3304	$3s+4s$
	A	6.90	28 345	105.5	3305	
	B	6.86	28 237	109.0	3208	
$2^1\Sigma_u^+$ (outer)	Expt. (Ref. 6)	12.73	27 879	52.6	3880	$3s+4s$
	A	12.74	27 790	52.3	3861	
	B	12.70	27 755	53.0	3690	
$3^1\Sigma_u^+$	Expt. (Ref. 20)	7.87	31 248	35.7	3947	$3s+3d$
	A	7.56	31 118	37.2	3947	
	B	7.42	31 021	36.6	3870	
$4^1\Sigma_u^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4p$
	A	6.89	33 059	107.7	3105	
	B	6.82	32 915	111.6	3063	
$5^1\Sigma_u^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+5s$
	A	7.09	34 351	91.9	4752	
	B	6.98	34 145	98.9	4772	
$6^1\Sigma_u^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4d$
	A	6.92	35 448	98.7	5005	
	B	6.82	35 097	109.8	5165	
$7^1\Sigma_u^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4f$
	A	...	...	...	...	
	B	6.85	35 762	109.3	4555	
$8^1\Sigma_u^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+5p$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	36 103	132.6	4654	
$1^3\Sigma_g^-$	Expt. (Ref. 11)	9.62	5 848	24.5	174	$3s+3s$
	A	9.81	5 718	23.9	174	
	B	10.01	5 598	21.7	128	

TABLE IV. (Continued.)

State	Determination	$R_e$ ( $a_0$ )	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Dissociation limit
$2^3\Sigma_u^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+3p$
	A	7.09	27 167	...	...	
$3^3\Sigma_u^+$	B	7.04	27 036	81.5	4337	$3s+4s$
	Expt.	...	...	...	...	
$4^3\Sigma_u^+$	A	8.44	28 495	150.4	3156	$3s+3d$
	B	8.47	28 364	150.7	3081	
$5^3\Sigma_u^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4p$
	A	7.60	31 829	112.7	3235	
$6^3\Sigma_u^+$	B	7.64	31 730	122.3	3160	$3s+5s$
	Expt.	...	...	...	...	
$7^3\Sigma_u^+$	A	6.85	32 728	162.1	3435	$3p+3p$
	B	7.04	32 628	186.2	3349	
$8^3\Sigma_u^+$	Expt.	...	...	...	...	$3p+3p$
	A	7.02	34 578	113.5	4526	
$9^3\Sigma_u^+$	B	6.87	34 330	119.5	4587	$3p+3p$
	Expt.	...	...	...	...	
$10^3\Sigma_u^+$	A	6.82	35 328	118.2	4497	$3p+3p$
	B	6.76	34 995	118.2	4679	
$11^3\Sigma_u^+$	Expt.	...	...	...	...	$3p+3p$
	A	7.06	37 080	108.6	2746	
$1^3\Sigma_g^+$	B	6.82	35 852	121.2	3822	$3p+3p$
	Expt.	...	...	...	...	
$2^3\Sigma_g^+$	A	...	...	...	...	$3s+4d$
	B	6.76	36 111	114.8	4151	
$3^3\Sigma_g^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4f$
	A	...	...	...	...	
$4^3\Sigma_g^+$	B	6.76	36 266	113.5	4050	$3s+5p$
	Expt.	...	...	...	...	
$1^3\Sigma_g^+$	A	6.80	36 823	104.5	3934	$3s+3p$
	Expt.	...	...	...	...	
$2^3\Sigma_g^+$	B	7.14	18 117	100.8	4741	$3s+3p$
	A	7.09	18 058	101.4	4642	
$3^3\Sigma_g^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4s$
	A	6.68	25 446	125.8	6204	
$4^3\Sigma_g^+$	B	6.65	25 303	125.7	6142	$3s+4s$
	Expt. (Ref. 25)	6.76	29 948	121.9	5248	
$5^3\Sigma_g^+$	A	6.76	29 829	121.3	5235	$3s+3d$
	B	6.70	29 676	122.1	5214	
$6^3\Sigma_g^+$	Expt. (Ref. 17)	6.75	32 127	122.3	4164	$3s+4p$
	A	6.75	32 012	121.4	4151	
$7^3\Sigma_g^+$	B	6.72	31 850	122.2	4127	$3s+4p$
	Expt.	...	...	...	...	
$8^3\Sigma_g^+$	A	6.77	33 825	120.8	5278	$3s+5s$
	B	6.70	33 626	123.0	5304	
$9^3\Sigma_g^+$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4d$
	A	6.85	35 023	115.3	5430	
$10^3\Sigma_g^+$	B	6.70	34 611	120.1	5651	$3s+4d$
	Expt.	...	...	...	...	
$1^1\Pi_u$	A	6.80	34 641	121.9	5675	$3s+4f$
	B	6.80	34 641	121.9	5675	
$2^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4f$
	A	...	...	...	...	
$3^1\Pi_u$	B	6.71	35 509	120.9	5247	$3s+5p$
	Expt. (Ref. 1)	6.45	20 319	124.4	2671	
$4^1\Pi_u$	A	6.46	20 396	122.9	2463	$3s+3p$
	B	6.47	20 343	121.9	2356	
$5^1\Pi_u$	Expt. (Ref. 19)	6.70	29 622	116.6	5573	$3s+3d$
	A	6.72	29 584	114.2	5481	
$6^1\Pi_u$	B	6.68	29 421	118.6	5469	$3s+3d$
	Expt.	...	...	...	...	
$7^1\Pi_u$	A	7.00	31 621	104.1	4543	$3s+4p$
	B	7.04	31 488	106.3	4489	
$8^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	$3p+3p$
	A	6.81	33 407	111.1	6419	
	B	6.77	33 253	116.3	6180	

TABLE IV. (Continued.)

State	Determination	$R_e$ ( $a_0$ )	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Dissociation limit
5 $^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	3s+4d
	A	...	...	...	...	
6 $^1\Pi_u$	B	6.85	34 375	117.0	5887	3s+4f
	Expt.	...	...	...	...	
7 $^1\Pi_u$	A	...	...	...	...	3s+5p
	B	6.80	35 189	113.8	5127	
1 $^1\Pi_g$	Expt.	...	...	...	...	3s+3p
	(Ref. 7)	8.62	21 795	42.7	1200	
2 $^1\Pi_g$	A	8.63	21 671	42.8	1187	3s+3d
	B	8.72	21 577	40.0	1123	
3 $^1\Pi_g$	Expt.	...	...	...	...	3s+4p
	(Ref. 23)	7.08	30 583	102.4	4612	
4 $^1\Pi_g$	A	7.08	30 464	102.1	4601	3p+3p
	B	7.03	30 350	103.4	4540	
5 $^1\Pi_g$	Expt.	...	...	...	...	3s+4d
	(Ref. 4) <sup>a</sup>	7.01	33 810	107.3	2481	
6 $^1\Pi_g$	A	6.99	33 702	107.3	2462	3s+4f
	B	6.94	33 582	109.9	2395	
7 $^1\Pi_g$	Expt.	...	...	...	...	3s+4d
	(Ref. 2) <sup>a</sup>	6.99	35 551	112.1	5020	
8 $^1\Pi_g$	A	...	...	...	...	3s+5p
	B	6.85	35 312	115.7	4951	
9 $^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	3s+3p
	(Ref. 2) <sup>a</sup>	6.92	36 634	115.5	4430	
10 $^1\Pi_u$	A	...	...	...	...	3s+3d
	B	6.80	36 337	113.7	4420	
11 $^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	3s+4p
	(Ref. 9)	5.89	13 523	153.8	9467	
12 $^1\Pi_u$	A	5.87	13 447	154.6	9411	3s+3d
	B	5.81	13 304	153.0	9396	
13 $^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	3s+4p
	(inner)	7.28	31 433	...	4731	
14 $^1\Pi_u$	B	7.20	31 305	57.5	4672	3s+4p
	Expt.	...	...	...	...	
15 $^1\Pi_u$	A	8.84	31 418	...	4745	3p+3p
	B	8.85	31 248	29.2	4729	
16 $^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	3s+4d
	A	6.67	33 158	124.0	6668	
17 $^1\Pi_u$	B	6.64	33 014	124.8	6660	3s+4f
	Expt.	...	...	...	...	
18 $^1\Pi_u$	A	...	...	...	...	3s+5p
	B	7.79	34 125	47.4	6138	
19 $^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	3s+3d
	A	...	...	...	...	
20 $^1\Pi_u$	B	6.71	35 171	139.2	5146	3s+4p
	Expt.	...	...	...	...	
21 $^1\Pi_u$	A	...	...	...	...	3s+3d
	B	7.34	35 619	109.8	5138	
22 $^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	3s+4p
	(Ref. 18)	8.46	28 789	94.4	6406	
23 $^1\Pi_u$	A	8.42	28 733	95.1	6332	3p+3p
	B	8.41	28 612	92.7	6279	
24 $^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	3s+4p
	(Ref. 12)	7.11	31 923	117.5	4366	
25 $^1\Pi_u$	A	6.84	31 802	117.3	4361	3p+3p
	B	6.80	31 691	119.6	4286	
26 $^1\Pi_u$	Expt.	...	...	...	...	3s+4p
	A	6.80	34 679	118.4	5147	
27 $^1\Pi_u$	B	6.74	34 512	122.7	5162	3s+4p
	Expt.	...	...	...	...	

TABLE IV. (Continued.)

State	Determination	$R_e$ ( $a_0$ )	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Dissociation limit
$5^3\Pi_g$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4d$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	34 660	122.9	5603	
$6^3\Pi_g$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4f$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	35 989	123.2	4328	
$7^3\Pi_g$	Expt.	...	...	...	...	$3s+5p$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	36 061	123.8	4695	
$1^1\Delta_u$	Expt.	...	...	...	...	$3s+3d$
	A	6.85	32 155	113.9	2909	
	B	6.80	32 045	118.5	2845	
$2^1\Delta_u$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4d$
	A	6.82	34 967	116.2	5487	
	B	6.75	34 641	121.2	5622	
$3^1\Delta_u$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4f$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	36 046	123.0	4271	
$4^1\Delta_u$	Expt.	...	...	...	...	$3s+5d$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	36 123	124.9	6631	
$1^1\Delta_g$	Expt. (Ref. 21)	6.46	27 338	130.0	7856	$3s+3d$
	A	6.47	27 327	129.4	7738	
	B	6.44	27 300	128.5	7591	
$2^1\Delta_g$	Expt.	...	...	...	...	$3p+3p$
	A	6.62	32 360	124.4	7466	
	B	6.59	32 174	127.8	7500	
$3^1\Delta_g$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4d$
	A	6.76	35 124	143.0	5329	
	B	6.65	34 606	127.4	5656	
$4^1\Delta_g$	Expt. (Ref. 2)*	6.80	34 935	121.3	5676	$3s+4f$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	34 726	121.8	5591	
$5^1\Delta_g$	Expt. (Ref. 2)*	6.78	36 251	121.0	6808	$3s+5d$
	A	...	...	...	...	
	B	6.71	35 991	125.2	6764	
$1^3\Delta_u$	Expt.	...	...	...	...	$3s+3d$
	A	6.86	32 144	113.1	2920	
	B	6.77	32 046	110.2	2846	
$2^3\Delta_u$	Expt.	...	...	...	...	$3p+3p$
	A	6.84	34 944	114.6	4882	
	B	6.72	34 639	111.2	5035	
$3^3\Delta_u$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4d$
	A	6.97	37 757	102.7	2697	
	B	6.72	36 043	113.9	4220	
$4^3\Delta_u$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4f$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	36 123	124.9	4194	
$5^3\Delta_u$	Expt.	...	...	...	...	$3s+5d$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	36 914	125.3	5840	
$1^3\Delta_g$	Expt. (Ref. 17)	6.53	28 030	131.1	7165	$3s+3d$
	A	6.56	28 026	128.7	7039	
	B	6.53	28 025	130.8	6865	
$2^3\Delta_g$	Expt. (Ref. 24)	6.68	32 957	124.6	7614	$3s+4d$
	A	6.68	32 923	124.0	7531	
	B	6.62	32 763	123.7	7500	
$3^3\Delta_g$	Expt.	...	...	...	...	$3s+4f$
	A	...	...	...	...	
	B	6.76	34 725	123.4	5591	
$4^3\Delta_g$	Expt.	...	...	...	...	$3s+5d$
	A	...	...	...	...	
	B	6.67	35 024	126.4	7730	

\*Cases for which experimental attribution of the asymptotes is doubtful.

far less sensitive to the accuracy of the Na<sup>+</sup> + Na<sup>-</sup> dissociation limit.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. The spectroscopic constants

The potential curves have been computed from 5 to 30  $a_0$  for all states up to the  $3p+3p$  dissociation limit with method A, and up to the  $3s+5p$  dissociation limit with method B. The corresponding tables of numerical values are available from the authors upon request. We display in Table IV the computed spectroscopic constants ( $R_e, D_e, \omega_e, T_e$ ) and compare them with experimental determinations.<sup>1-25</sup>

The well in the  $X^1\Sigma_g^+$  ground state is better reproduced in the A calculations, the discrepancy in the position of the minimum being only  $0.01a_0$  and the well-depth being underestimated by  $128\text{ cm}^{-1}$  (2%). This accuracy is comparable to the results of Refs. 40 and 41 which use an effective potential approach. The larger errors in the B calculations [ $0.03a_0$  for  $R_e$ ,  $297\text{ cm}^{-1}$  (5%) for  $D_e$ ] can well be attributed to the limitation in the CI basis, as was discussed in Sec. II C. Despite the addition of a few excited configurations, there is no substantial improvement in the ground state spectroscopic constants as compared to Ref. 34. This shows that the results are insensitive to the addition of discrete excited configurations in the CI basis but require continuum Na<sub>2</sub><sup>+</sup> orbitals. In contrast, earlier work<sup>50</sup> has demonstrated that the introduction of a correlation function explicitly depending upon the relative distance of the two electrons leads to a marked increase of the accuracy for the ground state.

This discrepancy reduces when considering the first and intermediate excited states, the agreement between both methods and with experiment being often excellent. The systematic error in the excitation energy  $T_e$  determined by the B calculations is due to the  $300\text{ cm}^{-1}$  error in the ground state well-depth. The present results confirm that the excited states are less sensitive than the ground state to correlation effects.

For the upper excited states, the well-depth is generally better reproduced in the B calculations which extend to higher Rydberg states. The underestimation of the equilibrium distance  $R_e$  for the Na<sub>2</sub><sup>+</sup> ground state leads to a systematic underestimation of the  $R_e$  value for the Rydberg states. We obtain a good agreement with the experimental spectroscopic constants of Carlson *et al.*<sup>2</sup> and of Taylor *et al.*<sup>3,4</sup> for the  $6-9^1\Sigma_g^+$ ,  $5^1\Pi_g$ ,  $7^1\Pi_g$ ,  $4^1\Delta_g$ , and  $5^1\Delta_g$  states, but we do not agree with the dissociation limits proposed by these authors. If we admit a systematic error of  $297\text{ cm}^{-1}$  in the determination of  $T_e$  by method B, due to the underestimation of the well in the ground state, the values given in the table should be changed into 32 640, 34 638, 34 938, and 35 017  $\text{cm}^{-1}$  for the  $6-9^1\Sigma_g^+$  states. The first two values are very close to the experimental values 32 562 and 34 588  $\text{cm}^{-1}$  of Ref. 4. However, we find that the 6 and 7  $^1\Sigma_g^+$  states are correlated to the  $3s+5s$  and to the  $3p+3p$  asymptotes, whereas in Ref. 4 the observed states are assigned to the  $3s+4d$  and  $3s+6s$  asymptotes.

TABLE V. Estimated errors on the spectroscopic constants for various calculations.

	$\Delta R_e$ ( $a_0$ )	$\Delta T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta \omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ref. 32	0.12	192	5	177
Ref. 34	0.10	157	9	481
Method A <sup>a</sup>	0.05	76	0.88	62
Method B <sup>a</sup>	0.09	180	1.46	123
Method B <sup>b</sup>	0.09	192	1.55	116

<sup>a</sup>Averaged over 26 electronic states.

<sup>b</sup>Averaged over 31 electronic states.

The  $8^1\Sigma_g^+$  and  $9^1\Sigma_g^+$  curves, correlated to the Na( $3p$ ) + Na( $3p$ ) and to the Na( $3s$ ) + Na( $4d$ ) dissociation limits, are close to each other. It is not clear which of the two  $T_e$  values 34 938 and 35 017  $\text{cm}^{-1}$  should be compared to the experimental value<sup>4</sup> of 34 977  $\text{cm}^{-1}$ . In neither case, however, we do agree with the dissociation limit  $3s+5d$  proposed in Ref. 4. The Rydberg state identified as the  $5s^1\Sigma_g^+$  state in the work of Yan *et al.*<sup>13</sup> does not correspond to our  $6^1\Sigma_g^+$  state, but it has spectroscopic constants very close to those of the calculated  $5^1\Sigma_g^+$  state, correlated to Na( $3s$ ) + Na( $4p$ ). For the  $3-5^1\Pi_g$  states, the  $T_e$  values corrected for the systematic errors would be 33 879, 35 609, and 36 634  $\text{cm}^{-1}$ . They are in good agreement with the experimental values 33 810, 35 550, and 36 634  $\text{cm}^{-1}$  of Refs. 2 and 4. However, the adiabatic  $3^1\Pi_g$  curve is correlated to the Na( $3s$ ) + Na( $4p$ ) asymptote, while the assignment is Na( $3s$ ) + Na( $4d$ ) in the experimental work.<sup>4</sup> Such discrepancies can be explained because all the Rydberg states in a given series were not observed. We therefore suggest that new experiments are needed to complement the existing data.

The perturbation of some of the  $^1\Sigma_g^+$  states by neighboring states and by an ionic state is observed by the authors of Refs. 13 and 15 who suggest the possible presence of a second well at large internuclear distances; such wells are indeed obtained in both the present calculations.

There is a good agreement with recent determination<sup>24,25</sup> for the spectroscopic constants of the  $3^3\Sigma_g^+$  and  $2^1\Delta_g$  excited states.

As a summary, Table V illustrates the marked improvement in the spectroscopic constants as compared to previous work.<sup>31-34</sup> In it we display the average value of the deviation between experimental and theoretical determinations for 26 electronic states for method A, and 31 states for method B.

#### B. Some examples of potential curves compared with experimental determinations

In cases where potential curves deduced from experiment are available, we can check more thoroughly the accuracy of our calculations.

The double-well structure in the  $2^1\Sigma_u^+$  curve, correlated to the Na( $3s$ ) + Na( $4s$ ) dissociation limit, is compared in Fig. 1 with the experimental determination of Cooper *et al.*<sup>6</sup> the agreement may be considered as very good.

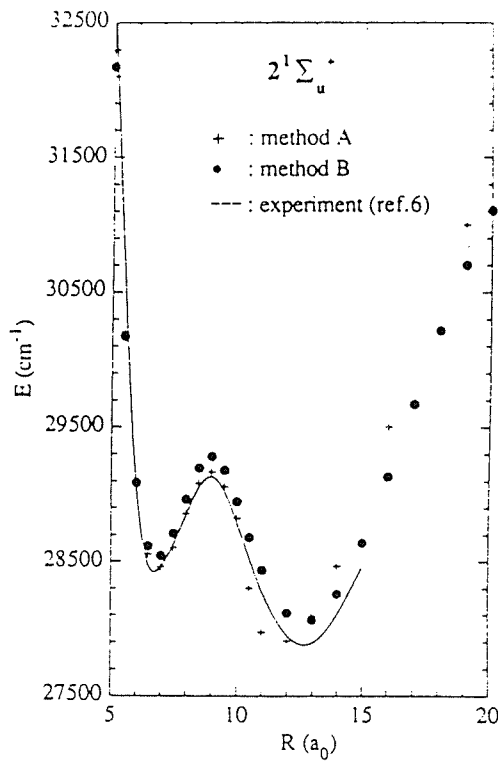


FIG. 1. Comparison of the computed potential curves (+, method A; ●, method B) with the experimental curve of Ref. 6 for the  $2^1\Sigma_u^+$  state correlated to the  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(4s)$  dissociation limit.

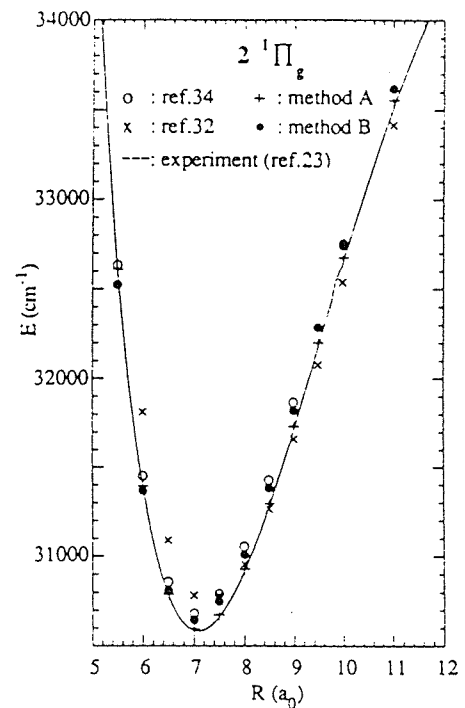


FIG. 3. Comparison of the computed potential curves [present results, +, method A; ●, method B; previous calculations, ×, Jeung (Ref. 32); ○, Henriët and Masnou-Seeuws (Ref. 34)] with the experimental curve of Ref. 23 for the  $2^1\Pi_g$  state correlated to the  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3d)$  dissociation limit.

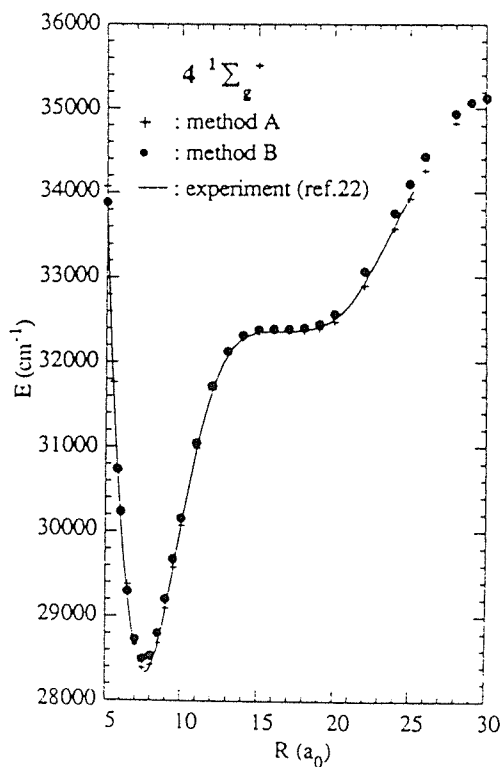


FIG. 2. Comparison of the computed potential curves (+, method A; ●, method B) with the experimental curve of Ref. 22 for the  $4^1\Sigma_g^+$  state correlated to the  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3d)$  dissociation limit.

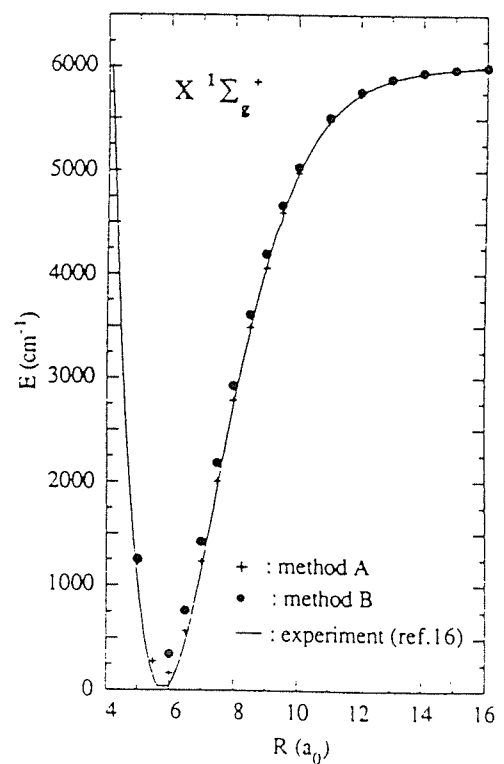


FIG. 4. Comparison of the computed potential curves (+, method A; ●, method B) with the experimental curve of Ref. 16 for the  $X^1\Sigma_g^+$  ground state correlated to the  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3s)$  dissociation limit.

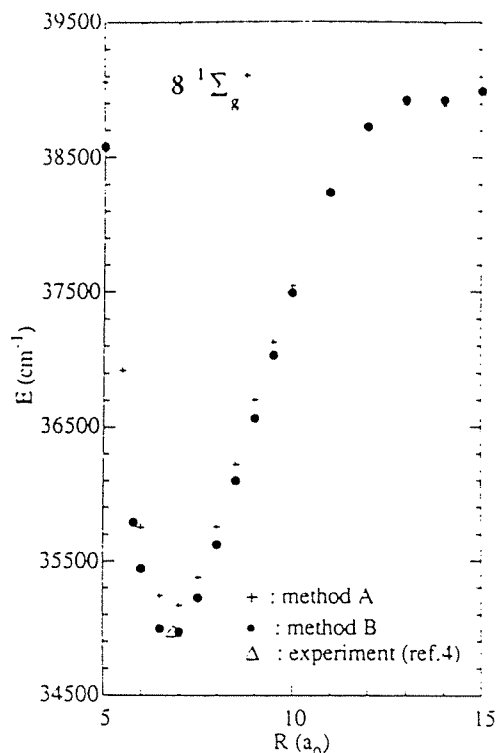


FIG. 5. Computed potential curves (+, method A; ●, method B) for the  $8\ ^1\Sigma_g^+$  state correlated to the  $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p)$  dissociation limit. The experimental position (Ref. 4) of the well minimum is indicated by a triangle.

The  $4\ ^1\Sigma_g^+$  adiabatic potential curve, correlated to the  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3d)$  dissociation limit, has been accurately determined in a recent experiment.<sup>22</sup> The existence of a "shoulder" in the curve for internuclear distances between  $13\ a_0$  and  $20\ a_0$  has been interpreted as a pseudocrossing structure, the curve for  $R > 20\ a_0$  being close to the ionic curve dissociating into  $\text{Na}^+ + \text{Na}^-(^1S)$ . Figure 2 shows that both theoretical calculations are in excellent agreement with the experimental potential curve.

In Fig. 3 the present results for the  $2\ ^1\Pi_g$  potential curve correlated to the  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3d)$  dissociation limit are compared with the experimental determination of Ref. 23. Some values of the potential energies obtained in previous calculations<sup>32,34</sup> are also indicated to illustrate the improvement in the accuracy.

The three figures presented so far did concern intermediate states, for which the method A and the method B calculations provide very similar results. We show in Figs. 4 and 5 two examples of potential curves for which the discrepancies are larger. In Fig. 4 the experimental potential curve of Ref. 16 for the ground state  $X\ ^1\Sigma_g^+$  is compared with the present theoretical curves. The better agreement obtained with method A can be attributed, as discussed in Sec. II C, to the use of a configuration interaction technique including  $\text{Na}_2^+$  orbitals with positive energies. In contrast, the introduction, in B calculations, of numerous configurations dissociating into  $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p)$  and into the neighboring limits provides a more accurate determination of the adiabatic potential curves

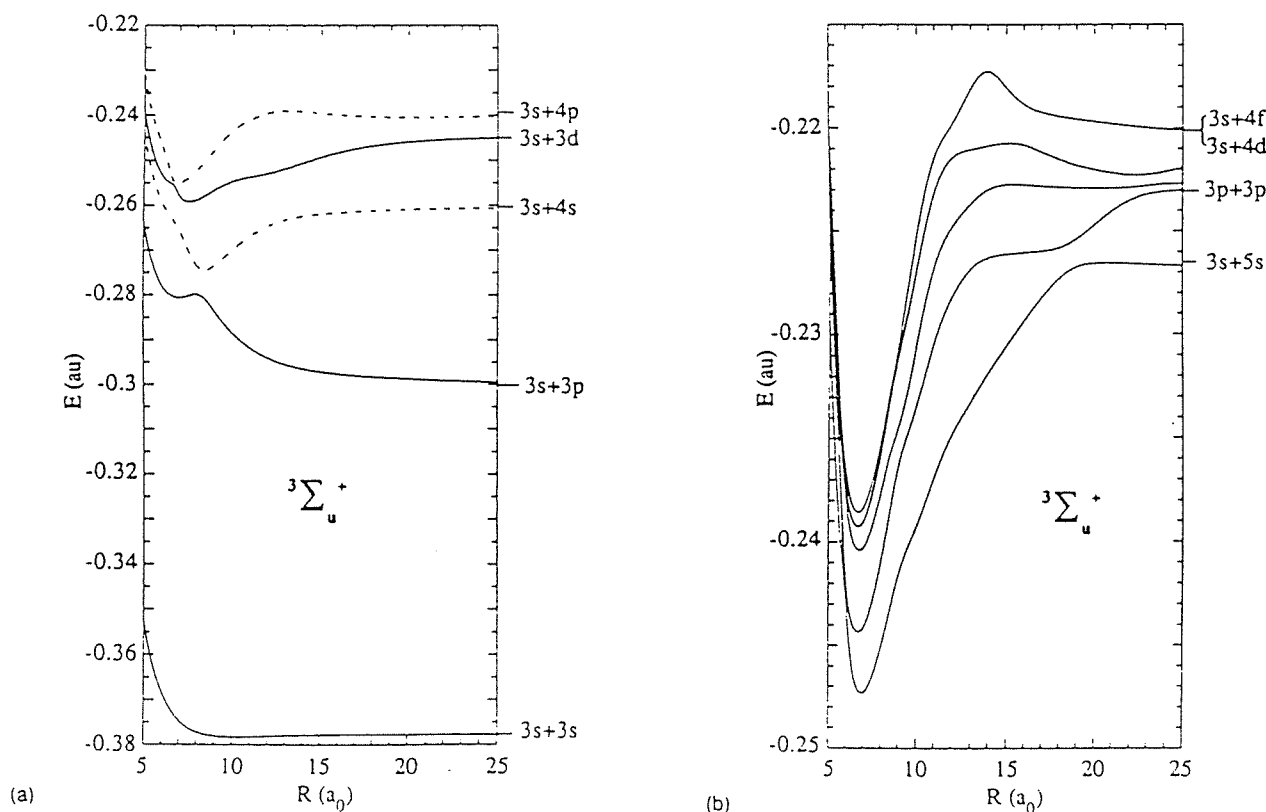


FIG. 6. Set of potential curves of  $^3\Sigma_u^+$  symmetry. (a) Lower curves, computed both by method A and by method B. For clarity, the neighboring curves are drawn alternatively with solid lines and with broken lines. (b) Upper curves, computed by method B.

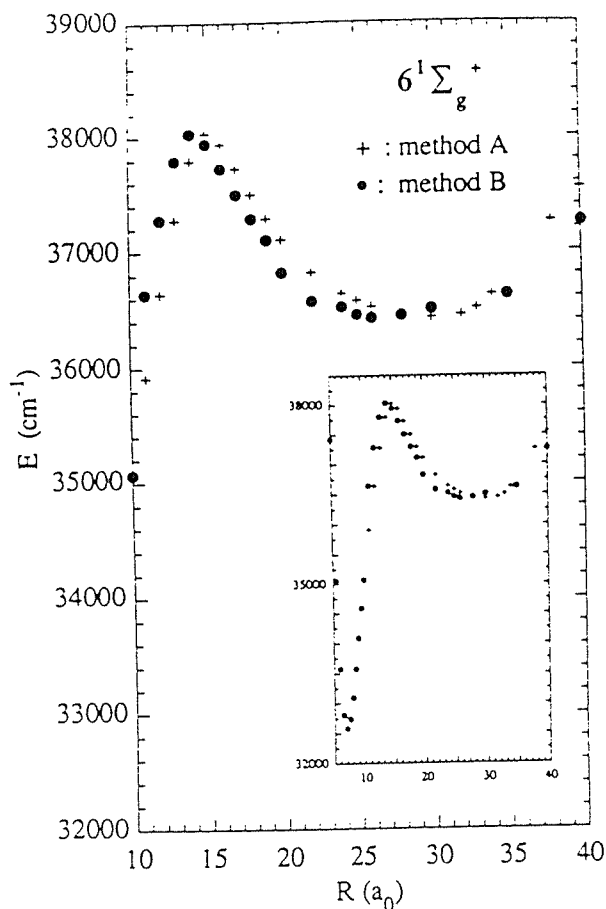


FIG. 7. Computed potential curves (+, method A; ●, method B) for the  $6^1\Sigma_g^+$  state correlated to the  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(5s)$  dissociation limit.

dissociating into these limits. This is illustrated in Fig. 5 where the results of both methods for the  $8^1\Sigma_g^+$  electronic state are represented; the position of the minimum in the experimental well, indicated by a triangle, is clearly closer to the B curve.

The two calculations appear as complementary. Method A is better adapted to the determination of the ground and first excited states and method B to excited and Rydberg states.

### C. Results for a large number of potential curves: Avoided crossings

One outcome of the present investigation is a complete set of 84 potential curves for the Na<sub>2</sub> molecule, manifesting structures due to the crossing of a doubly-excited curve or, for some symmetries, of an ionic curve.

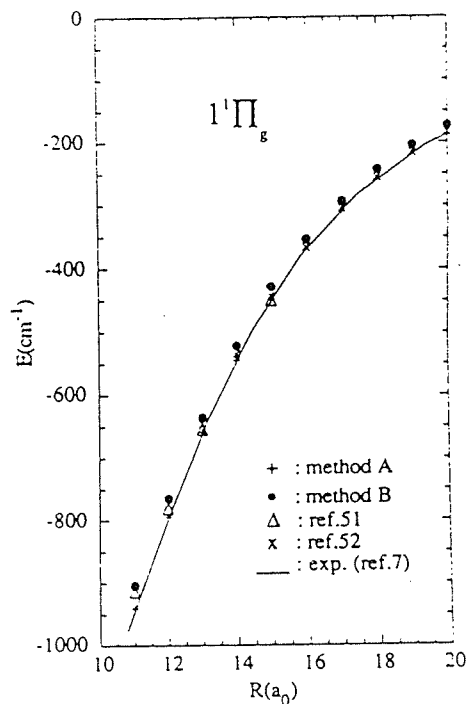


FIG. 8. Accuracy of the long range potential curves for the  $1^1\Pi_g$  state correlated to the  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$  dissociation limit. Comparison of the RKR curve of Ref. 7 with the present theoretical determinations, with *ab initio* calculations (Ref. 51), and with asymptotic calculations (Ref. 52).

We display in Fig. 6 the set of computed curves for the  $3^1\Sigma_u^+$  symmetry, which plays a key role in the dynamics of the associative ionization reaction.<sup>27,48</sup> The discrepancies between the two sets of calculations are not visible on the scale of Fig. 6(a). The results of the B calculations are presented in Fig. 6(b). Avoided crossings due to the two doubly-excited states discussed in Ref. 48 are clearly manifested.

The present calculations remove the discrepancies that existed<sup>32,34</sup> in the long range potential curves, especially in the  $6^1\Sigma_g^+$  curve dissociating into  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(5s)$ ; the present agreement is clearly manifested in Fig. 7, where the two curves look very similar. We confirm the existence of a  $2800\text{ cm}^{-1}$  well at  $30 a_0$ .

In order to check the accuracy of the long range potentials, we have drawn in Fig. 8 the part of the  $1^1\Pi_g$  potential curves lying between internuclear distances  $R=10$  and  $20a_0$ . Our two curves are compared both with the experimental curve and with the results of the most accurate *ab initio* calculations of Ref. 51 and of the asymptotic calculations of Ref. 52. The agreement is very good. An-

TABLE VI. Position  $R_B$  (in  $a_0$ ) and height  $H_B$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of the long range hump in the  $B^1\Pi_u$  potential curve. The barrier height is measured from the center of gravity of the  $3s+3p$  separated atoms limit.

	Experiment (Ref. 8)	Experiment (Ref. 14)	Theory Method A	Theory Method B	Theory (Ref. 51)	Theory (Ref. 52)
$R_B(a_0)$	12.9	13.04	13.0	13.0	12.0	13.0
$H_B(\text{cm}^{-1})$	379.3	377.66	397.7	402.9	525.7	423.62



TABLE VII. Molecular GTO basis set used in method A.

s orbitals		p orbitals		d orbitals		f orbitals	
Exponent	Coefficient	Exponent	Coefficient	Exponent	Coefficient	Exponent	Coefficient
2.835 7	0.007 043	0.431 00	-0.017 780	0.292	0.014 54	0.015	1
0.493 18	-0.187 100	0.092 76	0.200 30	0.063 61	0.123 00	0.005	1
0.072 085	0.367 900	0.035 62	1	0.022 73	1		
0.036 061	1	0.014 47	1	0.008 852	1		
0.016 674	1	0.005 8	1	0.003 52	1		
0.006 3	1	0.002 3	1				
0.002 87	1						

other spectroscopic check is presented in Table VI where the long range potential barrier in the  $B^1\Pi_u$  state observed in Ref. 8 and analyzed in Ref. 14 is compared with the present calculations. The position  $R_B$  of the barrier is the same ( $13a_0$ ) in both calculations as in experiment, and the height  $H_B=378\text{ cm}^{-1}$  is reproduced within 5%. Also given for comparison are the estimations of Refs. 51 and 52. In contrast with previous work,<sup>32,34</sup> a similar agreement now exists with the asymptotic calculations of Ref. 52 for all the curves dissociating into  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ .

#### IV. CONCLUSION

We have reported extensive calculations for the ground state and for 83 excited states of the Na<sub>2</sub> molecule, using two different computational techniques in which the Na<sub>2</sub> molecule is treated as a two-electron system, the interaction of an active electron with the core being represented either by a pseudopotential (method A) or by a model potential (method B). The two approaches differ by the choice of the basis set (Gaussian orbitals or generalized Slater orbitals in prolate spheroidal coordinates) and by the choice of the configuration basis. Both calculations attempted to improve previous results obtained by Jeung<sup>31,32</sup> and by Henriët and Masnou-Seeuws.<sup>33,34</sup>

TABLE VIII. Set of two-center generalized Slater orbitals used in method B.

$\sigma$ orbitals		$\pi$ orbitals		$\delta$ orbitals		$\phi$ orbitals	
$\alpha$	$n$	$\alpha$	$n$	$\alpha$	$n$	$\alpha$	$n$
20.00	2	20.00	2	20.00	1	20.00	1
12.00	2	12.00	2	12.00	1	12.00	1
4.00	3	4.00	3	4.00	3	4.00	2
1.33	4	1.33	4	1.33	4	1.33	3
0.61	3	0.44	3	0.44	3	0.25	4
0.47	3	0.33	4	0.33	3	0.20	5
0.37	4	0.25	4	0.25	4	0.17	6
0.25	4	0.20	5	0.20	5	0.14	7
0.20	5	0.16	7	0.16	6	0.13	8
0.16	8	0.14	7	0.14	7	0.11	9
0.14	7	0.12	4	0.12	6	0.09	9
0.13	8	0.11	3	0.11	8		
0.12	7	0.09	3	0.09	8		
0.11	3						
0.09	3						

It is clear that accurate results can be obtained by both methods when the core valence correlation effects are represented by an effective polarization potential involving adjustable parameters. The two different theoretical approaches came independently to the conclusion that *four parameters* should be fitted to experiment.

In most cases, the accuracy of the results is markedly improved, leading to good agreement with the spectroscopic data. For 26 potential curves for which accurate experimental results are available, the average discrepancies of the spectroscopic constants are  $\Delta R_e=0.05$  ( $0.09 a_0$ ),  $\Delta\omega_e=0.86$  ( $1.5\text{ cm}^{-1}$ ),  $\Delta D_e=57$  ( $128\text{ cm}^{-1}$ ) for method A (method B) calculations, respectively. As the assignment of the asymptotes in some experimental studies of intermediate Rydberg states is not confirmed by the present work, new measurements are needed.

Calculations using method A show that the inclusion of  $\text{Na}_2^-$  orbitals with positive energies is important for an adequate representation of the well in the ground state. The method B calculations show that the accuracy of the excited curves correlated to  $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p)$  or to the neighboring  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(nl)$  limits depends markedly upon the introduction of orbitals with the correct dissociation limit. The small discrepancies between the two calculations could be removed by increasing the orbital basis in method A or by adding orbitals with positive energy in the configuration interaction basis of method B. Further possible improvements have been discussed in Ref. 38.

The long range part of the potential curves has been improved and is now in agreement with the asymptotic calculations.<sup>52</sup> The discrepancies at large internuclear distances between two sets of previous calculations have been removed in the previous calculations<sup>32,34</sup> have been removed in the present work. The two methods find the same structures in the excited  $6^1\Sigma_g^+$  curves correlated to the  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(5s)$ . The presence of a well at  $R=30 a_0$  is confirmed, and we find a well-depth of  $2800\text{ cm}^{-1}$ , that is nearly one half of the ground state well-depth. The existence of structures in the asymptotic part of the potential curves is important for the interpretation of collision experiments involving cold excited atoms, and this will be the subject of a separate paper.

#### APPENDIX

We display in the following tables the basis sets used in both calculations. In method A the GTO basis described

by Jeung<sup>32</sup> has been improved. The exponents and coefficients are displayed in Table VII. In method B the basis set is constructed from the generalized Slater orbitals described in Ref. 34; the values of the exponents  $\alpha$  and polynomial degree  $n$  are reported in Table VIII.

- <sup>1</sup> P. Kusch and M. M. Hessel, *J. Chem. Phys.* **68**, 2591 (1978).
- <sup>2</sup> N. W. Carlson, A. J. Taylor, K. M. Jones, and A. L. Schawlow, *Phys. Rev. A* **24**, 822 (1981).
- <sup>3</sup> A. J. Taylor, K. M. Jones, and A. L. Schawlow, *Opt. Commun.* **39**, 47 (1981).
- <sup>4</sup> A. J. Taylor, K. M. Jones, and A. L. Schawlow, *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 994 (1983).
- <sup>5</sup> R. F. Barrow, J. Verges, C. Effantin, K. Hussein, and J. d'Incan, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 179 (1984).
- <sup>6</sup> D. L. Cooper, R. F. Barrow, J. Verges, C. Effantin, and J. d'Incan, *Can. J. Phys.* **62**, 1543 (1984).
- <sup>7</sup> C. Effantin, J. d'Incan, A. J. Ross, R. F. Barrow, and J. Vergès, *J. Phys. B* **17**, 1515 (1984).
- <sup>8</sup> H. J. Vedder, G. K. Chawla, and R. W. Field, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 303 (1984).
- <sup>9</sup> C. Effantin, O. Babaky, K. Hussein, J. d'Incan, and R. Barrow, *J. Phys. B* **18**, 4077 (1985).
- <sup>10</sup> G. Gerber and R. Möller, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 546 (1985).
- <sup>11</sup> Li-Li, S. F. Rice, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, 1178 (1985).
- <sup>12</sup> Li-Li and R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **117**, 245 (1986).
- <sup>13</sup> G. Y. Yan, T. P. Duffey, W.-M. Du, and A. L. Schawlow, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 1829 (1987).
- <sup>14</sup> E. Tiemann, *Z. Phys. D* **5**, 77 (1987).
- <sup>15</sup> G. Y. Yan, B. W. Sterlingand, and A. L. Schawlow, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 2305 (1988).
- <sup>16</sup> O. Babaky and K. Hussein, *Can. J. Phys.* **67**, 912 (1989).
- <sup>17</sup> Li-Li, A. M. Lyyra, and W. C. Stwalley, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 113 (1989).
- <sup>18</sup> X. B. Xie, R. W. Field, Li-Li, A. M. Lyyra, and W. C. Stwalley, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 119 (1989).
- <sup>19</sup> G. Y. Yan, B. W. Sterling, T. Kalka, and A. L. Schawlow, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 1975 (1989).
- <sup>20</sup> G. Y. Yan and A. L. Schawlow, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 2309 (1989).
- <sup>21</sup> R. F. Barrow, C. Amiot, J. Verges, J. d'Incan, C. Effantin, and A. Bernard, *Chem. Phys. Lett.* **183**, 94 (1991).
- <sup>22</sup> H. Wang, T. J. Whang, A. Marjatta Lyyra, Li-Li, and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **94**, 4756 (1991).
- <sup>23</sup> T. J. Whang, H. Wang, A. Marjatta Lyyra, Li-Li, and W. C. Stwalley, *J. Mol. Spectrosc.* **145**, 112 (1991).
- <sup>24</sup> T. J. Whang, A. Marjatta Lyyra, W. C. Stwalley, and Li-Li, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 505 (1991).
- <sup>25</sup> T. J. Whang, W. C. Stwalley, Li-Li, and A. Marjatta Lyyra, *J. Mol. Spectrosc.* **155**, 184 (1992).
- <sup>26</sup> J. H. Nijland, J. A. de Gouw, H. A. Dijkerman, and H. G. M. Heide-  
man, *J. Phys. B* **25**, 2841 (1992), and references therein.
- <sup>27</sup> J. Weiner, F. Masnou-Secuws, and A. Giusti-Suzor, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **26**, 209 (1989), and references therein.
- <sup>28</sup> T. Baumert, B. Bühler, R. Thalweiser, and G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 733 (1990).
- <sup>29</sup> T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser, and G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3753 (1991).
- <sup>30</sup> P. D. Lett, P. S. Jessen, W. D. Phillips, S. L. Rolston, C. I. Westbrook, and P. L. Gould, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2139 (1991), and references therein.
- <sup>31</sup> G. H. Jeung, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **16**, 4289 (1983).
- <sup>32</sup> G. H. Jeung, *Phys. Rev. A* **35**, 26 (1987).
- <sup>33</sup> A. Henriët and F. Masnou-Secuws, *J. Phys. B* **21**, L339 (1988).
- <sup>34</sup> A. Henriët and F. Masnou-Secuws, *J. Phys. B* **23**, 219 (1990).
- <sup>35</sup> G. H. Jeung, J. P. Malrieu, and J. P. Daudey, *J. Chem. Phys.* **77**, 3571 (1982).
- <sup>36</sup> G. H. Jeung, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu, *J. Phys. B* **16**, 699 (1983).
- <sup>37</sup> C. Bottcher and A. Dalgarno, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **340**, 187 (1974).
- <sup>38</sup> M. Foucrault, Ph. Millié, and J. P. Daudey, *J. Chem. Phys.* **96**, 1257 (1992).
- <sup>39</sup> F. Spiegelmann, D. Pavolini, and J. P. Daudey, *J. Phys. B* **22**, 2465 (1989).
- <sup>40</sup> W. Müller and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **80**, 3311 (1984).
- <sup>41</sup> M. Krauss and W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **93**, 4236 (1991).
- <sup>42</sup> Ph. Durand and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
- <sup>43</sup> C. E. Moore, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* **467** (1949).
- <sup>44</sup> F. Spiegelman, J. P. Malrieu, D. Maynau, and J. P. Zurrú, *J. Chem. Phys.* **83**, 69 (1986).
- <sup>45</sup> M. Klapisch, *Comput. Phys. Commun.* **2**, 239 (1971).
- <sup>46</sup> A. Henriët and F. Masnou-Secuws, *Chem. Phys. Lett.* **101**, 535 (1983); A. Henriët, *thèse de troisième cycle*, Orsay, 1983 (unpublished).
- <sup>47</sup> C. Bordas, P. Labastie, J. Chevalere, and M. Broyer, *Chem. Phys.* **129**, 21 (1989).
- <sup>48</sup> A. Henriët, O. Dulieu, and F. Masnou-Secuws, *Z. Phys. D* **18**, 287 (1991).
- <sup>49</sup> H. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 731 (1985).
- <sup>50</sup> A. Henriët and F. Masnou-Secuws *J. Phys. B* **20**, 671 (1987).
- <sup>51</sup> D. D. Konowalow, M. E. Rosenkrantz, and M. L. Olson, *J. Chem. Phys.* **72**, 2612 (1980).
- <sup>52</sup> M. Aubert-Frécon (private communication); G. Hadinger and M. Aubert-Frécon, *J. Mol. Spectrosc.* **151**, 529 (1992).

## IV.2. Compléments

Parmi les résultats expérimentaux évoqués auparavant, nous avons pu réunir pour l'ensemble des symétries moléculaires, les données relatives à l'étude des états peu et très excités de la molécule Na<sub>2</sub>.

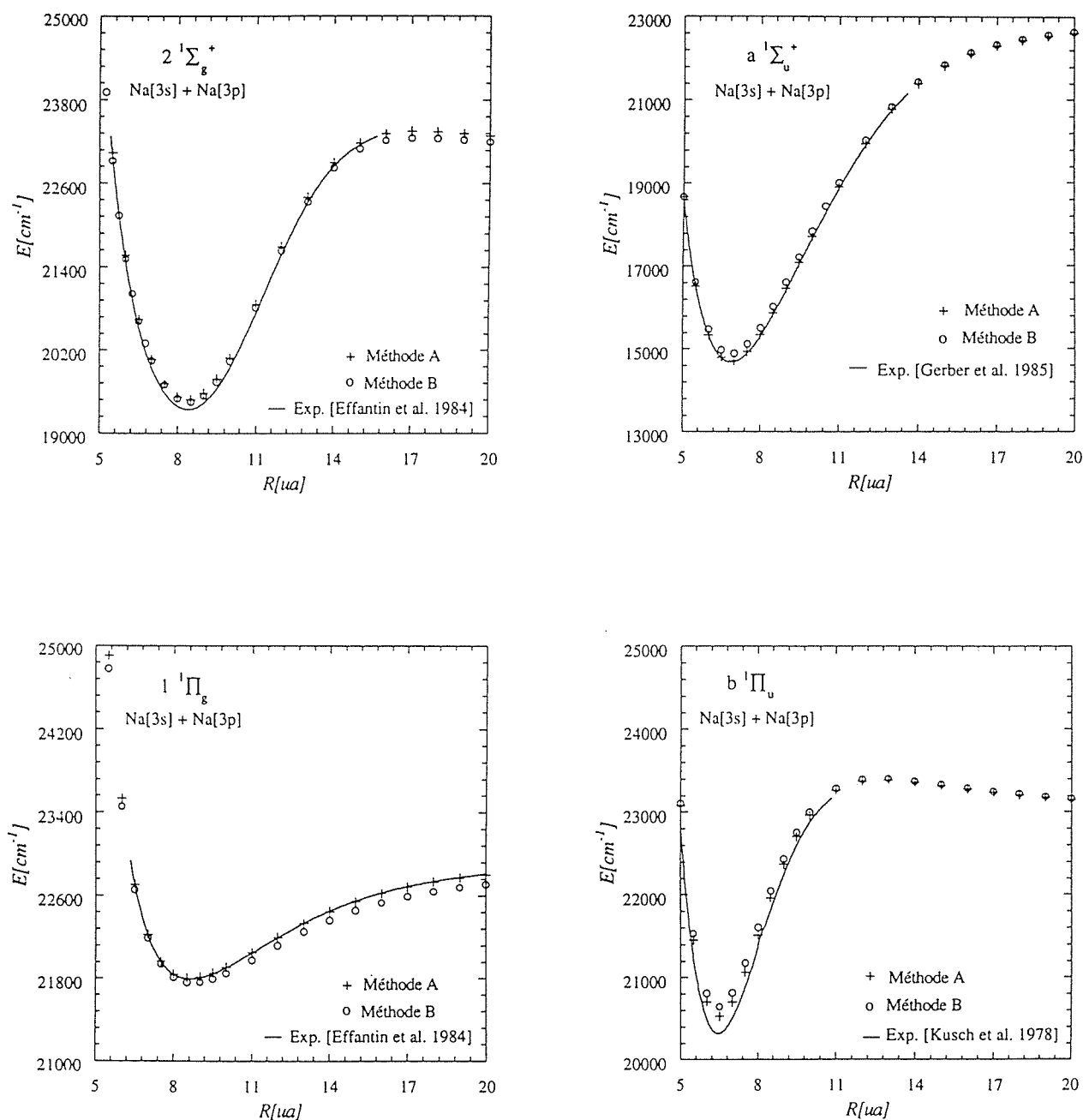
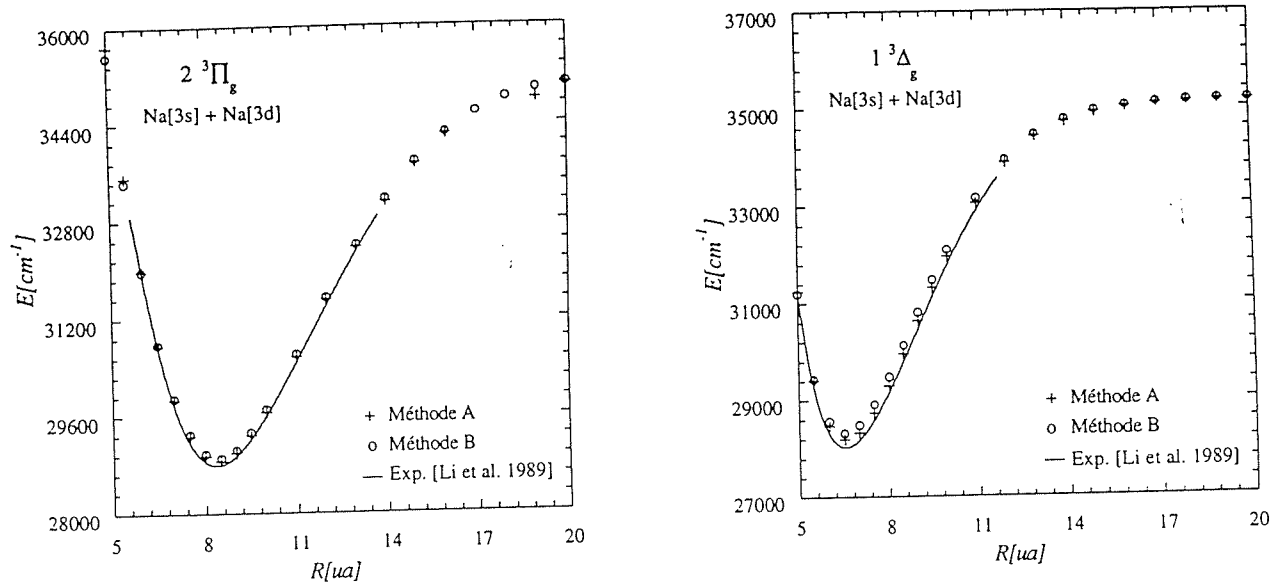


Figure n°IV.9

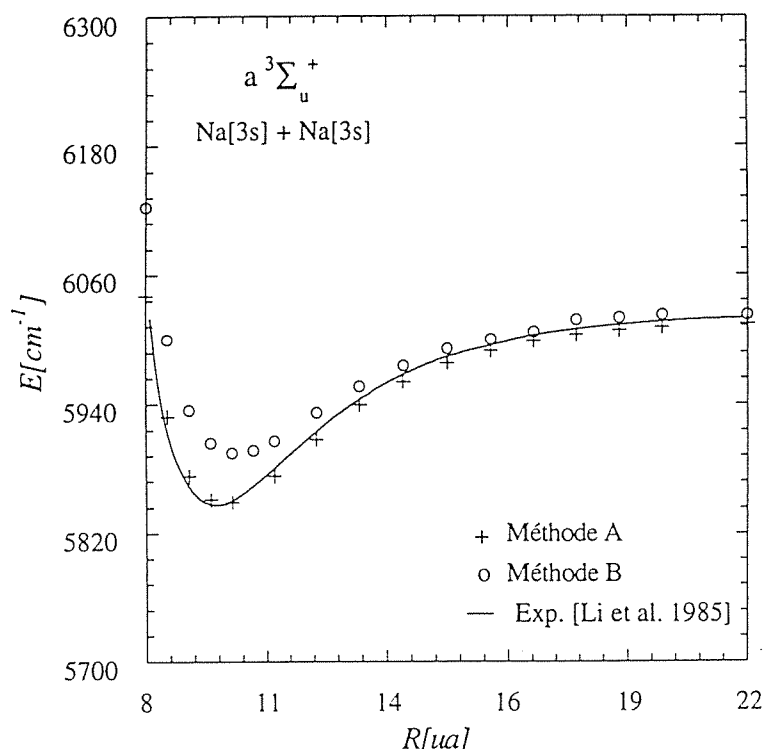
Représentation de la limite asymptotique  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3p]$



*Figure n°IV.10*

*Description de la limite de dissociation Na [3s] + Na [3d]*

Pour les asymptotes Na[3s] + Na[3p] et Na[3s] + Na[3d], les deux méthodes aboutissent à des résultats en très bon accord avec les données expérimentales. Toutefois, aux distances internucléaires inférieures à 10 ua, les états corrélés à ces limites sont mieux décrits par la méthode A. Cette observation se retrouve dans la description de l'asymptote Na[3s] + Na[3s]:

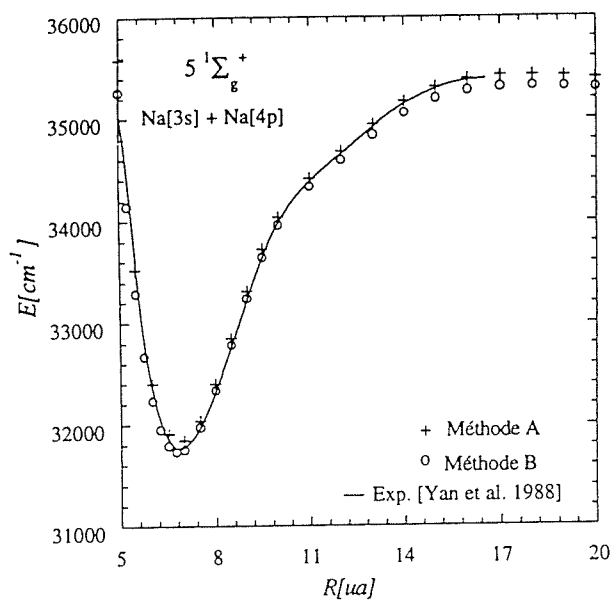


*Figure IV.11*

*Etat  $a^3\Sigma_u^+$  corrélé à la limite  $Na [3s] + Na [3s]$*

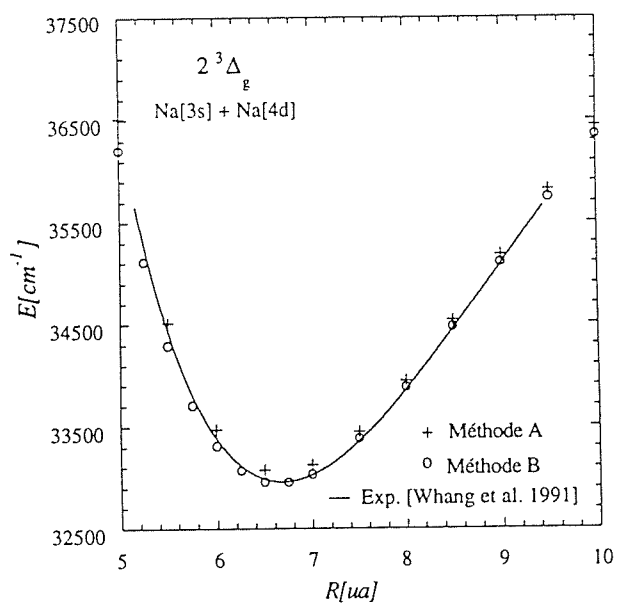
Le puits de cet état est très mal représenté par la méthode B. Ce désaccord, déjà observé pour l'état fondamental  $X^1\Sigma_g^+$ , confirme que la corrélation des deux électrons de valence est mal considérée dans la méthode de potentiel modèle et montre de cette manière l'importance des fonctions du continuum ( absentes de nos calculs) dans cette description.

En outre, comme nous cherchons à décrire les états très excités notamment ceux se dissociant vers les limites asymptotiques proches de  $Na[3p] + Na[3p]$ , nous avons introduit dans nos bases d'interaction, des configurations monoélectroniques très excitées et privilégié leur description au dépend de celle des asymptotes les plus basses. Or pour les états très excités, il s'avère très difficile d'évaluer la qualité de nos résultats théoriques car il existe très peu d'informations expérimentales.



*Figure IV.12*

*Description de l'asymptote Na [3s] + Na [4p]*



*Figure IV.13*

*Etat  $2 \ ^3\Delta_g$  se dissociant vers la limite Na [3s] + Na [4d]*

Néanmoins, contrairement aux états peu excités, la méthode B semble mieux adaptée à la description des états très excités. Cependant, malgré ces différences observées aux courtes distances interatomiques, les deux méthodes sont en excellent accord aux distances internucléaires supérieures à 10 ua:

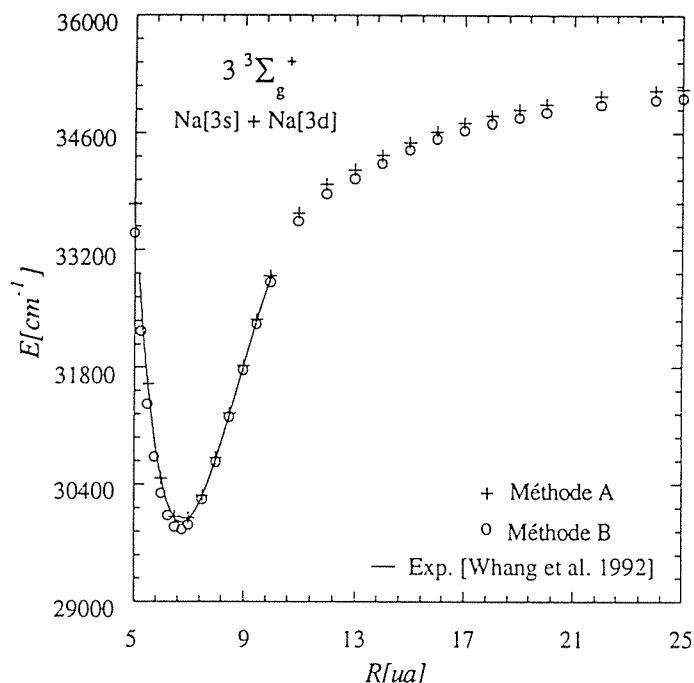
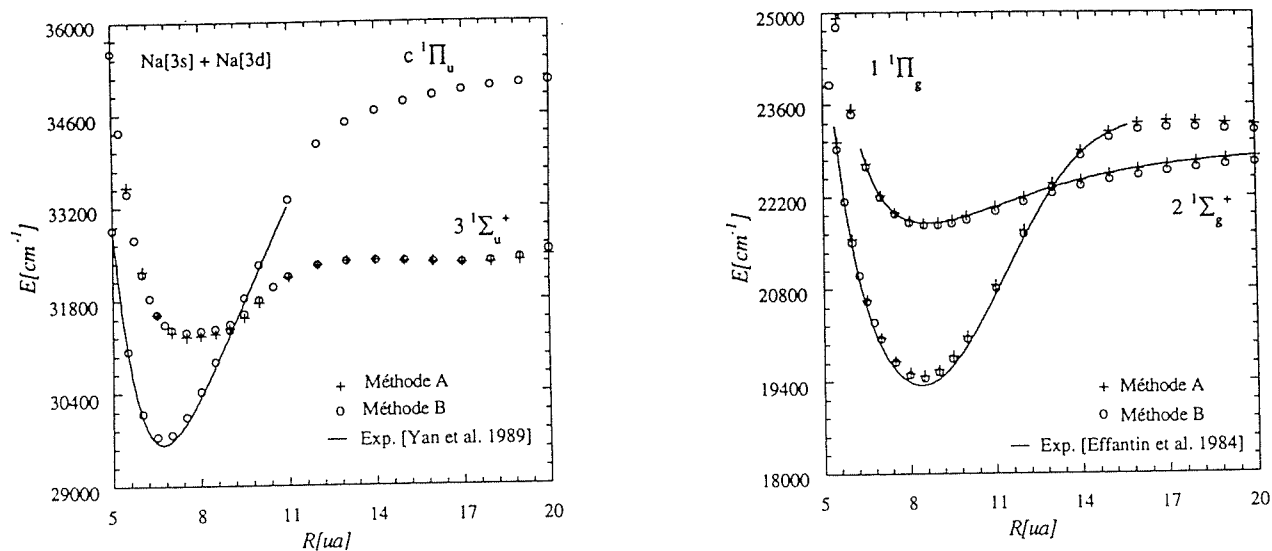


Figure IV.14

Etat  $3^3\Sigma_g^+$  corrélé à l'asymptote  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3d]$

Par ailleurs, nous retrouvons les croisements expérimentaux entre les états  $3^1\Sigma_u^+$  et  $c^1\Pi_u$  reliés aux asymptotes  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3d]$  et entre  $2^1\Sigma_g^+$  et  $1^1\Pi_g$  corrélés à  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3p]$ :



*Figure IV.15*

*Point de croisement entre différents états*

Ainsi pour l'ensemble des symétries moléculaires, les résultats des deux méthodes sont en très bon accord avec les données expérimentales.

### IV.3. Analyse des résultats théoriques

Parmi les travaux théoriques cités dans l'introduction, nous avons comparé nos résultats à ceux de. Valance *et al.*[1982]:



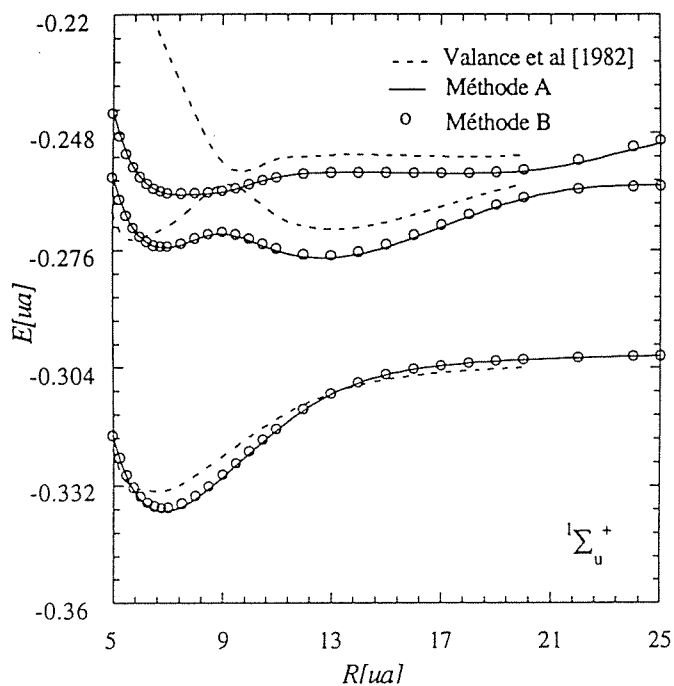
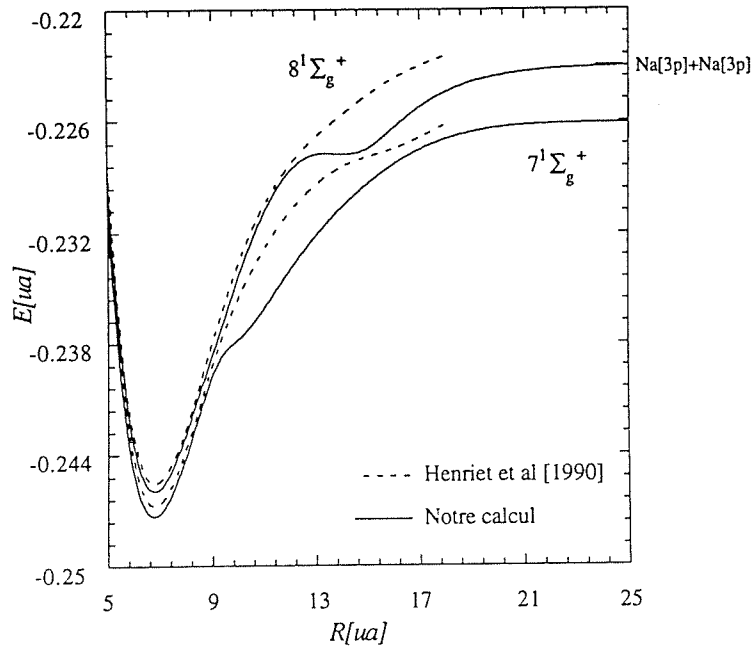


Figure n°IV.16

Comparaison théorique des états  $1^1\Sigma_u^+$ ,  $2^1\Sigma_u^+$  et  $3^1\Sigma_u^+$

Ces différents calculs présentent une très nette discordance. En fait, ces désaccords proviennent d'une mauvaise considération des effets de corrélation coeur-électron externe, pratiquement inexistante dans les calculs antérieurs [Konowalow [1980], Valance *et al.* [1982], Jeung [1987] ]. Ainsi, les efforts portés sur les phénomènes de polarisation coeur-électron de valence (A. Henriët [Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle 1983, Thèse d'Etat 1988], Foucraut *et al.* [1992]) contribuent-ils à améliorer la description de la molécule  $\text{Na}_2$ . Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats pour les états excités à ceux d'Henriët *et al.* [1990]:



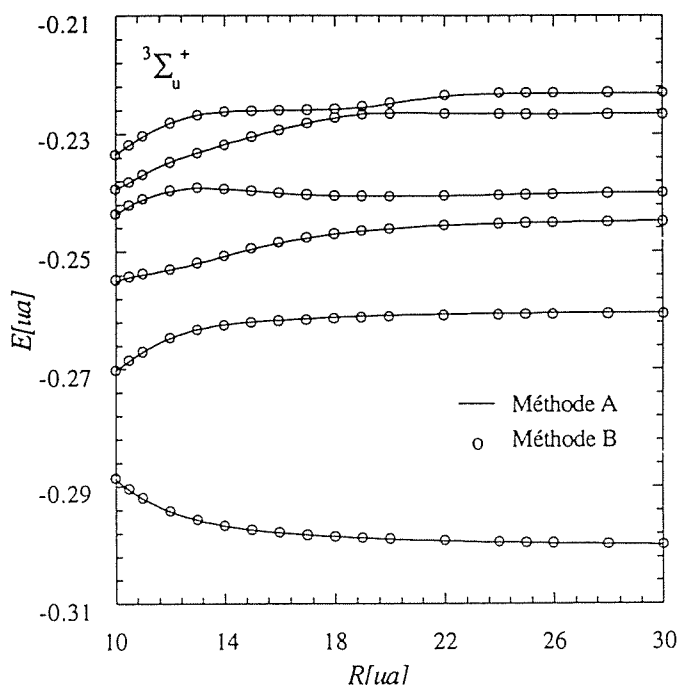
*Figure n°IV.17*

*Comparaison aux premiers résultats de la méthode de potentiel modèle*

Ainsi, la détermination précise des paramètres d'intégration numérique et la considération de configurations très excitées dans les bases d'interaction de configurations participent notablement à l'amélioration des calculs antérieurs, notamment pour les états très excités.

#### IV.4. Conclusion.

Nous avons considérablement amélioré pour les deux méthodes la qualité des premiers calculs [Jeung [1987], Henriet *et al.* [1990]]. L'accord avec les constantes spectroscopiques expérimentales est excellent et est de l'ordre de 1 %. De plus les résultats actuels aboutissent à des valeurs pratiquement identiques aux distances internucléaires comprises entre 10 ua et 30 ua:



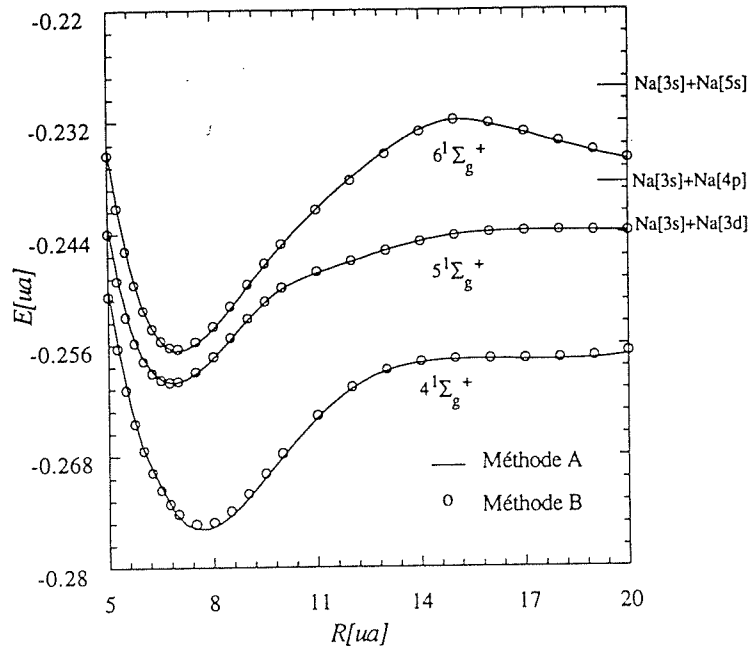
*Figure n°IV 18*

*Résultats actuels pour les états excités  $2^3\Sigma_u^+$ ,  $3^3\Sigma_u^+$ ,  $4^3\Sigma_u^+$ ,  $5^3\Sigma_u^+$ ,  $6^3\Sigma_u^+$  et  $7^3\Sigma_u^+$*

Ainsi, en privilégiant la description des états peu excités, la méthode A semble appropriée au traitement des transitions de structure fine, tandis que la méthode B paraît adaptée à celui de processus collisionnels entre deux atomes de Sodium excités.

Néanmoins, si des orbitales atomiques très diffuses étaient introduites dans la méthode A, et si la corrélation des deux électrons externes était explicitement prise en compte dans la méthode B, les deux méthodes aboutiraient à des résultats similaires pour tous les états.

Nous pouvons donc dans ces conditions, espérer rejoindre aux grandes distances internucléaires les résultats des méthodes asymptotiques développées par le groupe de M. Aubert-Frécon. Pourtant malgré nos efforts, les états très excités  $4^1\Sigma_g^+$ ,  $5^1\Sigma_g^+$ ,  $6^1\Sigma_g^+$  ne convergent toujours pas vers leurs propres limites de dissociation et des structures semblent apparaître vers 20 ua:



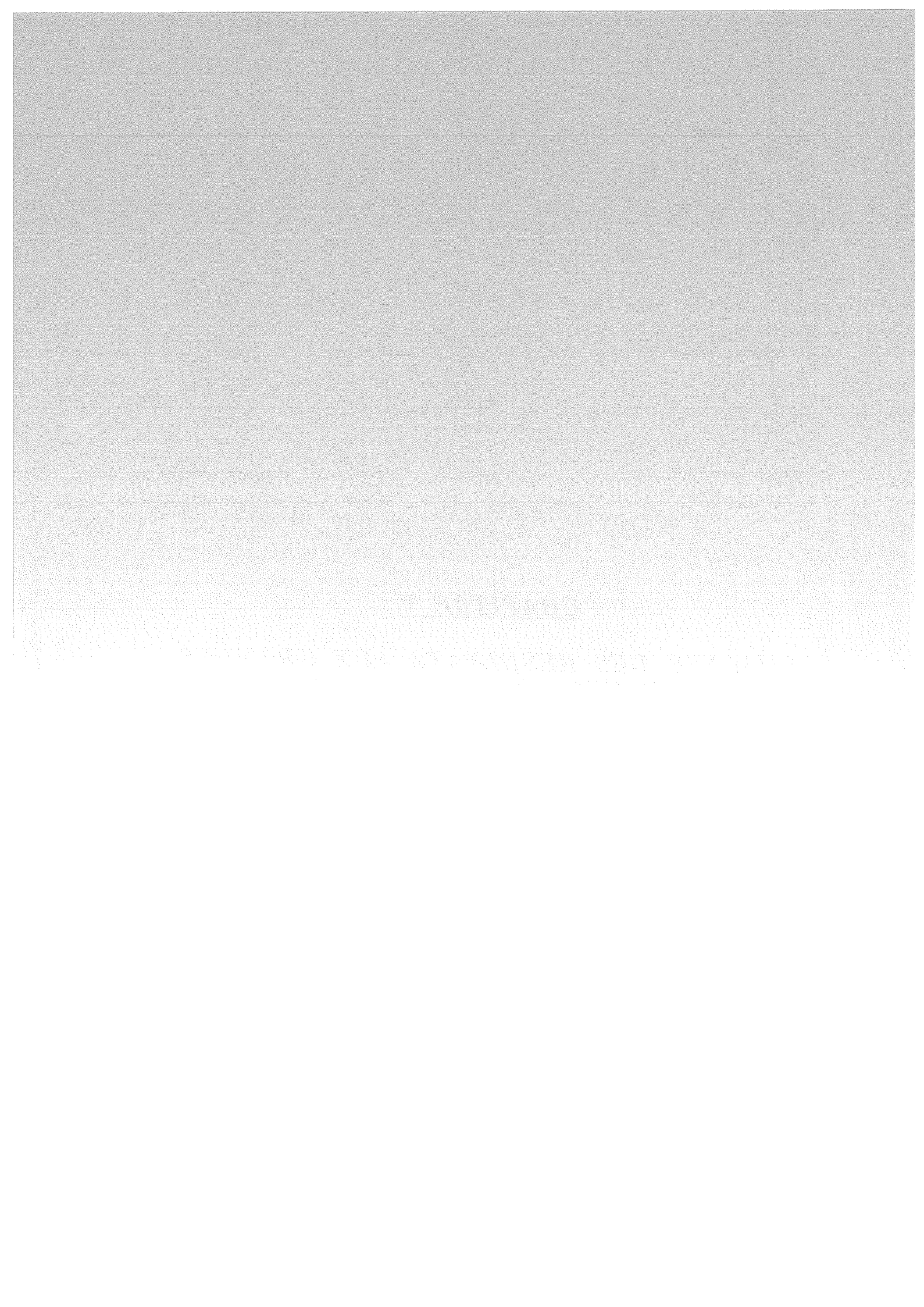
*Figure n°IV.19*

*Résultats actuels pour les états excités  $4^1\Sigma_g^+$ ,  $5^1\Sigma_g^+$ ,  $6^1\Sigma_g^+$*

Aussi nous nous proposons dans le chapitre suivant, de vérifier leur existence.

**CHAPITRE V**

**ANALYSE DES RESULTATS AUX GRANDES  
DISTANCES INTERATOMIQUES**



Aux grandes distances internucléaires, l'énergie d'interaction entre les deux atomes de Sodium peut être représentée par la somme d'un terme coulombien obtenu par un traitement perturbatif à partir des fonctions d'onde des atomes séparés, et d'un terme d'échange qui peut être évalué par les méthodes asymptotiques. Lorsque la distance internucléaire  $R$  diminue, les fonctions d'onde des deux atomes se recouvrent et les phénomènes d'échange s'intensifient. Il s'avère alors nécessaire d'effectuer un traitement moléculaire basé sur l'utilisation des méthodes présentées précédemment. Aussi, afin d'évaluer la zone de raccordement entre les méthodes asymptotiques très utilisées par les expérimentateurs et les notres, nous nous proposons de comparer nos résultats à ceux du groupe de M. Aubert-Frécon.

### V.1. Description de la limite asymptotique $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3p]$ .

A l'exception des symétries  $^1\Sigma_g^+$  et  $^3\Sigma_u^+$  pour lesquelles l'accord n'est réalisé qu'à partir de 20 ua, les méthodes ab-initio et asymptotiques sont en très bon accord aux distances internucléaires supérieures à 15 ua:

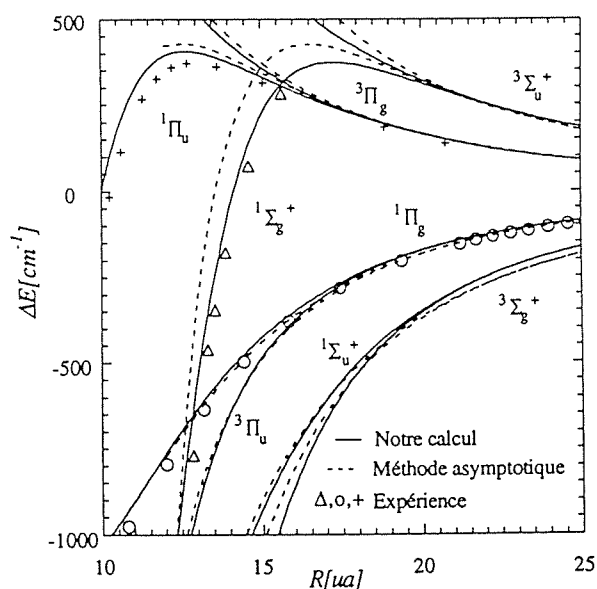


Figure n°V.1

*Etats adiabatiques se dissociant vers l'asymptote  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3p]$*

De plus, nous retrouvons les données expérimentales des états  $b^1\Pi_u$  (Richter et al.[1991]),  $2^1\Sigma_g^+$  et  $1^1\Pi_g$  (Effantin et al.[1984]) et les barrières de potentiel des états  $2^1\Sigma_g^+$  et  $b^1\Pi_u$  sont très bien reproduites:

Etat moléculaire	position $R_b$ [ua]	Hauteur $E_b$ [cm <sup>-1</sup> ]
$2^1\Sigma_g^+$		
Méthode A	17.00	360.00
Méthode B	17.00	371.00
Méthode asymptotique	17.00	421.00
$b^1\Pi_u$		
Exp. Richter <i>et al.</i> [1991]	12.92	370.69
Méthode A	13.00	397.70
Méthode B	13.00	402.90
Méthode asymptotique	12.60	429.00

Tableau n°V.1

Barrière de potentiel

Parallèlement, nous avons déterminé puis comparé à l'estimation asymptotique, l'interaction d'échange pour les états  $\Pi$  et les états  $\Sigma$ , d'expression :

$$E_{\text{ech}} = \frac{{}^1E_{g,u} - {}^3E_{u,g}}{2} \quad [\text{V.1}]$$

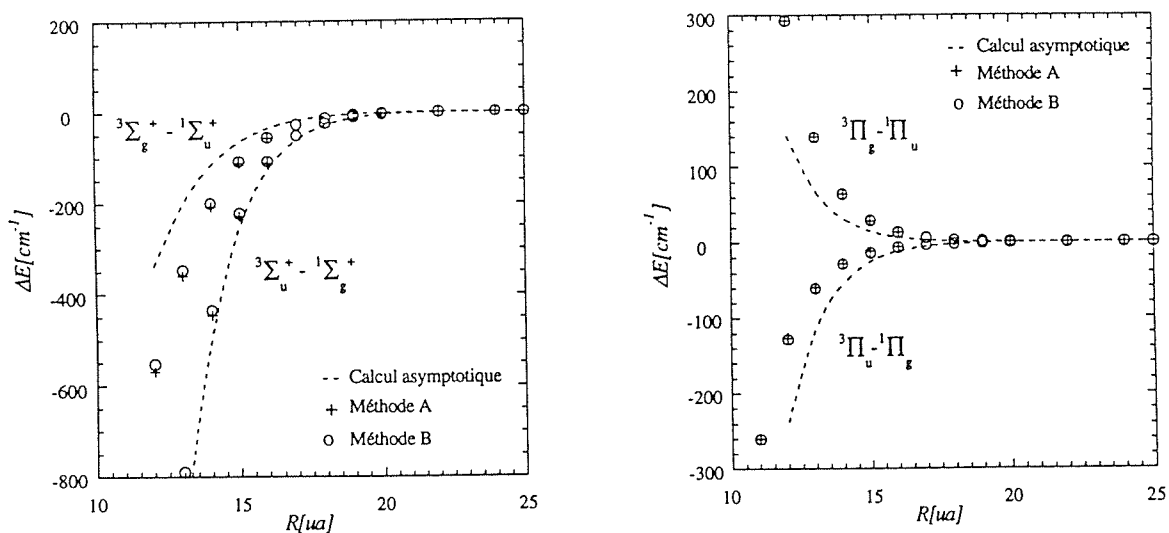


Figure n°V.2

Interaction d'échange pour les états  $\Pi$  et  $\Sigma$



Pour les états  $\Pi$ , cette dernière se trouve aussi bien représentée dans les calculs asymptotiques que dans les nôtres. Par contre, l'accord est moins bon pour les états  $\Sigma$ . Nous interpréterons ce résultat au paragraphe [V.2].

Pour étudier un processus collisionnel entre atomes froids, nous devons introduire dans nos calculs l'interaction spin-orbite. Son introduction n'est possible qu'aux distances internucléaires suffisamment grandes [ $R \approx 20$  ua] pour que les fonctions d'onde moléculaires puissent être considérées comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Nous avons reporté leur décomposition et les matrices d'interaction spin-orbite dans l'appendice de ce chapitre. Aussi, nous avons déterminé les courbes de potentiel adiabatiques dans le cas c de Hund, des états se dissociant vers les asymptotes  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3p^2P_{1/2}]$  et  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3p^2P_{3/2}]$

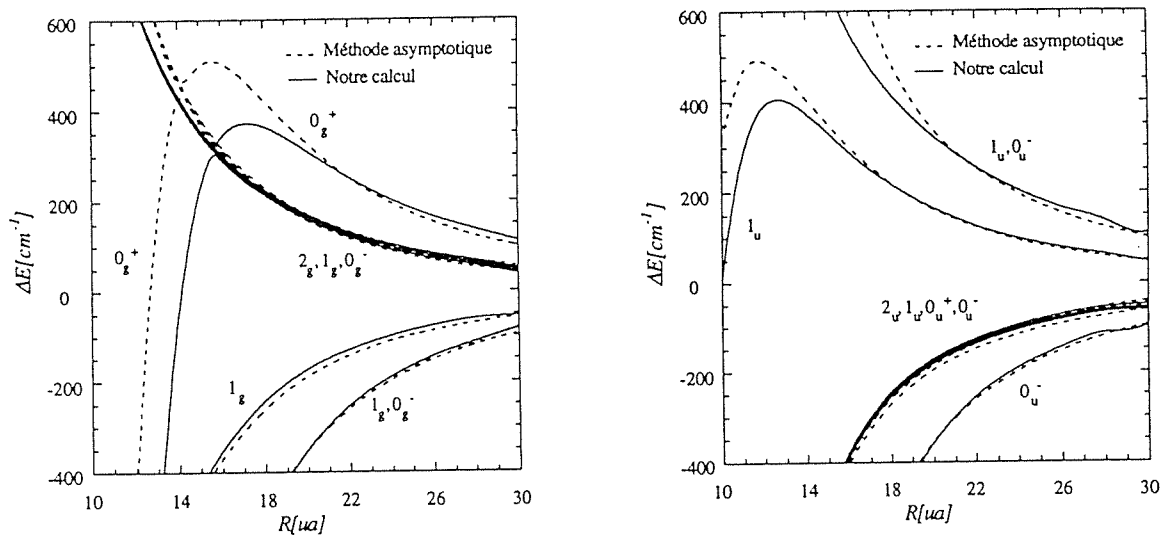


Figure n°V.3

Etats adiabatiques dans le cas c de Hund

L'accord avec les données asymptotiques est très satisfaisant. Pour les deux états  $0_g^+$ , nous trouvons le croisement évité prédit par Dashevskaya *et al.*[1969]:

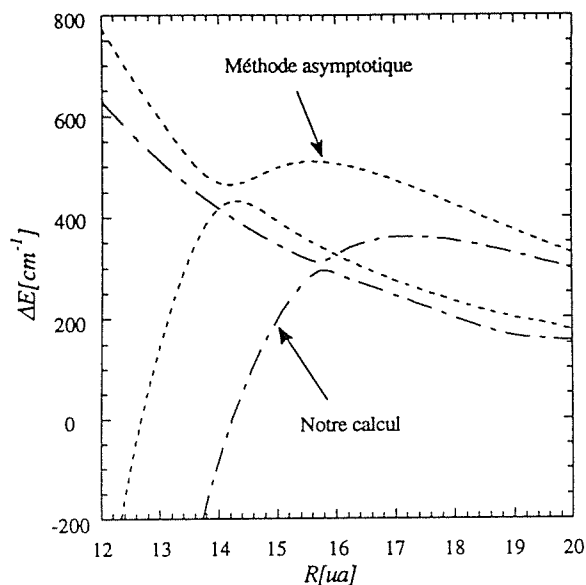


Figure n°V.4

Croisement évité entre les deux états  $0_g^+$

Les caractéristiques de ce dernier sont rassemblées dans ce tableau:

	$R_c [ua]$	$\Delta E [cm^{-1}]$
Méthode A	15.70	14.00
Méthode B	15.70	18.00
Méthode asymptotique	14.00	50.00

Tableau n°V.2

Données du croisement évité

Par ailleurs, nous retrouvons le croisement entre les états  $0_g^+$  (se dissociant vers  $Na[3s] + Na[3p^2P_{3/2}]$ ) et  $1_g$  proposés par ces auteurs, à 12.90 ua pour les méthodes A et B contre 14.00 ua pour les calculs asymptotiques. De plus, le croisement entre les états  $0_u^+$  et  $1_u$  localisé par Dashevskaya *et al.* [1969] à 43 ua, se situe dans nos calculs à 42.80 ua.

Ainsi, les trois méthodes retrouvent la position des croisements évaluée par Dashevskaya *et al.* [1969], qui peuvent jouer un rôle important dans les collisions entre atomes froids accompagnées d'un changement de structure fine.

Dans l'ensemble, l'accord entre les trois méthodes est très satisfaisant et la jonction des divers résultats semble s'effectuer aux alentours de 20 ua.

## V.2. Représentation des limites de dissociation très excitées.

Les courbes de potentiel adiabatiques  $1\Sigma_g^+$  et  $1\Sigma_u^+$  présentent aux distances interatomiques supérieures à 15 ua, des croisement évités absents des courbes de potentiel asymptotiques.

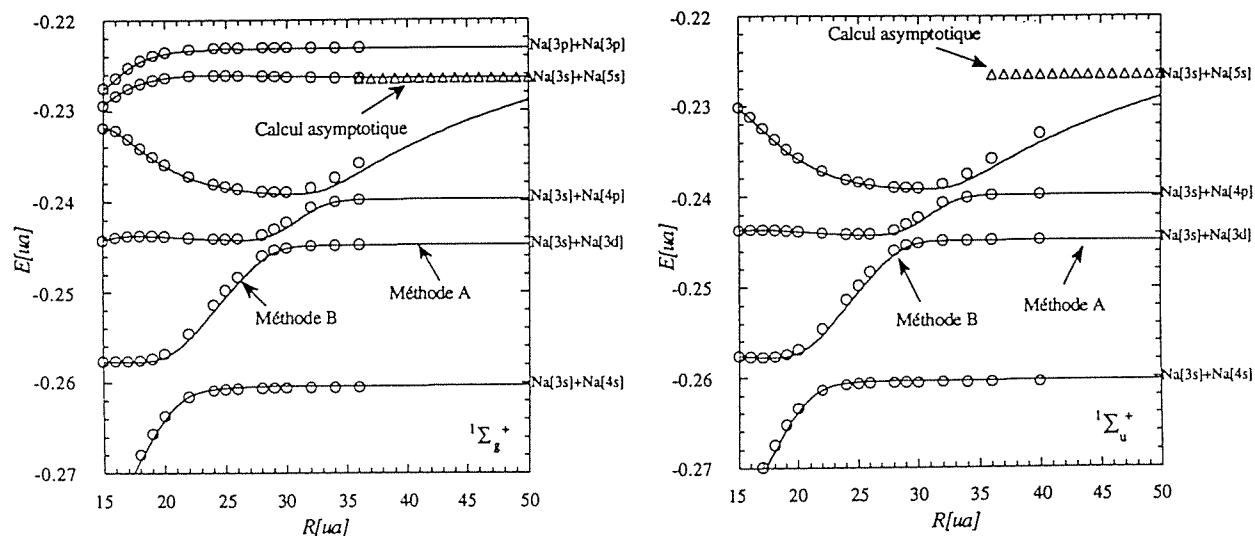


Figure n°V.5

Courbes de potentiel adiabatiques de symétrie  $1\Sigma_g^+$  et  $1\Sigma_u^+$

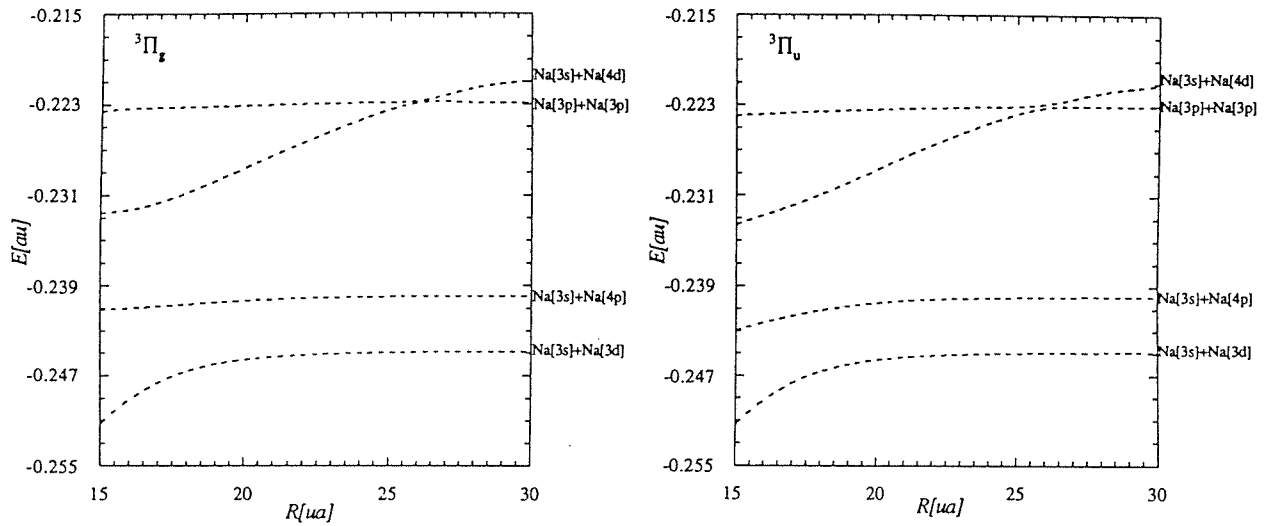
Nous obtenons pour les états  $5^1\Sigma_g^+$ ,  $6^1\Sigma_g^+$ ,  $4^1\Sigma_u^+$  et  $5^1\Sigma_u^+$ , des puits de potentiel dont la position et la profondeur sont reportées dans ce tableau:

	$R[ua]$	$E[cm^{-1}]$
$5^1\Sigma_g^+$	26.00	105.00
$6^1\Sigma_g^+$	30.00	1609.00
$4^1\Sigma_u^+$	26.00	134.00
$5^1\Sigma_u^+$	30.00	2065.00

Tableau n°V.3

Caractéristiques des puits de potentiel aux grandes distances internucléaires

Par ailleurs, nous notons la présence de croisements évités entre des états corrélés aux limites asymptotiques  $Na[3p] + Na[3p]$  et  $Na[3s] + Na[4d]$  pour les symétries moléculaires  $3\Pi_g$  et  $3\Pi_u$ .



*Figure n°V.6*  
*Courbes de potentiel adiabatiques de symétrie  $^3\Pi_g$  et  $^3\Pi_u$*

Pour interpréter ces structures, nous avons appliqué la méthode de diabatisation proposée par B. Lévy. Celle-ci nous permet à partir des états adiabatiques de déterminer les états diabatiques se dissociant soit vers les asymptotes dites covalentes  $\text{Na}[nl] + \text{Na}[n'l']$ , soit vers les asymptotes de type ionique  $\text{Na}^+ + \text{Na}^-$ . Dans cette approche, nous sommes amenés à définir deux espaces.

- Le premier  $\mathcal{E}_1$  représente les états adiabatiques corrélés aux limites asymptotiques comprises entre  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3s]$  et  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[4f]$ . Ces derniers d'énergie  $E_k$  se trouvent décrits par les fonctions d'onde  $\Phi_k$  d'expression:

$$\Phi_k = \sum_{i=1}^N c_{ik} \phi_i \quad [\text{V.2}]$$

Où  $\phi_i$  est un déterminant de Slater et  $N$  leur nombre.

Les états  $\Phi_k$  sont issus d'une interaction de configurations totale d'orbitales moléculaires de symétrie donnée (chapitre IV) et sont orthogonaux.

- Le second  $\mathcal{E}_2$  est affilié à la description asymptotique des limites de dissociation  $\text{Na}[nl] + \text{Na}[n'l']$  des états adiabatiques  $\Phi_k$ , constitués dans ce cas, à partir de produits antisymétrisés de fonctions atomiques disposées sur les deux centres. De plus, cet espace contient les fonctions d'onde associées à la représentation de l'ion  $\text{Na}^-$  dans son état fondamental ou porté dans un

état excité. Celles-ci proviennent d'une interaction de configurations totale d'orbitales atomiques du Sodium. Actuellement, seuls l'état fondamental  $^1S$  et l'état instable  $^3P$  ont été étudiés expérimentalement pour le premier et théoriquement pour le second (Sinclair et Nesbet [1973]). Aussi suivant la symétrie moléculaire, nous introduirons l'un ou l'autre de ces états ioniques. Par ailleurs dans cet espace, les états résultants  $\bar{\Phi}_k$  ne sont ni orthogonaux aux états adiabatiques  $\Phi_k$ , ni entre eux.

L'objectif de cette méthode est de définir un hamiltonien effectif diabatique  $H'$  dont les valeurs propres correspondent aux énergies adiabatiques  $E_k$ . Pour cela, nous projetons tout d'abord nos états adiabatiques  $\Phi_k$  sur la base de fonctions non orthogonales  $\bar{\Phi}_k$  de dimension  $M$ . Compte-tenu des caractéristiques de l'espace  $\mathcal{E}_2$ , ces projections  $\bar{\rho}_k$  ne sont pas orthonormalisées. Aussi avant de déterminer les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif diabatique  $H'$ , nous devons procéder à leur orthonormalisation. Ces dernières s'écrivent :

$$\bar{\rho}_k = \sum_{p=1}^M d_{pk} |\bar{\Phi}_p\rangle \quad [V.3]$$

$$\text{où } d_{pk} = \sum_{q=1}^M \frac{e_{qk}}{\sqrt{[\langle \bar{\Phi}_p | \bar{\Phi}_q \rangle]}} \quad [V.4]$$

$$\text{avec } e_{qk} = \sum_{r=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{\langle \bar{\Phi}_r | \phi_i \rangle}{[\langle \bar{\Phi}_q | \bar{\Phi}_r \rangle]} c_{ik} \quad [V.5]$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien ont alors pour expression:

$$H'_{pq} = \sum_{k=1}^M \langle \bar{\Phi}_p | \bar{\rho}_k \rangle E_k \langle \bar{\rho}_k | \bar{\Phi}_q \rangle \quad [V.6]$$

Les éléments diagonaux  $H'_{pp}$  correspondent aux énergies diabatiques et les éléments non diagonaux aux couplages entre les différents états diabatiques  $\bar{\Phi}_p$ .

Nous avons déterminé les énergies des états diabatiques se dissociant vers des asymptotes comprises entre  $\text{Na}[3s] + \text{N}[3s]$  et  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[4f]$  pour des distances internucléaires comprises entre 14 ua et 60 ua. Les données numériques sont rassemblées dans l'annexe V.

Pour les symétries moléculaires  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^3\Pi_g$  et  $^3\Pi_u$ , nous avons obtenu les résultats suivants :

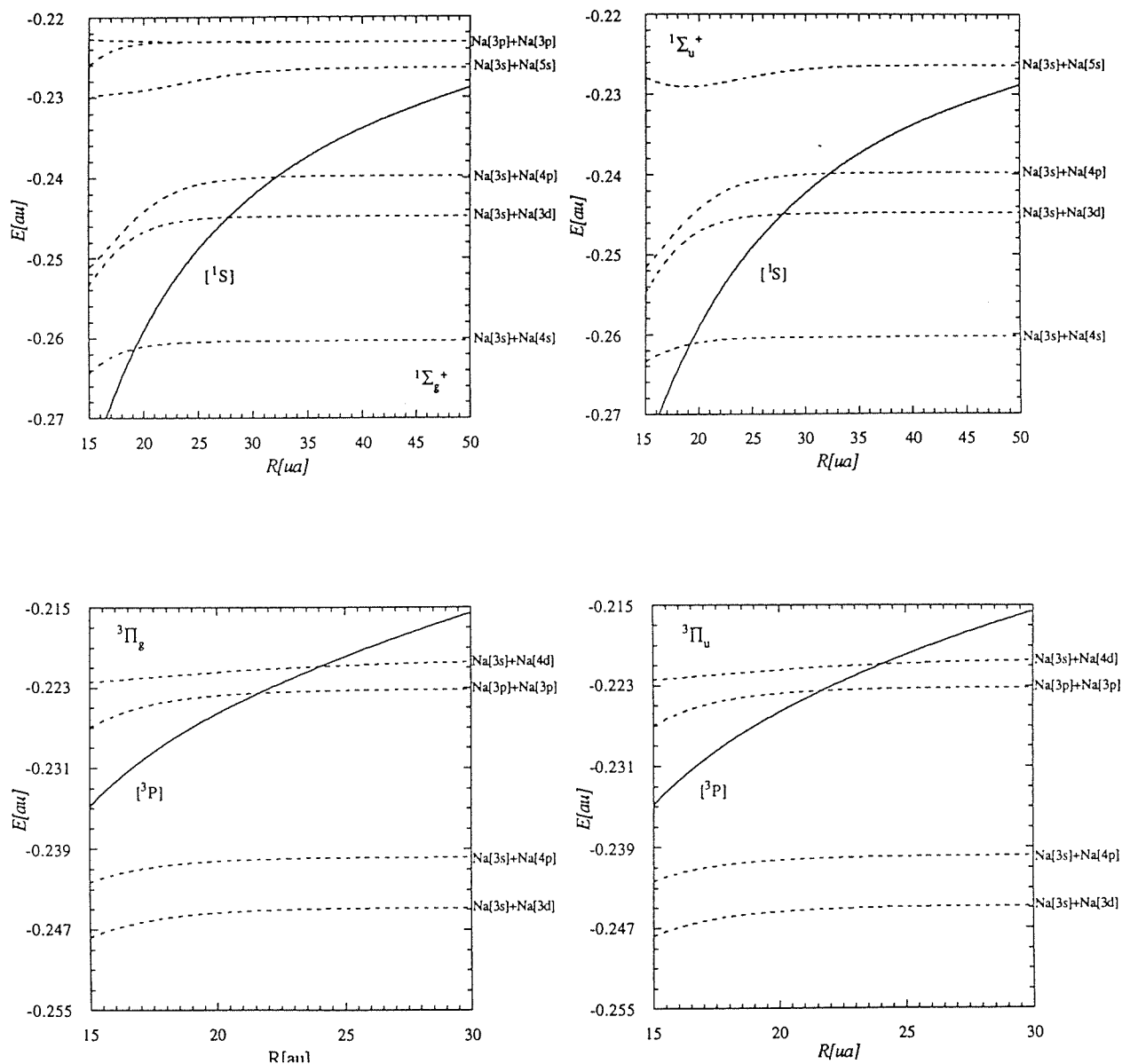
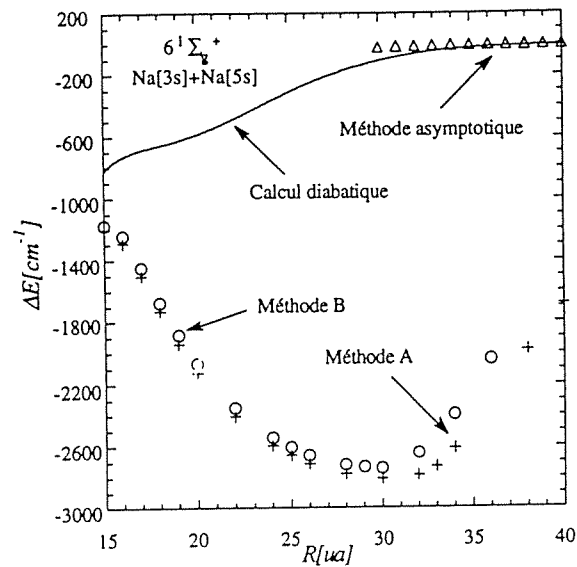


Figure n°V.7

Courbes de potentiel adiabatiques de symétrie  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^3\Pi_g$  et  $^3\Pi_u$

Ainsi, toutes les structures observées aux grandes distances peuvent être interprétées comme des pseudo-croisements des courbes de l'état ionique stable  $^1S$  ou instable  $^3P$  avec celles des états adiabatiques. Le puits de potentiel observé pour l'état  $^6^1\Sigma_g^+$  a disparu dans les calculs adiabatiques et nous retrouvons les résultats asymptotiques:



*Figure n°V.8*  
 Comparaison pour l'état  $6^1\Sigma_g^+$

Aussi grâce à cette représentation diabatique, nous avons pu donner une signification physique de toutes les structures présentes aux grandes distances interatomiques dans diverses symétries moléculaires et notamment, de la présence du double puits de l'état adiabatique  $2^1\Sigma_u^+$  associé à l'asymptote  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[4s]$ .

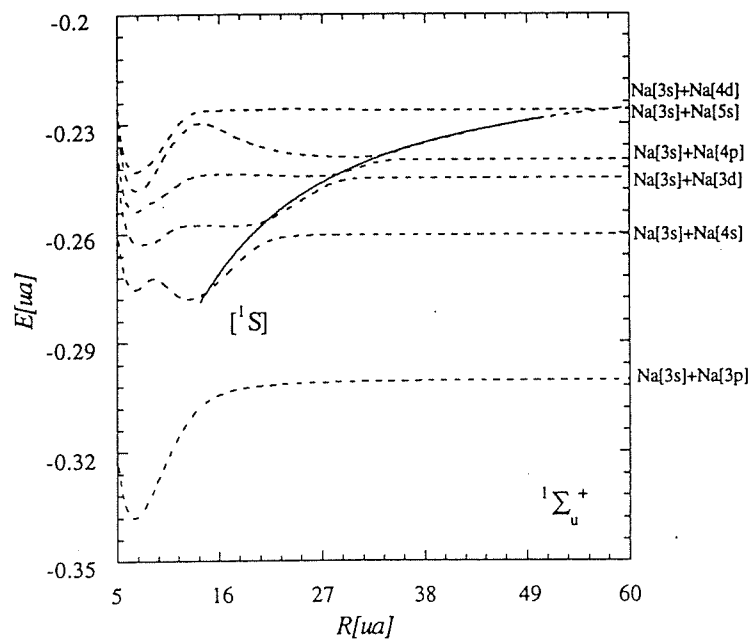


Figure n°V.9

Influence de l'état ionique stable sur l'état  $2^1\Sigma_u^+$

Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats diabatiques aux données asymptotiques et adiabatiques pour les états  $2^1\Sigma_g^+$  et  $2^3\Sigma_u^+$ :

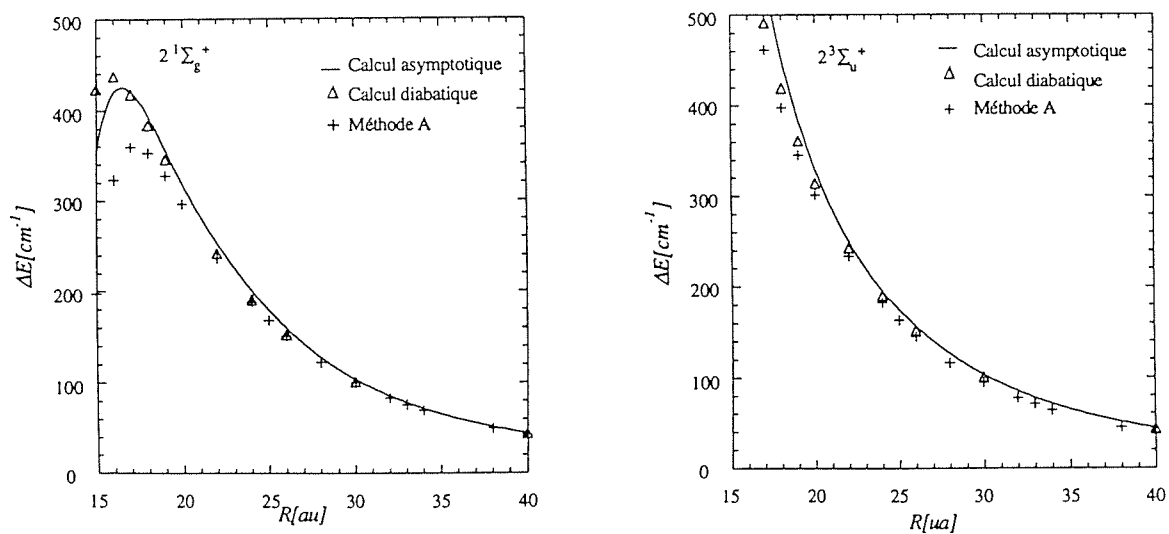


Figure n°V.10

Influence de la diabatisation sur les états  $2^1\Sigma_g^+$  et  $2^3\Sigma_u^+$



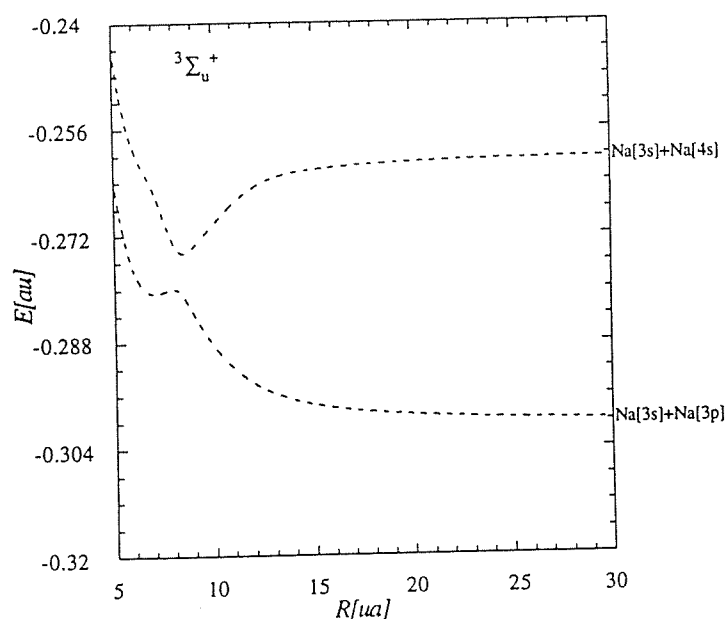
Désormais nous retrouvons par cette méthode, les résultats asymptotiques. De plus, nous remarquons que l'état diabatique  $2^3\Sigma_u^+$  se situe au dessus de l'état adiabatique correspondant, ce qui montre que ce dernier se trouve en fait repoussé par un état voisin et que cette interaction n'est pas considérée dans les calculs asymptotiques. En analysant les éléments non diagonaux de l'hamiltonien effectif diabatique  $H'$ , nous pouvons évaluer le couplage en ua de cet état avec les états diabatiques voisins.

	$1^3\Sigma_u^+[3s+3s]$	$3^3\Sigma_u^+[3s+4s]$	$4^3\Sigma_u^+[3s+3d]$	$5^3\Sigma_u^+[3s+4p]$
$R = 14 \text{ ua}$	$2.43 \cdot 10^{-3}$	$-1.11 \cdot 10^{-2}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-2}$
$R = 16 \text{ ua}$	$6.13 \cdot 10^{-4}$	$-4.19 \cdot 10^{-3}$	$8.10 \cdot 10^{-3}$	$8.14 \cdot 10^{-3}$
$R = 20 \text{ ua}$	$6.85 \cdot 10^{-4}$	$-3.73 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$
$R = 25 \text{ ua}$	$4.54 \cdot 10^{-5}$	$3.93 \cdot 10^{-5}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$4.64 \cdot 10^{-5}$

*Tableau n°V.4*

*Couplages entre l'état diabatique  $2^3\Sigma_u^+$  et les états voisins*

Les couplages obtenus ne sont pas négligeables aux distances interatomiques inférieures à 20 ua. Par ailleurs, on remarque que l'interaction entre cet état et celui se dissociant vers l'asymptote  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[4s]$  est important principalement à 14 ua. Or les états adiabatiques  $2^3\Sigma_u^+$  et  $3^3\Sigma_u^+$ , convergeant respectivement vers les limites  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3p]$  et  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[4s]$ , présentent un croisement évité vers 10 ua.

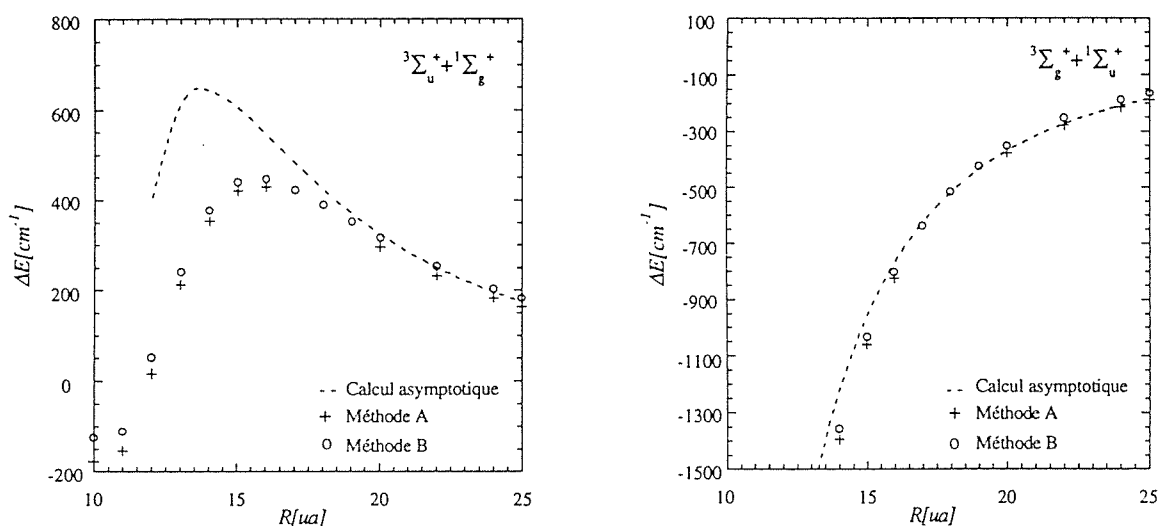


*Figure n°V.11*

*Croisement évité entre les états  $2^3\Sigma_u^+$  et  $3^3\Sigma_u^+$*

Dans ces conditions, les fonctions d'ondes de ces états moléculaires ne peuvent pas s'exprimer simplement aux distances supérieures à 10 ua, à partir des fonctions d'onde des atomes séparés correspondants. Aussi pour interpréter le désaccord observé auparavant pour cet état, nous avons déterminé l'interaction coulombienne correspondante, d'expression :

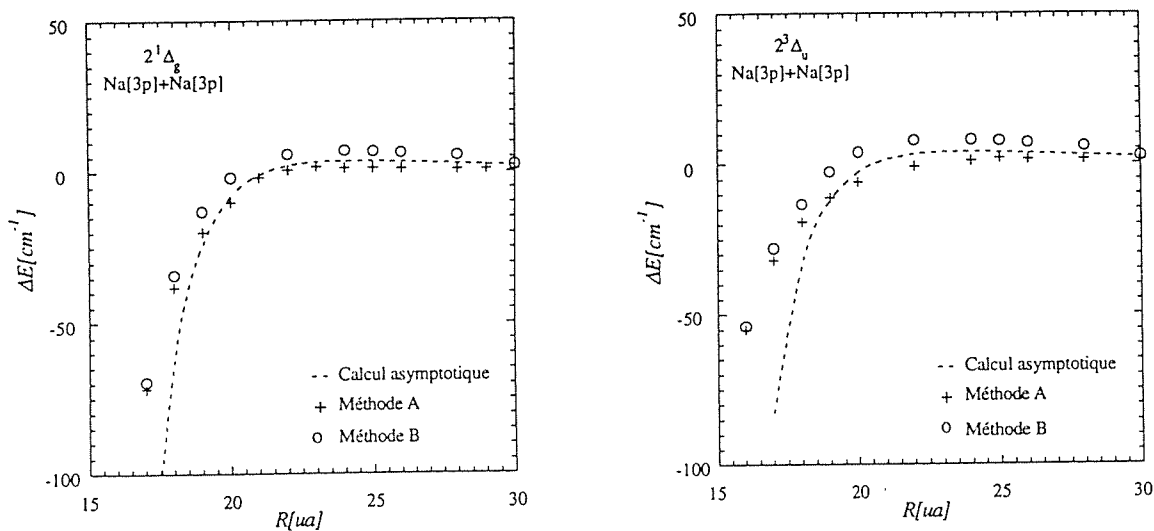
$$E_{\text{cou}} = \frac{{}^1E_{g,u} + {}^3E_{u,g}}{2} \quad [\text{V.7}]$$



*Figure n°V.12*  
*Interaction coulombienne*

Les résultats sont très disparates et montrent que l'estimation de l'interaction coulombienne par une méthode asymptotique sans interaction de configurations, se trouve erronée pour ces états.

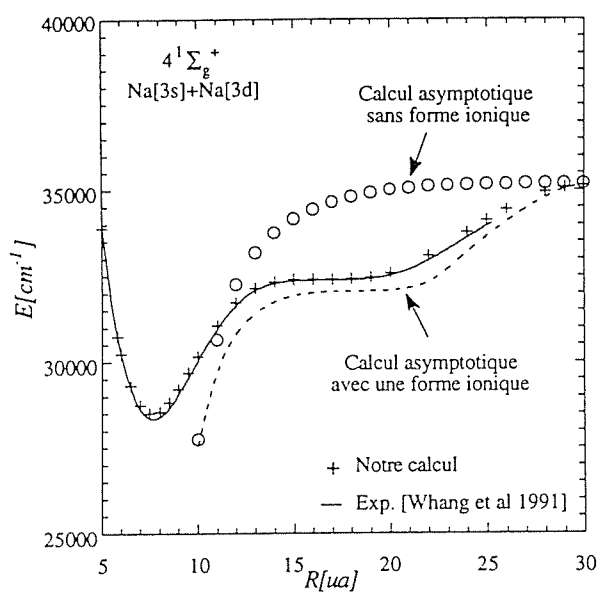
Pour les symétries moléculaires où aucune forme ionique n'a été identifiée, l'accord avec les calculs asymptotiques est très satisfaisant notamment pour les états reliés à la limite de dissociation  $\text{Na}[3p] + \text{Na}[3p]$ .



*Figure n°V.13*  
*Comparaison des états  $2^1\Delta_g$  et  $2^3\Delta_u$*

En comparant les courbes diabatiques aux calculs asymptotiques, nous avons montré pour les symétries moléculaires où un état ionique intervient, que l'introduction des états ioniques dans les calculs asymptotiques devenait inévitable.

Récemment, l'équipe de M. Aubert-frécon a introduit pour les états  $\Sigma$ , l'interaction entre un état covalent de type  $\text{Na}[nl] + \text{Na}[n'l']$  et un état ionique de la forme  $\text{Na}^+ + \text{Na}^-$ , dans sa méthodologie et obtient désormais des résultats très proches des calculs *ab-initio*:



*Figure n°V.14*  
 Comparaison actuelle des états  $4^1\Sigma_g^+$

### V.3. Compléments.

Nous avons également constaté dans les symétries  ${}^1\Pi_{g,u}$ ,  ${}^1\Delta_g$  et  ${}^3\Delta_u$  des croisements évités entre des états excités convergeant notamment vers la limite de dissociation  $\text{Na}[3p] + \text{Na}[3p]$ .

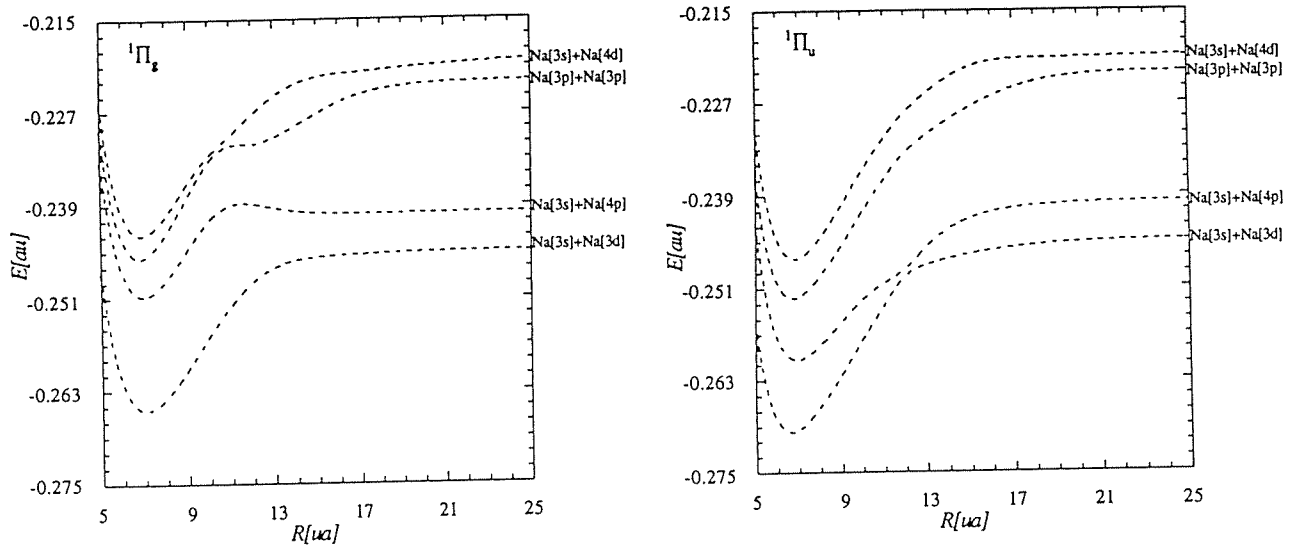


Figure n°V.15  
Etats adiabatiques  ${}^1\Pi_g$  et  ${}^1\Pi_u$

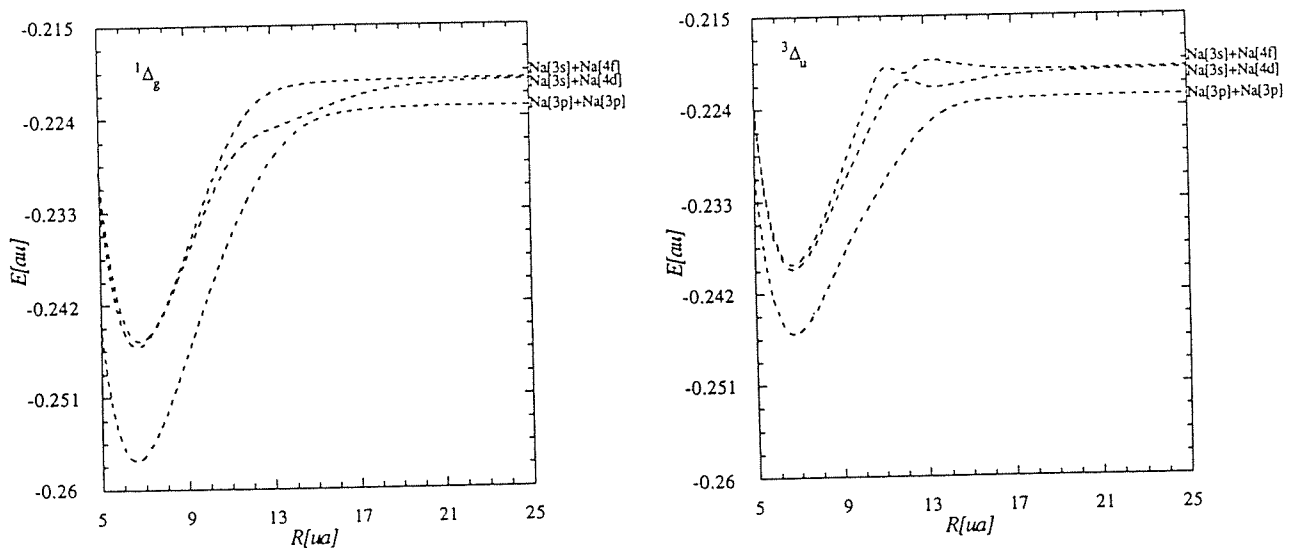
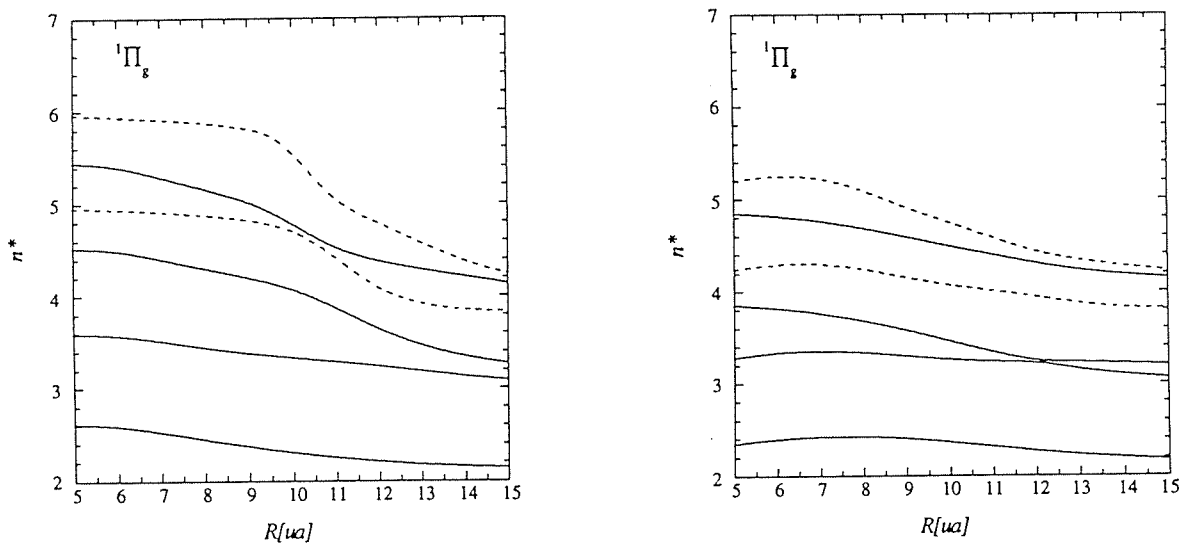


Figure n°V.16  
Etats adiabatiques  ${}^1\Delta_g$  et  ${}^3\Delta_u$

Or aucune forme ionique n'a été indentifiée dans ces symétries moléculaires et ces structures apparaissent à des distances internucléaires trop courtes pour coïncider avec le passage d'une courbe ionique sur les courbes de potentiel adiabatiques.

Comme pour l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$ , on peut également déterminer les séries de Rydberg associées aux états adiabatiques de la molécule  $\text{Na}_2$ . Aussi, si on s'intéresse à la variation du nombre quantique effectif  $n^*$  des états adiabatiques en fonction de la distance internucléaire, on remarque qu'aux distances où se produisent ces croisements évités, les courbes correspondantes s'écartent d'une progression régulière d'une série de Rydberg.



*Figure n°V.17*

*Nombre quantique  $n^*$  des états adiabatiques  $^1\Pi_g$  et  $^1\Pi_u$*

Par construction, nos états adiabatiques se décomposent en premier lieu, sur des configurations monoexcitées puis sur des configurations diexcitées d'orbitales monoélectroniques de l'ion  $\text{Na}_2^+$ . On peut alors diagonaliser partiellement l'hamiltonien moléculaire  $H$  dans le premier espace appelé  $P$ , puis dans le second nommé  $Q$ . Ces diagonalisations nous permettent de décrire les états diabatiques associés respectivement à la description des états simplement excités et à celle des états doublement excités.

Lors du développement de cette méthode de diabatation, Henri $\acute{e}$ t *et al.* [1991] ont montré que des états doublement excités diabatiques reliés principalement à la limite de dissociation  $\text{Na}[3p] + \text{Na}[3p]$  croisaient les courbes de potentiel des états diabatiques simplement excités. Dans ces conditions, le comportement des séries de Rydberg des états

adiabatiques de la molécule  $\text{Na}_2$  se trouve modifié et des croisements évités entre les états adiabatiques apparaissent.

#### V.4. Conclusion.

Au cours de ce travail, nous avons étudié toutes les courbes de potentiel adiabatiques de la molécule  $\text{Na}_2$  et montré le rôle prédominant pour certaines symétries moléculaires des formes ioniques dans l'apparition des croisements évités entre états excités, absents des calculs asymptotiques. Pour clore la partie "potentiel" de ce manuscrit, nous nous proposons de décrire le dimère alcalin  $\text{K}_2$  par la méthode de pseudo-potentiel *ab-initio* développée par Ph. Millié et de vérifier aux grandes distances internucléaires, l'existence éventuelle de structures engendrées par les formes ioniques.

#### V.5. Appendice.

Nous donnons dans ce qui suit l'expression asymptotique des fonctions d'onde des termes moléculaires engendrés par deux atomes alcalins à grande distance. Ces fonctions d'onde sont formées par des combinaisons linéaires antisymétrisées d'orbitales atomiques de la forme:

$$\sum_{m_l m_s} \sum_{m_l' m_s'} (|m_l m_s\rangle_A |m_l' m_s'\rangle_B - |m_l' m_s'\rangle_B |m_l m_s\rangle_A),$$

où  $m_l$  et  $m_s$  sont respectivement la projection du moment orbital et du spin d'un électron sur l'axe internucléaire. Dans chaque produit, la fonction d'onde de l'électron 1 est écrite en premier.

$$\boxed{\text{S+P}}$$

*Note:* la notation  $0_s$  (resp.  $0_p$ ) désigne la projection nulle du moment orbital électronique pour l'état S (resp. l'état P).

$$\underline{\Omega = 2}$$

$${}^3\Pi_u = \frac{1}{2} (|0_s+\rangle_A |1+\rangle_B - |1+\rangle_A |0_s+\rangle_B + |0_s+\rangle_B |1+\rangle_A - |1+\rangle_B |0_s+\rangle_A)$$

$$\underline{\Omega = 1}$$

$$\begin{aligned}
{}^3\Pi_{\mathbf{u}} &= (S_1^- + S_2^-) / \sqrt{2} \quad {}^3\Pi_{\mathbf{u}} (\Omega=2) \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B + |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B - |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B - |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \right. \\
&\quad \left. + |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A + |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^3\Pi_{\mathbf{g}} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B + |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B + |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B + |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \right. \\
&\quad \left. - |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^1\Pi_{\mathbf{u}} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B - |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B + |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B - |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \right. \\
&\quad \left. + |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A + |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^1\Pi_{\mathbf{g}} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B - |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B - |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B + |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \right. \\
&\quad \left. - |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A + |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A + |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^3\Sigma_{\mathbf{u}}^+ &= (L_1^- + L_2^-) / \sqrt{2} \quad {}^3\Pi_{\mathbf{u}} (\Omega=2) \\
&= \frac{1}{2} \left( |0_s \rightarrow_A |0_p \rightarrow_B - |0_p \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B + |0_s \rightarrow_B |0_p \rightarrow_A - |0_p \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^3\Sigma_{\mathbf{g}}^+ &= \frac{1}{2} \left( |0_s \rightarrow_A |0_p \rightarrow_B + |0_p \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B - |0_s \rightarrow_B |0_p \rightarrow_A - |0_p \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A \right)
\end{aligned}$$

### $\Omega = 0$

$${}^3\Pi_{\mathbf{u}} = (S_1^- + S_2^-) / \sqrt{2} \quad {}^3\Pi_{\mathbf{u}} (\Omega=1)$$

$${}^3\Pi_{\mathbf{u}}^{(1)} = \frac{1}{2} \left( |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B - |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B + |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A \right)$$

*dégénéré avec*

$${}^3\Pi_{\mathbf{u}}^{(-1)} = \frac{1}{2} \left( |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B - |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B + |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A \right)$$

*soit les combinaisons linéaires:*

$${}^3\Pi_{\mathbf{u}}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( {}^3\Pi_{\mathbf{u}}^{(1)} + {}^3\Pi_{\mathbf{u}}^{(-1)} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B - |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B + |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B - |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \right. \\
&\quad \left. + |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A + |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A \right)
\end{aligned}$$

$${}^3\Pi_{\mathbf{u}}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( {}^3\Pi_{\mathbf{u}}^{(1)} - {}^3\Pi_{\mathbf{u}}^{(-1)} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B - |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B - |0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B + |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \right. \\
&\quad \left. + |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A - |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A + |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A \right)
\end{aligned}$$



$${}^3\Pi_g = (S_1^- + S_2^-) / \sqrt{2} \quad {}^3\Pi_g (\Omega=1)$$

$${}^3\Pi_g^{(1)} = \frac{1}{2} (|0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B + |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B - |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A)$$

dégénéré avec

$${}^3\Pi_g^{(-1)} = \frac{1}{2} (|0_s \rightarrow_A |-1 \rightarrow_B + |-1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B - |0_s \rightarrow_B |-1 \rightarrow_A - |-1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A)$$

soit les combinaisons linéaires:

$${}^3\Pi_g^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} ({}^3\Pi_g^{(1)} + {}^3\Pi_g^{(-1)})$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}} (|0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B + |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B + |0_s \rightarrow_A |-1 \rightarrow_B + |-1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \\ - |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A - |0_s \rightarrow_B |-1 \rightarrow_A - |-1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A)$$

$${}^3\Pi_g^- = \frac{1}{\sqrt{2}} ({}^3\Pi_g^{(1)} - {}^3\Pi_g^{(-1)})$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}} (|0_s \rightarrow_A |1 \rightarrow_B + |1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B - |0_s \rightarrow_A |-1 \rightarrow_B - |-1 \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \\ - |0_s \rightarrow_B |1 \rightarrow_A - |1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A + |0_s \rightarrow_B |-1 \rightarrow_A + |-1 \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A)$$

$${}^3\Sigma_u^+ = (S_1^- + S_2^-) / \sqrt{2} \quad {}^3\Sigma_u^+ (\Omega=1)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}} (|0_s \rightarrow_A |0_p \rightarrow_B + |0_s \rightarrow_A |0_p \rightarrow_B - |0_p \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B - |0_p \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \\ + |0_s \rightarrow_B |0_p \rightarrow_A + |0_s \rightarrow_B |0_p \rightarrow_A - |0_p \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A - |0_p \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A)$$

$${}^3\Sigma_g^+ = (S_1^- + S_2^-) / \sqrt{2} \quad {}^3\Sigma_g^+ (\Omega=1)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}} (|0_s \rightarrow_A |0_p \rightarrow_B + |0_s \rightarrow_A |0_p \rightarrow_B + |0_p \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B + |0_p \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \\ - |0_s \rightarrow_B |0_p \rightarrow_A - |0_s \rightarrow_B |0_p \rightarrow_A - |0_p \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A - |0_p \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A)$$

$${}^1\Sigma_u^+$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}} (|0_s \rightarrow_A |0_p \rightarrow_B - |0_s \rightarrow_A |0_p \rightarrow_B + |0_p \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B - |0_p \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \\ + |0_s \rightarrow_B |0_p \rightarrow_A - |0_s \rightarrow_B |0_p \rightarrow_A + |0_p \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A - |0_p \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A)$$

$${}^1\Sigma_g^+$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}} (|0_s \rightarrow_A |0_p \rightarrow_B - |0_s \rightarrow_A |0_p \rightarrow_B - |0_p \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B + |0_p \rightarrow_A |0_s \rightarrow_B \\ - |0_s \rightarrow_B |0_p \rightarrow_A + |0_s \rightarrow_B |0_p \rightarrow_A + |0_p \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A - |0_p \rightarrow_B |0_s \rightarrow_A)$$

On en déduit les éléments de matrice de l'Hamiltonien incluant l'interaction spin-orbite :

$V_{so} = A (\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{S}_1 + \mathbf{L}_2 \cdot \mathbf{S}_2)$  dans chaque sous espace  $\Omega_g$  et  $\Omega_u$ .

$$\begin{array}{cc} \underline{\Omega = 2} & \\ V(2_g) = V(3\Pi_u) + \frac{A}{2} & V(2_g) = V(3\Pi_u) + \frac{A}{2} \end{array}$$

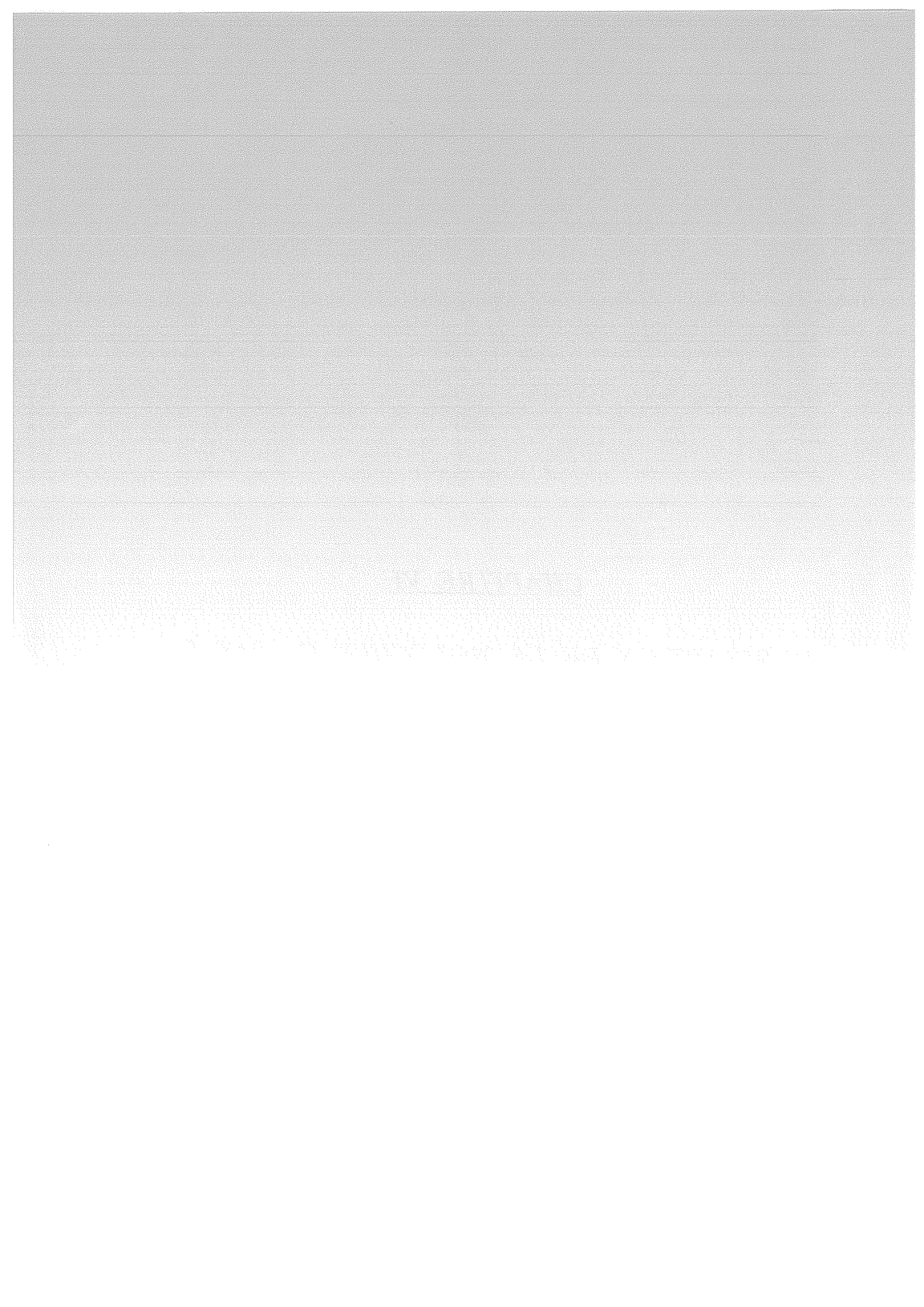
$$\begin{array}{cc} \underline{\Omega = 1} & \\ V(1_g) = \begin{pmatrix} V(3\Pi_g) & \frac{A}{2} & -\frac{A}{2} \\ \frac{A}{2} & V(1\Pi_g) & -\frac{A}{2} \\ -\frac{A}{2} & -\frac{A}{2} & V(3\Sigma_g^+) \end{pmatrix} & V(1_u) = \begin{pmatrix} V(3\Pi_u) & \frac{A}{2} & -\frac{A}{2} \\ \frac{A}{2} & V(1\Pi_u) & -\frac{A}{2} \\ -\frac{A}{2} & -\frac{A}{2} & V(3\Sigma_u^+) \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \underline{\Omega = 0^+} & \\ V(0_g^+) = \begin{pmatrix} V(3\Pi_g^+) - \frac{A}{2} & \frac{A\sqrt{2}}{2} \\ \frac{A\sqrt{2}}{2} & V(1\Sigma_g^+) \end{pmatrix} & V(0_u^+) = \begin{pmatrix} V(3\Pi_u^+) - \frac{A}{2} & \frac{A\sqrt{2}}{2} \\ \frac{A\sqrt{2}}{2} & V(1\Sigma_u^+) \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \underline{\Omega = 0^-} & \\ V(0_g^-) = \begin{pmatrix} V(3\Pi_g^-) - \frac{A}{2} & \frac{A\sqrt{2}}{2} \\ \frac{A\sqrt{2}}{2} & V(3\Sigma_g^+) \end{pmatrix} & V(0_u^-) = \begin{pmatrix} V(3\Pi_u^-) - \frac{A}{2} & \frac{A\sqrt{2}}{2} \\ \frac{A\sqrt{2}}{2} & V(3\Sigma_u^+) \end{pmatrix} \end{array}$$

CHAPITRE VI

*DESCRIPTION DE LA MOLECULE  $K_2$  PAR LA  
METHODE DE PSEUDO-POTENTIEL*



En considérant les propriétés des atomes alcalins, le dimère  $K_2$  peut s'assimiler à un système composé de deux coeurs ioniques à couches fermées et de deux électrons de valence. En vue d'acquérir les données nécessaires au traitement de processus collisionnels entre deux atomes de Potassium excités, nous nous sommes imposés de déterminer tous les états électroniques adiabatiques associés aux limites de dissociation :

K [4s] + K [4s]

K [4s] + K [4p]

K [4s] + K [5s]

K [4s] + K [3d]

K [4s] + K [5p]

K [4p] + K [4p]

K [4s] + K [4d]

K [4s] + K [6s]

### VI.1. Description de l'atome de Potassium.

Pour décrire l'atome de Potassium, nous avons utilisé la base de fonctions gaussiennes déterminée par Ph. Millié à partir des travaux de Jeung *et al.*[1988]:

orbitales s		orbitales p		orbitales d		orbitales f	
exponent	coefficient	exponent	coefficient	exponent	coefficient	exponent	coefficient
0.9312	0.02463	0.133	1	1.255	0.02754	0.015	1
0.2676	-0.2628	0.05128	1	0.4432	0.05391	0.005	1
0.0417	1	0.001642	1	0.109	0.1083		
0.02815	1	0.0052	1	0.02994	1		
0.01448	1	0.0022	1	0.01013	1		
0.0055	1			0.0037	1		
0.0026	1			0.0018	1		

*Tableau n°VI.1*

*Base de fonctions gaussiennes*

Cette base nous permet de représenter le spectre atomique du Potassium jusqu'au niveau atomique 6s. Pour tenir compte de la polarisation du coeur ionique par l'électron de valence,

nous avons ajusté les rayons de coupure  $r_c[s]$ ,  $r_c[p]$ ,  $r_c[d]$ ,  $r_c[f]$  sur les premiers niveaux atomiques expérimentaux correspondants. La polarisabilité du niveau atomique f étant insensible aux variations du rayon de coupure  $r_c[f]$ , nous décrivons comme pour la molécule  $\text{Na}_2$  dans la pratique celle des niveaux atomiques d et f par le même rayon de coupure.

niveau atomique	$r_c[\text{ua}]$
s	2,067
p	1,905
d	1,960
f	1,960

*Tableau n°VI.2*  
*rayons de coupure*

Nous avons obtenu des rayons de coupure supérieurs à ceux de l'atome de Sodium. Cette différence s'explique par l'augmentation du nombre d'électrons internes et montre ainsi l'importance de la polarisation du coeur par l'électron de valence.

Ces valeurs nous permettent de reproduire le spectre expérimental du Potassium tiré des Tables de Moore[1958], avec des écarts absolus inférieurs à  $10 \text{ cm}^{-1}$  pour les premiers niveaux atomiques et à  $50 \text{ cm}^{-1}$  pour les niveaux supérieurs.

niveau atomique	$E_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	$E [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta E =  E_{\text{exp}} - E $ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
4s	35010	35009	1
4p	21986	21986	0
5s	13983	13991	8
3d	13475	13474	1
5p	10296	10259	37
4d	7613	7592	21
6s	7559	7558	1
4f	6882	6835	47
6p	6005	5958	47
5d	4824	4800	24

*Tableau n°VI.3*  
*Représentation de l'atome de Potassium*

Grâce à ces paramètres, les limites de dissociation comprises entre  $\text{K}[4s] + \text{K}[4s]$  et  $\text{K}[4s] + \text{K}[6s]$  se trouvent de cette façon reproduites à  $40 \text{ cm}^{-1}$  près.

## VI.2. Constantes spectroscopiques de la molécule $K_2$ .

Pour déterminer les courbes de potentiel adiabatiques des états électroniques de la molécule  $K_2$ , nous avons procédé à une interaction de configuration totale dans une base arbitraire d'orbitales moléculaires de symétrie donnée pour des distances internucléaires comprises entre 5 ua et 65 ua. Les valeurs numériques des différentes courbes de potentiel en fonction de la distance interatomique se trouvent reportées dans l'annexe VI.

Nous avons regroupé les constantes spectroscopiques associées à tous les états se dissociant jusqu'à la limite asymptotique  $K[4s] + K[6s]$  dans les tableaux VI.4, VI.5, VI.6, VI.7, VI.8:

<i>Etat</i>	<i>Determination</i>	$R_e$ (ua)	$T_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )	<i>Limite de dissociation</i>
$1^1 \Sigma_g^+$	Exp.[Amiot 1991]	7.42	0	92.40	4451	$4s+4s$
	Exp. [Ross <i>et al.</i> 1986]	7.42	0	92.40	4440	
	Krauss <i>et al.</i> [1990]	7.44	0	88.40	4267	
	Müller <i>et al.</i> [1984]	7.45	0	91.8	4331	
	Jeung <i>et al.</i> [1988] notre calcul	7.62 7.39	0 0	87.17 93.18	— 4289	
$2^1 \Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988] notre calcul	9.92 9.63	14685 14343	45.10 45.76	— 2969	$4s+4p$
	$3^1 \Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988] notre calcul	9.87 8.61	20524 20319	32.82 29.55	— 4988
$4^1 \Sigma_g^+$		Jeung <i>et al.</i> [1988] notre calcul	9.47 8.98	21279 21378	75.09 84.95	— 4447
	$5^1 \Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988] notre calcul	— 8.57	— 25276	— 71.18	— 3764
$6^1 \Sigma_g^+$		Jeung <i>et al.</i> [1988] notre calcul	— 8.39	— 25790	— 73.52	— 4545
	$7^1 \Sigma_g^+$ <i>inner</i>	Jeung <i>et al.</i> [1988] notre calcul	— 8.57	— 27942	— 26.47	— 2392
$7^1 \Sigma_g^+$ <i>outer</i> <sup>+</sup>		Jeung <i>et al.</i> [1988] notre calcul	— 10.79	— 27931	— 68.42	— 2403
$8^1 \Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988] notre calcul	— 8.56	— 28042	— 71.22	— 3664	$4s+4d$
	$9^1 \Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988] notre calcul	— 8.47	— 28184	— 69.32	— 3557

$1^1\Sigma_u^+$	Exp.[Jong <i>et al.</i> 1992a]	8.60	11108	70.55	6328	$4s+4p$
	Jeung <i>et al.</i> [1988]	8.94	11168	67.57	—	
	notre calcul	8.57	11010	70.42	6302	
$2^1\Sigma_u^+$ [inner]	Jeung <i>et al.</i> [1988]	8.86	22028	24.30	—	$4s+5s$
	notre calcul	9.27	21922	40.45	3385	
$2^1\Sigma_u^+$ [outer]	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+5s$
	notre calcul	14.05	21594	29.67	3713	
$3^1\Sigma_u^+$	Exp. [Jastrzebski <i>et al.</i> , 1993]	8.91	23863	63.41	2123	$4s+3d$
	Jeung <i>et al.</i> [1988]	9.49	23283	55.06	—	
	notre calcul	8.84	23541	62.09	2284	
$4^1\Sigma_u^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+5p$
	notre calcul	8.74	26469	21.05	2571	
$5^1\Sigma_u^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+4d$
	notre calcul	8.56	27259	69.31	4448	
$6^1\Sigma_u^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+6s$
	notre calcul	9.92	28334	66.73	3407	

Tableau n°VI.4  
Symétries  $^1\Sigma_g^+$  et  $^1\Sigma_u^+$



$1\ ^3\Sigma_u^+$	Exp.[Li <i>et al.</i> 1990]	10.90	4196	21.76	254	$4s+4s$
	Krauss <i>et al.</i> [1990]	11.01	4193	20.50	258	
	Jeung <i>et al.</i> [1988]	10.83	4043	23.14	—	
	notre calcul	10.84	4057	20.81	232	
$3\ ^3\Sigma_u^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	10.78	21727	55.79	—	$4s+5s$
	notre calcul	9.98	21742	72.15	4430	
$4\ ^3\Sigma_u^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	9.78	23716	70.35	—	$4s+3d$
	notre calcul	9.32	24158	65.65	1666	
$5\ ^3\Sigma_u^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+5p$
	notre calcul	8.53	26297	70.53	2743	
$6\ ^3\Sigma_u^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4p+4p$
	notre calcul	8.60	27349	68.72	2986	
$7\ ^3\Sigma_u^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4p+4p$
	notre calcul	8.48	28631	72.31	1704	
$8\ ^3\Sigma_u^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+4d$
	notre calcul	8.62	29323	65.93	2383	
$1\ ^3\Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	9.58	13365	56.60	—	$4s+4p$
	notre calcul	8.99	13534	59.85	3778	
$2\ ^3\Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	8.49	19732	74.04	—	$4s+5s$
	notre calcul	8.07	19350	80.91	5957	
$3\ ^3\Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	8.93	23267	68.34	—	$4s+3d$
	notre calcul	8.49	23535	71.46	2289	
$4\ ^3\Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+5p$
	notre calcul	8.33	25666	75.37	3491	
$5\ ^3\Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+4d$
	notre calcul	8.51	27081	68.28	4625	
$6\ ^3\Sigma_g^+$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+6s$
	notre calcul	8.60	28036	66.40	3705	

*Tableau n°VI.5*  
Symétries  $^3\Sigma_u^+$  et  $^3\Sigma_g^+$

$1\ ^1\Pi_u$	Exp.[Heinze <i>et al.</i> 1987]	8.00	15377	74.89	2113	$4s+4p$
	Jeung <i>et al.</i> [1988]	8.40	15684	67.85	—	
	notre calcul	8.01	15421	74.05	1930	
$2\ ^1\Pi_u$	Exp.[Huber <i>et al.</i> 1979]	8.35	22970	61.50	3016	$4s+3d$
	Jeung <i>et al.</i> [1988]	9.00	23062	48.37	—	
	notre calcul	8.42	23105	60.11	2719	
$3\ ^1\Pi_u$	Exp. [Jastrzebski <i>et al.</i> , 1993]	8.84	23927	62.70	5238	$4s+5p$
	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	
	notre calcul	8.64	23855	74.19	5185	
$4\ ^1\Pi_u$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4p+4p$
	notre calcul	8.58	26417	63.99	3918	
$5\ ^1\Pi_u$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+4d$
	notre calcul	8.59	27351	73.13	4355	
$1\ ^1\Pi_g$	Exp. [Ross <i>et al.</i> 1986]	9.74	16204	34.03	1242	$4s+4p$
	Jeung <i>et al.</i> [1988]	9.87	15905	40.69	—	
	notre calcul	9.73	16063	33.45	1248	
$2\ ^1\Pi_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	9.41	23227	53.53	—	$4s+3d$
	notre calcul	8.98	23570	55.80	2256	
$3\ ^1\Pi_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+5p$
	notre calcul	8.66	26316	66.16	2724	
$4\ ^1\Pi_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4p+4p$
	notre calcul	8.62	28041	63.52	2294	
$5\ ^1\Pi_g$	Exp. [Jong <i>et al.</i> 1992b]	8.52	28480	71.03	3368	$4s+4d$
	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	
	notre calcul	8.49	28359	71.10	3347	

*Tableau n°VI.6*  
*Symétries  $^1\Pi_u$  et  $^1\Pi_g$*

$1\ ^3\Pi_u$	Exp. [Jong <i>et al.</i> 1992a]	7.32	9912	91.54	7524	$4s+4p$
	Jeung <i>et al.</i> [1988]	7.54	9855	88.28	—	
	notre calcul	7.34	9827	94.80	7485	
$2\ ^3\Pi_u$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	8.52	21999	59.46	—	$4s+3d$
	notre calcul	8.13	21848	72.70	3977	
$3\ ^3\Pi_u$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+5p$
	notre calcul	8.92	23617	58.20	5423	
$4\ ^3\Pi_u$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4p+4p$
	notre calcul	8.33	26492	—	4005	
$5\ ^3\Pi_u$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+4d$
	notre calcul	8.94	26853	88.94	4853	
$1^3\Pi_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	9.28	17612	48.97	—	$4s+4p$
	notre calcul	9.02	17817	—	505	
$2\ ^3\Pi_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+3d$
	notre calcul	9.64	21550	55.52	4274	
$3^3\Pi_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+5p$
	notre calcul	8.44	25286	71.09	538	
$4\ ^3\Pi_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4p+4p$
	notre calcul	8.58	28048	56.83	2287	
$5\ ^3\Pi_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+4d$
	notre calcul	8.52	28072	81.62	3634	

Tableau n°VI.7  
Symétries  $^3\Pi_u$  et  $^3\Pi_g$

$1^1\Delta_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	7.94	19524	72.10	—	$4s+3d$
	notre calcul	7.73	19841	80.06	5984	
$2^1\Delta_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4p+4p$
	notre calcul	8.15	25283	62.73	5052	
$3^1\Delta_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+4d$
	notre calcul	8.30	27868	75.10	3838	
$1^1\Delta_u$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	9.39	24497	50.36	—	$4s+3d$
	notre calcul	8.77	24685	58.22	1139	
$2^1\Delta_u$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+4d$
	notre calcul	8.61	27559	65.67	4147	
$1^3\Delta_u$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	9.51	24331	49.08	—	$4s+4d$
	notre calcul	8.84	24595	55.18	1230	
$1^3\Delta_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	8.39	21095	73.89	—	$4s+3d$
	notre calcul	7.95	20871	78.90	4956	
$2^3\Delta_g$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4s+4d$
	notre calcul	8.26	25912	75.30	5794	
$1^3\Sigma_g^-$	Jeung <i>et al.</i> [1988]	—	—	—	—	$4p+4p$
	notre calcul	7.55	26813	66.64	3522	

Tableau n°VI.8

Symétries  $1^1\Delta_u$ ,  $1^1\Delta_g$ ,  $3^1\Delta_u$ ,  $3^1\Delta_g$  et  $3^1\Sigma_g^-$ 

Dans ces tableaux, nous n'avons pas reporté les données relatives aux états  $2^3\Sigma_u^+$  et  $1^1\Sigma_u^-$  qui sont répulsifs.

Contrairement au dimère Na<sub>2</sub>, il existe très peu d'informations expérimentales sur les premiers états de la molécule K<sub>2</sub>. Seuls actuellement, les états électroniques corrélés aux limites de dissociation très excitées comme l'asymptote K[4s] + K[8d] semblent susciter l'intérêt des expérimentateurs [Jong *et al.* 1992c]. Néanmoins sur neuf états expérimentaux, nous avons pu évaluer la précision de nos calculs:

	$\Delta R_e$ [ua]	$\Delta\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta T_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta D_e$ [cm <sup>-1</sup> ]
Jeung <i>et al.</i> [1988] (sur 7 états)	0.34	6.40	213	-----
Notre calcul (sur 9 états)	0.04	0.86	119	104

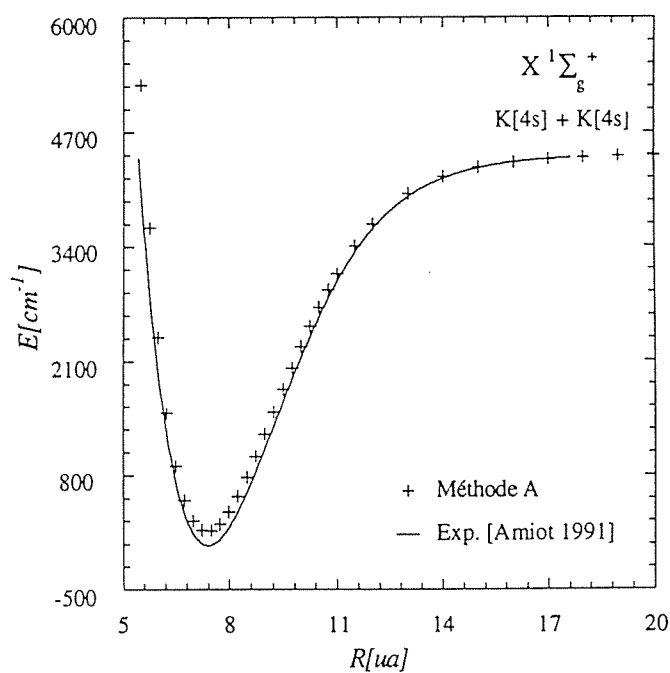
Tableau n°VI.9

Erreur moyenne par rapport à l'expérience

Les états électroniques adiabatiques de la molécule K<sub>2</sub> se trouvent décrits avec une précision similaire à celle du dimère Na<sub>2</sub>. En outre, nous retrouvons des distances d'équilibre  $R_e$  dans l'ensemble inférieures aux valeurs expérimentales et des énergies de dissociation  $D_e$

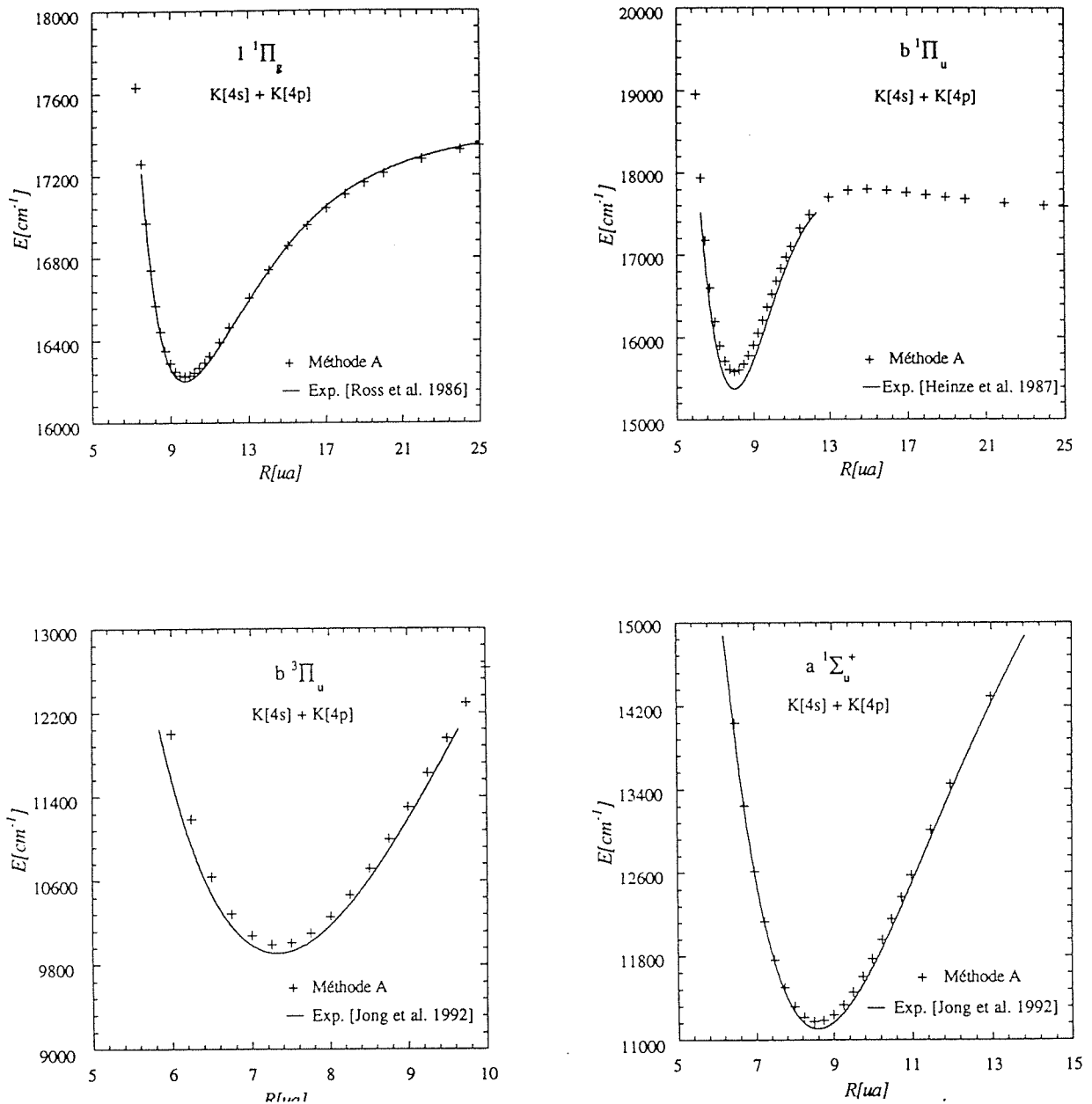
trop petites, notamment pour l'état fondamental, entraînant dans ces conditions une erreur systématique sur les  $T_e$ . Toutefois, la méthode de pseudo-potential ab-initio est aussi bien adaptée à la description des dimères alcalins composés d'un nombre élevé d'électrons qu'à la représentation de ceux constitués d'un petit nombre d'électrons.

Par ailleurs, l'accord avec les courbes expérimentales de l'état fondamental et de quelques états peu excités est très satisfaisant:



*Figure VI.1*

*Limite de dissociation  $K[4s] + K[4s]$*



*Figure VI.2*

*Limite de dissociation  $K[4s] + K[4p]$*

Pour les états très excités, il n'existe cependant aucune données expérimentales. Seul l'état  $5^1\Pi_g$  déterminé par Jong et Stwalley [1992] peut être comparé à l'expérience:

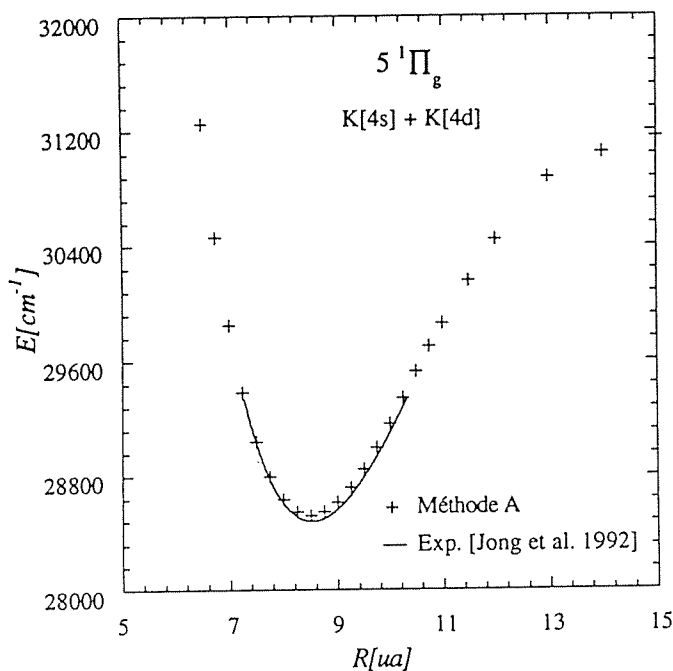


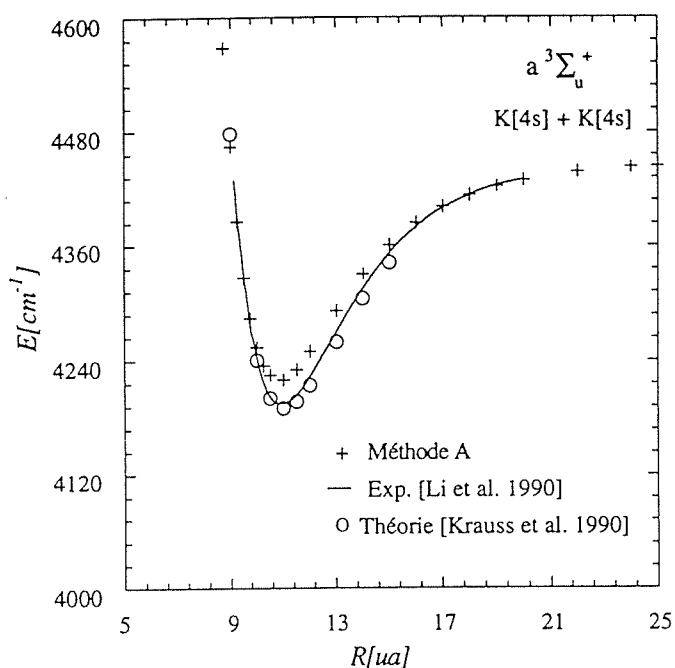
Figure VI.3

*Limite de dissociation  $\text{K}[4s] + \text{K}[4d]$*

L'accord entre les deux résultats est excellent et les constantes spectroscopiques  $\omega_e$  et  $R_e$  sont très voisines. Pourtant, nous sommes en désaccord avec ces auteurs sur la nature de la limite de dissociation. En effet d'après nos calculs, cet état se trouve corrélé à l'asymptote  $\text{K}[4s] + \text{K}[4d]$ , tandis que pour les expérimentateurs, il se dissocie vers  $\text{K}[4s] + \text{K}[5d]$ . Or comme nous commettons une erreur de  $162 \text{ cm}^{-1}$  sur la profondeur du puits de l'état fondamental, nous obtenons en la considérant un  $T_e$  très proche de la valeur expérimentale. Si nous tenions compte de la limite de dissociation  $\text{K}[4s] + \text{K}[5d]$ , nous parviendrions à un puits trop profond, ce qui laisse supposer que cet état converge effectivement vers  $\text{K}[4s] + \text{K}[4d]$ .

Par ailleurs, nous avons amélioré la précision des premières données théoriques de Jeung *et al.*[1988] pour tous les états où les distances d'équilibre se trouvaient systématiquement trop longues. Cette remarque montre notamment l'importance des orbitales f aussi bien dans la description de la corrélation angulaire que dans la représentation de la polarisabilité des niveaux atomiques excités. Cette observation avait été faite lors de l'étude des molécules  $\text{Rb}_2$  et  $\text{Cs}_2$  par Foucrault *et al.*[1992]. Récemment Krauss *et al.*[1990] se sont intéressés aux états peu et très excités du dimère alcalin  $\text{K}_2$ . Leurs résultats sur la limite de dissociation  $\text{K}[4s] + \text{K}[4s]$  sont en très bon accord avec l'expérience. Cependant, il n'existe

pas d'informations sur des états plus excités et seul l'état  $a^3\Sigma_u^+$  a pu faire l'objet d'une comparaison.



*Figure VI.4*

*Limite de dissociation  $K[4s] + K[4s]$*

Ainsi, l'accord théorique et expérimental est très satisfaisant. Aussi les données actuelles nous permettent-elles d'envisager le traitement d'un processus collisionnel entre deux atomes de potassium excités aussi bien aux énergies thermiques qu'aux très basses énergies. Néanmoins, nous devons nous assurer de la validité de nos résultats aux grandes distances interatomiques.

### VI.3. Résultats aux grandes distances internucléaires.

Pour l'ensemble des symétries moléculaires, les courbes de potentiel adiabatiques présentent les mêmes caractéristiques que celles de la molécule  $\text{Na}_2$ . Outre le double puits de l'état  $2^1\Sigma_u^+$ , nous retrouvons les structures précédemment observées dans le chapitre V, pour les symétries  $1^1\Sigma_g^+$ ,  $1^1\Sigma_u^+$ ,  $3^1\Pi_g$  et  $3^1\Pi_u$  :



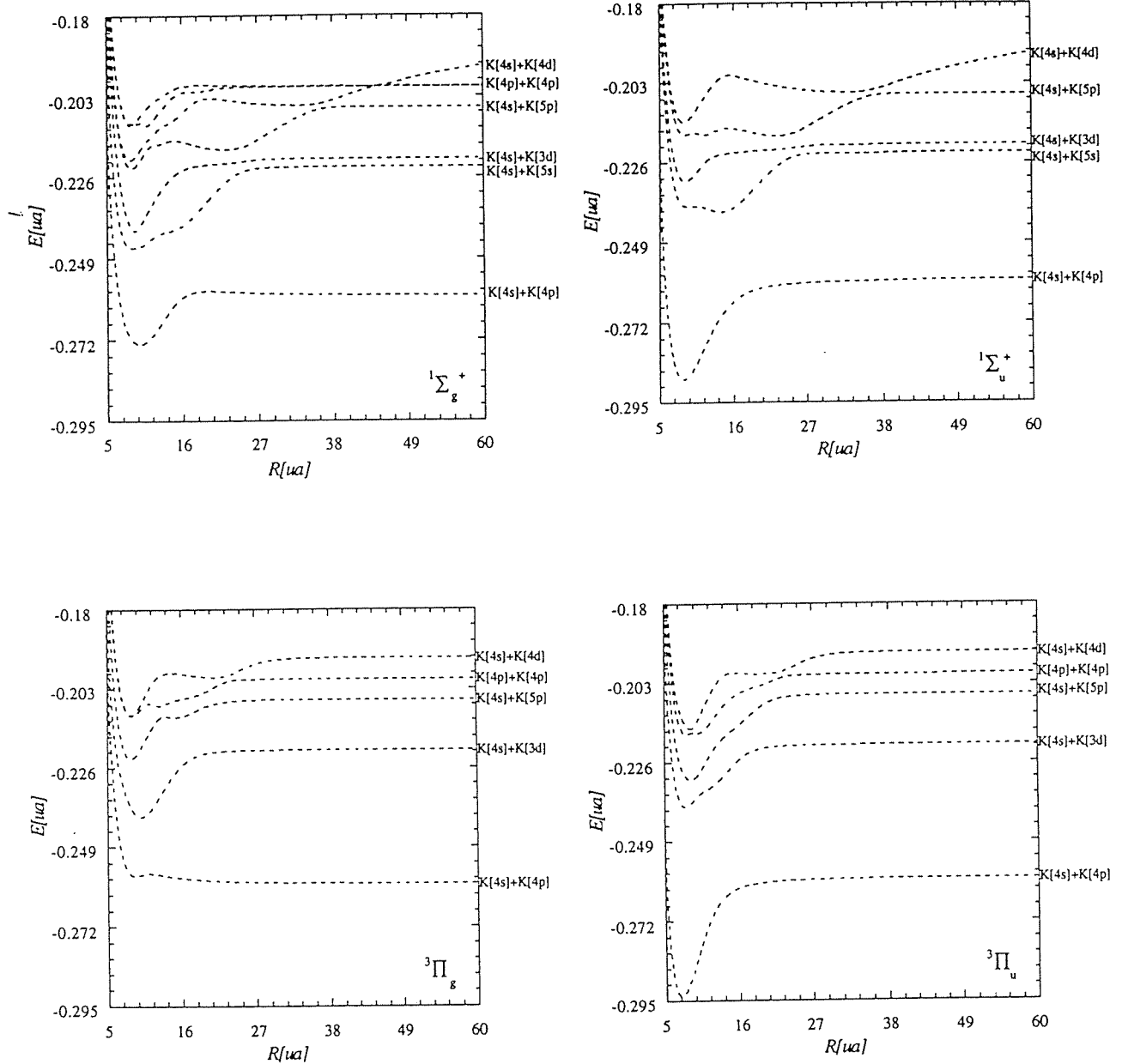


Figure VI.5

Etats électroniques adiabatiques  $1\Sigma_g^+$ ,  $1\Sigma_u^+$ ,  $3\Pi_g$  et  $3\Pi_u$ .

Ainsi aux grandes distances interatomiques, nous observons des puits de potentiel dont les caractéristiques regroupées dans le tableau suivant :

<i>Etat moléculaire</i>	<i>position [ua]</i>	<i>profondeur [cm<sup>-1</sup>]</i>
$5\ 1\Sigma_g^+$	22	589
$6\ 1\Sigma_g^+$	32	463
$4\ 1\Sigma_u^+$	22	473
$5\ 1\Sigma_u^+$	32	418

*Tableau n°VI.10*

*Profondeur des puits à grande distance*

Pour interpréter ces structures, nous avons diabatisé nos résultats en introduisant dans l'espace des fonctions asymptotiques suivant la symétrie étudiée, les états ioniques  $^1S$  connu expérimentalement par Patterson *et al.*[1974] et  $^3P$  déterminé théoriquement par Sinfailam et Nesbet [1973]. Les données numériques pour des distances internucléaires comprises entre 5 ua et 60 ua, sont reportées dans l'annexe **VII**.

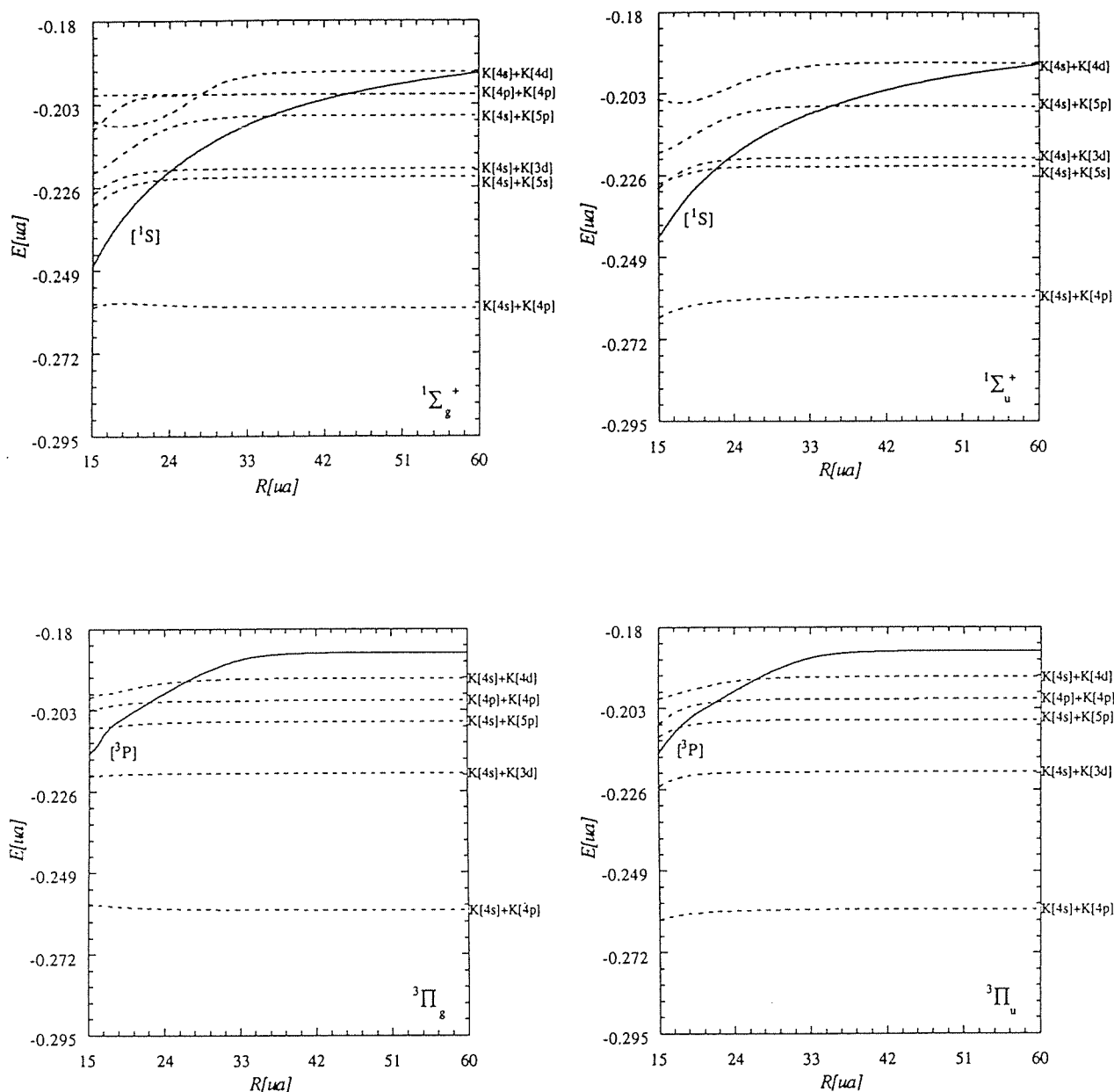
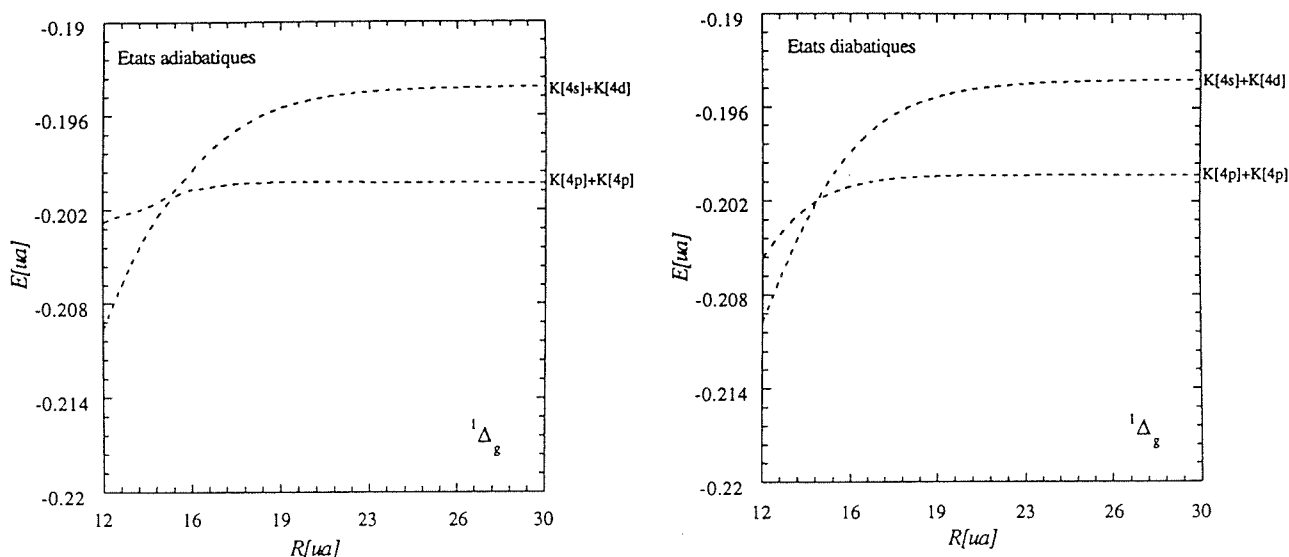


Figure VI.6

Etats électroniques diabatiques  $1\Sigma_g^+$ ,  $1\Sigma_u^+$ ,  $3\Pi_g$  et  $3\Pi_u$ .

Comme auparavant, les formes ioniques sont à l'origine de ces structures. Par ailleurs, nous retrouvons le croisement évité observé entre les états  $2^1\Delta_g$  et  $3^1\Delta_g$  se dissociant respectivement vers les asymptotes  $K[4p] + K[4p]$  et  $K[4s] + K[4d]$ . Pour mettre en évidence leur interaction, nous les avons diabatisés en incluant uniquement dans l'espace de référence les fonctions asymptotiques covalentes ( figure de droite ) :



*Figure VI.7*

*Etats électroniques adiabatiques et diabatiques  $2^1\Delta_g$  et  $3^1\Delta_g$*

Les molécules  $\text{Na}_2$  et  $\text{K}_2$  présentent aux courtes distances internucléaires des puits de potentiel différents dépendants en fait des caractéristiques des atomes étudiés. Cependant aux distances supérieures à 10 ua, les courbes de potentiel adiabatiques des deux dimères se comportent de la même façon. On observe ainsi pour les mêmes états des croisements évités et des puits de potentiel de profondeurs similaires apparaissent également à des distances interatomiques très proches (à 26 ua pour la molécule  $\text{Na}_2$  et à 22 ua pour le dimère  $\text{K}_2$ ). Aussi, nous pouvons déduire de ces informations, le comportement à grande distance des courbes de potentiel adiabatiques d'autres dimères alcalins comme  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Rb}_2$  ou  $\text{Cs}_2$  et supposer l'apparition de structures plus complexes dans le cas de molécules hétéronucléaires où deux formes ioniques différentes interviennent.

#### VI.4. Comparaison aux méthodes asymptotiques.

Pour tous les états électroniques adiabatiques se dissociant vers la limite asymptotique  $K[4s] + K[4p]$ , nous avons comparé nos résultats à ceux du groupe de M. Aubert-Frécon :

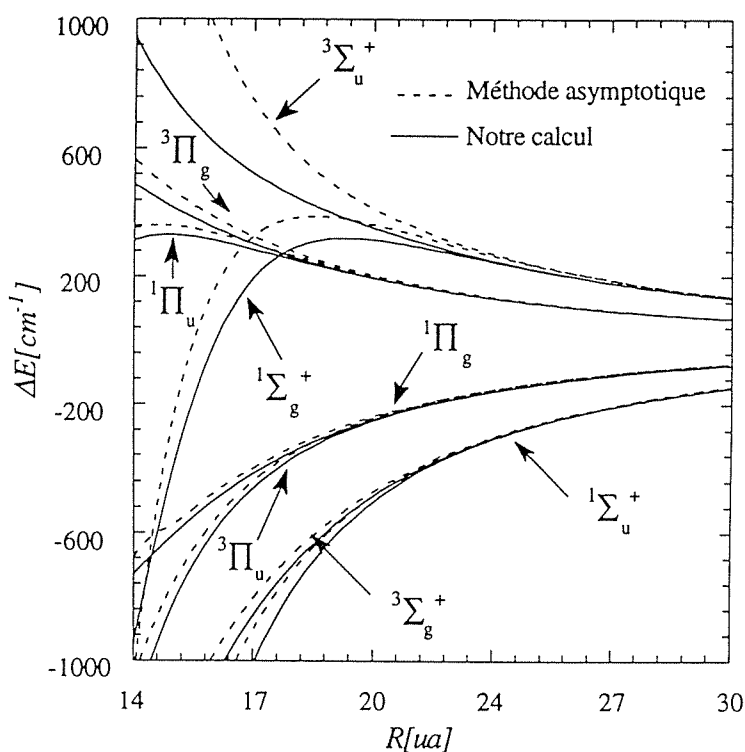


Figure VI.8

Limite de dissociation  $K[4s] + K[4p]$

L'accord pour l'ensemble des symétries moléculaires est excellent. De plus, les calculs théoriques reproduisent correctement la barrière de l'état  $b^1\Pi_u$  observée par Heinze et Engelke [1988]:

	hauteur [ $cm^{-1}$ ]	position [ua]
Expérience Heinze et al. [1988]	$298 \pm 10$	$15.27 \pm 0.09$
Calcul asymptotique	361	14.75
Notre calcul	330	15

Tableau n° VI.11

Barrière de potentiel de l'état  $b^1\Pi_u$

Cependant aux distances inférieures à 20 ua, les états  $^3\Sigma_u^+$  et  $^1\Sigma_g^+$  sont très disparates. En fait, ce désaccord déjà observé pour la molécule  $\text{Na}_2$  et exposé dans le chapitre V, s'explique par l'absence de configurations ioniques pour l'état  $^1\Sigma_g^+$  et par le manque de configurations covalentes pour l'état  $^3\Sigma_u^+$ , dans les méthodes asymptotiques. Aussi, si nous comparons nos états diabatiques à ces calculs, nous devons nous rapprocher des résultats asymptotiques:

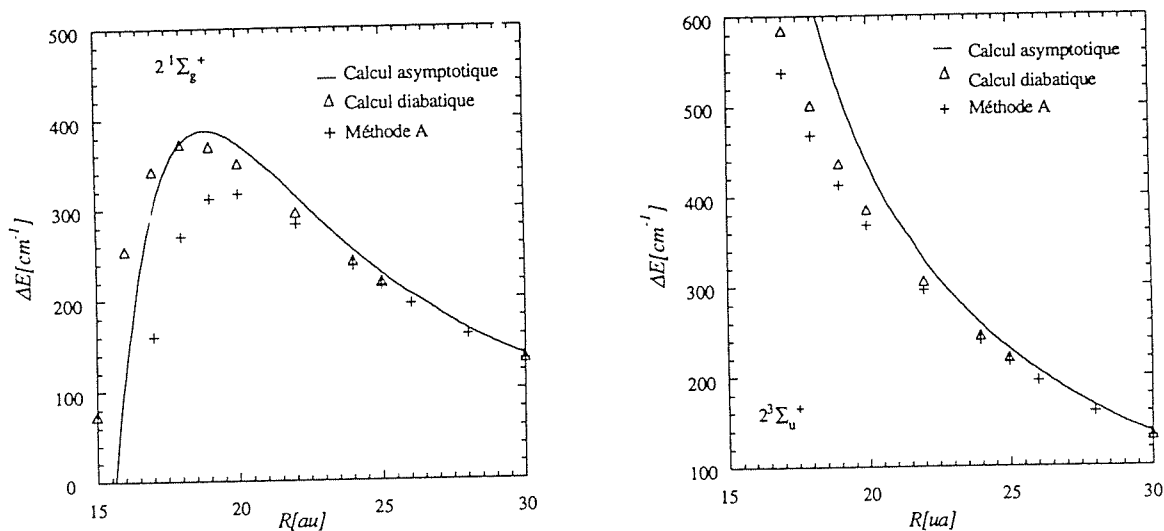


Figure n° VI.9:  
Etats diabatiques  $^1\Sigma_g^+$  et  $^3\Sigma_u^+$

Les calculs diabatiques et asymptotiques sont effectivement en bon accord. Aussi, nous pouvons supposer que les méthodes asymptotiques considèrent mal l'interaction entre ces différents états entraînant de cette façon une surestimation de l'énergie d'échange et de l'énergie coulombienne.

Contrairement au dimère  $\text{Na}_2$  où la jonction entre les calculs moléculaires et asymptotiques s'effectuait entre 15 ua et 20 ua, cette observation repousse le domaine de validité de ces méthodes vers des distances interatomiques supérieures à 25 ua.

Aussi plus la molécule étudiée possède un nombre élevé d'électrons, plus ce dernier se trouve refoulé vers les très grandes distances internucléaires.

Nous avons également déterminé tous les états se dissociant vers cette limite asymptotique en couplage c de Hund pour des distances internucléaires comprises entre 15 et 60 ua.

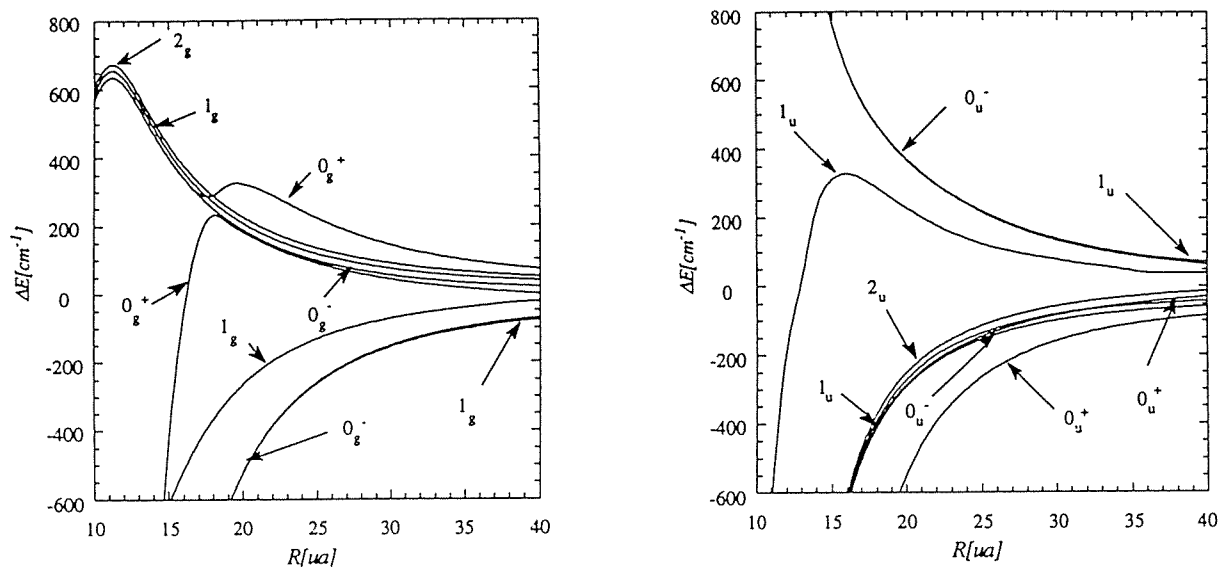


Figure VI.10

Etats  $\Omega_{g,u}$  se dissociant vers l'asymptote  $K[4s] + K[4p]$

L'accord avec les calculs asymptotiques du groupe de M. Aubert-Frécon est très satisfaisant et nous retrouvons le croisement évité entre les deux états  $0_g^+$  :

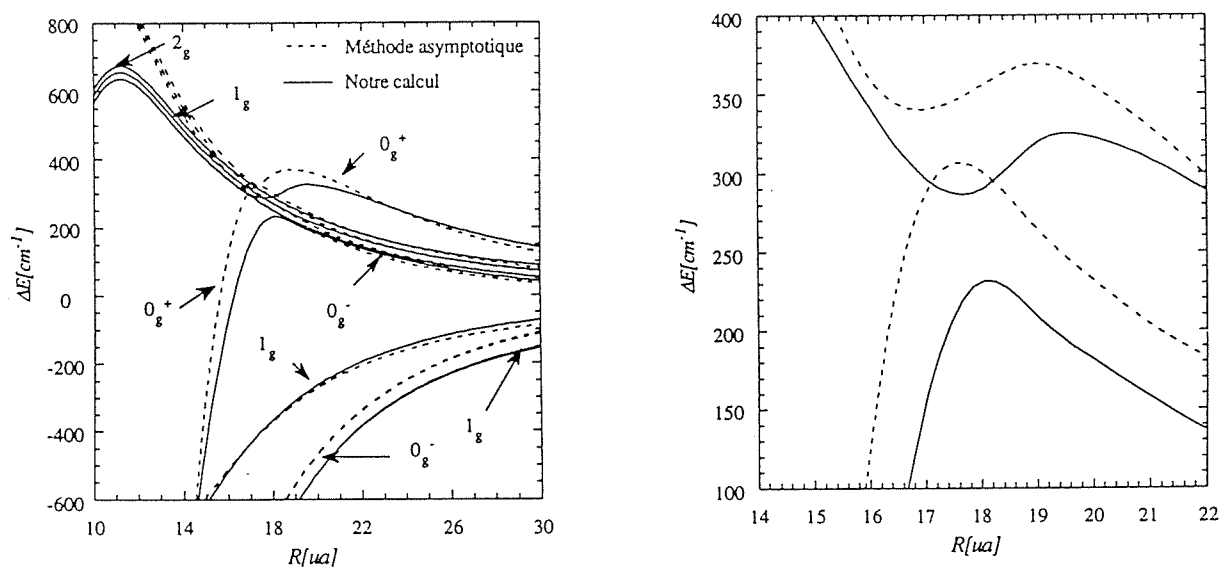


Figure VI.11

Comparaison avec les calculs asymptotiques en couplag c

Contrairement aux résultats de la molécule Na<sub>2</sub>, l'écart énergétique de ce croisement évité est beaucoup plus prononcé. Cette différence peut résulter d'une surestimation dans les calculs asymptotiques, de l'énergie d'échange aux distances internucléaires inférieures à 20 ua.

### VI.5. Détermination des moments de transition dipolaire.

Afin de tester la qualité des fonctions d'onde des états électroniques adiabatiques, nous avons déterminé les moments de transition dipolaire parallèle et perpendiculaire des premiers états excités pour des distances interatomiques comprises entre 5 ua et 65 ua. Les résultats sont rassemblés dans l'annexe VIII. Aux grandes distances interatomiques, notre système moléculaire peut être considéré comme deux systèmes atomiques. Aussi les forces oscillatrices calculées sont égales à celles de deux atomes de Potassium. De cette façon, nous retrouvons à 65 ua, les valeurs des transitions dipolaires parallèles atomiques obtenues par un calcul atomique.

	$1^1\Sigma_g^+/1^1\Sigma_u^+$	$1^1\Sigma_g^+/2^1\Sigma_u^+$	$1^1\Sigma_g^+/3^1\Sigma_u^+$	$1^1\Sigma_g^+/4^1\Sigma_u^+$	$1^1\Sigma_g^+/5^1\Sigma_u^+$	$1^1\Sigma_g^+/6^1\Sigma_u^+$
R = 65 ua	10.47107	0.00249	0.00349	0.71879	0.00231	0.00362
Valeur des transitions atomiques	7.39861 $\times\sqrt{2}=10.463$	0	0	0.50877 $\times\sqrt{2}=0.719$	0	0
Transition atomique	4s-4p	4s-5s	4s-3d	4s-5p	4s-4d	4s-6s

*Tableau n° 12*

*Comparaison avec les valeurs des moments de transition atomiques*

Par ailleurs en effectuant un changement d'unité, nous retrouvons les résultats de Woerdman[1981] pour les premiers moments de transition dipolaire entre  $1^1\Sigma_g^+$  et  $1^1\Sigma_u^+$  et entre  $1^1\Sigma_g^+$  et  $1^1\Pi_u$ .

### VI.6. Conclusion.

Les résultats actuels sur les molécules Na<sub>2</sub> et K<sub>2</sub> sont en excellent accord avec les données expérimentales malgré le manque d'expériences de spectroscopie sur les états très excités. En



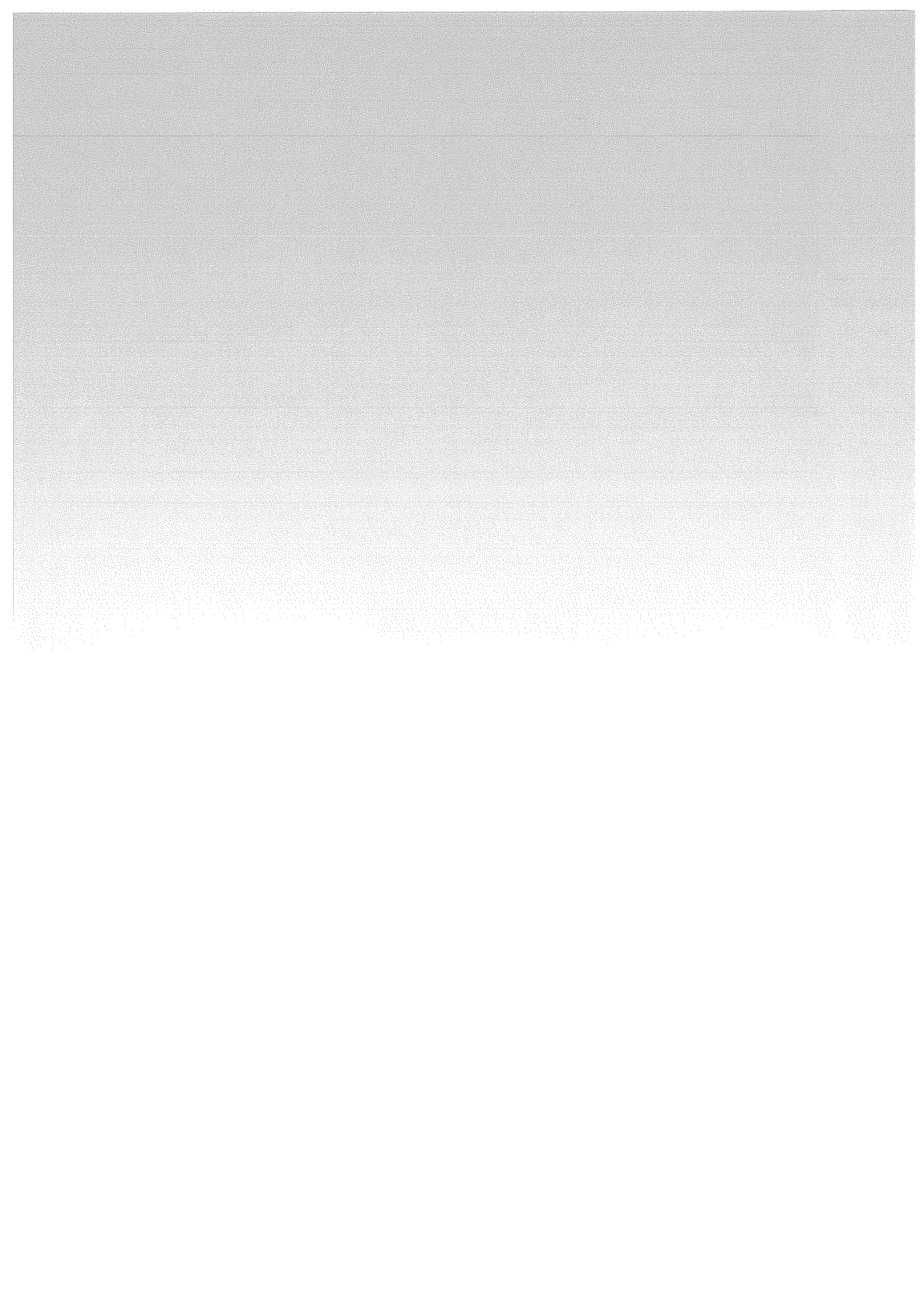
outre, ces derniers se raccordent de manière satisfaisante aux calculs asymptotiques du groupe de M. Aubert-Frécon.

Cependant en confirmant l'existence de structures à grande distance dans les courbes de potentiel adiabatiques des dimères alcalins, nous avons montré que l'introduction des états ioniques dans la représentation des états moléculaires excités par les méthodes asymptotiques devenait inévitable et que l'étude actuelle des processus collisionnels entre deux atomes excités à partir de ces données très utilisées par les expérimentateurs, risquait de se trouver erronée aux très basses énergies de collision. Dans le chapitre suivant, nous nous proposons de vérifier l'importance de ces structures dans le traitement de l'"energy pooling" entre deux atomes de Sodium excités.



**CHAPITRE VII**

**APPLICATION AUX PROCESSUS  
COLLISIONNELS**

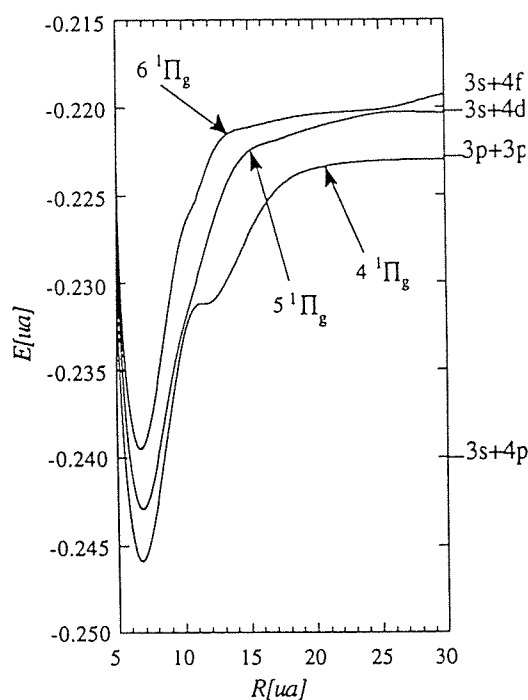


### VII.1. Interprétation théorique de la réaction d'énergie pooling.

En collaboration avec V.N. Ostrovskii, nous avons inclus les résultats obtenus dans les chapitres précédents pour les courbes de potentiel adiabatiques des états très excités de la molécule Na<sub>2</sub> dans un traitement semi-classique de la réaction d'"energy pooling" ("mise en commun" de l'énergie) entre deux atomes de sodium excités:

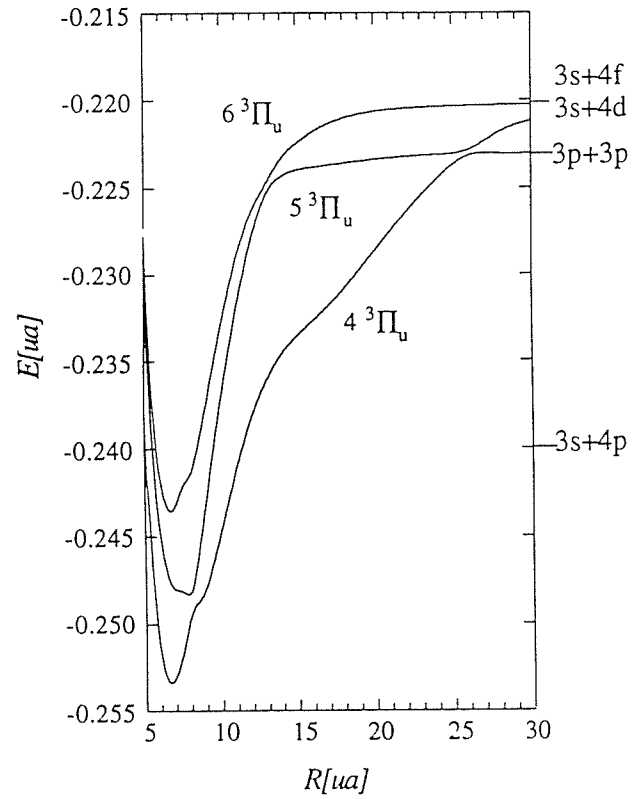
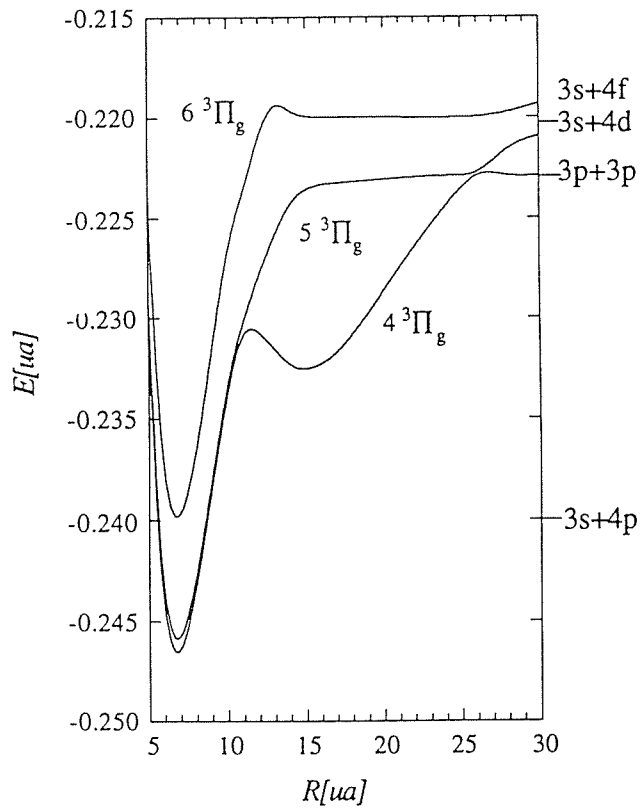
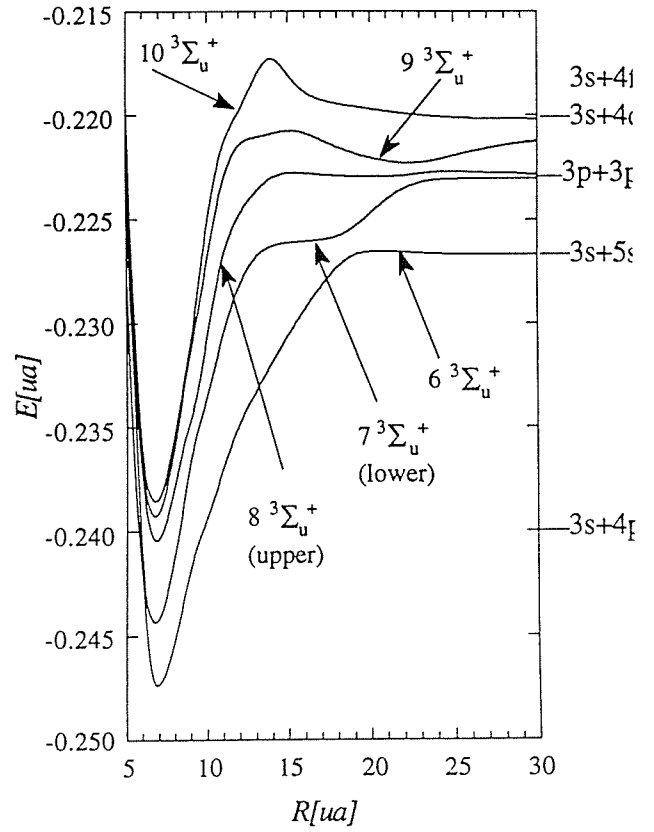
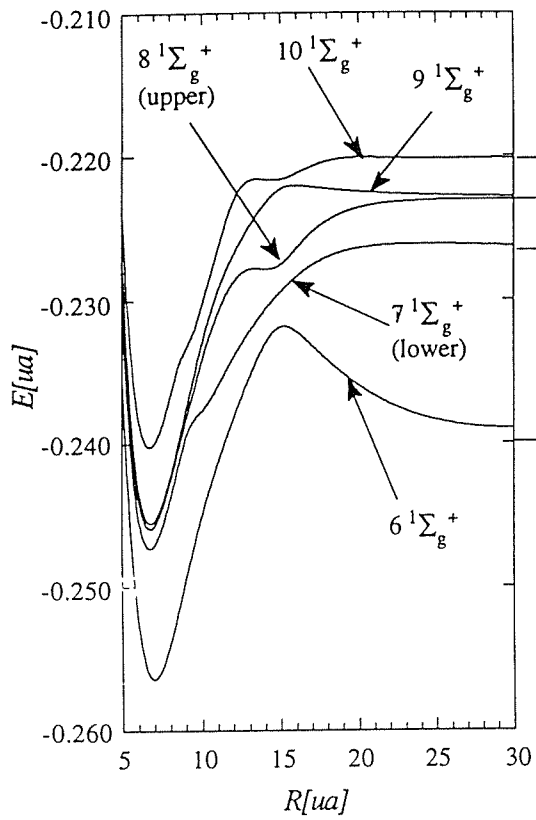


en appliquant un modèle Landau-Zener multi-croisements. Nous avons considéré tous les croisements évités des courbes de potentiel adiabatiques impliquées dans le processus (jusqu'à la limite de dissociation Na[3s]+Na[4f]). Lors de cette étude, nous n'avons pas tenu compte de l'interaction spin-orbite négligeable devant les valeurs des couplages introduits dans ce modèle. Aux énergies thermiques (T≈500K), nous obtenons des sections efficaces en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles d'Allegrini *et al.* [1983, 1985] et d'Huenekens et Gallagher [1983]. Quand l'énergie de collision décroît (T<400K), la contribution de la voie  $3\Sigma_g^+$  corrélée en sortie à la limite de dissociation Na[3s]+Na[5s] devient dominante, et illustre la nécessité de prendre en compte tous les croisements évités du problème, aussi bien aux courtes distances qu'aux grandes distances internucléaires. Nous présentons dans ce qui suit un projet d'article concernant ces travaux basés sur l'utilisation des courbes de potentiel adiabatiques suivantes:



*Figures n°VII.1 et VII.2*

*Courbes de potentiel adiabatiques*



## SEMICLASSICAL STUDY OF ENERGY POOLING PROCESS BETWEEN TWO EXCITED SODIUM ATOMS

V.N. OSTROVSKII\*, I. YUROVA\*, S. MAGNIER, O. DULIEU

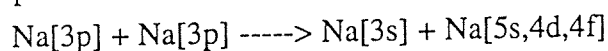
and F. MASNOU-SEEUWS,

*Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Bât 351, Université Paris-Sud,  
91405 ORSAY Cedex, FRANCE*

*\*Permanent address: Institute of Physics, The University of St Petersburg  
198904 St PETERSBURG, RUSSIA*

### Abstract :

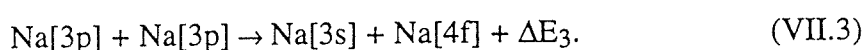
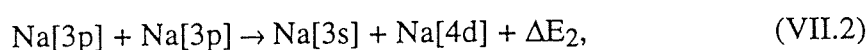
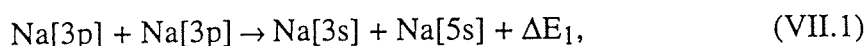
We have computed semiclassical cross sections for the energy pooling reaction :



using a multicrossing Landau-Zener model. All the pseudocrossings of the adiabatic potential curves involved in the various processes (up to the Na[3s] + Na[4f] dissociation limit) have been considered, as calculated by recent accurate work of Magnier *et al.*[1993a]. At thermal collision energy ( $T \approx 500$  K) cross sections are in good agreement with the semi-classical coupled equations model of Nijland *et al.*[1992], and are lower by a factor of 2 compared to available experimental results. At somewhat lower collision energy ( $T \approx 200$  K), we show that a  $^3\Sigma_u^+$  channel correlated to Na[3s] + Na[5s] dissociation limit becomes dominant.

## 1. Introduction

The term energy pooling is applied to the inelastic collision between two excited atoms after which one of them is left in the ground state and the other takes almost all energy of the electronic excitation; thus its excitation energy is roughly doubled. For two resonantly excited sodium atoms Na[3p] three channels for pooling process exist with a small resonance defect:



Process (VII.1) is exothermic with an energy defect  $\Delta E_1 = 1057$  K, whereas the other two processes are endothermic:  $\Delta E_2 = -883$  K,  $\Delta E_3 = -939$  K. The interest for these reactions is connected with their role in the processes occurring in dense sodium vapour excited by laser radiation, and also more recently with their importance for the behaviour of cold atoms in the traps.

The first observations of the pooling processes are due to Allegrini *et al* [1976]. The experimental measurements of the rate constants in plasma are complicated by the radiation trapping, the necessity of an accurate knowledge of the absolute value of the density and spatial distribution for the excited Na[3p] atoms. Therefore the first measurements by Kushawaha and Leventhal [1980,1982] and Krebs and Schearer [1981] gave cross sections one or more orders of magnitude less than later results of Huennekens and Gallagher [1983] and Allegrini *et al.* [1983]. The reasons for this discrepancy is discussed in detail by Allegrini *et al.* [1983]\*. The quoted works measured the cross sections for processes (VII.1) and (VII.2); process (VII.3) was studied\*\* by Allegrini *et al.* [1985]. Additionally, energy pooling cross sections to a number of higher lying Na states were reported by Shvegzhda *et al.* [1983] although for processes (VII.1) - (VII.2) these authors give the cross sections about an order of magnitude less than Huennekens and Gallagher (1983) and Allegrini *et al.* [1983]. We mention here also a brief communication by Nijland *et al.* [1990,1992a,1992b] on the

---

\* Recently Gabbanini *et al* (1989) and Gallagher (1991) indicated that the constant reported by Huennekens and Gallagher (1983) and Allegrini *et al* (1983, 1985) should be multiplied by factor 2 (see in particular the Ref.11 in his paper Gallagher (1991)).

\*\* Huennekens and Gallagher (1983) give also the upper estimate to the cross section of pooling to higher lying Na(6s) and Na(5d) states; Allegrini *et al* (1985) provide similar information about Na(5f) state.



dependence of the pooling reactions on the polarization of the radiation exciting initial Na[3p] states.

The first theoretical analysis of the process analogous to (VII.2) but for Cs atoms was performed by Borodin and Komarov [1974] who used asymptotic theory for the calculation of the molecule potential curves and Landau-Zener model for description of the transitions. For process (VII.2) similar calculations were made by Kowalczyk [1979,1984]. The avoided crossings responsible for the process were found for internuclear distances  $R \geq 30$  a.u. and additionally (in a second paper, Kowalczyk 1984) for  $R \geq 20$  a.u.. However these calculations seem to be open for criticism due to several reasons.

First of all, even the separations  $R \approx 30$  a.u. do not unambiguously lie in the region of validity of the asymptotic approach. This version of the theory (in distinction to that used in calculations of ionic structure in the potential curves (Magnier *et al.* [1993a]) actually uses atomic orbitals calculated at the middle point between the atomic nuclei. The wave functions at this point are not calculated exactly but are represented by their exponential asymptotes. These asymptotes are valid in the region forbidden for the classical electron motion (under potential barrier), i.e. for  $r \geq r_t$ ,  $r_t = Z/E$ , where  $r$  is the distance of the electron from the core,  $Z$  is the charge of atomic core,  $E$  is the electron binding energy. Therefore the asymptotic theory formulas are reliable for the internuclear separations  $R > r_t$ .

For Na[4d] states one has  $r_t = 31.8$  a.u. Although there is an understandable tendency to employ the asymptotic theory beyond the formal validity region, one should bear in mind that for  $R < r_t$  exchange interaction is generally *overestimated* since the asymptotes of atomic orbitals continued formally to the region of classically allowed electron motion exceed the exact (oscillating) wave functions. This is related to large shift in Na[3s] + Na[4d] potential curves calculated by Kowalczyk (which leads to the appearance of avoided crossings) whereas Na[3p] + Na[3p] potential curves remain almost horizontal (since for this states  $r_t$  is much less).

The second point is that Kowalczyk does not account for Na[4f] state which lies only 0.00018 a.u. higher than Na[4d] state (the reason of such a small spacing is that both states almost do not penetrate the core region due to the centrifugal barrier; therefore these states retain Coulomb degeneracy with high precision). The proper asymptotic calculations should account for strong 4d - 4f mixing. These states are strongly coupled by the dipole-dipole and exchange interactions even at very large internuclear distances; for  $R \approx 20 - 30$  a.u. the exchange interaction prevails\*.

---

\* Generally the result seems to be the strong shift from the separated atom limit for one of the partners (Na(4d) or Na(4f)) and small shift for the other partner. It appears that the numerical potential curves confirm this picture.

Potential curve splitting at the avoided crossing is calculated by Kowalczyk accounting only for the dipole-dipole interaction and neglecting exchange. On the contrary, the diabatic potential curves are described accounting only for exchange and neglecting all multipole contributions. Thus the method seems to be internally inconsistent. Actually for the internuclear distances involved the magnitude of the splitting is governed mainly by exchange. Since it is neglected by Kowalczyk, the splitting proves to be drastically underestimated (by about one order of magnitude as compared with the results of numerical calculations). This difference is extremely important for the dynamics of the process.

Finally, Kowalczyk introduced unnecessary complications taking into account fine structure of the potential curves. The fine structure splitting of Na[3p] levels is about 25 K which is negligible in comparison to the thresholds of the endothermic processes (VII.2) or (VII.3). Therefore the fine structure is important only for the exothermic process (VII.1) when subthermal collisions are considered. Note that in this respect sodium dimer differs drastically from the heavier Cs<sub>2</sub> dimer considered by Borodin and Komarov [1974]: in the latter case the energy separation of the entrance and exit channels is of the same order as the fine structure splitting.

Allegrini *et al.* [1985] performed calculations for the processes (VII.2) and (VII.3) using the potential curves calculated numerically in a quite limited basis set. The dynamics of the transitions was described by Landau-Zener model; the Stueckelberg phases accumulated between two passages of the pseudocrossing were taken into account. These authors considered only two curves among the large number of potential curves correlated with initial Na[3p] + Na[3p] dissociation limit, namely two  $^1\Sigma_g^+$  entrance channels<sup>\*\*</sup>. The potential curves presented in that paper are difficult for analysis and for comparison with the present data; thus in contradiction to the well known data on the energy levels of separated atoms the energy separation between Na[3s] + Na[4d] and Na[3s] + Na[4f] states on the figs.7,8 of Allegrini *et al.* [1985] is much larger than between Na[3s] + Na[4d] and Na[3p] + Na[3p] states.

Quite recently Geltman [1989] carried out close coupling calculations of the processes (VII.1) and (VII.2) using (transformed) potential curves of Na<sub>2</sub> calculated by Henriët and Masnou-Seeuws [1987] for the description of the interaction between the colliding particles. These curves were matched with the long-range potential in the entrance channel which was represented by the quadrupole-quadrupole interaction  $C_5/R^5$  and van der Waals term  $C_6/R^6$ . It was assumed that the atoms move along a classical trajectory which is defined solely by the entrance potential curve.

However for the description of transitions dynamics (which is the most important input) Geltman [1989] had chosen completely different basis set. Namely, the diabatic

---

<sup>\*\*</sup> According to our calculations their role is negligibly small, see figs.2,3 below.

basis was constructed using simple multipole-multipole expansion of the interaction between the atoms. For the diabatic potential curves in the entrance channel it was again quadrupole-quadrupole interaction  $C_5/R^5$ . The potential curves in the exit channels were horizontal\* (see fig.3 of the paper by Geltman [1989]). The coupling matrix elements were generated by the dipole-dipole term ( $\sim R^{-3}$ )\*\*. In this approach the potential curves do not depend neither on the  $g-u$  symmetry of the states, nor on singlet - triplet symmetry. Nevertheless they were used for the description of the interaction (actually avoided crossing) regions for  $R=9-15$  a.u. Clearly, at this separation the chosen potential curves and interactions have little to do with the reality (even for comparatively compact Na[3p] state one has  $r_t \approx 9$  a.u.). In fact the 'coupling' at such small separations  $R$  is very large as is acknowledged by Geltman [1989]. Actually this implies that the non-adiabatic transitions can not occur for small collision velocities. However Geltman [1989] claims that this show only that Landau-Zener model is unapplicable and the close coupling calculations are necessary.

The close coupling calculations (with classical description of the atomic nuclei motion) were performed by Geltman [1989] in the basis of 21 states corresponding to the entrance and exit channels in the processes (VII.1) and (VII.2). The calculations were performed in the diabatic basis which essentially coincides with the separated atom states. The partial cross sections  $\sigma_{m_a m_b}$  were reported according to various incident channels specified by the values of the electron orbital momentum projections  $m_a, m_b$  in the colliding Na[3p] atoms in the space-fixed frame. With collision velocity decreasing the cross section  $\sigma_{10}$  becomes dominant.

The problem here is that in this energy region, very long-range part of the interaction is governed by the quadrupole-quadrupole potential calculated by Geltman [1989] together with van der Waals interaction. It proves to be repulsive at large  $R$  for all  $\Lambda$  except  $\Lambda = 1$ . However  $\Pi$  states are coupled with the final states in the process (VII.1) only by Coriolis interaction. All estimates and known special cases show that appreciable non-adiabatic transitions between the initial and final channels can not be induced by Coriolis coupling in this velocity range. However this coupling could induce transitions at large  $R$  between the degenerate states with various  $\Lambda$ . The present description uses adiabatic basis in distinction to the Geltman's paper. In the basis used by this author the initial states with if  $m_a = 0, m_b = 0$  can be coupled to  $\Pi$  molecular states by the long-range Coriolis interaction. Thus in principle the long range interaction may be important

---

\* Note that this picture is *opposite* to that presented by Kowalczyk (1979, 1984); in the latter paper Na(3s) + Na(4d) potential curve was shifted by the exchange interaction whereas Na(3p) + Na(3p) was practically horizontal.

\*\* Such a long-range coupling should introduce convergence problems in the close coupling calculations which however are not discussed by the author.

and makes the situation quite subtle. If the cross sections for the pooling process (VII.1) are really large for subthermal energies\*, this poses an interesting problem to the theory. However to our opinion it can not be resolved without inclusion of the fine structure splitting which has huge value (25 K) as compared with the collision energy 1mK; this splitting was not included by Geltman [1989].

The other remark to the paper by Geltman [1989] follows from fig.6 in his work where the cross section of the endothermic process (VII.2) *does not* turn zero at the threshold. Apparently this behaviour follows from the absence of the conventional factor  $\sqrt{E_f/E_i}$  (where  $E_i$  and  $E_f$  are the initial and final energy of the colliding atoms respectively) in the inelastic cross section in his calculations (compare with our formula (VII.8) below). This factor stems from the definition of the scattering cross section as a ratio of particle fluxes before and after the collision. It ensures that the detailed balance relations are satisfied and become of crucial importance for the description of inelastic cross sections near threshold. It should be necessarily included even although the change of the nuclei energy is not taken into account in the semiclassical close coupling calculations. This holds also for the process (VII.1) where the factor  $\sqrt{E_f/E_i}$  gives rise to well known  $1/v$  law for the inelastic cross sections in case of short range interaction (see e.g. Landau and Lifshitz 1965). The cross section for the process (VII.1) presented by Geltman [1989] also rises to infinity as  $E_i \rightarrow 0$  but more slowly, due exclusively to the long-range attraction in the incoming channel. Omission of the factor  $\sqrt{E_f/E_i}$  makes the calculations by Geltman [1989] incorrect within the model chosen by this author.

## 2. Present approximation

Now we turn to the description of our analysis for the pooling process (VII.1) - (VII.3). It is based on the extensive calculations of the sodium dimer adiabatic potential curves implemented by the model potential method (Magnier *et al.* [1993a]). Comparison with numerical calculations by other authors and the calculations in the framework of the asymptotic (large  $R$ ) theory ensure us that this curves are reliable for  $R \leq 30$  a.u. (Magnier *et al.* [1993b]) The calculated adiabatic curves exhibit numerous quite well manifested avoided crossings. We use them in the calculations of the inelastic transitions based on Landau-Zener model. Only the transitions due to the radial coupling of the quasimolecule states are included. The Coriolis coupling is neglected since the internuclear axis rotates very slowly due to low collision velocity and large typical internuclear distances. We do not account for the fine structure effects thus limiting the collision energy domain to  $E_i \geq 50$  K. The Stueckelberg phases are not included in the

---

\* Nowadays the experimental data in this region exist only for the associative ionization process.

calculations, bearing in mind that although they are responsible for the interference oscillations, their effects are usually completely suppressed in the summation over the impact parameters. We account for the entrance channels of all symmetries (defined by the orbital moment projection  $\Lambda$ , total electronic spin of the quasimolecule  $S$  and  $g - u$  index) and all pseudocrossings for  $R \geq 5$  a.u. (for smaller  $R$  the potential curves behaviour is governed by strong repulsion). Our calculations are multichannel in the sense that we calculate redistribution of the incident flux over quasimolecular potential curves and ensure the flux conservation at every point of the nuclei trajectory.

This approximation is chosen as it accounts for all physically important features of the processes. Of course Landau-Zener model is not perfect, but its quantitative reliability was checked in many cases. The important feature of the present  $\text{Na}_2$  system is that it is quite complicated: a considerable amount of scattering channels and regions of non-adiabatic transitions contribute. In this situation we expect that the deficiencies of Landau-Zener model in the description of each of these regions will be 'statistically' averaged, supporting reliability of the total cross sections. At the same time our approach uses at full extent available information on adiabatic curves but does not need (quite cumbersome) calculations of the matrix elements of non-adiabatic coupling which are necessary for the close coupling development. It is easy for handling and although the results are not presented in analytical form, the computer programs required here are very simple and fast. The present multistate curve-crossing calculation scheme is similar to that used by Cohen [1976] in his calculations of excitation transfer and ionization in He - He collisions. However instead of using complicated analytical expressions for the transition probabilities we employ a simple recursive procedure defined by the formulas (VII.6), (VII.7) below.

The formula for the Landau-Zener transition probability is universally known (the avoided crossings are labelled by the index  $n$ ):

$$p_n = \exp\left(-2\pi \frac{|V_n|^2}{v_{R_n} \Delta F_n}\right). \quad (\text{VII.4})$$

The coupling matrix element  $V_n$  in the *diabatic* basis is straightforwardly extracted from the adiabatic curves since  $2V_n$  is the *adiabatic* curve splitting at the avoided crossing point  $R = R_n$ . The parameter  $\Delta F_n$  is the difference of slopes of diabatic curves at the avoided crossing. It is less obvious in the adiabatic picture but can be easily found using even primitive diabatization procedure.  $v_{R_n}$  is the local radial velocity at the avoided crossing, calculated as:

$$v_{R_n} = \sqrt{\frac{2E_i}{\mu} \left(1 - \rho^2/R_n^2 - U_n(R_n)/E_i\right)}, \quad (\text{VII.5})$$

where  $\rho$  is the impact parameter,  $\mu$  is the reduced mass of colliding Na atoms,  $E_i$  is the center of mass collision energy,  $U_n(R_n)$  is the diabatic potential energy at the crossing point. The Landau-Zener parameters extracted from the  $\text{Na}_2$  adiabatic curves and used in the present calculations of energy pooling processes are listed in the Tables 1 - 7 for various symmetries of molecular states. Note that for  ${}^1\Pi_u$  curves no avoided crossings were found. The avoided crossings induced by interaction of the covalent and ionic ( $\text{Na}^+ + \text{Na}^-$ ) configurations do not appear in these tables. For the covalent states under consideration ( $\text{Na}[3s] + \text{Na}[5s]$ ,  $\text{Na}[4d]$ ,  $\text{Na}[4f]$ ;  $\text{Na}[3p] + \text{Na}[3p]$ ) such avoided crossings lie at large internuclear separations ( $R > 50$  a.u.). The corresponding splittings are very small and the avoided crossings are passed diabatically for the collision energies considered here. The present situation ( $T \approx 500$  K) can change in the subthermal conditions where the fine structure effects should be also included as discussed above.

It is convenient to introduce the set of time-dependent populations  $W_\alpha(t)$  for each potential curves  $\alpha$  taken into consideration (correlated with various initial and final states). Initially ( $t \rightarrow -\infty$ ) a given  $W_\alpha(t)$  is equal to unity, the others are zero. The passage of each avoided crossing redistributes the populations  $W_\alpha$ ,  $W_\beta$  of two adjacent potential curves with a probability  $p_n$ :

$$\tilde{W}_\alpha = p_n W_\beta + (1 - p_n) W_\alpha, \quad (\text{VII.6})$$

$$\tilde{W}_\beta = p_n W_\alpha + (1 - p_n) W_\beta, \quad (\text{VII.7})$$

where the  $W_\alpha$ ,  $W_\beta$  and  $\tilde{W}_\alpha$ ,  $\tilde{W}_\beta$  are the populations before (resp. after) passage of the avoided crossing. For a given trajectory (i.e. for a given impact parameter  $\rho$ ) this redistribution procedure is performed successively for each pseudocrossing met on the way inward (decreasing  $R$ ) and outward (increasing  $R$ ). Naturally, only accessible (for this  $\rho$ ) pseudocrossings were included, i.e. those for  $v_r$  in (VII.5) was positive. Below the threshold of the endothermic process we do not include in the calculations the related population  $W_\alpha$ . Generally after the end of collision ( $t \rightarrow +\infty$ ) several potential curves are populated with comparable probability, i.e. the situation can not be described as preferentially diabatic or adiabatic passage.

We have also included in our scheme Demkov-type redistribution of probability between closely space  $\text{Na}(4d)$  and  $\text{Na}(4f)$  states. However for collision energies considered here this effect was negligible.

The transition probabilities  $W_\alpha(t \rightarrow +\infty)$  were integrated numerically over different trajectories, i.e. over impact parameters:

$$\sigma_\alpha(E_i) = 2\pi \sqrt{\frac{E_{f\alpha}}{E_i}} \int_0^{\rho_m} d\rho \rho W_\alpha(+\infty). \quad (\text{VII.8})$$

where  $E_{f\alpha} = E_i + \Delta E_\alpha$ , and  $\Delta E_\alpha$  is the energy defect of the processes (VII.1) - (VII.3). The upper limit of integration  $\rho_m$  was chosen according to the centrifugal barrier limitation effect (Chang and Pritchard 1979); however it becomes important only for  $E_i \leq 30$  K, first of all for the lower  ${}^3\Sigma_u^+$  state.

Ten molecular symmetries of the potential curves correlated with the initial Na[3p] + Na[3p] system :

$${}^1\Sigma_g^+, {}^3\Sigma_u^+, {}^1\Sigma_u^-, {}^3\Sigma_g^-, {}^1\Pi_g, {}^1\Pi_u, {}^3\Pi_g, {}^3\Pi_u, {}^1\Delta_g, {}^3\Delta_u.$$

Both  $\Sigma^-$  states are not operative in the energy pooling processes. There is a pair of states for each symmetry  ${}^1\Sigma_g^+$  or  ${}^3\Sigma_u^+$ ; asymptotically ( $R \rightarrow \infty$ ) they correspond to the projection of the electron orbital momenta in Na[3p] + Na[3p] atoms equal to (0, 0) and (1,-1) respectively. Via Landau-Zener transitions these potential curves may populate the final states for all processes (VII.1) - (VII.3). For  ${}^1\Sigma_g^+$  and  ${}^3\Sigma_u^+$  symmetries the number of functions  $W_\alpha(t)$  is the largest: five. Initial  $\Pi$  and  $\Delta$  potential curves may populate final states only for the processes (VII.2) and (VII.3), involving only three functions  $W_\alpha(t)$ . The total cross sections for the energy pooling processes (VII.1) - (VII.3) are deduced after summation of the contributions of all channels with their statistical weights. Results for the collision energies 30 K - 2000 K are presented on fig. 1-3 and discussed below.

### 2.1. The process (VII.1) - fig.1

As indicated above, only  ${}^1\Sigma_g^+$  and  ${}^3\Sigma_u^+$  potential curves are operative in this case. The lower states of the pair in each symmetry are expected to be more efficient. However only the crossings in  ${}^3\Sigma_u^+$  symmetry rule actually the dynamics. The contribution of the upper  ${}^1\Sigma_g^+$  state is always negligible, whereas the upper  ${}^3\Sigma_u^+$  state gives noticeable contribution for  $T \geq 400$  K. The most important lower state in  ${}^3\Sigma_u^+$  symmetry exhibits *two* pseudocrossings with the exit potential curve (see tables 1 and 2). Among them the far-lying pseudocrossing practically *does not* influence the cross section in the energy region considered here. A more detailed analysis shows that it is passed adiabatically. The values of related Massey parameters are about order of magnitude larger than for the inner pseudocrossings. This difference arises from joined effect of all parameters entering Landau-Zener probability (VII.4): for the inner avoided crossing  $2 V_n$  is somewhat less,  $\Delta F_n$  is larger and the velocity  $v_{Rn}$  is enhanced due to attraction between the colliding particles. Since the inner pseudocrossing lies at quite small internuclear separation ( $R_n = 6.04$  a.u.  ${}^3\Sigma_u^+$ ) it can be described only by elaborated molecular calculations and interpreted in terms of molecular orbital promotion.

## 2.2 The process (VII.2) - fig.2

Although in principle potential curves of all symmetries participate in the population of the final state, only two curves give major contributions:  $^3\Pi_u$  (which gives about 43% of total cross section at  $T = 1200$  K) and  $^3\Pi_g$  (~ 38%). There are two avoided crossings in each case (see tables 3, 4). Both of them prove to be of comparable importance. It should be stressed that the far-lying pseudocrossings ( $R_n = 26.03$  a.u. for  $^3\Pi_g$  symmetry and  $R_n = 26.0$  a.u. for  $^3\Pi_u$  states) appear due to ionic structure in the potential curves related with the  $^3P$  resonance state of  $Na^-$ .

The next in magnitude is contribution of the upper  $^3\Sigma_u$  initial state (~ 8%). It is induced by the far-lying avoided crossing ( $R_n = 23.16$  a.u.) which also can be tentatively attributed to  $Na^-(^3P)$  resonance.

The minor channels are:  $^1\Pi_g$  state (~ 5%), the lower  $^3\Sigma_u^+$  state (~ 2.7%),  $^1\Delta_g$  state (~ 2%), the upper  $^1\Sigma_g^+$  state (~ 0.26%), the lower  $^1\Sigma_g^+$  state (~ 0.09%) and  $^3\Delta_u$  state (~  $6 \cdot 10^{-4}\%$ ). We show on fig.2 only one of these minor contributions, namely that of the upper  $^1\Sigma_g^+$  state. Only  $^1\Sigma_g^+$  entrance channel was considered in the calculations of Allegrini *et al.* [1985]. We can see that the contribution of this channel to the total cross section of the process (VII.2) (and also (VII.3)) is very small. Note however that these authors considered their  $^1\Sigma_g^+$  cross section as a total, i.e. they did not introduce the statistical weight factor taken into account in  $^1\Sigma_g^+$  contribution presented on fig.2.

## 2.3. The process (VII.3) - fig.3

The cross section of this process is about an order of magnitude less than for (VII.2). Although the final states are very close on the energy scale, they are not mixed efficiently by the Demkov-type coupling at large interatomic distances. At smaller  $R$  they are repelled one from each other and the avoided crossings appear only for small separations ( $R_n = 10 - 13$  a.u.) due to peculiarities of the molecular orbital promotion. The principal contributors are  $^3\Pi_u$  (about 71% of total cross section for  $T = 1200$  K) and  $^1\Pi_g$  (~ 26%). Although the  $^3\Pi_g$  symmetry provides a minor contribution to the final state  $Na[4d]$ , this channel is inefficient for populating the final state  $Na[4f]$ , as the necessary avoided crossing is absent (this holds also for  $^3\Sigma_u^+$  states). The contributions of  $^1\Delta_g$  and  $^3\Delta_u$  states are 2.7 % and  $1.5 \cdot 10^{-3}\%$  respectively; the  $^1\Pi_u$  symmetry does not contribute to any energy pooling process in the present approximation.

This analysis shows that the partial cross sections vary drastically from one channel to another and bear no resemblance with a statistical distribution. Note that the partial contributions of various entrance channels are of importance for the study of the pooling reactions dependence on the polarization of the radiation exciting initial  $Na[3p]$  states (Nijland *et al.* [1990,1992]).



### 3. Thermal averaging

The experimental measurements actually give the rate constants for the energy pooling processes. Therefore we calculated rate constants  $k_{\alpha}(T)$  using the conventional Maxwell distribution over the relative collision velocities. Results are presented in fig.4 - 6 in form of the thermally averaged cross sections  $\bar{\sigma}_{\alpha}(T) = k_{\alpha}(T)/\bar{v}$  where  $\bar{v}$  is the mean interatomic velocity ( $\bar{v} = (8kT/\mu\pi)^{1/2}$ ,  $k$  is Boltzmann constant). As expected, the averaged cross section for exothermic process (VII.2) rises as the temperature decreases whereas for endothermic processes it decreases. For  $T = 500 - 600$  K averaged cross sections for the processes (VII.1) and (VII.2) are of the same order and for the process (VII.3) the cross section is one order of magnitude less. At larger temperatures cross sections for endothermic processes have broad maxima: for the process (VII.2) at  $T \sim 2100$  K ( $\bar{\sigma} = 66$  a.u.); for the process (VII.3) at  $T \sim 2300$  K ( $\bar{\sigma} = 9.3$  a.u.). Thus the positions of the maxima almost coincide that is well understandable since Na[4f] state is populated via potential curves correlated with Na[4d] state.

Comparison with the available experimental data can be found on fig.4 - 6 and in table 8. Following comment\* by Gallagher [1991], we multiplied by a factor 2 the original experimental data presented by Huennekens and Gallagher [1983]. This amendment follows (as originally noted by Bezuglov *et al.* [1987]) from corrected way to calculate the density of excited Na[3p] pairs. Due to the same reason the experimental data by Allegrini *et al.* [1983,1985] are also multiplied by a factor 2 as suggested by Gabbanini *et al.* [1989].

The present theoretical results lie below the error bars for the experiment by Huennekens and Gallagher [1983] for process (VII.1) and (VII.2) at  $T = 593$  K and for the experiment by Allegrini *et al.* [1983] for the process (VII.1) at  $T = 483$  K. For the process (VII.2) the data by Allegrini *et al.* [1983] lie somewhat above the theoretical curve. It should be noted that when compared with the experimental values by Huennekens and Gallagher [1983] at higher temperature they show that the cross section for the process (VII.2) decreasing with  $T$  that certainly can not be right. In this sense a contradiction exists between two experimental values of the cross section.

The theoretical curve by Geltman [1989] was in excellent agreement with the non-doubled data by Huennekens and Gallagher [1983] and Allegrini *et al.* [1983]. Correspondingly, it lies significantly below the doubled data (beyond the error bars). The disagreement between our results and those of Geltman becomes drastic for exothermic process (VII.1) at lower temperatures. At  $T = 100$  K our data ( $\bar{\sigma} = 147 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>, not shown on the figure) lie almost order of magnitude higher.

---

\* We are thankful to Prof. J.Weiner who attracted our attention to this amendment.

For the process (VII.3) our results are below the error bars of the experiment by Allegrini *et al.* [1985]. The present calculations show that the ratio of the cross sections for endothermic processes (VII.3) and (VII.2) is smaller than observed in the experiments. The reason for this was discussed above in terms of the adiabatic potential curves coupling.

## References

- Allegrini M, Alzetta G, Kopystynska K, Moi L and Orriols G 1976 *Opt. Commun.* **19** 96
- Allegrini M, Bicchi P and Moi L 1983 *Phys. Rev.A* **28** 1338-43
- Allegrini M, Gabbanini C, Moi L and Colle R 1985 *Phys. Rev.A* **32** 2068-76
- Bezuglov N N, Klucharev A N and Sheverev V A 1987 *J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys.* **20** 2497-513
- Borodin V M and Komarov I V 1974 *Opt.i Spectroskopiya* **36** 250-7 [English translation: 1974 *Opt.Spectr.* **36** 145-9]
- Chibisov M I and Janev R K 1988 *Phys. Rep.* **166** 1-87
- Chang A M and Pritchard D E 1979 *J.Chem.Phys.* **70** 4524-33
- Cohen J S 1976 *Phys. Rev.A* **13** 99-114
- Gabbanini C, Gozzini S, Squadrito G, Allegrini M and Moi L 1989 *Phys. Rev.A* **39** 6148-53
- Gallagher A 1991 *Phys. Rev.A* **44** 4249-59
- Geltman S 1989 *Phys. Rev.A* **40** 2301-8
- Henriet A and Masnou-Seeuws F 1987 *J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys.* **20** 671-91
- Huenekens J and Gallagher A 1983 *Phys. Rev.A* **27** 771-84
- Kowalczyk P 1979 *Chem.Phys.Lett.* **68** 203-6
- Kowalczyk P 1984 *J.Phys.B:At.Mol.Phys.* **17** 817-27
- Krebs D J and Schearer L D 1981 *J.Chem.Phys.* **75** 3340-44
- Kushawaha V S and Leventhal J J 1980 *Phys. Rev.A* **22** 2468-73
- Kushawaha V S and Leventhal J J 1982 *Phys. Rev.A* **25** 570-1
- Landau L D and Lifshitz E M 1965 *Quantum Mechanics* (Oxford: Pergamon)
- Magnier S., Millié Ph., Dulieu O. and Masnou-Seeuws 1993 *J.Chem.Phys.* **98** 7113-25
- Magnier S., Aubert-Frécon M., Bouty O, Masnou-Seeuws F., Millié Ph. and Ostrovskii V.N. submitted to *J. Phys. B*
- Nijland J H, de Gouw J A, Uiterwaal C J G J, Dijkerman H A and Heideman H G M 1990 *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **23** L553-7
- Nijland J H, de Gouw J A, Dijkerman H A and Heideman H G M *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **25** 2841-61 (1992a)
- Nijland J H, J.J. Blangé, H. Rudolph, H A Dijkerman and H G M Heideman *At.Mol.Opt.Phys.* **25** 4835-50 (1992b )
- Shvegzhda Zh L, Papernov S M and Janson M L 1983 *Chem.Phys.Lett.* **101** 187-91

## Tables

**Table 1.** The parameters (in a.u.) of the avoided crossings for  $^1\Sigma_g^+$  states, taken into account in the present calculations of the energy pooling process. The column  $a - b$  specifies the pair of adiabatic potential curves exhibiting the avoided crossing: they are labelled from the state of the separated atoms. The initial state  $\text{Na}(3p)+\text{Na}(3p)$  is designated by the letter  $i$ . Since there are two possible initial states for  $^1\Sigma_g^+$  and  $^3\Sigma_u^+$  symmetries (see text), we additionally label them by the index  $l$  (lower) and  $u$  (upper). For the final states  $\text{Na}(3s)+\text{Na}(nl)$  the abbreviated notation  $nl$  is employed.

$n$	$a - b$	$R_n$	$2 V_n$	$\Delta F_n$	$U_n(R_n)$
1	$il - iu$	15.35	$1.84 \cdot 10^{-3}$	$1.70 \cdot 10^{-3}$	$-5.04 \cdot 10^{-3}$
2	$4d - 4f$	15.25	$0.61 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$
3	$5s - il$	14.50	$2.26 \cdot 10^{-3}$	$2.33 \cdot 10^{-3}$	$-8.09 \cdot 10^{-3}$
4	$il - iu$	8.81	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$2.48 \cdot 10^{-3}$	$-16.84 \cdot 10^{-3}$
5	$il - 4d$	7.61	$0.28 \cdot 10^{-3}$	$0.48 \cdot 10^{-3}$	$-21.11 \cdot 10^{-3}$

**Table 2.** The same as in table 1 but for  $^3\Sigma_u^+$  states.

$n$	$a - b$	$R_n$	$2 V_n$	$\Delta F_n$	$U_n(R_n)$
1	$iu - 4d$	23.16	$0.54 \cdot 10^{-3}$	$0.53 \cdot 10^{-3}$	$0.52 \cdot 10^{-3}$
2	$il - iu$	22.99	$0.42 \cdot 10^{-3}$	$0.69 \cdot 10^{-3}$	$0.28 \cdot 10^{-3}$
3	$5s - il$	18.69	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$1.49 \cdot 10^{-3}$	$-3.16 \cdot 10^{-3}$
4	$il - iu$	9.18	$1.81 \cdot 10^{-3}$	$3.84 \cdot 10^{-3}$	$-11.9 \cdot 10^{-3}$
5	$5s - il$	6.04	$0.85 \cdot 10^{-3}$	$8.96 \cdot 10^{-3}$	$-19.0 \cdot 10^{-3}$

**Table 3.** The same as in table 1 but for  $^1\Pi_g$  states.

$n$	$a - b$	$R_n$	$2 V_n$	$\Delta F_n$	$U_n(R_n)$
1	$4d - 4f$	25.08	$0.21 \cdot 10^{-3}$	$0.72 \cdot 10^{-3}$	$2.84 \cdot 10^{-3}$
2	$i - 4d$	10.30	$0.64 \cdot 10^{-3}$	$1.84 \cdot 10^{-3}$	$-9.12 \cdot 10^{-3}$

**Table 4.** The same as in table 1 but for  $^3\Pi_g$  states.

$n$	$a - b$	$R_n$	$2 V_n$	$\Delta F_n$	$U_n(R_n)$
1	$i - 4d$	26.03	$0.18 \cdot 10^{-3}$	$0.80 \cdot 10^{-3}$	$0.21 \cdot 10^{-3}$
2	$i - 4d$	10.21	$0.35 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$	$-9.62 \cdot 10^{-3}$

**Table 5.** The same as in table 1 but for  $^3\Pi_u$  states.

$n$	$a - b$	$R_n$	$2 V_n$	$\Delta F_n$	$U_n(R_n)$
1	$i - 4d$	26.0	$0.33 \cdot 10^{-3}$	$0.6 \cdot 10^{-3}$	$1.74 \cdot 10^{-4}$
2	$4d - 4f$	13.10	$0.59 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$-1.86 \cdot 10^{-3}$
3	$i - 4d$	8.03	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$5.36 \cdot 10^{-3}$	$-25.7 \cdot 10^{-3}$

**Table 6.** The same as in table 1 but for  ${}^1\Delta_g$  states.

n	a - b	$R_n$	$2 V_n$	$\Delta F_n$	$U_n(R_n)$
1	i - 4d	15.10	$0.85 \cdot 10^{-3}$	$0.97 \cdot 10^{-3}$	$-0.73 \cdot 10^{-3}$
2	4d - 4f	7.59	$0.09 \cdot 10^{-3}$	$0.68 \cdot 10^{-3}$	$-20.83 \cdot 10^{-3}$

**Table 7.** The same as in table 1 but for  ${}^3\Delta_u$  states.

n	a - b	$R_n$	$2 V_n$	$\Delta F_n$	$U_n(R_n)$
1	i - 4d	15.04	$2.03 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-3}$	$0.52 \cdot 10^{-3}$
2	4d - 4f	12.09	$0.71 \cdot 10^{-3}$	$3.23 \cdot 10^{-3}$	$2.08 \cdot 10^{-3}$

**Table 8.** Thermally averaged cross sections for the energy pooling processes (VII.1) - (VII.3): comparison of the present theory with experiment.

Source of the experimental data: a - data by Huennekens and Gallagher [1983] multiplied by a factor 2 according to the suggestion by Gallagher [1991]; b - data by Allegrini *et al.* [1983] multiplied by a factor 2 according to the suggestion by Gabbanini *et al.* [1989]; c - data by Allegrini *et al.* [1985] multiplied by a factor 2 according to the suggestion by Gabbanini *et al.* [1989].

Process	T, K	$\bar{\sigma}$ , $10^{-16}$ cm <sup>2</sup>	
		Experiment	Present theory
(VII.1)	597	$32 \pm 11.2$ <sup>a</sup>	28.5
	483	$40 \pm 14$ <sup>b</sup>	33.2
(VII.2)	597	$46 \pm 16$ <sup>a</sup>	34.6
	483	$64 \pm 21$ <sup>b</sup>	26.3
(VII.3)	523	$11.4 \pm 4.6$ <sup>c</sup>	3.37

## Figure captions

**Fig.1.** The statistically weighted contributions from the channels of various symmetry and total cross sections for the energy pooling process  $\text{Na}[3p] + \text{Na}[3p] \rightarrow \text{Na}[3s] + \text{Na}[5s]$ .  $T$  is the center of mass collision energy measured in K.

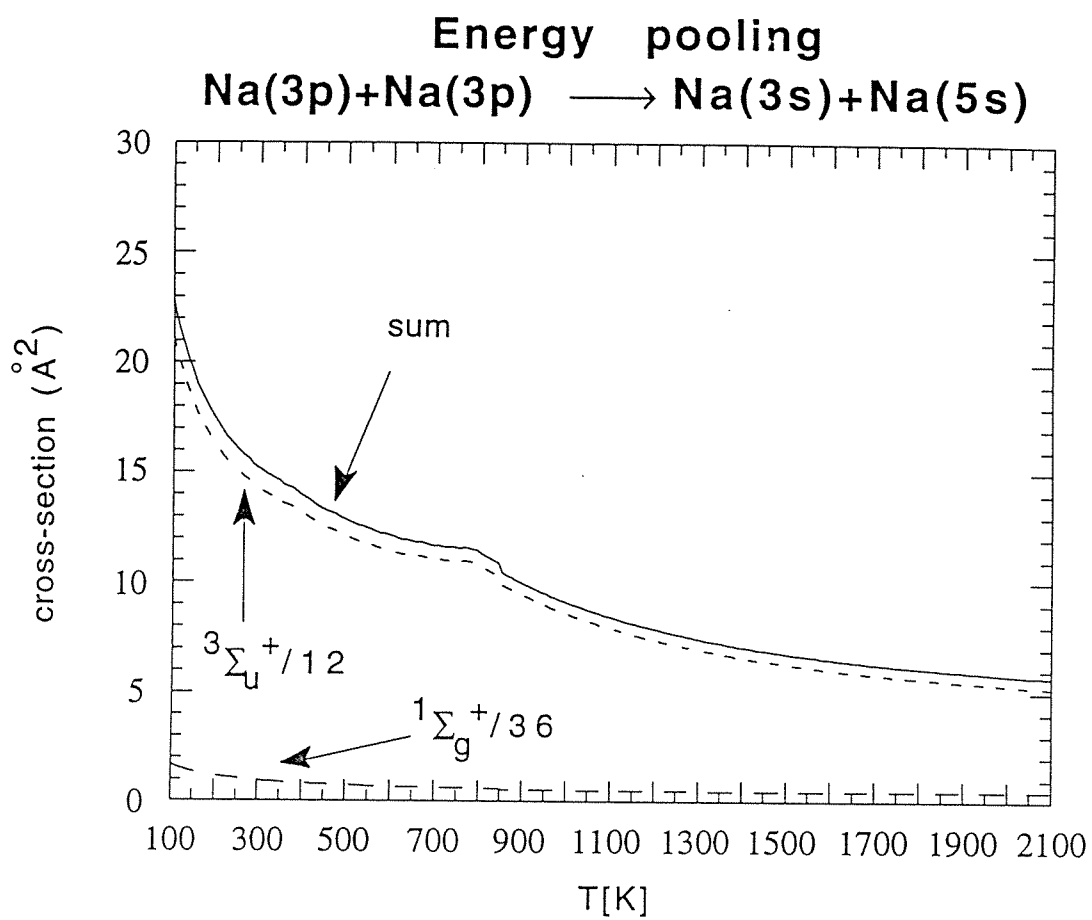
**Fig.2.** The same as on the fig.1 but for the process  $\text{Na}[3p] + \text{Na}[3p] \rightarrow \text{Na}[3s] + \text{Na}[4d]$ . Some feasible channels give negligible contribution which is not shown here (see text).

**Fig.3.** The same as on the fig.1 but for the process  $\text{Na}[3p] + \text{Na}[3p] \rightarrow \text{Na}[3s] + \text{Na}[4f]$ .

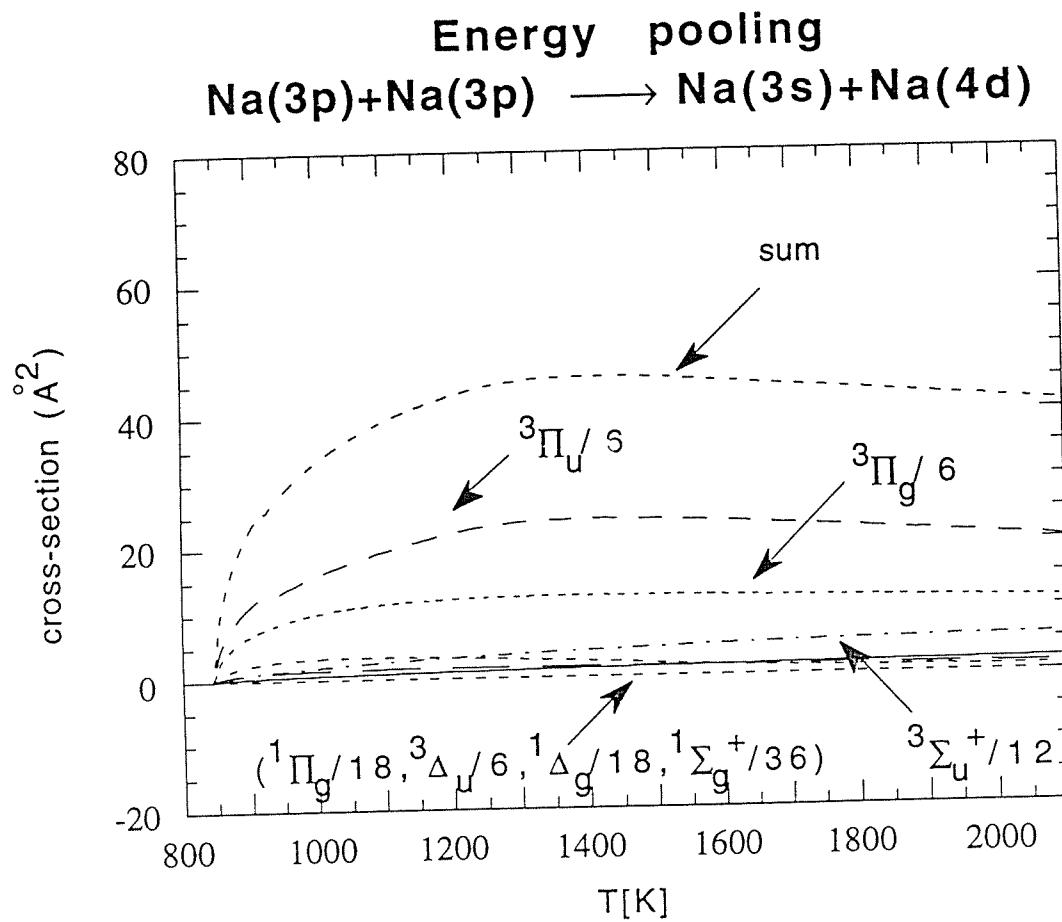
**Fig.4.** Thermally averaged cross sections for the energy pooling processes (VII.1): solid curve, present theory. The experimental data are from Huennekens and Gallagher [1983] at  $T = 597$  K (the values are doubled according to suggestion by Gallagher [1991]) and from Allegrini *et al.* [1983] for  $T = 483$  K. The results of calculations by Geltman [1989] are shown by dashed line.

**Fig.5.** The same as on fig.4 but for the process (VII.2).

**Fig.6.** The same as on fig.4 but for the process (VII.3). The experimental data at  $T = 483$  K are due to Allegrini *et al.* [1985].

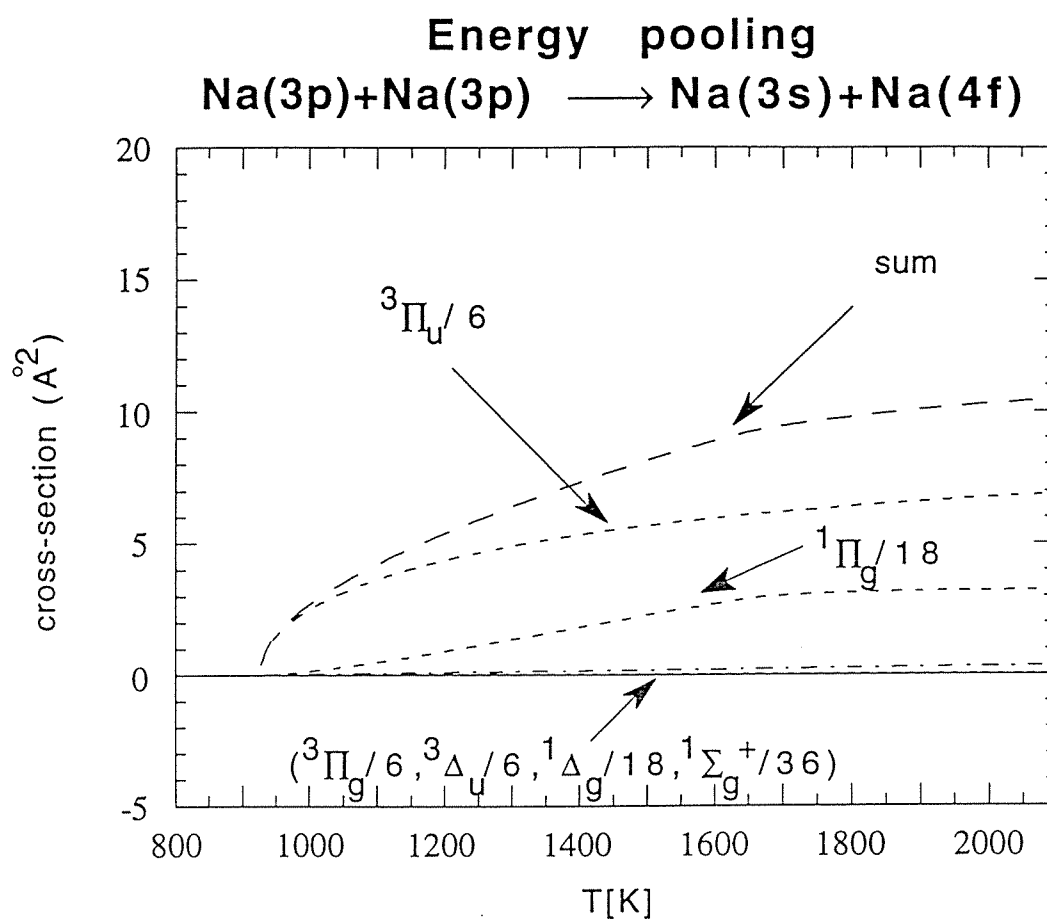


# Figure 1



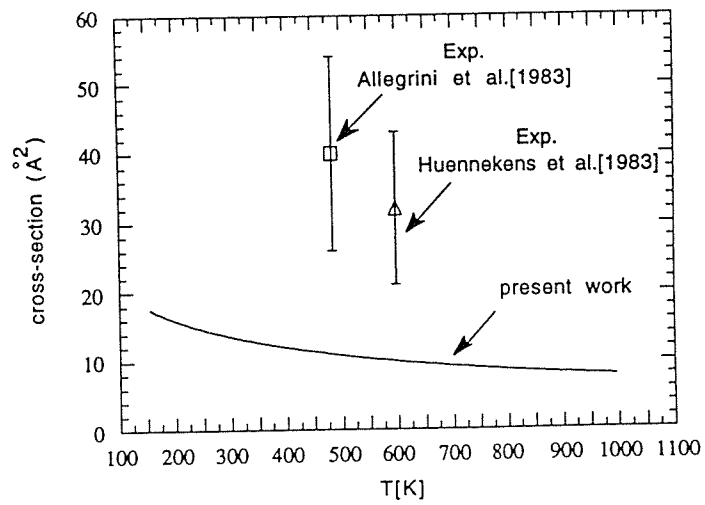
# Figure 2



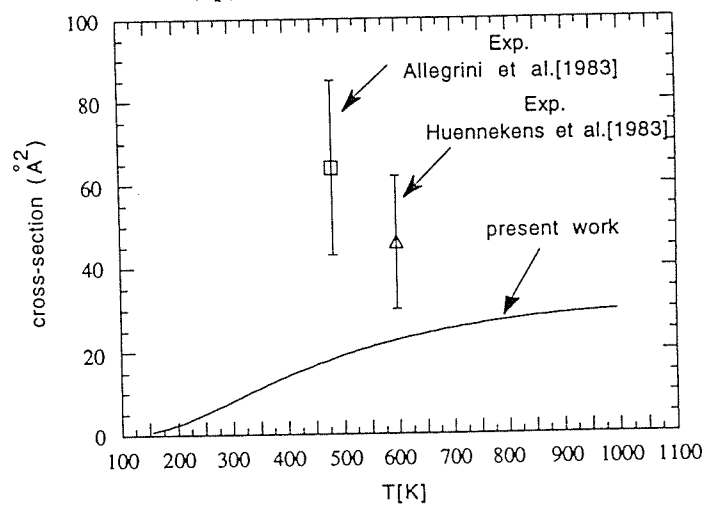


# Figure 3

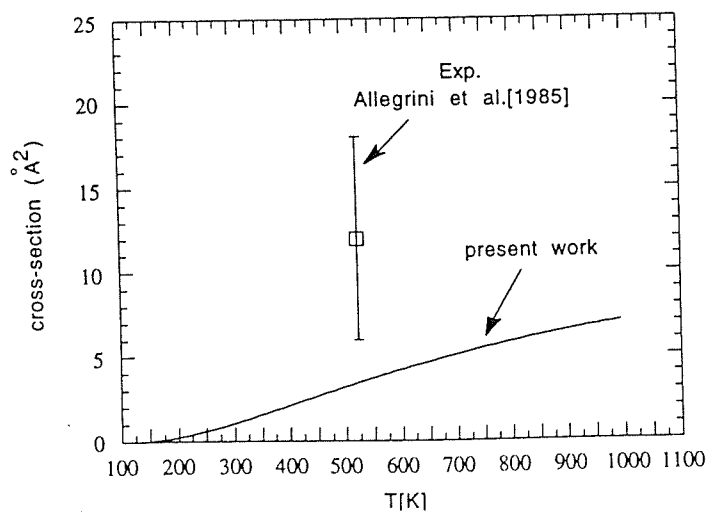
**Figure 4**  
 $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p) \longrightarrow \text{Na}(3s) + \text{Na}(5s)$



**Figure 5**  
 $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p) \longrightarrow \text{Na}(3s) + \text{Na}(4d)$



**Figure 6**  
 $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p) \longrightarrow \text{Na}(3s) + \text{Na}(4f)$



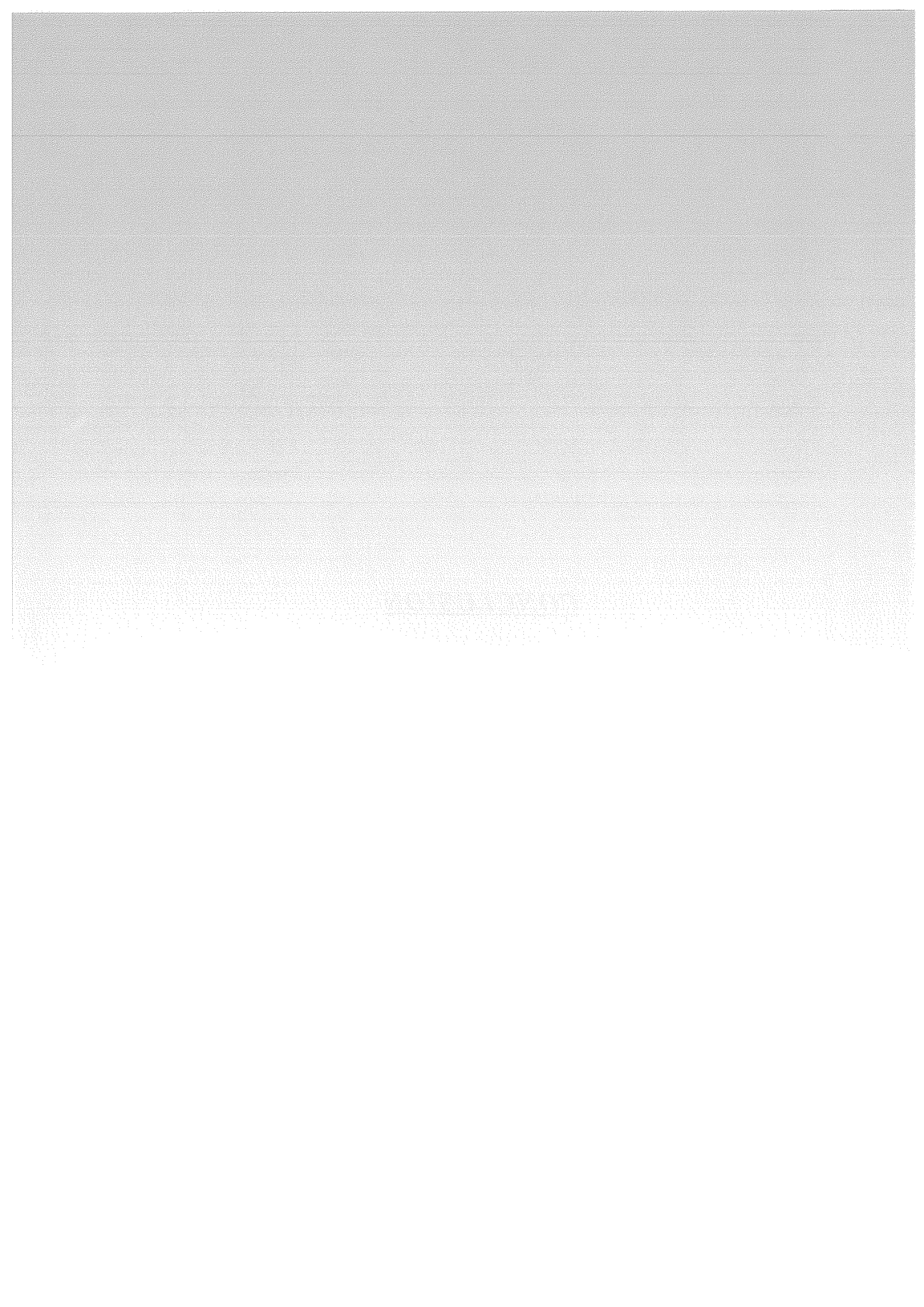
## VII.2. Vers les collisions entre atomes froids.

Lorsque l'énergie cinétique associée au mouvement relatif des deux atomes devient très petite (collisions entre atomes froids), nous devons impérativement introduire l'interaction spin-orbite dans le traitement d'un tel processus collisionnel. Nous nous sommes ainsi intéressés à la description en couplage  $c$  de Hund, des états moléculaires convergeant vers la limite de dissociation  $\text{Na}[3p] + \text{Na}[3p]$  dans la région asymptotique. Or parmi ces derniers, les états moléculaires  $^1\Sigma_g^+$  interagissent avec la voie ionique  $\text{Na}^+ + \text{Na}^-(^1S)$  dont la courbe de potentiel (représentée approximativement par  $V_{\text{ion}}[R] = E_0[\text{Na}^-] - 1/R$ , où  $E_0[\text{Na}^-]$  désigne l'énergie de l'état fondamental stable de l'ion négatif  $\text{Na}^-$ ) traverse la zone de ces courbes de potentiel dans le domaine 50-70 ua.

Pour réaliser un traitement analogue à celui présenté dans le chapitre V pour les états se dissociant vers la limite  $\text{Na}[3s] + \text{Na}[3p]$ , nos états moléculaires doivent non seulement être décomposés sur la base des états atomiques décrits dans [V.5], mais aussi sur la base des états ioniques. Dans ces conditions, nous sommes amenés à considérer simultanément l'interaction spin-orbite entre tous ces états et l'interaction effective entre la voie ionique  $\text{Na}^+ + \text{Na}^-(^1S)$  et la voie covalente  $\text{Na}[3p] + \text{Na}[3p]$ . Aussi pour palier à ces inconvénients, nous pourrions introduire la structure fine atomique dans des courbes de potentiel diabatiques dépourvues de configurations ioniques, telles que celles obtenues dans le chapitre V. Parallèlement, nous nous trouvons confrontés au problème de la dépendance de l'interaction spin-orbite en fonction de la distance internucléaire. Cette étude est actuellement en cours de réalisation et sort du cadre de ce travail.



**CONCLUSION**



Grâce aux développements apportés aux méthodes de potentiel modèle et de pseudo-potentiel *ab-initio*, une amélioration notable a été obtenue par rapport aux premiers calculs d'Henriet *et al.*[1990] et de Jeung [1987]. Nous sommes donc parvenus à décrire avec précision le fondamental et 83 états excités de la molécule  $\text{Na}_2$  pour des distances internucléaires comprises entre 5 ua et 30 ua pour la première (méthode B) et entre 5 ua et 60 ua pour la seconde (méthode A). Par ailleurs, il s'est avéré que la méthode de pseudo-potentiel décrivait également avec précision les molécules composées d'un plus grand nombre d'électrons, élargissant le domaine d'étude théorique des dimères alcalins. Pour les molécules  $\text{Na}_2$  et  $\text{K}_2$ , nous sommes ainsi arrivés à diviser par un facteur 2 l'erreur moyenne sur les constantes spectroscopiques :

	$\Delta R_e$ [ua]	$\Delta \omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta D_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{Na}_2$				
Jeung [1987]	0.12	5	192	177
Henriet [1990]	0.10	9	157	481
Méthode A	0.05	0.88	76	62
Méthode B	0.09	1.46	180	128
$\text{K}_2$				
Jeung <i>et al.</i> [1988]	0.34	6.40	213	-----
Méthode A	0.04	0.86	119	104

Tableau n°1

Erreur moyenne par rapport à l'expérience

Au cours de cette étude, nous avons montré que la première méthode semblait adaptée à la représentation des états très excités tandis que la seconde paraissait appropriée à la description des premiers états de la molécule  $\text{Na}_2$ . En fait, si des orbitales diffuses étaient introduites dans les bases de fonctions gaussiennes et si parallèlement le programme utilisé dans la méthode de potentiel modèle se trouvait réorganisé permettant une interaction de configurations totale entre les orbitales monoélectroniques de l'ion  $\text{Na}_2^+$  disponibles, ces deux méthodes aboutiraient aux mêmes résultats.

Pour les deux dimères alcalins étudiés, l'accord avec l'expérience pour les premiers états est excellent. Seul, le manque d'informations expérimentales nous empêche actuellement d'évaluer la qualité de nos calculs pour les états très excités.

Aux grandes distances interatomiques, nous rejoignons vers 20 ua les résultats des méthodes asymptotiques pour l'ensemble des symétries moléculaires. Cependant pour les états très excités  $^1\Sigma_{g,u}^+$ ,  $^3\Pi_{g,u}$  des deux molécules, nous avons dénoté à partir de 25 ua, la présence de structures dans les courbes de potentiel adiabatiques obtenues par les deux méthodes *ab initio* : ces structures sont absentes des calculs asymptotiques. Leur apparition se trouve en fait provoquée par des courbes ioniques (correspondant à un état stable ou résonant de l'ion  $A^-$ ) qui viennent croiser les courbes de potentiel covalentes corrélées aux limites de dissociation  $A[nl] + A[n'l]$  où A représente l'atome étudié. Ces structures semblent donc se présenter comme une caractéristique des dimères alcalins. Aussi pour toute molécule étudiée, nous pourrions en connaissant les états ioniques correspondants, prévoir sans calculs, l'allure des courbes de potentiel adiabatiques très excitées aux grandes distances internucléaires.

Dans ces conditions, le domaine de validité des méthodes asymptotiques se trouve repoussé vers des distances interatomiques supérieures à 40 ua pour les états excités. Récemment l'introduction de configurations ioniques dans les calculs asymptotiques a permis à ces derniers de retrouver les données moléculaires *ab-initio*. Or beaucoup d'expérimentateurs utilisent jusqu'à présent, les calculs asymptotiques pour leurs travaux. Aussi leurs prédictions sur des processus collisionnels peuvent être remises en cause notamment aux très basses énergies.

Lors de l'interprétation de la réaction de transfert collisionnel d'excitation entre deux atomes de Sodium excités, nous avons obtenu des sections efficaces proches des données expérimentales, et montré que les croisements évités à grande distance n'intervenaient pas aux énergies thermiques. Au contraire, aux très basses énergies de collision, ces structures sont susceptibles de modifier les sections expérimentales. Aussi afin de vérifier cette hypothèse, nous devons non seulement introduire la structure fine dans les données moléculaires actuelles mais aussi procéder à un traitement quantique de cette réaction basé sur la résolution d'équations couplées. Cette vérification devrait débiter prochainement.

Par ailleurs, comme nous souhaitons interpréter dans ce domaine d'énergie, la réaction d'ionisation associative étudiée théoriquement aux énergies thermiques par Dulieu *et al.*[1992], nous devons à partir de ces nouvelles courbes de potentiel adiabatiques, redéterminer par la méthode mise au point par Henriet *et al.*[1991] les courbes diabatiques correspondantes. Ce travail est actuellement en cours et les premiers résultats sont un peu différents de ceux obtenus par Henriet *et al.*[1991].



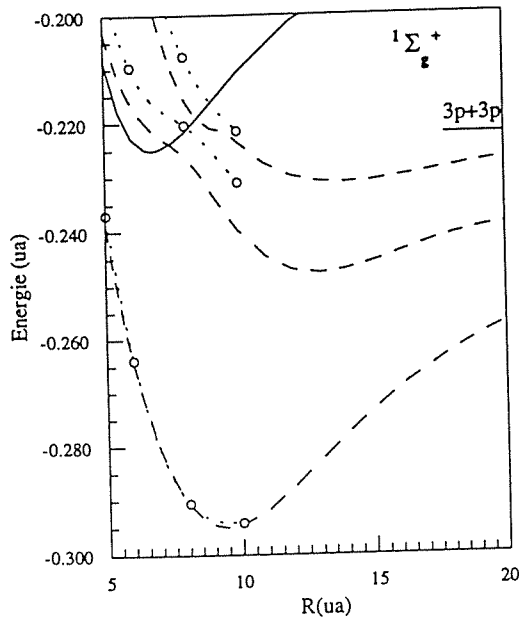


Figure 1

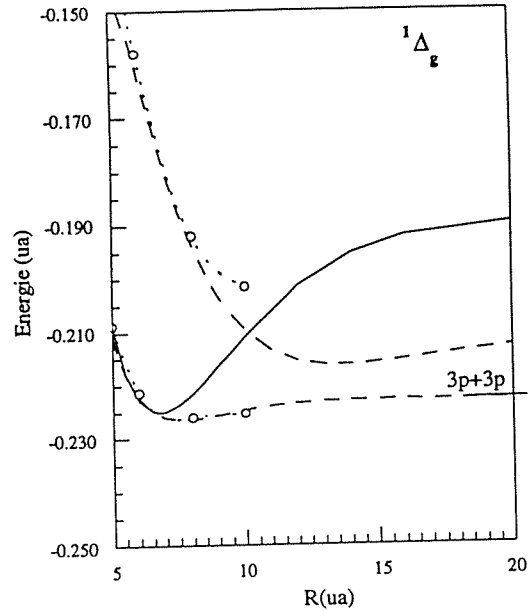
Etats doublement excités diatomiques  $1\Sigma_g^+$ .

Figure 2

Etats doublement excités diatomiques  $1\Delta_g$ .Légende pour les deux figures:

- ligne continue: état fondamental de l'ion  $\text{Na}_2^+$
- grands pointillés: états diatomiques obtenus avec les nouveaux calculs
- petits pointillés avec "o": états diatomiques obtenus avec les calculs de Henri et al. [1991]

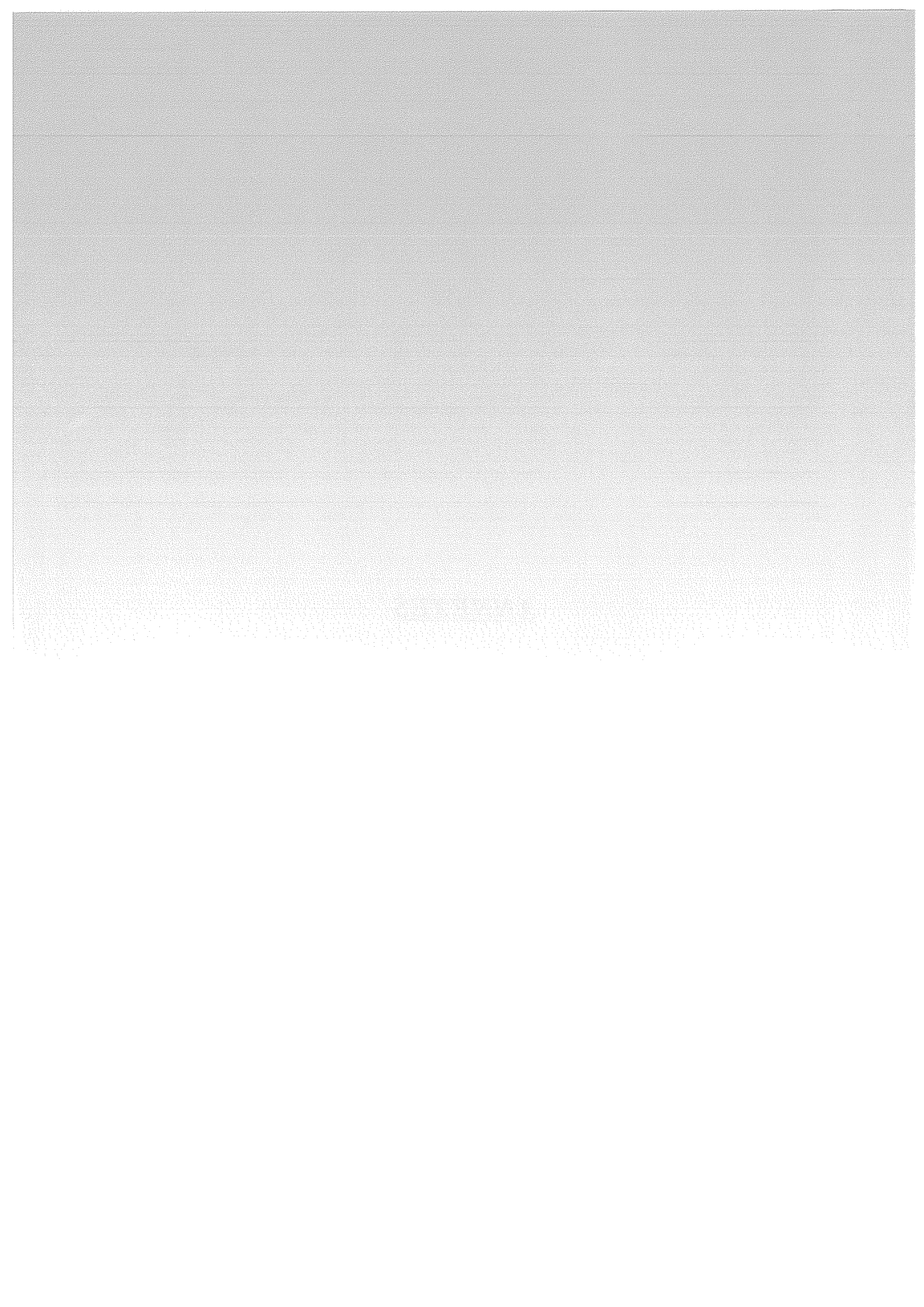
Ces nouveaux résultats appellent principalement deux remarques:

- Les calculs de Henri et al. [1991] s'arrêtaient à 10 ua. Les nouveaux calculs présentés dans ce travail ont permis d'améliorer la description des courbes de potentiel adiabatiques aux grandes distances interatomiques. Ceci se retrouve dans les courbes de potentiel diatomiques, que l'on peut corréliser plus précisément vers leur limite de dissociation. La figure 2 montre un exemple marquant, puisque le premier état diatomique doublement excité  $1\Delta_g$  converge exactement vers la limite  $\text{Na}[3p]+\text{Na}[3p]$ . Ce comportement est comme prévu moins clair pour les états  $1\Sigma_g^+$  (figure 1), dans la mesure où ils sont perturbés à grande distance par la forme ionique  $\text{Na}^+\text{Na}^-$ .

- La description des états diatomiques  $1\Sigma_g^+$  est fortement modifiée dans nos nouveaux calculs. En effet, les états doublement excités croisent la courbe de l'état fondamental de l'ion  $\text{Na}_2^+$  à des distances internucléaires un peu plus courtes. Le recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles de l'ion et la fonction d'onde du mouvement des cœurs dans les états doublement excités - qui joue un rôle majeur dans le calcul de la probabilité d'ionisation

associative de  $\text{Na}[3p]+\text{Na}[3p]$  (Dulieu *et al.*[1992]) - se trouve modifié de manière significative par rapport aux calculs de Henriot *et al.*[1991], et est susceptible d'apporter de nouveaux éléments dans la dynamique de ce processus collisionnel. Cette étude sera abordée prochainement.

ANNEXES



## ANNEXE 1

### Courbes de potentiel de l'ion moléculaire $\text{Na}_2^+$

Nous donnons dans cette annexe les courbes de potentiel pour les symétries  $^2\Sigma_g^+$ ,  $^2\Pi_{g/u}$ ,  $^2\Delta_{g/u}$  pour les distances internucléaires comprises entre 5ua et 35ua. Les énergies sont exprimées en ua, l'origine des énergies étant prise à la limite  $\text{Na}^+\text{Na}^+$ .

R(ua)	$\Sigma_g(3s)$	$\Sigma_g(3p)$	$\Sigma_g(4s)$	$\Sigma_g(3d)$	$\Sigma_g(4p)$	$\Sigma_g(5s)$	$\Sigma_g(4d)$	$\Sigma_g(4f)$	$\Sigma_g(5p)$	$\Sigma_g(6s)$
5.00	-0.20896	-0.03867	0.00933	0.06538	0.08964	0.11293	0.11610	0.12743	0.13921	0.14158
5.25	-0.21420	-0.04799	0.00125	0.05632	0.08097	0.10371	0.10673	0.11852	0.12999	0.13228
5.50	-0.21817	-0.05614	-0.00591	0.04830	0.07313	0.09534	0.09822	0.11041	0.12160	0.12383
5.75	-0.22107	-0.06329	-0.01228	0.04113	0.06600	0.08765	0.09051	0.10300	0.11391	0.11613
6.00	-0.22307	-0.06960	-0.01797	0.03470	0.05949	0.08051	0.08352	0.09621	0.10680	0.10911
6.25	-0.22434	-0.07521	-0.02305	0.02889	0.05353	0.07384	0.07721	0.08997	0.10021	0.10270
6.50	-0.22502	-0.08022	-0.02761	0.02360	0.04806	0.06757	0.07147	0.08420	0.09407	0.09682
6.75	-0.22520	-0.08473	-0.03170	0.01877	0.04302	0.06167	0.06622	0.07887	0.08833	0.09142
7.00	-0.22500	-0.08881	-0.03538	0.01433	0.03838	0.05612	0.06140	0.07392	0.08296	0.08644
7.50	-0.22371	-0.09588	-0.04165	0.00644	0.03010	0.04595	0.05284	0.06503	0.07320	0.07753
8.00	-0.22164	-0.10180	-0.04675	-0.00040	0.02296	0.03686	0.04542	0.05726	0.06459	0.06979
8.50	-0.21912	-0.10680	-0.05090	-0.00644	0.01674	0.02869	0.03891	0.05042	0.05695	0.06299
9.00	-0.21638	-0.11105	-0.05430	-0.01185	0.01129	0.02134	0.03312	0.04433	0.05016	0.05695
9.50	-0.21356	-0.11465	-0.05707	-0.01676	0.00644	0.01474	0.02792	0.03888	0.04412	0.05155
10.00	-0.21079	-0.11770	-0.05936	-0.02128	0.00205	0.00885	0.02319	0.03396	0.03874	0.04665
10.50	-0.20813	-0.12023	-0.06125	-0.02549	-0.00204	0.00370	0.01886	0.02949	0.03396	0.04220
11.00	-0.20565	-0.12231	-0.06282	-0.02945	-0.00597	-0.00067	0.01484	0.02542	0.02972	0.03810
12.00	-0.20128	-0.12527	-0.06528	-0.03673	-0.01352	-0.00731	0.00762	0.01829	0.02257	0.03080
13.00	-0.19780	-0.12685	-0.06716	-0.04321	-0.02021	-0.01210	0.00129	0.01233	0.01682	0.02448
14.00	-0.19516	-0.12730	-0.06879	-0.04874	-0.02579	-0.01585	-0.00419	0.00734	0.01211	0.01900
15.00	-0.19325	-0.12691	-0.07044	-0.05316	-0.03038	-0.01895	-0.00887	0.00310	0.00816	0.01429
16.00	-0.19191	-0.12593	-0.07226	-0.05638	-0.03418	-0.02162	-0.01277	-0.00055	0.00480	0.01024
17.00	-0.19098	-0.12457	-0.07422	-0.05851	-0.03732	-0.02401	-0.01594	-0.00373	0.00190	0.00680
18.00	-0.19036	-0.12304	-0.07614	-0.05984	-0.03995	-0.02619	-0.01847	-0.00653	-0.00066	0.00387
19.00	-0.18994	-0.12145	-0.07785	-0.06064	-0.04214	-0.02821	-0.02047	-0.00902	-0.00293	0.00138
20.00	-0.18965	-0.11993	-0.07924	-0.06114	-0.04396	-0.03005	-0.02206	-0.01126	-0.00497	-0.00076
21.00	-0.18945	-0.11853	-0.08026	-0.06146	-0.04548	-0.03171	-0.02334	-0.01330	-0.00681	-0.00263
22.00	-0.18931	-0.11728	-0.08091	-0.06168	-0.04672	-0.03317	-0.02439	-0.01516	-0.00847	-0.00441
23.00	-0.18922	-0.11622	-0.08123	-0.06188	-0.04773	-0.03445	-0.02529	-0.01689	-0.00997	-0.00654
24.00	-0.18915	-0.11533	-0.08125	-0.06205	-0.04855	-0.03554	-0.02607	-0.01851	-0.01133	-0.00899
25.00	-0.18909	-0.11460	-0.08103	-0.06222	-0.04920	-0.03647	-0.02680	-0.02004	-0.01259	-0.01134
26.00	-0.18906	-0.11402	-0.08062	-0.06239	-0.04973	-0.03725	-0.02751	-0.02150	-0.01394	-0.01327
27.00	-0.18902	-0.11356	-0.08006	-0.06255	-0.05015	-0.03787	-0.02824	-0.02285	-0.01564	-0.01447
28.00	-0.18900	-0.11320	-0.07941	-0.06269	-0.05049	-0.03837	-0.02906	-0.02408	-0.01726	-0.01540
29.00	-0.18898	-0.11291	-0.07869	-0.06281	-0.05078	-0.03876	-0.02999	-0.02514	-0.01865	-0.01621
30.00	-0.18896	-0.11268	-0.07796	-0.06289	-0.05102	-0.03904	-0.03103	-0.02600	-0.01983	-0.01692
32.00	-0.18892	-0.11215	-0.07646	-0.06284	-0.05134	-0.03904	-0.03317	-0.02678	-0.02147	-0.01753
34.00	-0.18889	-0.11192	-0.07521	-0.06263	-0.05167	-0.03913	-0.03530	-0.02776	-0.02282	-0.01843

Table A1.1: orbitales  $\Sigma_g$

R(ua)	$\Sigma_u(3s)$	$\Sigma_u(3p)$	$\Sigma_u(4s)$	$\Sigma_u(3d)$	$\Sigma_u(4p)$	$\Sigma_u(5s)$	$\Sigma_u(4d)$	$\Sigma_u(4f)$	$\Sigma_u(5p)$	$\Sigma_u(6s)$
5.00	-0.09611	0.04473	0.06658	0.10475	0.11608	0.13529	0.14184	0.14206	0.15296	0.15707
5.25	-0.10399	0.03511	0.05743	0.09537	0.10704	0.12599	0.13275	0.13276	0.14369	0.14780
5.50	-0.11118	0.02617	0.04913	0.08675	0.09882	0.11746	0.12423	0.12448	0.13520	0.13932
5.75	-0.11776	0.01782	0.04158	0.07877	0.09131	0.10961	0.11642	0.11691	0.12740	0.13154
6.00	-0.12379	0.00998	0.03468	0.07137	0.08442	0.10235	0.10922	0.10996	0.12020	0.12437
6.25	-0.12934	0.00261	0.02836	0.06448	0.07810	0.09561	0.10258	0.10357	0.11354	0.11776
6.50	-0.13445	-0.00436	0.02255	0.05803	0.07227	0.08934	0.09642	0.09766	0.10734	0.11164
6.75	-0.13917	-0.01095	0.01720	0.05199	0.06687	0.08348	0.09069	0.09219	0.10157	0.10595
7.00	-0.14353	-0.01719	0.01225	0.04632	0.06187	0.07800	0.08536	0.08712	0.09618	0.10066
7.50	-0.15126	-0.02870	0.00340	0.03597	0.05288	0.06804	0.07569	0.07798	0.08642	0.09108
8.00	-0.15786	-0.03899	-0.00427	0.02682	0.04504	0.05927	0.06717	0.06999	0.07784	0.08264
8.50	-0.16345	-0.04816	-0.01098	0.01875	0.03815	0.05154	0.05958	0.06296	0.07027	0.07516
9.00	-0.16817	-0.05627	-0.01688	0.01163	0.03204	0.04473	0.05277	0.05671	0.06359	0.06846
9.50	-0.17213	-0.06339	-0.02209	0.00538	0.02660	0.03872	0.04662	0.05113	0.05767	0.06242
10.00	-0.17543	-0.06965	-0.02672	-0.00012	0.02172	0.03338	0.04101	0.04611	0.05240	0.05695
10.50	-0.17816	-0.07512	-0.03083	-0.00497	0.01734	0.02865	0.03588	0.04159	0.04768	0.05197
11.00	-0.18041	-0.07990	-0.03451	-0.00926	0.01337	0.02440	0.03116	0.03748	0.04343	0.04740
12.00	-0.18374	-0.08775	-0.04074	-0.01648	0.00649	0.01710	0.02272	0.03031	0.03605	0.03935
13.00	-0.18592	-0.09379	-0.04577	-0.02230	0.00072	0.01097	0.01544	0.02425	0.02979	0.03252
14.00	-0.18731	-0.09843	-0.04986	-0.02707	-0.00420	0.00552	0.00924	0.01903	0.02428	0.02681
15.00	-0.18816	-0.10202	-0.05322	-0.03106	-0.00851	0.00037	0.00418	0.01444	0.01932	0.02207
16.00	-0.18867	-0.10479	-0.05600	-0.03446	-0.01242	-0.00454	0.00013	0.01030	0.01491	0.01811
17.00	-0.18895	-0.10689	-0.05832	-0.03739	-0.01611	-0.00895	-0.00321	0.00653	0.01108	0.01472
18.00	-0.18910	-0.10850	-0.06029	-0.03994	-0.01974	-0.01267	-0.00608	0.00305	0.00780	0.01176
19.00	-0.18916	-0.10969	-0.06197	-0.04220	-0.02332	-0.01571	-0.00859	-0.00013	0.00499	0.00913
20.00	-0.18918	-0.11058	-0.06343	-0.04419	-0.02673	-0.01818	-0.01083	-0.00300	0.00256	0.00678
21.00	-0.18917	-0.11122	-0.06471	-0.04596	-0.02986	-0.02024	-0.01284	-0.00557	0.00043	0.00466
22.00	-0.18914	-0.11165	-0.06583	-0.04754	-0.03266	-0.02200	-0.01465	-0.00785	-0.00146	0.00273
23.00	-0.18912	-0.11196	-0.06683	-0.04894	-0.03513	-0.02355	-0.01629	-0.00988	-0.00315	0.00097
24.00	-0.18909	-0.11216	-0.06770	-0.05017	-0.03727	-0.02491	-0.01777	-0.01168	-0.00467	-0.00064
25.00	-0.18906	-0.11227	-0.06847	-0.05126	-0.03912	-0.02613	-0.01911	-0.01327	-0.00605	-0.00210
26.00	-0.18903	-0.11233	-0.06915	-0.05221	-0.04072	-0.02723	-0.02032	-0.01470	-0.00732	-0.00344
27.00	-0.18901	-0.11234	-0.06973	-0.05303	-0.04209	-0.02822	-0.02139	-0.01598	-0.00847	-0.00465
28.00	-0.18899	-0.11233	-0.07024	-0.05375	-0.04329	-0.02912	-0.02236	-0.01714	-0.00954	-0.00576
29.00	-0.18897	-0.11229	-0.07066	-0.05436	-0.04431	-0.02994	-0.02323	-0.01819	-0.01052	-0.00677
30.00	-0.18896	-0.11225	-0.07101	-0.05490	-0.04520	-0.03069	-0.02401	-0.01915	-0.01144	-0.00769
32.00	-0.18892	-0.11191	-0.07150	-0.05568	-0.04652	-0.03190	-0.02522	-0.02070	-0.01285	-0.00915
34.00	-0.18890	-0.11180	-0.07183	-0.05628	-0.04763	-0.03296	-0.02630	-0.02218	-0.01440	-0.01144

Table A1.2: orbitales  $\Sigma_u$

R(ua)	$\Pi_g(3p)$	$\Pi_g(3d)$	$\Pi_g(4p)$	$\Pi_g(4d)$	$\Pi_g(4f)$	$\Pi_g(5p)$	$\Pi_g(5d)$	$\Pi_g(5f)$	$\Pi_g(5g)$	$\Pi_g(6p)$
5.00	-0.00763	0.08314	0.11611	0.12400	0.14144	0.14627	0.15666	0.15730	0.15981	0.16651
5.25	-0.01613	0.07425	0.10664	0.11494	0.13206	0.13713	0.14733	0.14804	0.15064	0.15721
5.50	-0.02385	0.06614	0.09795	0.10667	0.12347	0.12879	0.13879	0.13958	0.14226	0.14871
5.75	-0.03088	-0.00543	0.05871	0.08996	0.09909	0.11558	0.12115	0.13096	0.13183	0.13459
6.00	-0.03731	0.05189	0.08257	0.09212	0.10830	0.11412	0.12375	0.12470	0.12753	0.13373
6.25	-0.04317	0.04562	0.07573	0.08571	0.10159	0.10765	0.11709	0.11812	0.12102	0.12711
6.50	-0.04855	0.03982	0.06937	0.07977	0.09535	0.10166	0.11093	0.11203	0.11501	0.12099
6.75	-0.05348	0.03447	0.06344	0.07428	0.08955	0.09611	0.10520	0.10637	0.10943	0.11529
7.00	-0.05801	0.02951	0.05789	0.06918	0.08415	0.09095	0.09987	0.10111	0.10425	0.11000
7.50	-0.06599	0.02064	0.04782	0.06003	0.07439	0.08169	0.09025	0.09161	0.09493	0.10046
8.00	-0.07275	0.01296	0.03890	0.05206	0.06580	0.07360	0.08181	0.08327	0.08678	0.09209
8.50	-0.07848	0.00627	0.03094	0.04509	0.05820	0.06649	0.07436	0.07588	0.07961	0.08471
9.00	-0.08336	0.00042	0.02379	0.03894	0.05143	0.06021	0.06773	0.06929	0.07325	0.07814
9.50	-0.08750	-0.00471	0.01734	0.03350	0.04538	0.05463	0.06181	0.06337	0.06759	0.07228
10.00	-0.09103	-0.00925	0.01149	0.02866	0.03992	0.04964	0.05648	0.05802	0.06251	0.06699
10.50	-0.09404	-0.01325	0.00618	0.02435	0.03500	0.04517	0.05167	0.05316	0.05795	0.06223
11.00	-0.09660	-0.01682	0.00132	0.02048	0.03052	0.04113	0.04730	0.04872	0.05382	0.05788
12.00	-0.10065	-0.02285	-0.00719	0.01384	0.02272	0.03416	0.03967	0.04090	0.04666	0.05031
13.00	-0.10360	-0.02774	-0.01435	0.00837	0.01617	0.02837	0.03325	0.03421	0.04067	0.04392
14.00	-0.10575	-0.03179	-0.02038	0.00381	0.01061	0.02349	0.02778	0.02840	0.03559	0.03846
15.00	-0.10731	-0.03521	-0.02543	-0.00004	0.00586	0.01933	0.02305	0.02329	0.03124	0.03365
16.00	-0.10845	-0.03818	-0.02962	-0.00334	0.00177	0.01574	0.01869	0.01901	0.02748	0.02923
17.00	-0.10926	-0.04082	-0.03305	-0.00620	-0.00174	0.01262	0.01459	0.01544	0.02419	0.02527
18.00	-0.10986	-0.04321	-0.03582	-0.00872	-0.00476	0.00988	0.01085	0.01231	0.02128	0.02170
19.00	-0.11029	-0.04537	-0.03804	-0.01097	-0.00737	0.00733	0.00753	0.00957	0.01839	0.01875
20.00	-0.11059	-0.04730	-0.03983	-0.01299	-0.00960	0.00421	0.00528	0.00717	0.01543	0.01643
21.00	-0.11082	-0.04901	-0.04129	-0.01482	-0.01151	0.00125	0.00330	0.00506	0.01270	0.01434
22.00	-0.11097	-0.05050	-0.04248	-0.01649	-0.01315	-0.00152	0.00149	0.00320	0.01019	0.01243
23.00	-0.11109	-0.05179	-0.04349	-0.01801	-0.01459	-0.00411	-0.00016	0.00157	0.00787	0.01069
24.00	-0.11117	-0.05287	-0.04434	-0.01938	-0.01583	-0.00654	-0.00168	0.00012	0.00574	0.00908
25.00	-0.11123	-0.05379	-0.04506	-0.02061	-0.01693	-0.00882	-0.00307	-0.00117	0.00377	0.00761
26.00	-0.11128	-0.05455	-0.04569	-0.02172	-0.01792	-0.01095	-0.00434	-0.00233	0.00196	0.00625
27.00	-0.11131	-0.05517	-0.04622	-0.02271	-0.01881	-0.01293	-0.00550	-0.00339	0.00030	0.00500
28.00	-0.11134	-0.05569	-0.04670	-0.02361	-0.01962	-0.01475	-0.00656	-0.00435	-0.00123	0.00385
29.00	-0.11136	-0.05610	-0.04712	-0.02440	-0.02039	-0.01643	-0.00754	-0.00524	-0.00263	0.00279
30.00	-0.11137	-0.05642	-0.04749	-0.02512	-0.02112	-0.01794	-0.00843	-0.00607	-0.00391	0.00182
32.00	-0.11140	-0.05687	-0.04811	-0.02633	-0.02266	-0.02037	-0.00998	-0.00760	-0.00610	0.00010
34.00	-0.11141	-0.05710	-0.04860	-0.02731	-0.02441	-0.02194	-0.01130	-0.00910	-0.00779	-0.00139

Table A1.3: orbitales  $\Pi_g$

R(ua)	$\Pi_u(3p)$	$\Pi_u(3d)$	$\Pi_u(4p)$	$\Pi_u(4d)$	$\Pi_u(4f)$	$\Pi_u(5p)$	$\Pi_u(5d)$	$\Pi_u(5f)$	$\Pi_u(5g)$	$\Pi_u(6p)$
5.00	-0.09571	0.03733	0.06700	0.09948	0.11566	0.13191	0.14143	0.14214	0.15074	0.15675
5.25	-0.10044	0.02984	0.05772	0.09113	0.10653	0.12318	0.13228	0.13284	0.14181	0.14758
5.50	-0.10441	0.02315	0.04925	0.08359	0.09819	0.11525	0.12393	0.12434	0.13369	0.13921
5.75	-0.10773	0.01715	0.04150	0.07675	0.09056	0.10802	0.11629	0.11653	0.12627	0.13155
6.00	-0.11050	0.01173	0.03439	0.07051	0.08355	0.10141	0.10926	0.10935	0.11947	0.12445
6.25	-0.11280	0.00682	0.02786	0.06482	0.07710	0.09535	0.10272	0.10280	0.11322	0.11785
6.50	-0.11471	0.00235	0.02185	0.05960	0.07114	0.08976	0.09657	0.09681	0.10745	0.11173
6.75	-0.11627	-0.00174	0.01630	0.05480	0.06562	0.08461	0.09086	0.09127	0.10212	0.10606
7.00	-0.11755	-0.00550	0.01120	0.05038	0.06051	0.07985	0.08553	0.08612	0.09718	0.10077
7.50	-0.11941	-0.01223	0.00217	0.04249	0.05132	0.07132	0.07591	0.07686	0.08832	0.09121
8.00	-0.12053	-0.01815	-0.00545	0.03567	0.04333	0.06391	0.06742	0.06875	0.08059	0.08281
8.50	-0.12112	-0.02353	-0.01179	0.02969	0.03635	0.05741	0.05988	0.06163	0.07379	0.07535
9.00	-0.12131	-0.02852	-0.01700	0.02439	0.03024	0.05166	0.05311	0.05531	0.06778	0.06869
9.50	-0.12122	-0.03318	-0.02123	0.01962	0.02491	0.04653	0.04702	0.04971	0.06240	0.06270
10.00	-0.12092	-0.03753	-0.02470	0.01528	0.02025	0.04145	0.04194	0.04471	0.05723	0.05762
10.50	-0.12048	-0.04153	-0.02755	0.01128	0.01621	0.03639	0.03774	0.04027	0.05228	0.05325
11.00	-0.11993	-0.04519	-0.02995	0.00757	0.01269	0.03173	0.03389	0.03631	0.04775	0.04928
12.00	-0.11870	-0.05146	-0.03370	0.00096	0.00690	0.02342	0.02705	0.02965	0.03973	0.04225
13.00	-0.11741	-0.05646	-0.03648	-0.00468	0.00233	0.01620	0.02116	0.02426	0.03284	0.03621
14.00	-0.11619	-0.06034	-0.03860	-0.00944	-0.00137	0.00984	0.01610	0.01982	0.02687	0.03101
15.00	-0.11511	-0.06326	-0.04024	-0.01347	-0.00443	0.00419	0.01176	0.01608	0.02165	0.02652
16.00	-0.11421	-0.06538	-0.04155	-0.01687	-0.00702	-0.00085	0.00801	0.01288	0.01706	0.02262
17.00	-0.11346	-0.06682	-0.04260	-0.01973	-0.00927	-0.00532	0.00477	0.01010	0.01303	0.01922
18.00	-0.11288	-0.06772	-0.04347	-0.02213	-0.01144	-0.00912	0.00196	0.00763	0.00952	0.01623
19.00	-0.11244	-0.06819	-0.04421	-0.02416	-0.01410	-0.01177	-0.00050	0.00527	0.00659	0.01360
20.00	-0.11212	-0.06832	-0.04484	-0.02585	-0.01714	-0.01345	-0.00265	0.00281	0.00435	0.01127
21.00	-0.11188	-0.06818	-0.04540	-0.02727	-0.02004	-0.01476	-0.00453	0.00039	0.00258	0.00920
22.00	-0.11171	-0.06784	-0.04590	-0.02847	-0.02266	-0.01587	-0.00619	-0.00186	0.00108	0.00735
23.00	-0.11160	-0.06738	-0.04636	-0.02950	-0.02499	-0.01684	-0.00766	-0.00390	-0.00024	0.00569
24.00	-0.11152	-0.06681	-0.04678	-0.03043	-0.02698	-0.01771	-0.00896	-0.00575	-0.00142	0.00420
25.00	-0.11147	-0.06617	-0.04717	-0.03136	-0.02859	-0.01849	-0.01012	-0.00740	-0.00248	0.00285
26.00	-0.11144	-0.06550	-0.04753	-0.03240	-0.02974	-0.01920	-0.01117	-0.00888	-0.00344	0.00162
27.00	-0.11142	-0.06480	-0.04786	-0.03355	-0.03048	-0.01984	-0.01214	-0.01018	-0.00432	0.00051
28.00	-0.11141	-0.06411	-0.04818	-0.03470	-0.03095	-0.02043	-0.01306	-0.01130	-0.00512	-0.00052
29.00	-0.11141	-0.06343	-0.04846	-0.03576	-0.03125	-0.02097	-0.01395	-0.01224	-0.00586	-0.00164
30.00	-0.11141	-0.06277	-0.04872	-0.03672	-0.03146	-0.02148	-0.01482	-0.01302	-0.00654	-0.00318
32.00	-0.11141	-0.06153	-0.04916	-0.03829	-0.03166	-0.02237	-0.01645	-0.01419	-0.00776	-0.00609
34.00	-0.11142	-0.06045	-0.04950	-0.03941	-0.03169	-0.02315	-0.01789	-0.01505	-0.00907	-0.00852

Table A1.4: orbitales  $\Pi_u$



R(ua)	$\Delta_g(3d)$	$\Delta_g(4d)$	$\Delta_g(4f)$	$\Delta_g(5d)$	$\Delta_g(5f)$	$\Delta_u(3d)$	$\Delta_u(4d)$	$\Delta_u(4f)$	$\Delta_u(5d)$	$\Delta_u(5f)$
5.00	0.00979	0.08697	0.11743	0.12521	0.14226	0.07275	0.11777	0.14236	0.14240	0.15724
5.25	0.00315	0.07892	0.10811	0.11661	0.13297	0.06368	0.10865	0.13310	0.13322	0.14801
5.50	-0.00276	0.07165	0.09959	0.10879	0.12449	0.05544	0.10035	0.12463	0.12488	0.13956
5.75	-0.00804	0.06504	0.09177	0.10166	0.11671	0.04793	0.09277	0.11685	0.11725	0.13181
6.00	-0.01278	0.05902	0.08458	0.09513	0.10956	0.04107	0.08583	0.10970	0.11025	0.12468
6.25	-0.01702	0.05353	0.07794	0.08915	0.10296	0.03478	0.07945	0.10310	0.10382	0.11809
6.50	-0.02085	0.04850	0.07178	0.08364	0.09685	0.02900	0.07358	0.09699	0.09788	0.11200
6.75	-0.02429	0.04388	0.06607	0.07856	0.09117	0.02368	0.06815	0.09131	0.09238	0.10635
7.00	-0.02740	0.03963	0.06075	0.07386	0.08590	0.01877	0.06313	0.08603	0.08729	0.10109
7.50	-0.03276	0.03209	0.05114	0.06545	0.07638	0.01004	0.05415	0.07649	0.07815	0.09159
8.00	-0.03716	0.02564	0.04269	0.05816	0.06803	0.00252	0.04636	0.06810	0.07019	0.08325
8.50	-0.04080	0.02006	0.03522	0.05180	0.06065	-0.00399	0.03955	0.06066	0.06320	0.07587
9.00	-0.04382	0.01521	0.02856	0.04619	0.05408	-0.00965	0.03356	0.05402	0.05702	0.06928
9.50	-0.04631	0.01098	0.02259	0.04125	0.04821	-0.01460	0.02827	0.04805	0.05153	0.06337
10.00	-0.04840	0.00725	0.01722	0.03684	0.04292	-0.01895	0.02356	0.04265	0.04662	0.05804
10.50	-0.05012	0.00398	0.01237	0.03291	0.03815	-0.02278	0.01936	0.03775	0.04222	0.05320
11.00	-0.05156	0.00107	0.00797	0.02937	0.03383	-0.02616	0.01559	0.03327	0.03824	0.04878
12.00	-0.05374	-0.00383	0.00032	0.02330	0.02631	-0.03183	0.00914	0.02537	0.03137	0.04103
13.00	-0.05522	-0.00778	-0.00604	0.01829	0.02001	-0.03633	0.00385	0.01861	0.02565	0.03444
14.00	-0.05620	-0.01163	-0.01074	0.01407	0.01473	-0.03992	-0.00054	0.01277	0.02084	0.02876
15.00	-0.05682	-0.01607	-0.01344	0.01003	0.01071	-0.04281	-0.00422	0.00767	0.01675	0.02383
16.00	-0.05718	-0.01990	-0.01559	0.00617	0.00768	-0.04515	-0.00733	0.00317	0.01324	0.01950
17.00	-0.05735	-0.02316	-0.01737	0.00281	0.00511	-0.04705	-0.00998	-0.00080	0.01021	0.01569
18.00	-0.05739	-0.02593	-0.01885	-0.00012	0.00290	-0.04860	-0.01224	-0.00435	0.00757	0.01232
19.00	-0.05733	-0.02828	-0.02010	-0.00268	0.00098	-0.04986	-0.01420	-0.00751	0.00525	0.00931
20.00	-0.05722	-0.03026	-0.02115	-0.00492	-0.00070	-0.05090	-0.01589	-0.01034	0.00321	0.00662
22.00	-0.05690	-0.03332	-0.02280	-0.00861	-0.00346	-0.05244	-0.01864	-0.01513	-0.00020	0.00205
24.00	-0.05656	-0.03542	-0.02402	-0.01149	-0.00564	-0.05349	-0.02077	-0.01898	-0.00292	-0.00166
25.00	-0.05640	-0.03618	-0.02451	-0.01269	-0.00656	-0.05388	-0.02166	-0.02060	-0.00409	-0.00325
26.00	-0.05626	-0.03678	-0.02494	-0.01374	-0.00738	-0.05420	-0.02250	-0.02200	-0.00515	-0.00468
27.00	-0.05613	-0.03724	-0.02531	-0.01467	-0.00871	-0.05446	-0.02351	-0.02299	-0.00618	-0.00591
28.00	-0.05603	-0.03758	-0.02564	-0.01550	-0.01024	-0.05468	-0.02463	-0.02366	-0.00727	-0.00687
29.00	-0.05594	-0.03782	-0.02593	-0.01623	-0.01166	-0.05486	-0.02566	-0.02422	-0.00834	-0.00767
30.00	-0.05587	-0.03797	-0.02620	-0.01688	-0.01297	-0.05501	-0.02658	-0.02472	-0.00933	-0.00839
32.00	-0.05578	-0.03805	-0.02666	-0.01793	-0.01531	-0.05523	-0.02814	-0.02557	-0.01105	-0.00964
34.00	-0.05572	-0.03791	-0.02706	-0.01874	-0.01731	-0.05539	-0.02936	-0.02626	-0.01249	-0.01070

Table A1.5: orbitales  $\Delta_g$  et  $\Delta_u$ .

ANNEXE 2**Moments de transition dipolaire parallèle et perpendiculaire****de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2^+$** 

Dans les tables suivantes sont regroupées les valeurs de l'élément de matrice des composantes parallèle  $\mathbf{d}_{\parallel}$  et perpendiculaire  $\mathbf{d}_{\perp}$  de l'opérateur moment dipolaire (en ua):

$$\mathbf{d}_{\text{eff}} = [\mathbf{d}_{\text{eff}}]_{\perp} + [\mathbf{d}_{\text{eff}}]_{\parallel} \quad [\text{equation II.5}]$$

$$\text{avec } [\mathbf{d}_{\text{eff}}]_{\parallel} = \left[ z - \frac{\alpha_d^a \cos\theta_a f\left[\frac{r_a}{r}\right]}{r_a^2} + \frac{\alpha_d^b \cos\theta_b f\left[\frac{r_b}{r}\right]}{r_b^2} \right] \mathbf{k}$$

$$[\mathbf{d}_{\text{eff}}]_{\perp} = \left[ 1 - \frac{\alpha_d^a f\left[\frac{r_a}{r}\right]}{r_a^3} + \frac{\alpha_d^b f\left[\frac{r_b}{r}\right]}{r_b^3} \right] \mathbf{D}_{\perp}$$

où le vecteur  $\mathbf{k}$  désigne le vecteur unitaire sur l'axe internucléaire et  $\mathbf{D}_{\perp}$  la composante du vecteur  $\mathbf{r}$  perpendiculaire à celui-ci.

R(ua)	$1^2\Sigma_g / 1^2\Pi_u$	$2^2\Sigma_g / 1^2\Pi_u$	$3^2\Sigma_g / 1^2\Pi_u$	$4^2\Sigma_g / 1^2\Pi_u$	$5^2\Sigma_g / 1^2\Pi_u$	$1^2\Sigma_g / 2^2\Pi_u$	$2^2\Sigma_g / 2^2\Pi_u$	$3^2\Sigma_g / 2^2\Pi_u$	$4^2\Sigma_g / 2^2\Pi_u$	$5^2\Sigma_g / 2^2\Pi_u$
5.00	2.84	1.12	2.60	0.20	0.49	0.01	3.16	4.04	4.12	3.09
6.00	2.87	1.23	2.85	0.13	0.50	0.12	3.08	3.76	4.41	3.24
7.00	2.95	1.14	3.12	0.09	0.52	0.17	3.05	3.42	4.28	3.30
8.00	3.06	0.95	3.37	0.07	0.54	0.19	3.13	2.61	3.84	3.04
9.00	3.17	0.73	3.58	0.07	0.54	0.17	3.26	1.25	3.11	2.43
10.00	3.27	0.48	3.77	0.10	0.49	0.11	3.35	0.07	2.37	2.17
11.00	3.36	0.24	3.91	0.18	0.33	0.03	3.42	0.97	1.81	2.74
13.00	3.47	0.22	4.06	0.61	0.13	0.15	3.58	1.99	1.18	3.73
14.00	3.49	0.41	4.04	0.99	0.29	0.23	3.67	2.33	1.10	3.90
15.00	3.50	0.56	3.91	1.49	0.41	0.29	3.75	2.59	1.20	4.01
16.00	3.51	0.65	3.67	2.02	0.52	0.34	3.82	2.78	1.43	4.12
17.00	3.51	0.71	3.36	2.49	0.59	0.37	3.89	2.94	1.70	4.23
18.00	3.51	0.72	3.05	2.84	0.64	0.38	3.93	3.08	1.94	4.35
19.00	3.51	0.71	2.79	3.07	0.66	0.38	3.96	3.24	2.10	4.49
20.00	3.51	0.68	2.59	3.23	0.65	0.36	3.96	3.43	2.18	4.64
22.00	3.51	0.57	2.31	3.42	0.54	0.33	3.89	3.88	2.11	4.95
24.00	3.52	0.46	2.17	3.51	0.32	0.29	3.73	4.33	1.78	5.23
26.00	3.52	0.36	2.12	3.54	0.05	0.26	3.54	4.73	1.31	5.41
28.00	3.52	0.28	2.15	3.51	0.22	0.23	3.38	5.03	0.75	5.47
30.00	3.52	0.23	2.25	3.42	0.47	0.21	3.26	5.20	0.16	5.43

Table A2.1: moments de transition dipolaire perpendiculaire  $\Sigma_g/\Pi_u$ 

R(ua)	$1^2\Sigma_g / 3^2\Pi_u$	$2^2\Sigma_g / 3^2\Pi_u$	$3^2\Sigma_g / 3^2\Pi_u$	$4^2\Sigma_g / 3^2\Pi_u$	$5^2\Sigma_g / 3^2\Pi_u$	$1^2\Sigma_g / 4^2\Pi_u$	$2^2\Sigma_g / 4^2\Pi_u$	$3^2\Sigma_g / 4^2\Pi_u$	$4^2\Sigma_g / 4^2\Pi_u$	$5^2\Sigma_g / 4^2\Pi_u$
5.00	0.01	1.17	4.50	0.74	4.96	0.05	0.33	0.39	6.14	5.11
6.00	0.02	1.14	4.87	0.99	4.94	0.00	0.46	0.51	5.82	5.11
7.00	0.00	1.09	5.40	1.25	5.15	0.04	0.50	0.58	5.58	5.25
8.00	0.05	0.84	6.12	1.68	5.66	0.06	0.51	0.64	5.33	5.18
9.00	0.12	0.38	6.80	2.06	6.29	0.06	0.51	0.68	5.08	4.61
10.00	0.18	0.05	7.15	2.02	6.57	0.05	0.49	0.68	4.85	3.64
11.00	0.21	0.29	7.32	1.53	5.92	0.04	0.46	0.63	4.60	3.36
13.00	0.23	0.50	7.45	0.19	3.88	0.01	0.37	0.43	4.14	4.52
14.00	0.23	0.56	7.39	1.28	3.41	0.04	0.32	0.23	3.98	4.95
15.00	0.23	0.62	7.15	2.49	3.06	0.06	0.28	0.05	3.87	5.28
16.00	0.23	0.68	6.71	3.68	2.76	0.07	0.23	0.39	3.78	5.52
17.00	0.22	0.74	6.14	4.70	2.49	0.08	0.18	0.70	3.71	5.70
18.00	0.22	0.81	5.59	5.45	2.22	0.09	0.13	0.95	3.65	5.84
19.00	0.22	0.90	5.13	5.96	1.95	0.09	0.07	1.12	3.63	5.92
20.00	0.22	0.99	4.78	6.29	1.68	0.09	0.00	1.24	3.64	5.95
22.00	0.22	1.20	4.36	6.59	1.12	0.08	0.17	1.41	3.79	5.79
24.00	0.22	1.41	4.20	6.59	0.57	0.05	0.45	1.60	4.32	4.85
26.00	0.22	1.60	4.21	6.40	0.06	0.02	0.92	1.72	5.36	2.09
28.00	0.22	1.75	4.37	6.07	0.36	0.08	1.17	1.48	5.91	0.07
30.00	0.23	1.84	4.65	5.65	0.71	0.11	1.24	1.14	6.25	0.78

Table A2.1 (suite): moments de transition dipolaire perpendiculaire  $\Sigma_g/\Pi_u$

R(ua)	$1^2\Sigma_u / 1^2\Pi_g$	$1^2\Sigma_u / 2^2\Pi_g$	$1^2\Sigma_u / 3^2\Pi_g$	$1^2\Sigma_u / 4^2\Pi_g$	$2^2\Sigma_u / 1^2\Pi_g$	$2^2\Sigma_u / 2^2\Pi_g$	$2^2\Sigma_u / 3^2\Pi_g$	$2^2\Sigma_u / 4^2\Pi_g$
5.00	3.28	0.08	0.01	0.03	0.94	4.50	1.39	0.41
6.00	3.33	0.08	0.00	0.03	0.64	3.93	1.69	0.45
7.00	3.36	0.09	0.00	0.02	0.51	3.51	1.81	0.48
8.00	3.37	0.11	0.00	0.01	0.49	3.25	1.83	0.54
9.00	3.38	0.13	0.01	0.00	0.51	3.07	1.83	0.60
10.00	3.39	0.13	0.02	0.01	0.52	2.97	1.82	0.63
11.00	3.40	0.16	0.03	0.02	0.50	2.92	1.82	0.66
12.00	3.42	0.17	0.05	0.03	0.46	2.92	1.80	0.67
13.00	3.43	0.17	0.08	0.03	0.40	2.95	1.76	0.68
14.00	3.45	0.16	0.11	0.04	0.33	3.03	1.68	0.69
15.00	3.47	0.15	0.14	0.04	0.26	3.15	1.54	0.70
16.00	3.48	0.13	0.18	0.03	0.18	3.28	1.32	0.71
17.00	3.49	0.09	0.21	0.03	0.11	3.42	1.05	0.71
18.00	3.50	0.06	0.23	0.02	0.05	3.54	0.74	0.71
19.00	3.51	0.02	0.25	0.01	0.01	3.63	0.43	0.70
20.00	3.51	0.02	0.26	0.00	0.06	3.69	0.16	0.68
22.00	3.52	0.08	0.27	0.02	0.13	3.74	0.26	0.62
24.00	3.52	0.11	0.28	0.04	0.17	3.75	0.54	0.53
26.00	3.52	0.14	0.28	0.05	0.18	3.74	0.74	0.45
28.00	3.52	0.15	0.28	0.06	0.18	3.71	0.88	0.36
30.00	3.53	0.15	0.28	0.06	0.18	3.68	0.98	0.28

Table A2.2: moments de transition dipolaire perpendiculaire  $\Sigma_u/\Pi_g$ 

R(ua)	$3^2\Sigma_u / 1^2\Pi_g$	$3^2\Sigma_u / 2^2\Pi_g$	$3^2\Sigma_u / 3^2\Pi_g$	$3^2\Sigma_u / 4^2\Pi_g$	$4^2\Sigma_u / 1^2\Pi_g$	$4^2\Sigma_u / 2^2\Pi_g$	$4^2\Sigma_u / 3^2\Pi_g$	$4^2\Sigma_u / 4^2\Pi_g$
5.00	3.02	5.57	4.22	0.16	0.56	1.97	3.09	6.39
6.00	3.12	6.05	4.21	0.11	0.61	1.70	3.23	5.86
7.00	3.18	6.27	4.35	0.06	0.67	1.78	3.11	5.53
8.00	3.25	6.30	4.60	0.02	0.71	2.06	2.85	5.28
9.00	3.33	6.21	4.89	0.11	0.72	2.39	2.55	5.08
10.00	3.43	6.06	5.20	0.20	0.70	2.65	2.27	4.93
11.00	3.52	5.87	5.52	0.28	0.69	2.83	2.04	4.81
12.00	3.61	5.63	5.86	0.35	0.68	2.92	1.84	4.73
13.00	3.69	5.32	6.23	0.41	0.68	2.93	1.66	4.68
14.00	3.76	4.90	6.64	0.46	0.70	2.89	1.50	4.64
15.00	3.82	4.35	7.08	0.49	0.73	2.81	1.35	4.62
16.00	3.86	3.65	7.52	0.51	0.77	2.69	1.23	4.62
17.00	3.90	2.80	7.92	0.51	0.84	2.55	1.14	4.64
18.00	3.92	1.88	8.21	0.49	0.91	2.39	1.12	4.68
19.00	3.93	1.00	8.37	0.45	1.01	2.21	1.20	4.72
20.00	3.92	0.21	8.42	0.38	1.12	2.04	1.37	4.76
22.00	3.88	0.99	8.31	0.21	1.36	1.70	1.92	4.77
24.00	3.79	1.80	8.08	0.02	1.62	1.38	2.59	4.70
26.00	3.69	2.36	7.83	0.14	1.86	1.09	3.20	4.59
28.00	3.60	2.75	7.60	0.28	2.06	0.81	3.69	4.49
30.00	3.52	3.02	7.44	0.39	2.21	0.53	4.03	4.43

Table A2.2 (suite): moments de transition dipolaire perpendiculaire  $\Sigma_u/\Pi_g$

R(ua)	$1^2\Sigma_g / 1^2\Sigma_u$	$1^2\Sigma_g / 2^2\Sigma_u$	$1^2\Sigma_g / 3^2\Sigma_u$	$1^2\Sigma_g / 4^2\Sigma_u$	$1^2\Sigma_g / 5^2\Sigma_u$	$1^2\Sigma_g / 6^2\Sigma_u$	$1^2\Sigma_g / 7^2\Sigma_u$	$1^2\Sigma_g / 8^2\Sigma_u$
5.00	2.01	0.20	0.02	0.09	0.00	0.06	0.00	0.00
6.00	2.16	0.20	0.04	0.10	0.02	0.06	0.00	0.01
7.00	2.44	0.16	0.06	0.09	0.02	0.06	0.00	0.01
8.00	2.79	0.05	0.07	0.05	0.03	0.04	0.00	0.02
9.00	3.21	0.11	0.08	0.00	0.03	0.02	0.00	0.02
10.00	3.69	0.33	0.08	0.03	0.03	0.00	0.00	0.02
11.00	4.23	0.59	0.07	0.07	0.03	0.02	0.00	0.02
12.00	4.81	0.87	0.07	0.10	0.03	0.03	0.00	0.02
13.00	5.42	1.17	0.07	0.12	0.03	0.04	0.00	0.02
14.00	6.05	1.45	0.06	0.13	0.02	0.03	0.02	0.02
15.00	6.67	1.70	0.06	0.13	0.02	0.02	0.03	0.01
16.00	7.28	1.91	0.05	0.13	0.00	0.00	0.03	0.00
17.00	7.87	2.08	0.04	0.13	0.00	0.01	0.04	0.00
18.00	8.45	2.21	0.03	0.12	0.03	0.02	0.03	0.01
19.00	9.01	2.31	0.01	0.10	0.06	0.03	0.03	0.02
20.00	9.57	2.37	0.00	0.10	0.10	0.03	0.03	0.04
22.00	10.65	2.45	0.03	0.05	0.14	0.03	0.01	0.05
24.00	11.71	2.49	0.06	0.01	0.18	0.02	0.00	0.06
26.00	12.75	2.50	0.09	0.02	0.20	0.00	0.01	0.06
28.00	13.79	2.50	0.11	0.05	0.21	0.00	0.02	0.06
30.00	14.82	2.50	0.11	0.07	0.21	0.00	0.02	0.06

Table A2.3: moments de transition dipolaire parallèle  $\Sigma_g/\Sigma_u$ 

R(ua)	$2^2\Sigma_g / 1^2\Sigma_u$	$3^2\Sigma_g / 1^2\Sigma_u$	$4^2\Sigma_g / 1^2\Sigma_u$	$5^2\Sigma_g / 1^2\Sigma_u$	$6^2\Sigma_g / 1^2\Sigma_u$	$7^2\Sigma_g / 1^2\Sigma_u$	$2^2\Sigma_g / 2^2\Sigma_u$	$3^2\Sigma_g / 2^2\Sigma_u$	$4^2\Sigma_g / 2^2\Sigma_u$	$5^2\Sigma_g / 2^2\Sigma_u$	$6^2\Sigma_g / 2^2\Sigma_u$	$7^2\Sigma_g / 2^2\Sigma_u$
5.00	3.70	0.96	0.21	0.07	0.12	0.05	3.49	1.10	6.54	3.04	0.32	1.13
6.00	3.92	0.90	0.21	0.09	0.08	0.09	3.75	1.14	6.22	2.74	1.17	0.85
7.00	4.04	0.71	0.15	0.09	0.05	0.09	4.20	1.34	5.91	2.24	1.63	0.14
8.00	4.10	0.51	0.09	0.08	0.03	0.06	4.66	0.99	5.64	1.81	1.69	0.30
9.00	4.11	0.33	0.04	0.06	0.04	0.04	5.07	0.55	5.48	1.52	1.59	0.55
10.00	4.08	0.19	0.02	0.03	0.05	0.02	5.41	0.08	5.45	1.42	1.33	0.67
11.00	4.02	0.08	0.02	0.02	0.06	0.01	5.69	0.42	5.52	1.43	0.83	0.71
12.00	3.91	0.00	0.05	0.06	0.05	0.01	5.92	0.96	5.63	1.26	0.39	0.68
13.00	3.76	0.08	0.09	0.10	0.03	0.02	6.13	1.59	5.70	0.93	0.21	0.60
14.00	3.58	0.16	0.13	0.13	0.01	0.03	6.34	2.34	5.64	0.59	0.16	0.49
15.00	3.39	0.24	0.16	0.15	0.00	0.03	6.57	3.19	5.39	0.29	0.16	0.37
16.00	3.20	0.32	0.18	0.16	0.02	0.04	6.83	4.04	4.93	0.03	0.18	0.27
17.00	3.02	0.40	0.18	0.17	0.03	0.05	7.14	4.75	4.35	0.20	0.22	0.18
18.00	2.88	0.47	0.17	0.17	0.05	0.05	7.51	5.24	3.79	0.40	0.27	0.11
19.00	2.76	0.52	0.15	0.17	0.06	0.04	7.93	5.52	3.30	0.58	0.33	0.06
20.00	2.67	0.54	0.14	0.17	0.07	0.04	8.42	5.65	2.91	0.76	0.39	0.02
22.00	2.56	0.55	0.13	0.16	0.08	0.03	9.52	5.56	2.32	1.09	0.49	0.06
24.00	2.51	0.50	0.12	0.15	0.09	0.02	10.73	5.19	1.89	1.39	0.56	0.16
26.00	2.50	0.43	0.12	0.14	0.08	0.01	11.95	4.71	1.56	1.67	0.58	0.33
28.00	2.50	0.35	0.12	0.14	0.08	0.01	13.14	4.23	1.31	1.90	0.56	0.59
30.00	2.50	0.29	0.12	0.13	0.07	0.04	14.28	3.83	1.15	2.09	0.50	0.88

Table A2.3 (suite): moments de transition dipolaire parallèle  $\Sigma_g/\Sigma_u$

R(ua)	$1^2\Pi_u / 1^2\Pi_g$	$1^2\Pi_u / 2^2\Pi_g$	$1^2\Pi_u / 3^2\Pi_g$	$1^2\Pi_u / 4^2\Pi_g$	$1^2\Pi_u / 5^2\Pi_g$	$1^2\Pi_u / 6^2\Pi_g$	$1^2\Pi_u / 7^2\Pi_g$
5.00	2.23	0.20	0.02	0.08	0.02	0.05	0.02
6.00	2.51	0.15	0.00	0.06	0.01	0.03	0.01
7.00	2.82	0.08	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00
8.00	3.16	0.01	0.08	0.02	0.04	0.01	0.02
9.00	3.53	0.14	0.14	0.07	0.07	0.04	0.04
10.00	3.93	0.27	0.22	0.11	0.10	0.06	0.06
11.00	4.36	0.42	0.30	0.16	0.12	0.08	0.07
12.00	4.83	0.58	0.38	0.20	0.14	0.10	0.08
13.00	5.32	0.76	0.46	0.24	0.15	0.12	0.08
14.00	5.85	0.96	0.51	0.28	0.16	0.14	0.08
15.00	6.40	1.18	0.54	0.32	0.15	0.16	0.07
16.00	6.97	1.42	0.52	0.36	0.13	0.17	0.00
17.00	7.55	1.65	0.44	0.39	0.10	0.18	0.03
18.00	8.14	1.86	0.31	0.41	0.06	0.19	0.04
19.00	8.72	2.05	0.15	0.43	0.00	0.18	0.10
20.00	9.29	2.19	0.00	0.43	0.06	0.13	0.18
22.00	10.42	2.39	0.27	0.40	0.18	0.18	0.16
24.00	11.52	2.50	0.47	0.35	0.29	0.25	0.12
26.00	12.59	2.55	0.62	0.29	0.37	0.31	0.07
28.00	13.65	2.56	0.72	0.24	0.45	0.35	0.03
30.00	14.70	2.56	0.79	0.18	0.56	0.33	0.00

Table A2.4: moments de transition dipolaire parallèle  $\Pi_u/\Pi_g$ 

R(ua)	$2^2\Pi_u$	$3^2\Pi_u$	$4^2\Pi_u$	$5^2\Pi_u$	$6^2\Pi_u$	$7^2\Pi_u$	$2^2\Pi_u$	$3^2\Pi_u$	$4^2\Pi_u$	$5^2\Pi_u$	$6^2\Pi_u$	$7^2\Pi_u$
	/ $1^2\Pi_g$	/ $1^2\Pi_g$	/ $1^2\Pi_g$	/ $1^2\Pi_g$	/ $1^2\Pi_g$	/ $1^2\Pi_g$	/ $2^2\Pi_g$	/ $2^2\Pi_g$	/ $2^2\Pi_g$	/ $2^2\Pi_g$	/ $2^2\Pi_g$	/ $2^2\Pi_g$
5.00	2.85	2.58	0.09	0.39	0.11	0.14	3.84	1.19	6.15	3.93	0.11	0.75
6.00	3.01	2.53	0.05	0.37	0.05	0.13	4.35	0.96	6.13	3.99	0.17	0.75
7.00	3.25	2.29	0.14	0.31	0.00	0.02	4.89	0.43	6.13	3.89	0.42	0.26
8.00	3.62	1.78	0.23	0.25	0.05	0.03	5.32	0.63	6.28	3.58	0.60	0.39
9.00	3.96	0.10	0.29	0.17	0.08	0.04	5.39	2.13	6.63	2.91	0.74	0.56
10.00	4.13	0.24	0.31	0.05	0.07	0.08	5.14	3.51	7.07	1.77	0.55	1.00
11.00	4.17	0.23	0.29	0.06	0.09	0.09	4.91	4.51	7.35	0.51	0.87	1.01
12.00	4.18	0.50	0.25	0.15	0.12	0.07	4.79	5.24	7.45	0.38	1.13	0.98
13.00	4.16	0.66	0.19	0.21	0.17	0.04	4.79	5.82	7.50	0.86	1.43	0.90
14.00	4.10	0.77	0.13	0.26	0.21	0.00	4.89	6.29	7.53	1.07	1.80	0.82
15.00	4.02	0.86	0.07	0.30	0.26	0.03	5.08	6.64	7.53	1.07	2.25	0.74
16.00	3.91	0.92	0.01	0.34	0.31	0.06	5.33	6.85	7.45	0.87	2.77	0.67
17.00	3.77	0.97	0.04	0.41	0.33	0.08	5.61	6.90	7.29	0.36	3.31	0.61
18.00	3.61	1.03	0.09	0.53	0.25	0.11	5.89	6.80	7.04	0.90	3.64	0.56
19.00	3.43	1.07	0.14	0.65	0.00	0.13	6.14	6.61	6.75	2.90	2.89	0.53
20.00	3.26	1.12	0.19	0.68	0.16	0.15	6.35	6.40	6.48	3.82	2.05	0.50
22.00	2.94	1.20	0.29	0.74	0.26	0.19	6.77	6.09	6.19	4.21	1.34	0.45
24.00	2.67	1.28	0.47	0.72	0.31	0.22	7.24	5.98	6.53	3.45	1.03	0.40
26.00	2.47	1.35	0.76	0.49	0.35	0.25	7.83	6.01	7.22	0.87	0.87	0.33
28.00	2.33	1.40	0.89	0.24	0.38	0.27	8.56	6.10	7.07	1.14	0.78	0.17
30.00	2.25	1.43	0.90	0.14	0.41	0.27	9.42	6.19	6.79	1.81	0.73	0.06

Table A2.4 (suite): moments de transition dipolaire parallèle  $\Pi_u/\Pi_g$

### ANNEXE 3

#### Moments de transition quadrupolaire de l'ion moléculaire $\text{Na}_2^+$

Dans les tables suivantes sont regroupées les valeurs de l'élément de matrice de l'opérateur moment quadrupolaire (en ua) défini au chapitre II:

$$Q = \frac{1}{2} [3z^2 - r^2] \quad [\text{équation II.16}]$$

R(ua)	$1^2\Sigma_g / 1^2\Sigma_g$	$1^2\Sigma_g / 2^2\Sigma_g$	$1^2\Sigma_g / 3^2\Sigma_g$	$1^2\Sigma_g / 4^2\Sigma_g$	$2^2\Sigma_g / 2^2\Sigma_g$	$2^2\Sigma_g / 3^2\Sigma_g$	$2^2\Sigma_g / 4^2\Sigma_g$	$3^2\Sigma_g / 3^2\Sigma_g$	$3^2\Sigma_g / 4^2\Sigma_g$	$4^2\Sigma_g / 4^2\Sigma_g$
5.00	0.07	5.18	5.74	0.32	21.20	14.09	12.86	10.50	11.01	49.51
6.00	0.62	6.07	5.97	0.31	24.22	14.37	14.12	11.05	12.09	55.99
7.00	1.57	7.78	6.23	0.36	28.63	12.93	16.61	13.23	10.70	68.99
8.00	3.04	10.13	6.47	0.52	33.13	10.39	19.69	15.51	7.72	84.57
9.00	5.23	13.04	6.60	0.90	37.14	7.13	23.19	17.21	3.39	99.99
10.00	8.32	16.44	6.55	1.62	40.41	3.39	27.10	18.00	2.21	112.46
11.00	12.53	20.19	6.23	2.84	42.88	0.83	31.30	17.60	9.12	119.60
12.00	17.98	24.08	5.50	4.63	44.60	5.66	35.43	15.55	17.40	120.19
13.00	24.68	27.85	4.19	6.90	45.80	11.39	38.96	10.99	27.09	114.68
14.00	32.47	31.30	2.13	9.37	46.85	18.36	41.31	2.69	37.72	104.12
15.00	41.10	34.33	0.76	11.55	48.22	26.69	41.92	10.38	47.52	89.39
16.00	50.33	36.97	4.27	12.99	50.36	35.80	40.65	27.15	53.37	72.44
17.00	59.99	39.36	7.86	13.58	53.67	44.65	38.13	43.84	53.43	57.30
18.00	69.97	41.64	11.00	13.57	58.42	52.52	35.41	57.00	48.94	47.30
19.00	80.27	43.92	13.44	13.27	64.86	59.46	33.21	65.99	42.23	43.12
20.00	90.87	46.31	15.19	12.88	73.03	65.54	31.54	71.40	34.52	43.82
22.00	113.16	51.48	16.84	12.17	94.53	75.56	29.19	75.50	17.90	56.14
24.00	137.04	57.06	16.62	11.59	121.76	82.64	26.87	75.67	0.08	78.19
26.00	162.69	62.77	15.36	11.12	152.41	86.97	23.96	76.66	19.37	104.87
28.00	190.19	68.41	13.71	10.76	184.70	89.63	21.08	82.26	39.72	131.55
30.00	219.59	73.90	12.04	10.55	217.88	91.85	19.38	95.26	60.86	154.67

Table A3.1: Moments de transition quadrupolaire  $\Sigma_g/\Sigma_g$ 

R(ua)	$1^2\Sigma_u / 1^2\Sigma_u$	$1^2\Sigma_u / 2^2\Sigma_u$	$1^2\Sigma_u / 3^2\Sigma_u$	$1^2\Sigma_u / 4^2\Sigma_u$	$2^2\Sigma_u / 2^2\Sigma_u$	$2^2\Sigma_u / 3^2\Sigma_u$	$2^2\Sigma_u / 4^2\Sigma_u$	$3^2\Sigma_u / 3^2\Sigma_u$	$3^2\Sigma_u / 4^2\Sigma_u$	$4^2\Sigma_u / 4^2\Sigma_u$
5.00	13.85	13.59	9.56	1.67	56.34	8.11	41.75	3.96	13.46	169.22
6.00	15.53	15.89	8.58	1.18	56.45	1.98	41.55	5.28	22.51	169.37
7.00	17.31	17.77	7.90	0.48	55.33	0.64	40.28	7.52	27.86	165.84
8.00	19.30	19.45	7.58	0.29	54.71	1.06	39.23	9.58	30.24	162.41
9.00	21.70	21.14	7.47	0.96	55.46	0.77	38.83	11.50	31.18	161.99
10.00	24.66	23.01	7.44	1.46	57.59	0.66	39.12	13.59	32.01	165.19
11.00	28.28	25.10	7.40	1.85	60.80	1.05	40.02	16.13	33.46	171.16
12.00	32.60	27.42	7.32	2.20	64.76	2.03	41.44	19.26	35.76	178.88
13.00	37.66	29.91	7.16	2.55	69.23	3.59	43.32	23.11	38.90	187.50
14.00	43.46	32.55	6.90	2.93	74.09	5.69	45.61	27.74	42.76	196.34
15.00	49.99	35.26	6.56	3.39	79.30	8.30	48.28	33.23	47.14	204.83
16.00	57.24	38.01	6.11	3.91	84.84	11.37	51.31	39.62	51.84	212.42
17.00	65.16	40.77	5.56	4.50	90.75	14.88	54.68	46.94	56.58	218.62
18.00	73.75	43.51	4.91	5.16	97.12	18.82	58.27	55.17	61.05	223.07
19.00	82.96	46.21	4.18	5.90	104.06	23.16	62.00	64.24	64.91	225.48
20.00	92.76	48.88	3.37	6.68	111.54	27.85	65.79	74.05	67.81	225.78
22.00	114.05	54.09	1.64	8.28	128.52	38.01	72.96	95.29	69.64	220.98
24.00	137.44	59.23	0.11	9.75	148.29	48.58	78.93	117.51	65.34	212.65
26.00	162.85	64.33	1.68	10.93	171.06	58.83	83.34	139.80	55.56	206.01
28.00	190.26	69.41	2.92	11.81	196.78	68.25	86.37	162.11	42.06	204.58
30.00	219.62	74.50	3.81	12.42	225.26	76.62	88.55	185.10	26.68	209.41

Table A3.2: Moments de transition quadrupolaire  $\Sigma_u/\Sigma_u$



R(ua)	$1^2\Pi_u / 1^2\Pi_u$	$1^2\Pi_u / 2^2\Pi_u$	$1^2\Pi_u / 3^2\Pi_u$	$1^2\Pi_u / 4^2\Pi_u$	$2^2\Pi_u / 2^2\Pi_u$	$2^2\Pi_u / 3^2\Pi_u$	$2^2\Pi_u / 4^2\Pi_u$	$3^2\Pi_u / 3^2\Pi_u$	$3^2\Pi_u / 4^2\Pi_u$	$4^2\Pi_u / 4^2\Pi_u$
5.00	3.37	0.11	9.33	1.36	2.91	31.18	3.66	4.38	21.98	3.75
6.00	2.96	1.10	11.07	1.28	1.94	32.78	5.47	7.22	19.03	9.14
7.00	2.25	3.34	12.83	1.19	10.49	32.60	8.93	13.86	14.92	20.44
8.00	1.15	7.29	13.90	1.07	23.53	26.96	14.15	24.89	8.14	40.46
9.00	0.45	12.79	13.27	0.92	35.64	12.54	19.53	34.75	3.65	71.26
10.00	2.67	18.19	11.34	0.84	39.77	3.46	22.58	36.27	20.12	104.65
11.00	5.64	22.84	9.31	1.04	39.13	14.51	23.10	32.57	37.11	120.58
12.00	9.47	27.08	7.46	1.66	37.40	21.60	22.41	27.24	51.37	119.02
13.00	14.30	31.09	5.65	2.61	35.53	26.57	21.59	21.12	63.29	112.36
14.00	20.20	34.91	3.74	3.80	33.60	30.44	20.98	14.15	73.97	105.84
15.00	27.18	38.46	1.66	5.17	31.56	33.72	20.58	6.08	84.01	100.26
16.00	35.20	41.66	0.62	6.65	29.41	36.66	20.34	3.29	93.66	95.35
17.00	44.18	44.42	3.10	8.20	27.25	39.43	20.27	14.15	102.93	90.78
18.00	53.96	46.73	5.75	9.79	25.21	42.11	20.39	26.59	111.74	86.34
19.00	64.42	48.62	8.53	11.41	23.44	44.76	20.80	40.64	119.90	81.98
20.00	75.43	50.14	11.40	13.09	22.10	47.47	21.66	56.23	127.18	77.88
22.00	98.79	52.46	17.27	17.08	21.16	53.27	26.02	91.39	137.66	72.62
24.00	123.71	54.44	23.07	23.78	23.15	59.98	38.70	130.18	135.89	79.72
26.00	150.16	56.64	28.57	33.89	28.68	68.00	63.62	170.42	96.44	101.82
28.00	178.24	59.45	33.53	38.30	38.39	77.66	79.64	210.36	45.31	102.84
30.00	208.06	63.07	37.70	39.45	53.08	89.02	89.15	248.97	13.58	99.89

Table A3.3: Moments de transition quadrupolaire  $\Pi_u/\Pi_u$ 

R(ua)	$1^2\Pi_g / 1^2\Pi_g$	$1^2\Pi_g / 2^2\Pi_g$	$1^2\Pi_g / 3^2\Pi_g$	$1^2\Pi_g / 4^2\Pi_g$	$2^2\Pi_g / 2^2\Pi_g$	$2^2\Pi_g / 3^2\Pi_g$	$2^2\Pi_g / 4^2\Pi_g$	$3^2\Pi_g / 3^2\Pi_g$	$3^2\Pi_g / 4^2\Pi_g$	$4^2\Pi_g / 4^2\Pi_g$
5.00	9.05	4.88	15.20	0.98	27.54	57.55	16.90	37.32	51.43	72.00
6.00	10.55	5.75	16.65	0.83	30.94	56.75	20.72	31.92	46.30	83.58
7.00	12.32	6.86	18.14	0.68	34.99	55.25	24.86	26.83	40.38	96.04
8.00	14.47	8.19	19.69	0.59	39.83	53.46	28.93	22.79	34.09	108.57
9.00	17.06	9.77	21.29	0.59	45.59	51.56	32.82	19.79	27.80	121.17
10.00	20.14	11.64	22.91	0.68	52.35	49.47	36.68	17.42	21.60	134.29
11.00	23.76	13.87	24.49	0.84	60.21	46.91	40.68	15.30	15.37	148.46
12.00	27.93	16.53	25.91	1.05	69.20	43.52	44.95	13.15	8.85	164.08
13.00	32.69	19.72	27.01	1.31	79.28	38.76	49.52	10.89	1.70	181.42
14.00	38.06	23.53	27.57	1.59	90.20	31.99	54.32	8.71	6.53	200.59
15.00	44.06	28.01	27.30	1.89	101.29	22.57	59.07	7.26	16.35	221.48
16.00	50.70	33.07	25.94	2.17	111.32	10.15	63.33	7.76	28.18	243.50
17.00	57.99	38.41	23.36	2.42	118.78	4.65	66.56	11.75	42.05	265.38
18.00	65.95	43.60	19.76	2.58	122.74	20.07	68.45	20.20	57.36	284.92
19.00	74.55	48.30	15.61	2.61	123.61	34.12	69.08	32.71	73.06	299.28
20.00	83.80	52.38	11.40	2.48	122.79	45.70	68.86	47.94	87.99	306.23
22.00	104.18	59.01	3.78	1.69	120.97	61.98	67.40	81.79	112.82	299.44
24.00	126.97	64.37	2.52	0.48	122.44	72.71	66.53	116.86	130.65	281.54
26.00	152.05	69.07	7.80	0.91	128.01	81.18	67.39	152.50	143.57	267.20
28.00	179.29	73.43	12.32	2.38	137.57	88.98	70.35	188.94	153.23	260.22
30.00	208.63	77.65	16.26	4.01	150.99	96.85	75.67	226.36	160.20	260.42

Table A3.4: Moments de transition quadrupolaire  $\Pi_g/\Pi_g$

**ANNEXE 4**

Nous donnons dans cette annexe les résultats numériques obtenus pour les courbes de potentiel adiabatiques de  $\text{Na}_2$  pour les symétries moléculaires  $^{2S+1}\Lambda_{g/u}$  ( $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta$ ;  $S=0, 1$ ) jusqu'à la 10<sup>ème</sup> limite de dissociation  $\text{Na}(3s)+\text{Na}(4f)$ . Les résultats sont donnés successivement dans le cadre de la méthode utilisant un potentiel modèle (méthode B dans le chapitre IV), puis de la méthode utilisant un pseudo-potentiel (méthode A dans le même chapitre).

## I - Méthode utilisant le potentiel modèle (méthode B)

R (ua)	$1^1\Sigma_g^+$ 3s+3s	$2^1\Sigma_g^+$ 3s+3p	$3^1\Sigma_g^+$ 3s+4s	$4^1\Sigma_g^+$ 3s+3d	$5^1\Sigma_g^+$ 3s+4p	$6^1\Sigma_g^+$ 3s+5s	$7^1\Sigma_g^+$ 3p+3p	$8^1\Sigma_g^+$ 3p+3p	$9^1\Sigma_g^+$ 3s+4d	$10^1\Sigma_g^+$ 3s+4f
5.00	-0.39946	-0.29016	-0.27332	-0.25077	-0.24396	-0.23552	-0.23106	-0.22939	-0.22742	-0.22410
5.25	-0.40193	-0.29573	-0.27814	-0.25637	-0.24907	-0.24126	-0.23626	-0.23467	-0.23302	-0.22931
5.50	-0.40331	-0.30021	-0.28174	-0.26087	-0.25295	-0.24587	-0.24021	-0.23867	-0.23737	-0.23324
5.75	-0.40379	-0.30379	-0.28432	-0.26448	-0.25579	-0.24950	-0.24310	-0.24161	-0.24061	-0.23611
6.00	-0.40358	-0.30664	-0.28606	-0.26740	-0.25778	-0.25227	-0.24511	-0.24366	-0.24291	-0.23810
6.25	-0.40284	-0.30891	-0.28712	-0.26976	-0.25906	-0.25426	-0.24640	-0.24498	-0.24441	-0.23936
6.50	-0.40170	-0.31072	-0.28764	-0.27166	-0.25979	-0.25555	-0.24710	-0.24571	-0.24526	-0.24003
6.75	-0.40028	-0.31217	-0.28773	-0.27314	-0.26006	-0.25625	-0.24732	-0.24596	-0.24558	-0.24023
7.00	-0.39868	-0.31332	-0.28750	-0.27424	-0.25997	-0.25644	-0.24716	-0.24582	-0.24550	-0.24004
7.50	-0.39521	-0.31492	-0.28639	-0.27531	-0.25895	-0.25569	-0.24595	-0.24466	-0.24438	-0.23882
8.00	-0.39181	-0.31582	-0.28493	-0.27513	-0.25730	-0.25404	-0.24408	-0.24285	-0.24256	-0.23689
8.50	-0.38869	-0.31603	-0.28337	-0.27392	-0.25528	-0.25188	-0.24183	-0.24068	-0.24031	-0.23478
9.00	-0.38604	-0.31564	-0.28191	-0.27208	-0.25320	-0.24957	-0.23969	-0.23855	-0.23788	-0.23341
9.50	-0.38389	-0.31472	-0.28066	-0.26995	-0.25135	-0.24731	-0.23840	-0.23644	-0.23545	-0.23221
10.00	-0.38222	-0.31336	-0.27971	-0.26776	-0.24991	-0.24521	-0.23778	-0.23435	-0.23316	-0.23043
11.00	-0.38005	-0.30984	-0.27880	-0.26372	-0.24819	-0.24155	-0.23608	-0.23095	-0.22939	-0.22643
12.00	-0.37892	-0.30609	-0.27868	-0.26065	-0.24704	-0.23836	-0.23402	-0.22872	-0.22679	-0.22302
13.00	-0.37835	-0.30288	-0.27843	-0.25879	-0.24590	-0.23549	-0.23221	-0.22781	-0.22480	-0.22164
14.00	-0.37806	-0.30064	-0.27743	-0.25793	-0.24493	-0.23309	-0.23067	-0.22781	-0.22323	-0.22160
15.00	-0.37792	-0.29939	-0.27558	-0.25764	-0.24427	-0.23185	-0.22940	-0.22750	-0.22223	-0.22158
16.00	-0.37784	-0.29884	-0.27318	-0.25760	-0.24392	-0.23216	-0.22836	-0.22638	-0.22203	-0.22117
17.00	-0.37779	-0.29869	-0.27057	-0.25761	-0.24376	-0.23310	-0.22756	-0.22526	-0.22212	-0.22068
18.00	-0.37775	-0.29872	-0.26796	-0.25754	-0.24372	-0.23413	-0.22698	-0.22446	-0.22225	-0.22032
19.00	-0.37773	-0.29882	-0.26564	-0.25733	-0.24374	-0.23508	-0.22660	-0.22392	-0.22235	-0.22014
20.00	-0.37772	-0.29896	-0.26372	-0.25680	-0.24380	-0.23592	-0.22637	-0.22358	-0.22244	-0.22009
22.00	-0.37772	-0.29923	-0.26158	-0.25455	-0.24397	-0.23721	-0.22615	-0.22322	-0.22258	-0.22012
24.00	-0.37772	-0.29946	-0.26090	-0.25136	-0.24409	-0.23808	-0.22610	-0.22309	-0.22268	-0.22016
25.00	-0.37772	-0.29955	-0.26077	-0.24978	-0.24410	-0.23837	-0.22611	-0.22305	-0.22271	-0.22016
26.00	-0.37772	-0.29963	-0.26069	-0.24830	-0.24408	-0.23860	-0.22613	-0.22304	-0.22275	-0.22016
28.00	-0.37771	-0.29976	-0.26061	-0.24596	-0.24366	-0.23889	-0.22619	-0.22302	-0.22279	-0.22015
30.00	-0.37776	-0.29988	-0.26060	-0.24511	-0.24228	-0.23898	-0.22628	-0.22302	-0.22282	-0.22014

Table A4.1(B): Etats adiabatiques  $1^1\Sigma_g^+$

R (ua)	$1^3\Sigma_g^+$ 3s+3p	$2^3\Sigma_g^+$ 3s+4s	$3^3\Sigma_g^+$ 3s+3d	$4^3\Sigma_g^+$ 3s+4p	$5^3\Sigma_g^+$ 3s+5s	$6^3\Sigma_g^+$ 3s+4d	$7^3\Sigma_g^+$ 3s+4f
5.00	-0.30153	-0.27334	-0.25246	-0.24283	-0.23462	-0.23006	-0.22939
5.25	-0.30740	-0.27839	-0.25777	-0.24799	-0.23988	-0.23526	-0.23467
5.50	-0.31192	-0.28218	-0.26175	-0.25189	-0.24383	-0.23920	-0.23867
5.75	-0.31531	-0.28492	-0.26464	-0.25473	-0.24670	-0.24207	-0.24161
6.00	-0.31778	-0.28678	-0.26661	-0.25668	-0.24866	-0.24404	-0.24366
6.25	-0.31950	-0.28791	-0.26783	-0.25791	-0.24989	-0.24529	-0.24498
6.50	-0.32062	-0.28844	-0.26845	-0.25853	-0.25051	-0.24594	-0.24571
6.75	-0.32126	-0.28848	-0.26858	-0.25868	-0.25064	-0.24611	-0.24596
7.00	-0.32152	-0.28813	-0.26833	-0.25844	-0.25039	-0.24589	-0.24582
7.50	-0.32118	-0.28651	-0.26695	-0.25705	-0.24899	-0.24466	-0.24454
8.00	-0.32022	-0.28416	-0.26491	-0.25494	-0.24690	-0.24282	-0.24248
8.50	-0.31883	-0.28134	-0.26247	-0.25237	-0.24438	-0.24056	-0.23996
9.00	-0.31725	-0.27834	-0.25990	-0.24960	-0.24176	-0.23819	-0.23726
9.50	-0.31563	-0.27534	-0.25740	-0.24682	-0.23948	-0.23609	-0.23488
10.00	-0.31406	-0.27248	-0.25513	-0.24425	-0.23896	-0.23475	-0.23340
11.00	-0.31122	-0.26759	-0.25179	-0.24244	-0.23814	-0.23114	-0.23051
12.00	-0.30888	-0.26424	-0.25029	-0.24250	-0.23471	-0.23070	-0.22670
13.00	-0.30705	-0.26246	-0.24948	-0.24179	-0.23288	-0.22962	-0.22395
14.00	-0.30565	-0.26171	-0.24865	-0.24125	-0.23195	-0.22804	-0.22224
15.00	-0.30459	-0.26141	-0.24791	-0.24100	-0.23090	-0.22691	-0.22129
16.00	-0.30378	-0.26126	-0.24733	-0.24090	-0.22974	-0.22624	-0.22076
17.00	-0.30316	-0.26114	-0.24686	-0.24087	-0.22860	-0.22584	-0.22046
18.00	-0.30266	-0.26102	-0.24647	-0.24084	-0.22761	-0.22551	-0.22028
19.00	-0.30228	-0.26093	-0.24615	-0.24080	-0.22695	-0.22507	-0.22019
20.00	-0.30198	-0.26084	-0.24588	-0.24075	-0.22665	-0.22445	-0.22016
22.00	-0.30153	-0.26073	-0.24547	-0.24059	-0.22657	-0.22320	-0.22020
24.00	-0.30124	-0.26065	-0.24521	-0.24040	-0.22663	-0.22229	-0.22025
25.00	-0.30113	-0.26062	-0.24512	-0.24031	-0.22665	-0.22198	-0.22025
26.00	-0.30104	-0.26060	-0.24505	-0.24023	-0.22667	-0.22175	-0.22026
28.00	-0.30089	-0.26057	-0.24495	-0.24009	-0.22667	-0.22140	-0.22023

Table A4.2(B): Etats adiabatiques  $3^3\Sigma_g^+$

R (ua)	$1^1\Sigma_u^+$ 3s+3p	$2^1\Sigma_u^+$ 3s+4s	$3^1\Sigma_u^+$ 3s+3d	$4^1\Sigma_u^+$ 3s+4p	$5^1\Sigma_u^+$ 3s+5s	$6^1\Sigma_u^+$ 3s+4d	$7^1\Sigma_u^+$ 3s+4f
5.00	-0.32006	-0.25857	-0.24326	-0.23734	-0.23061	-0.22740	-0.22382
5.25	-0.32537	-0.26375	-0.24872	-0.24255	-0.23596	-0.23263	-0.22912
5.50	-0.32944	-0.26769	-0.25293	-0.24650	-0.24005	-0.23659	-0.23317
5.75	-0.33247	-0.27059	-0.25612	-0.24939	-0.24310	-0.23948	-0.23615
6.00	-0.33465	-0.27264	-0.25846	-0.25142	-0.24528	-0.24152	-0.23826
6.25	-0.33610	-0.27398	-0.26011	-0.25275	-0.24675	-0.24283	-0.23965
6.50	-0.33695	-0.27477	-0.26122	-0.25350	-0.24766	-0.24357	-0.24046
6.75	-0.33732	-0.27511	-0.26192	-0.25381	-0.24812	-0.24387	-0.24082
7.00	-0.33730	-0.27510	-0.26230	-0.25377	-0.24823	-0.24382	-0.24082
7.50	-0.33630	-0.27435	-0.26246	-0.25302	-0.24775	-0.24312	-0.24005
8.00	-0.33451	-0.27319	-0.26238	-0.25208	-0.24675	-0.24220	-0.23861
8.50	-0.33215	-0.27214	-0.26224	-0.25133	-0.24519	-0.24098	-0.23650
9.00	-0.32950	-0.27174	-0.26194	-0.25071	-0.24316	-0.23937	-0.23406
9.50	-0.32671	-0.27221	-0.26124	-0.24999	-0.24094	-0.23755	-0.23162
10.00	-0.32390	-0.27326	-0.26028	-0.24916	-0.23878	-0.23564	-0.22946
10.50	-0.32116	-0.27448	-0.25936	-0.24826	-0.23681	-0.23371	-0.22777
11.00	-0.31856	-0.27559	-0.25865	-0.24734	-0.23506	-0.23186	-0.22665
12.00	-0.31392	-0.27705	-0.25786	-0.24567	-0.23220	-0.22880	-0.22591
13.00	-0.31021	-0.27729	-0.25762	-0.24454	-0.23030	-0.22710	-0.22525
14.00	-0.30748	-0.27639	-0.25759	-0.24395	-0.22965	-0.22651	-0.22408
15.00	-0.30558	-0.27466	-0.25765	-0.24370	-0.23011	-0.22631	-0.22291
16.00	-0.30429	-0.27241	-0.25771	-0.24362	-0.23117	-0.22625	-0.22206
17.00	-0.30341	-0.26996	-0.25775	-0.24362	-0.23244	-0.22621	-0.22153
18.00	-0.30279	-0.26749	-0.25767	-0.24366	-0.23368	-0.22615	-0.22117
19.00	-0.30234	-0.26527	-0.25745	-0.24374	-0.23477	-0.22611	-0.22093
20.00	-0.30200	-0.26343	-0.25691	-0.24382	-0.23572	-0.22607	-0.22076
22.00	-0.30154	-0.26143	-0.25459	-0.24400	-0.23715	-0.22605	-0.22054
24.00	-0.30124	-0.26083	-0.25137	-0.24412	-0.23809	-0.22606	-0.22040
25.00	-0.30113	-0.26071	-0.24979	-0.24414	-0.23839	-0.22608	-0.22035
26.00	-0.30104	-0.26065	-0.24831	-0.24412	-0.23864	-0.22612	-0.22031
28.00	-0.30089	-0.26058	-0.24597	-0.24369	-0.23895	-0.22619	-0.22025
30.00	-0.30080	-0.26059	-0.24512	-0.24230	-0.23905	-0.22629	-0.22023

Table A4.3(B): Etats adiabatiques  $1^1\Sigma_u^+$

R (ua)	$1^3\Sigma_u^+$ 3s+3s	$2^3\Sigma_u^+$ 3s+3p	$3^3\Sigma_u^+$ 3s+4s	$4^3\Sigma_u^+$ 3s+3d	$5^3\Sigma_u^+$ 3s+4p	$6^3\Sigma_u^+$ 3s+5s	$7^3\Sigma_u^+$ 3p+3p	$8^3\Sigma_u^+$ 3p+3p	$9^3\Sigma_u^+$ 3s+4d	$10^3\Sigma_u^+$ 3s+4f
5.00	-0.35216	-0.26308	-0.24345	-0.23882	-0.23079	-0.22808	-0.22400	-0.22296	-0.22230	-0.21969
5.25	-0.35747	-0.26833	-0.24895	-0.24405	-0.23620	-0.23332	-0.22940	-0.22821	-0.22755	-0.22525
5.50	-0.36180	-0.27237	-0.25322	-0.24802	-0.24040	-0.23729	-0.23368	-0.23219	-0.23155	-0.23010
5.75	-0.36529	-0.27537	-0.25649	-0.25094	-0.24365	-0.24020	-0.23752	-0.23510	-0.23487	-0.23425
6.00	-0.36811	-0.27755	-0.25896	-0.25298	-0.24637	-0.24240	-0.24150	-0.23763	-0.23711	-0.23638
6.25	-0.37037	-0.27903	-0.26083	-0.25431	-0.24927	-0.24497	-0.24339	-0.23921	-0.23840	-0.23768
6.50	-0.37216	-0.27997	-0.26233	-0.25507	-0.25257	-0.24654	-0.24413	-0.24007	-0.23908	-0.23837
6.75	-0.37359	-0.28046	-0.26376	-0.25579	-0.25508	-0.24720	-0.24436	-0.24042	-0.23929	-0.23859
7.00	-0.37472	-0.28062	-0.26543	-0.25773	-0.25513	-0.24734	-0.24420	-0.24036	-0.23910	-0.23841
7.50	-0.37629	-0.28027	-0.26962	-0.25918	-0.25405	-0.24661	-0.24299	-0.23935	-0.23781	-0.23718
8.00	-0.37726	-0.27992	-0.27339	-0.25885	-0.25228	-0.24519	-0.24108	-0.23773	-0.23582	-0.23522
8.50	-0.37782	-0.28113	-0.27456	-0.25784	-0.25008	-0.24342	-0.23876	-0.23592	-0.23335	-0.23293
9.00	-0.37812	-0.28373	-0.27353	-0.25667	-0.24775	-0.24171	-0.23646	-0.23455	-0.23112	-0.23065
9.50	-0.37826	-0.28631	-0.27189	-0.25560	-0.24551	-0.24038	-0.23487	-0.23283	-0.22913	-0.22791
10.00	-0.37830	-0.28854	-0.27016	-0.25477	-0.24360	-0.23934	-0.23347	-0.23055	-0.22692	-0.22523
10.50	-0.37829	-0.29040	-0.26851	-0.25417	-0.24214	-0.23819	-0.23190	-0.22842	-0.22486	-0.22270
11.00	-0.37825	-0.29193	-0.26702	-0.25375	-0.24106	-0.23693	-0.23040	-0.22674	-0.22319	-0.22149
12.00	-0.37813	-0.29419	-0.26471	-0.25298	-0.23963	-0.23480	-0.22815	-0.22480	-0.22147	-0.21984
13.00	-0.37802	-0.29569	-0.26330	-0.25193	-0.23914	-0.23326	-0.22683	-0.22371	-0.22108	-0.21817
14.00	-0.37793	-0.29668	-0.26253	-0.25068	-0.23931	-0.23186	-0.22629	-0.22302	-0.22090	-0.21728
15.00	-0.37786	-0.29736	-0.26208	-0.24946	-0.23969	-0.23054	-0.22613	-0.22278	-0.22076	-0.21806
16.00	-0.37782	-0.29785	-0.26178	-0.24843	-0.24004	-0.22932	-0.22606	-0.22279	-0.22086	-0.21887
17.00	-0.37779	-0.29822	-0.26155	-0.24761	-0.24031	-0.22822	-0.22598	-0.22285	-0.22120	-0.21926
18.00	-0.37774	-0.29849	-0.26134	-0.24697	-0.24047	-0.22730	-0.22581	-0.22290	-0.22154	-0.21945
19.00	-0.37773	-0.29872	-0.26117	-0.24647	-0.24056	-0.22674	-0.22539	-0.22293	-0.22184	-0.21959
20.00	-0.37772	-0.29891	-0.26103	-0.24608	-0.24059	-0.22657	-0.22474	-0.22293	-0.22205	-0.21971
22.00	-0.37772	-0.29922	-0.26084	-0.24555	-0.24053	-0.22659	-0.22354	-0.22290	-0.22229	-0.21991
24.00	-0.37772	-0.29946	-0.26072	-0.24524	-0.24038	-0.22666	-0.22309	-0.22273	-0.22215	-0.22007
25.00	-0.37772	-0.29955	-0.26067	-0.24513	-0.24031	-0.22668	-0.22305	-0.22272	-0.22195	-0.22012
26.00	-0.37772	-0.29963	-0.26064	-0.24506	-0.24023	-0.22669	-0.22304	-0.22273	-0.22176	-0.22015
28.00	-0.37771	-0.29976	-0.26060	-0.24495	-0.24010	-0.22669	-0.22302	-0.22278	-0.22145	-0.22017
30.00	-0.37776	-0.29988	-0.26060	-0.24492	-0.24004	-0.22668	-0.22303	-0.22281	-0.22125	-0.22018

Table A4.4(B): Etats adiabatiques  $^3\Sigma_u^+$

R (ua)	$1^1\Pi_g$ 3s+3p	$2^1\Pi_g$ 3s+3d	$3^1\Pi_g$ 3s+4p	$4^1\Pi_g$ 3p+3p	$5^1\Pi_g$ 3s+4d	$6^1\Pi_g$ 3s+4f
5.00	-0.28216	-0.24773	-0.23345	-0.22930	-0.22583	-0.22305
5.50	-0.29174	-0.25696	-0.24270	-0.23859	-0.23510	-0.23231
6.00	-0.29778	-0.26223	-0.24787	-0.24356	-0.24021	-0.23725
6.50	-0.30142	-0.26478	-0.25025	-0.24563	-0.24249	-0.23927
7.00	-0.30354	-0.26552	-0.25078	-0.24572	-0.24286	-0.23931
7.50	-0.30468	-0.26505	-0.25008	-0.24454	-0.24197	-0.23808
8.00	-0.30527	-0.26386	-0.24866	-0.24267	-0.24038	-0.23614
8.50	-0.30548	-0.26216	-0.24678	-0.24036	-0.23837	-0.23376
9.00	-0.30547	-0.26016	-0.24473	-0.23790	-0.23625	-0.23122
9.50	-0.30533	-0.25804	-0.24272	-0.23551	-0.23429	-0.22880
10.00	-0.30509	-0.25590	-0.24098	-0.23341	-0.23267	-0.22705
11.00	-0.30450	-0.25197	-0.23900	-0.23133	-0.23006	-0.22524
12.00	-0.30386	-0.24897	-0.23889	-0.23117	-0.22736	-0.22312
13.00	-0.30327	-0.24712	-0.23940	-0.23035	-0.22502	-0.22176
14.00	-0.30276	-0.24620	-0.23984	-0.22888	-0.22337	-0.22127
15.00	-0.30233	-0.24580	-0.24007	-0.22725	-0.22249	-0.22108
16.00	-0.30199	-0.24560	-0.24017	-0.22583	-0.22209	-0.22091
17.00	-0.30171	-0.24546	-0.24019	-0.22479	-0.22186	-0.22073
18.00	-0.30149	-0.24534	-0.24016	-0.22412	-0.22161	-0.22058
19.00	-0.30131	-0.24524	-0.24013	-0.22371	-0.22137	-0.22045
20.00	-0.30117	-0.24516	-0.24009	-0.22347	-0.22113	-0.22035
22.00	-0.30097	-0.24504	-0.24002	-0.22320	-0.22075	-0.22024
24.00	-0.30083	-0.24496	-0.23997	-0.22307	-0.22043	-0.22015
25.00	-0.30078	-0.24492	-0.23994	-0.22303	-0.22031	-0.22010
26.00	-0.30073	-0.24490	-0.23993	-0.22300	-0.22026	-0.21999
28.00	-0.30066	-0.24486	-0.23990	-0.22297	-0.22028	-0.21961
30.00	-0.30063	-0.24487	-0.23991	-0.22296	-0.22031	-0.21924

Table A4.5(B): Etats adiabatiques  $1^1\Pi_g$ 

R (ua)	$1^3\Pi_g$ 3s+3p	$2^3\Pi_g$ 3s+3d	$3^3\Pi_g$ 3s+4p	$4^3\Pi_g$ 3p+3p	$5^3\Pi_g$ 3s+4d	$6^3\Pi_g$ 3s+4f
5.00	-0.27487	-0.24331	-0.24141	-0.23030	-0.22930	-0.22357
5.50	-0.28443	-0.25281	-0.25109	-0.23947	-0.23859	-0.23277
6.00	-0.29000	-0.25950	-0.25688	-0.24438	-0.24356	-0.23767
6.50	-0.29292	-0.26494	-0.25912	-0.24634	-0.24563	-0.23962
7.00	-0.29422	-0.26896	-0.25929	-0.24637	-0.24572	-0.23963
7.50	-0.29461	-0.27164	-0.25817	-0.24513	-0.24454	-0.23837
8.00	-0.29471	-0.27310	-0.25636	-0.24319	-0.24266	-0.23640
8.50	-0.29480	-0.27344	-0.25411	-0.24083	-0.24035	-0.23400
9.00	-0.29502	-0.27284	-0.25171	-0.23831	-0.23788	-0.23142
9.50	-0.29538	-0.27155	-0.24935	-0.23584	-0.23546	-0.22891
10.00	-0.29581	-0.26981	-0.24719	-0.23363	-0.23327	-0.22669
11.00	-0.29669	-0.26570	-0.24389	-0.23084	-0.23010	-0.22365
12.00	-0.29742	-0.26145	-0.24217	-0.23078	-0.22785	-0.22101
13.00	-0.29799	-0.25752	-0.24150	-0.23162	-0.22586	-0.21946
14.00	-0.29842	-0.25409	-0.24125	-0.23237	-0.22434	-0.21968
15.00	-0.29875	-0.25131	-0.24113	-0.23255	-0.22361	-0.21995
16.00	-0.29900	-0.24918	-0.24101	-0.23229	-0.22336	-0.22001
17.00	-0.29921	-0.24766	-0.24084	-0.23167	-0.22328	-0.22000
18.00	-0.29937	-0.24663	-0.24065	-0.23078	-0.22322	-0.21999
19.00	-0.29951	-0.24598	-0.24047	-0.22974	-0.22316	-0.21999
20.00	-0.29962	-0.24557	-0.24031	-0.22862	-0.22310	-0.21999
22.00	-0.29980	-0.24517	-0.24011	-0.22642	-0.22300	-0.22003
24.00	-0.29993	-0.24499	-0.24000	-0.22442	-0.22294	-0.22002
25.00	-0.29998	-0.24494	-0.23996	-0.22355	-0.22292	-0.22001
26.00	-0.30002	-0.24490	-0.23994	-0.22293	-0.22275	-0.21997
28.00	-0.30009	-0.24486	-0.23990	-0.22290	-0.22159	-0.21975
30.00	-0.30017	-0.24486	-0.23991	-0.22290	-0.22096	-0.21934

Table A4.6(B): Etats adiabatiques  $3^3\Pi_g$

R (ua)	$1^1\Pi_u$ 3s+3p	$2^1\Pi_u$ 3s+3d	$3^1\Pi_u$ 3s+4p	$4^1\Pi_u$ 3p+3p	$5^1\Pi_u$ 3s+4d	$6^1\Pi_u$ 3s+4f
5.00	-0.29988	-0.25545	-0.24261	-0.23678	-0.23023	-0.22742
5.25	-0.30404	-0.26020	-0.24798	-0.24179	-0.23554	-0.23254
5.50	-0.30705	-0.26376	-0.25210	-0.24557	-0.23958	-0.23642
5.75	-0.30909	-0.26632	-0.25517	-0.24832	-0.24256	-0.24110
6.00	-0.31035	-0.26805	-0.25737	-0.25023	-0.24466	-0.24122
6.25	-0.31098	-0.26912	-0.25887	-0.25143	-0.24604	-0.24249
6.50	-0.31111	-0.26964	-0.25979	-0.25208	-0.24683	-0.24320
6.75	-0.31086	-0.26973	-0.26025	-0.25229	-0.24715	-0.24346
7.00	-0.31032	-0.26949	-0.26035	-0.25214	-0.24710	-0.24336
7.50	-0.30867	-0.26829	-0.25975	-0.25109	-0.24613	-0.24243
8.00	-0.30671	-0.26656	-0.25855	-0.24948	-0.24449	-0.24097
8.50	-0.30472	-0.26452	-0.25703	-0.24754	-0.24242	-0.23917
9.00	-0.30295	-0.26235	-0.25544	-0.24543	-0.24017	-0.23717
9.50	-0.30149	-0.26012	-0.25392	-0.24323	-0.23789	-0.23509
10.00	-0.30038	-0.25785	-0.25257	-0.24102	-0.23565	-0.23306
11.00	-0.29907	-0.25336	-0.25042	-0.23683	-0.23156	-0.22955
12.00	-0.29859	-0.24953	-0.24864	-0.23350	-0.22828	-0.22677
13.00	-0.29854	-0.24807	-0.24575	-0.23115	-0.22574	-0.22438
14.00	-0.29868	-0.24728	-0.24348	-0.22929	-0.22374	-0.22255
15.00	-0.29887	-0.24669	-0.24206	-0.22763	-0.22237	-0.22129
16.00	-0.29906	-0.24624	-0.24124	-0.22620	-0.22162	-0.22048
17.00	-0.29924	-0.24590	-0.24076	-0.22510	-0.22133	-0.22024
18.00	-0.29939	-0.24563	-0.24047	-0.22431	-0.22125	-0.22023
19.00	-0.29952	-0.24543	-0.24029	-0.22379	-0.22123	-0.22022
20.00	-0.29963	-0.24528	-0.24018	-0.22348	-0.22119	-0.22022
22.00	-0.29981	-0.24508	-0.24005	-0.22317	-0.22108	-0.22022
24.00	-0.29994	-0.24498	-0.23998	-0.22305	-0.22092	-0.22022
25.00	-0.29998	-0.24494	-0.23995	-0.22302	-0.22085	-0.22022
26.00	-0.30003	-0.24491	-0.23994	-0.22300	-0.22077	-0.22021
28.00	-0.30009	-0.24488	-0.23991	-0.22298	-0.22064	-0.22020
30.00	-0.30017	-0.24488	-0.23992	-0.22297	-0.22057	-0.22021

Table A4.7(B): Etats adiabatiques  $1^1\Pi_u$



R (ua)	$1^3\Pi_u$ 3s+3p	$2^3\Pi_u$ 3s+3d	$3^3\Pi_u$ 3s+4p	$4^3\Pi_u$ 3p+3p	$5^3\Pi_u$ 3s+4d	$6^3\Pi_u$ 3s+4f
5.00	-0.33878	-0.26188	-0.24277	-0.23857	-0.23037	-0.22803
5.25	-0.34121	-0.26651	-0.24816	-0.24357	-0.23569	-0.23315
5.50	-0.34261	-0.26990	-0.25231	-0.24731	-0.23976	-0.23700
5.75	-0.34316	-0.27225	-0.25542	-0.24998	-0.24278	-0.24121
6.00	-0.34304	-0.27374	-0.25767	-0.25177	-0.24494	-0.24169
6.25	-0.34236	-0.27452	-0.25924	-0.25284	-0.24640	-0.24285
6.50	-0.34124	-0.27473	-0.26025	-0.25332	-0.24731	-0.24343
6.75	-0.33979	-0.27448	-0.26084	-0.25333	-0.24781	-0.24353
7.00	-0.33809	-0.27386	-0.26112	-0.25295	-0.24804	-0.24325
7.50	-0.33419	-0.27181	-0.26111	-0.25135	-0.24816	-0.24210
8.00	-0.33000	-0.26914	-0.26100	-0.24938	-0.24815	-0.24141
8.50	-0.32578	-0.26614	-0.26116	-0.24871	-0.24600	-0.23982
9.00	-0.32176	-0.26336	-0.26132	-0.24781	-0.24310	-0.23768
9.50	-0.31808	-0.26274	-0.25938	-0.24637	-0.24014	-0.23537
10.00	-0.31484	-0.26289	-0.25656	-0.24466	-0.23727	-0.23309
11.00	-0.30981	-0.26215	-0.25154	-0.24122	-0.23211	-0.22914
12.00	-0.30653	-0.26000	-0.24785	-0.23831	-0.22803	-0.22647
13.00	-0.30454	-0.25709	-0.24545	-0.23614	-0.22537	-0.22476
14.00	-0.30334	-0.25407	-0.24396	-0.23464	-0.22436	-0.22333
15.00	-0.30260	-0.25138	-0.24298	-0.23360	-0.22399	-0.22248
16.00	-0.30211	-0.24923	-0.24226	-0.23275	-0.22384	-0.22183
17.00	-0.30177	-0.24768	-0.24167	-0.23189	-0.22372	-0.22136
18.00	-0.30151	-0.24664	-0.24117	-0.23092	-0.22360	-0.22102
19.00	-0.30132	-0.24599	-0.24079	-0.22985	-0.22349	-0.22080
20.00	-0.30118	-0.24559	-0.24050	-0.22872	-0.22339	-0.22064
22.00	-0.30097	-0.24519	-0.24018	-0.22651	-0.22323	-0.22046
24.00	-0.30083	-0.24502	-0.24003	-0.22456	-0.22312	-0.22036
25.00	-0.30078	-0.24497	-0.23999	-0.22374	-0.22307	-0.22033
26.00	-0.30073	-0.24494	-0.23996	-0.22319	-0.22286	-0.22031
28.00	-0.30066	-0.24489	-0.23992	-0.22306	-0.22183	-0.22027
30.00	-0.30063	-0.24489	-0.23993	-0.22303	-0.22117	-0.22026

Table A4.8(B): Etats adiabatiques  $^3\Pi_u$

R (ua)	$1^1\Delta_g$ 3s+3d	$2^1\Delta_g$ 3p+3p	$3^1\Delta_g$ 3s+4d	$4^1\Delta_g$ 3s+4f	$1^3\Delta_g$ 3s+3d	$2^3\Delta_g$ 3s+4d	$3^3\Delta_g$ 3s+4f
5.00	-0.26848	-0.24386	-0.23145	-0.22919	-0.26299	-0.23966	-0.22919
5.25	-0.27250	-0.24845	-0.23635	-0.23445	-0.26764	-0.24465	-0.23445
5.50	-0.27544	-0.25186	-0.24002	-0.23843	-0.27107	-0.24839	-0.23843
5.75	-0.27746	-0.25429	-0.24266	-0.24135	-0.27346	-0.25107	-0.24135
6.00	-0.27871	-0.25589	-0.24444	-0.24337	-0.27500	-0.25288	-0.24337
6.25	-0.27932	-0.25682	-0.24553	-0.24466	-0.27584	-0.25397	-0.24466
6.50	-0.27940	-0.25719	-0.24604	-0.24536	-0.27611	-0.25447	-0.24536
6.75	-0.27907	-0.25710	-0.24608	-0.24558	-0.27592	-0.25449	-0.24558
7.00	-0.27838	-0.25666	-0.24576	-0.24540	-0.27537	-0.25414	-0.24540
7.50	-0.27625	-0.25493	-0.24425	-0.24415	-0.27343	-0.25255	-0.24416
8.00	-0.27351	-0.25254	-0.24223	-0.24203	-0.27086	-0.25028	-0.24222
8.50	-0.27041	-0.24973	-0.23983	-0.23939	-0.26792	-0.24758	-0.23982
9.00	-0.26719	-0.24674	-0.23725	-0.23657	-0.26485	-0.24470	-0.23723
9.50	-0.26402	-0.24372	-0.23465	-0.23372	-0.26184	-0.24180	-0.23463
10.00	-0.26100	-0.24079	-0.23220	-0.23098	-0.25900	-0.23900	-0.23214
11.00	-0.25573	-0.23546	-0.22822	-0.22623	-0.25412	-0.23400	-0.22791
12.00	-0.25173	-0.23111	-0.22605	-0.22308	-0.25053	-0.23002	-0.22506
13.00	-0.24900	-0.22786	-0.22501	-0.22150	-0.24818	-0.22708	-0.22337
14.00	-0.24731	-0.22562	-0.22423	-0.22086	-0.24678	-0.22499	-0.22233
15.00	-0.24631	-0.22428	-0.22343	-0.22063	-0.24597	-0.22354	-0.22166
16.00	-0.24574	-0.22366	-0.22259	-0.22053	-0.24552	-0.22253	-0.22123
17.00	-0.24540	-0.22336	-0.22191	-0.22048	-0.24526	-0.22184	-0.22094
18.00	-0.24520	-0.22319	-0.22142	-0.22042	-0.24510	-0.22136	-0.22074
19.00	-0.24508	-0.22310	-0.22108	-0.22038	-0.24501	-0.22104	-0.22060
20.00	-0.24500	-0.22305	-0.22085	-0.22035	-0.24495	-0.22082	-0.22049
22.00	-0.24492	-0.22301	-0.22059	-0.22030	-0.24490	-0.22059	-0.22036
24.00	-0.24488	-0.22301	-0.22047	-0.22025	-0.24487	-0.22048	-0.22028
26.00	-0.24486	-0.22301	-0.22041	-0.22020	-0.24485	-0.22042	-0.22022
28.00	-0.24485	-0.22301	-0.22038	-0.22017	-0.24484	-0.22039	-0.22018
30.00	-0.24486	-0.22303	-0.22039	-0.22017	-0.24486	-0.22040	-0.22017

Table A4.9(B): Etats adiabatiques  $1^1\Delta_g$  et  $3^3\Delta_g$

R (ua)	$1^1\Delta_u$ 3s+3d	$2^1\Delta_u$ 3s+4d	$3^1\Delta_u$ 3s+4f	$1^3\Delta_u$ 3s+3d	$2^3\Delta_u$ 3p+3p	$3^3\Delta_u$ 3s+4d	$4^3\Delta_u$ 3s+4f
5.00	-0.24118	-0.22953	-0.22321	-0.24120	-0.22956	-0.22323	-0.22291
5.50	-0.25044	-0.23876	-0.23243	-0.25046	-0.23879	-0.23246	-0.23214
6.00	-0.25542	-0.24371	-0.23735	-0.25545	-0.24375	-0.23739	-0.23705
6.50	-0.25750	-0.24573	-0.23934	-0.25754	-0.24578	-0.23940	-0.23901
7.00	-0.25768	-0.24581	-0.23939	-0.25774	-0.24590	-0.23947	-0.23901
7.50	-0.25664	-0.24465	-0.23817	-0.25673	-0.24478	-0.23830	-0.23771
8.00	-0.25497	-0.24282	-0.23627	-0.25511	-0.24303	-0.23648	-0.23570
8.50	-0.25295	-0.24060	-0.23395	-0.25316	-0.24091	-0.23429	-0.23320
9.00	-0.25090	-0.23828	-0.23155	-0.25121	-0.23874	-0.23203	-0.23049
9.50	-0.24903	-0.23608	-0.22932	-0.24946	-0.23669	-0.22986	-0.22771
10.00	-0.24750	-0.23415	-0.22746	-0.24806	-0.23481	-0.22777	-0.22499
11.00	-0.24572	-0.23095	-0.22414	-0.24640	-0.23137	-0.22374	-0.22023
12.00	-0.24516	-0.22808	-0.22143	-0.24576	-0.22826	-0.22136	-0.22062
13.00	-0.24508	-0.22559	-0.22032	-0.24554	-0.22580	-0.22186	-0.21946
14.00	-0.24509	-0.22372	-0.22027	-0.24542	-0.22424	-0.22187	-0.21958
15.00	-0.24508	-0.22246	-0.22042	-0.24532	-0.22355	-0.22152	-0.21990
16.00	-0.24506	-0.22168	-0.22056	-0.24523	-0.22329	-0.22113	-0.22016
17.00	-0.24503	-0.22119	-0.22062	-0.24515	-0.22317	-0.22086	-0.22031
18.00	-0.24498	-0.22088	-0.22061	-0.24507	-0.22310	-0.22069	-0.22037
19.00	-0.24495	-0.22069	-0.22058	-0.24501	-0.22305	-0.22060	-0.22037
20.00	-0.24492	-0.22059	-0.22051	-0.24496	-0.22302	-0.22054	-0.22035
22.00	-0.24489	-0.22051	-0.22037	-0.24491	-0.22300	-0.22048	-0.22029
24.00	-0.24486	-0.22045	-0.22028	-0.24487	-0.22300	-0.22043	-0.22024
25.00	-0.24485	-0.22042	-0.22024	-0.24486	-0.22300	-0.22041	-0.22021
26.00	-0.24485	-0.22041	-0.22021	-0.24486	-0.22301	-0.22039	-0.22020
28.00	-0.24484	-0.22038	-0.22017	-0.24484	-0.22301	-0.22037	-0.22016
30.00	-0.24486	-0.22038	-0.22017	-0.24486	-0.22303	-0.22038	-0.22016

Table A4.10(B): Etats adiabatiques  $1^1\Delta_u$  et  $3^3\Delta_u$

## II - Méthode utilisant le pseudo-potential (méthode A)

R (ua)	$1^1\Sigma_g^+$ 3s+3s	$2^1\Sigma_g^+$ 3s+3p	$3^1\Sigma_g^+$ 3s+4s	$4^1\Sigma_g^+$ 3s+3d	$5^1\Sigma_g^+$ 3s+4p	$6^1\Sigma_g^+$ 3s+5s	$7^1\Sigma_g^+$ 3p+3p	$8^1\Sigma_g^+$ 3p+3p
5.00	-0.39956	-0.28968	-0.27255	-0.24989	-0.24303	-0.23465	-0.22800	-0.22719
5.50	-0.40389	-0.30019	-0.28136	-0.26043	-0.25241	-0.24544	-0.23828	-0.23694
6.00	-0.40440	-0.30688	-0.28594	-0.26728	-0.25752	-0.25216	-0.24405	-0.24226
6.50	-0.40259	-0.31109	-0.28769	-0.27128	-0.25974	-0.25565	-0.24659	-0.24458
7.00	-0.39954	-0.31374	-0.28765	-0.27455	-0.26007	-0.25666	-0.24697	-0.24491
7.50	-0.39600	-0.31535	-0.28661	-0.27579	-0.25917	-0.25598	-0.24597	-0.24396
8.00	-0.39246	-0.31619	-0.28512	-0.27566	-0.25751	-0.25432	-0.24414	-0.24223
8.50	-0.38923	-0.31638	-0.28355	-0.27446	-0.25547	-0.25215	-0.24190	-0.24011
9.00	-0.38664	-0.31597	-0.28207	-0.27258	-0.25337	-0.24982	-0.23968	-0.23791
9.50	-0.38422	-0.31502	-0.28081	-0.27039	-0.25149	-0.24752	-0.23823	-0.23599
10.00	-0.38248	-0.31364	-0.27985	-0.26814	-0.25005	-0.24536	-0.23766	-0.23408
11.00	-0.38021	-0.31010	-0.27898	-0.26400	-0.24836	-0.24152	-0.23595	-0.23082
12.00	-0.37903	-0.30632	-0.27897	-0.26086	-0.24714	-0.23821	-0.23386	-0.22879
13.00	-0.37842	-0.30307	-0.27884	-0.25894	-0.24593	-0.23529	-0.23211	-0.22798
14.00	-0.37813	-0.30080	-0.27795	-0.25805	-0.24493	-0.23295	-0.23063	-0.22800
15.00	-0.37797	-0.29951	-0.27618	-0.25774	-0.24426	-0.23186	-0.22938	-0.22763
16.00	-0.37788	-0.29893	-0.27382	-0.25769	-0.24391	-0.23227	-0.22836	-0.22647
17.00	-0.37783	-0.29877	-0.27120	-0.25771	-0.24376	-0.23324	-0.22757	-0.22535
18.00	-0.37780	-0.29880	-0.26858	-0.25771	-0.24374	-0.23427	-0.22701	-0.22456
19.00	-0.37777	-0.29891	-0.26616	-0.25758	-0.24378	-0.23523	-0.22663	-0.22405
20.00	-0.37776	-0.29905	-0.26409	-0.25721	-0.24385	-0.23607	-0.22638	-0.22372
22.00	-0.37775	-0.29933	-0.26157	-0.25527	-0.24402	-0.23736	-0.22614	-0.22337
24.00	-0.37773	-0.29955	-0.26076	-0.25217	-0.24416	-0.23821	-0.22608	-0.22322
25.00	-0.37773	-0.29964	-0.26061	-0.25057	-0.24420	-0.23850	-0.22608	-0.22308
26.00	-0.37773	-0.29972	-0.26052	-0.24906	-0.24422	-0.23875	-0.22609	-0.22316
28.00	-0.37773	-0.29985	-0.26044	-0.24647	-0.24403	-0.23906	-0.22615	-0.22313
30.00	-0.37772	-0.29995	-0.26040	-0.24516	-0.24291	-0.23919	-0.22621	-0.22312
32.00	-0.37772	-0.30003	-0.26038	-0.24490	-0.24117	-0.23909	-0.22627	-0.22311
33.00	-0.37772	-0.30006	-0.26037	-0.24486	-0.24051	-0.23882	-0.22630	-0.22311
34.00	-0.37772	-0.30009	-0.26037	-0.24484	-0.24013	-0.23830	-0.22632	-0.22310
38.00	-0.37772	-0.30018	-0.26036	-0.24481	-0.23983	-0.23541	-0.22637	-0.22310
40.00	-0.37772	-0.30021	-0.26035	-0.24480	-0.23981	-0.23406	-0.22639	-0.22310
42.00	-0.37772	-0.30024	-0.26035	-0.24480	-0.23980	-0.23284	-0.22639	-0.22310
44.00	-0.37772	-0.30026	-0.26035	-0.24480	-0.23979	-0.23172	-0.22639	-0.22310
46.00	-0.37772	-0.30028	-0.26035	-0.24479	-0.23979	-0.23071	-0.22640	-0.22310
48.00	-0.37772	-0.30029	-0.26035	-0.24479	-0.23979	-0.22978	-0.22639	-0.22310
50.00	-0.37772	-0.30030	-0.26035	-0.24479	-0.23979	-0.22893	-0.22639	-0.22310
52.00	-0.37771	-0.30032	-0.26035	-0.24479	-0.23979	-0.22814	-0.22639	-0.22310
100.0	-0.37771	-0.30039	-0.26034	-0.24479	-0.23978	-0.22639	-0.22310	-0.22310

Table A4.11(A): Etats adiabatiques  $1^1\Sigma_g^+$

R (ua)	$1^3\Sigma_g^+$ 3s+3p	$2^3\Sigma_g^+$ 3s+4s	$3^3\Sigma_g^+$ 3s+3d	$4^3\Sigma_g^+$ 3s+4p	$5^3\Sigma_g^+$ 3s+5s	$6^3\Sigma_g^+$ 3s+4d
5.00	-0.30066	-0.27267	-0.25140	-0.24192	-0.23320	-0.22724
5.50	-0.31157	-0.28183	-0.26114	-0.25137	-0.24287	-0.23695
6.00	-0.31791	-0.28666	-0.26632	-0.25642	-0.24806	-0.24227
6.50	-0.32091	-0.28850	-0.26842	-0.25848	-0.25018	-0.24459
7.00	-0.32197	-0.28830	-0.26847	-0.25851	-0.25028	-0.24491
7.50	-0.32174	-0.28678	-0.26722	-0.25724	-0.24906	-0.24397
8.00	-0.32075	-0.28442	-0.26520	-0.25515	-0.24704	-0.24224
8.50	-0.31933	-0.28161	-0.26276	-0.25259	-0.24458	-0.24011
9.00	-0.31772	-0.27858	-0.26017	-0.24980	-0.24198	-0.23786
9.50	-0.31605	-0.27554	-0.25763	-0.24700	-0.23968	-0.23589
10.00	-0.31442	-0.27263	-0.25531	-0.24439	-0.23908	-0.23482
11.00	-0.31147	-0.26766	-0.25186	-0.24263	-0.23821	-0.23116
12.00	-0.30907	-0.26425	-0.25031	-0.24275	-0.23474	-0.23068
13.00	-0.30719	-0.26242	-0.24951	-0.24202	-0.23291	-0.22955
14.00	-0.30578	-0.26166	-0.24874	-0.24146	-0.23198	-0.22799
15.00	-0.30470	-0.26134	-0.24802	-0.24118	-0.23094	-0.22689
16.00	-0.30388	-0.26116	-0.24743	-0.24105	-0.22979	-0.22625
17.00	-0.30325	-0.26103	-0.24696	-0.24099	-0.22865	-0.22589
18.00	-0.30277	-0.26091	-0.24657	-0.24095	-0.22766	-0.22563
19.00	-0.30239	-0.26081	-0.24624	-0.24090	-0.22696	-0.22526
20.00	-0.30209	-0.26071	-0.24595	-0.24083	-0.22664	-0.22469
22.00	-0.30165	-0.26057	-0.24551	-0.24064	-0.22655	-0.22343
24.00	-0.30136	-0.26048	-0.24522	-0.24042	-0.22662	-0.22251
25.00	-0.30124	-0.26045	-0.24512	-0.24032	-0.22664	-0.22219
26.00	-0.30115	-0.26043	-0.24505	-0.24023	-0.22665	-0.22194
28.00	-0.30100	-0.26040	-0.24495	-0.24008	-0.22664	-0.22156
30.00	-0.30089	-0.26038	-0.24489	-0.23998	-0.22660	-0.22127
32.00	-0.30080	-0.26037	-0.24485	-0.23991	-0.22655	-0.22102
33.00	-0.30077	-0.26036	-0.24484	-0.23988	-0.22653	-0.22091
34.00	-0.30074	-0.26036	-0.24483	-0.23987	-0.22651	-0.22081
38.00	-0.30064	-0.26035	-0.24481	-0.23982	-0.22645	-0.22051
40.00	-0.30061	-0.26035	-0.24481	-0.23981	-0.22643	-0.22043
42.00	-0.30058	-0.26035	-0.24480	-0.23980	-0.22642	-0.22037
44.00	-0.30056	-0.26035	-0.24480	-0.23980	-0.22641	-0.22033
46.00	-0.30054	-0.26035	-0.24480	-0.23980	-0.22640	-0.22030
48.00	-0.30052	-0.26035	-0.24480	-0.23979	-0.22640	-0.22028
50.00	-0.30051	-0.26035	-0.24479	-0.23979	-0.22640	-0.22027
52.00	-0.30050	-0.26034	-0.24479	-0.23979	-0.22639	-0.22026
100.0	-0.30042	-0.26034	-0.24479	-0.23978	-0.22639	-0.22024

Table A4.12(A): Etats adiabatiques  $^3\Sigma_g^+$

R (ua)	$1^1\Sigma_u^+$ 3s+3p	$2^1\Sigma_u^+$ 3s+4s	$3^1\Sigma_u^+$ 3s+3d	$4^1\Sigma_u^+$ 3s+4p	$5^1\Sigma_u^+$ 3s+5s	$6^1\Sigma_u^+$ 3s+4d
5.00	-0.32010	-0.25791	-0.24235	-0.23650	-0.22909	-0.22551
5.50	-0.32987	-0.26742	-0.25244	-0.24604	-0.23898	-0.23507
6.00	-0.33530	-0.27263	-0.25825	-0.25124	-0.24454	-0.24028
6.50	-0.33772	-0.27494	-0.26124	-0.25351	-0.24720	-0.24258
7.00	-0.33809	-0.27538	-0.26248	-0.25390	-0.24803	-0.24303
7.50	-0.33711	-0.27472	-0.26277	-0.25325	-0.24777	-0.24254
8.00	-0.33525	-0.27358	-0.26270	-0.25230	-0.24689	-0.24177
8.50	-0.33285	-0.27254	-0.26257	-0.25153	-0.24541	-0.24071
9.00	-0.33015	-0.27217	-0.26223	-0.25089	-0.24340	-0.23926
9.50	-0.32730	-0.27266	-0.26147	-0.25015	-0.24116	-0.23755
10.00	-0.32444	-0.27373	-0.26045	-0.24930	-0.23898	-0.23571
11.00	-0.31899	-0.27610	-0.25871	-0.24745	-0.23522	-0.23196
12.00	-0.31426	-0.27761	-0.25786	-0.24574	-0.23234	-0.22887
13.00	-0.31047	-0.27790	-0.25758	-0.24457	-0.23043	-0.22712
14.00	-0.30767	-0.27705	-0.25756	-0.24397	-0.22979	-0.22652
15.00	-0.30572	-0.27534	-0.25762	-0.24371	-0.23025	-0.22633
16.00	-0.30440	-0.27310	-0.25771	-0.24363	-0.23132	-0.22625
17.00	-0.30351	-0.27062	-0.25778	-0.24364	-0.23258	-0.22620
18.00	-0.30289	-0.26814	-0.25778	-0.24369	-0.23382	-0.22616
19.00	-0.30245	-0.26581	-0.25765	-0.24377	-0.23493	-0.22611
20.00	-0.30212	-0.26382	-0.25728	-0.24386	-0.23587	-0.22607
22.00	-0.30166	-0.26142	-0.25529	-0.24404	-0.23729	-0.22602
24.00	-0.30136	-0.26069	-0.25217	-0.24419	-0.23819	-0.22602
25.00	-0.30124	-0.26055	-0.25057	-0.24423	-0.23850	-0.22604
26.00	-0.30115	-0.26048	-0.24906	-0.24424	-0.23875	-0.22607
28.00	-0.30100	-0.26041	-0.24646	-0.24405	-0.23906	-0.22613
30.00	-0.30089	-0.26038	-0.24516	-0.24292	-0.23920	-0.22620
32.00	-0.30080	-0.26037	-0.24491	-0.24118	-0.23909	-0.22627
33.00	-0.30077	-0.26036	-0.24487	-0.24052	-0.23882	-0.22629
34.00	-0.30074	-0.26036	-0.24485	-0.24014	-0.23830	-0.22631
38.00	-0.30064	-0.26035	-0.24481	-0.23984	-0.23541	-0.22637
40.00	-0.30061	-0.26035	-0.24481	-0.23982	-0.23406	-0.22638
42.00	-0.30058	-0.26035	-0.24480	-0.23981	-0.23284	-0.22639
44.00	-0.30056	-0.26035	-0.24480	-0.23980	-0.23172	-0.22639
46.00	-0.30054	-0.26035	-0.24480	-0.23980	-0.23071	-0.22639
48.00	-0.30052	-0.26035	-0.24480	-0.23979	-0.22978	-0.22639
50.00	-0.30051	-0.26035	-0.24479	-0.23979	-0.22893	-0.22639
52.00	-0.30050	-0.26034	-0.24479	-0.23979	-0.22814	-0.22639
100.0	-0.30042	-0.26034	-0.24479	-0.23978	-0.22639	-0.22024

Table A4.13(A): Etats adiabatiques  $1^1\Sigma_u^+$

R (ua)	$1^3\Sigma_u^+$ 3s+3s	$2^3\Sigma_u^+$ 3s+3p	$3^3\Sigma_u^+$ 3s+4s	$4^3\Sigma_u^+$ 3s+3d	$5^3\Sigma_u^+$ 3s+4p	$6^3\Sigma_u^+$ 3s+5s	$7^3\Sigma_u^+$ 3p+3p	$8^3\Sigma_u^+$ 3p+3p
5.00	-0.35197	-0.26224	-0.24254	-0.23790	-0.22934	-0.22637	-0.21775	-0.21318
5.50	-0.36198	-0.27191	-0.25272	-0.24749	-0.23944	-0.23597	-0.23045	-0.22519
6.00	-0.36846	-0.27736	-0.25875	-0.25271	-0.24598	-0.24163	-0.24058	-0.23170
6.50	-0.37258	-0.27997	-0.26235	-0.25499	-0.25278	-0.24601	-0.24324	-0.23469
7.00	-0.37515	-0.28076	-0.26562	-0.25796	-0.25524	-0.24700	-0.24349	-0.23559
7.50	-0.37671	-0.28054	-0.26990	-0.25950	-0.25423	-0.24648	-0.24243	-0.23522
8.00	-0.37763	-0.28024	-0.27358	-0.25917	-0.25251	-0.24515	-0.24060	-0.23421
8.50	-0.37814	-0.28148	-0.27470	-0.25818	-0.25032	-0.24346	-0.23839	-0.23338
9.00	-0.37839	-0.28402	-0.27367	-0.25700	-0.24798	-0.24179	-0.23629	-0.23300
9.50	-0.37849	-0.28655	-0.27201	-0.25590	-0.24572	-0.24047	-0.23483	-0.23169
10.00	-0.37850	-0.28874	-0.27026	-0.25501	-0.24378	-0.23942	-0.23348	-0.22961
11.00	-0.37839	-0.29206	-0.26708	-0.25390	-0.24121	-0.23698	-0.23049	-0.22611
12.00	-0.37824	-0.29429	-0.26473	-0.25309	-0.23978	-0.23482	-0.22823	-0.22459
13.00	-0.37809	-0.29575	-0.26328	-0.25204	-0.23926	-0.23325	-0.22686	-0.22368
14.00	-0.37799	-0.29674	-0.26249	-0.25082	-0.23942	-0.23186	-0.22631	-0.22307
15.00	-0.37791	-0.29742	-0.26202	-0.24963	-0.23978	-0.23056	-0.22614	-0.22286
16.00	-0.37786	-0.29791	-0.26169	-0.24859	-0.24013	-0.22938	-0.22606	-0.22288
17.00	-0.37782	-0.29828	-0.26144	-0.24776	-0.24038	-0.22830	-0.22600	-0.22295
18.00	-0.37779	-0.29857	-0.26123	-0.24709	-0.24055	-0.22736	-0.22589	-0.22301
19.00	-0.37778	-0.29881	-0.26105	-0.24657	-0.24063	-0.22675	-0.22557	-0.22305
20.00	-0.37776	-0.29900	-0.26090	-0.24616	-0.24065	-0.22655	-0.22496	-0.22307
22.00	-0.37775	-0.29932	-0.26068	-0.24559	-0.24056	-0.22656	-0.22374	-0.22303
24.00	-0.37774	-0.29955	-0.26055	-0.24524	-0.24038	-0.22664	-0.22323	-0.22288
25.00	-0.37773	-0.29964	-0.26050	-0.24513	-0.24028	-0.22666	-0.22318	-0.22288
26.00	-0.37773	-0.29972	-0.26047	-0.24505	-0.24020	-0.22667	-0.22316	-0.22291
28.00	-0.37773	-0.29985	-0.26042	-0.24494	-0.24006	-0.22665	-0.22314	-0.22296
30.00	-0.37772	-0.29995	-0.26039	-0.24488	-0.23996	-0.22661	-0.22312	-0.22300
32.00	-0.37772	-0.30003	-0.26038	-0.24484	-0.23990	-0.22656	-0.22311	-0.22302
33.00	-0.37772	-0.30006	-0.26037	-0.24483	-0.23987	-0.22653	-0.22311	-0.22303
34.00	-0.37772	-0.30009	-0.26037	-0.24482	-0.23986	-0.22651	-0.22311	-0.22304
38.00	-0.37772	-0.30018	-0.26036	-0.24481	-0.23982	-0.22645	-0.22310	-0.22307
40.00	-0.37772	-0.30021	-0.26035	-0.24480	-0.23981	-0.22643	-0.22310	-0.22307
42.00	-0.37772	-0.30024	-0.26035	-0.24480	-0.23980	-0.22642	-0.22310	-0.22308
44.00	-0.37772	-0.30026	-0.26035	-0.24480	-0.23980	-0.22641	-0.22310	-0.22308
46.00	-0.37772	-0.30028	-0.26035	-0.24479	-0.23979	-0.22640	-0.22310	-0.22309
48.00	-0.37772	-0.30029	-0.26035	-0.24479	-0.23979	-0.22640	-0.22310	-0.22309
50.00	-0.37772	-0.30030	-0.26035	-0.24479	-0.23979	-0.22640	-0.22310	-0.22309
52.00	-0.37771	-0.30032	-0.26035	-0.24479	-0.23979	-0.22640	-0.22310	-0.22309
100.0	-0.37771	-0.30039	-0.26034	-0.24479	-0.23978	-0.22639	-0.22310	-0.22310

Table A4.14(A): Etats adiabatiques  $3^3\Sigma_u^+$

R (ua)	$1^1\Pi_g$ 3s+3p	$2^1\Pi_g$ 3s+3d	$3^1\Pi_g$ 3s+4p	$4^1\Pi_g$ 3p+3p	$1^3\Pi_g$ 3s+3p	$2^3\Pi_g$ 3s+3d	$3^3\Pi_g$ 3s+4p	$4^3\Pi_g$ 3p+3p
5.00	-0.28165	-0.24693	-0.23257	-0.22719	-0.27430	-0.24252	-0.24091	-0.22928
5.50	-0.29166	-0.25657	-0.24224	-0.23690	-0.28428	-0.25242	-0.25100	-0.23887
6.00	-0.29792	-0.26210	-0.24770	-0.24220	-0.29011	-0.25944	-0.25690	-0.24406
6.50	-0.30171	-0.26486	-0.25030	-0.24450	-0.29321	-0.26501	-0.25928	-0.24624
7.00	-0.30389	-0.26574	-0.25100	-0.24481	-0.29459	-0.26908	-0.25958	-0.24643
7.50	-0.30507	-0.26539	-0.25044	-0.24383	-0.29503	-0.27180	-0.25857	-0.24532
8.00	-0.30563	-0.26423	-0.24907	-0.24207	-0.29508	-0.27327	-0.25676	-0.24341
8.50	-0.30581	-0.26256	-0.24723	-0.23988	-0.29511	-0.27363	-0.25452	-0.24106
9.00	-0.30577	-0.26057	-0.24519	-0.23753	-0.29527	-0.27304	-0.25210	-0.23852
9.50	-0.30559	-0.25843	-0.24317	-0.23526	-0.29558	-0.27175	-0.24970	-0.23603
10.00	-0.30533	-0.25626	-0.24140	-0.23330	-0.29597	-0.27001	-0.24749	-0.23377
11.00	-0.30469	-0.25226	-0.23932	-0.23160	-0.29680	-0.26588	-0.24409	-0.23091
12.00	-0.30403	-0.24918	-0.23910	-0.23159	-0.29751	-0.26162	-0.24229	-0.23095
13.00	-0.30340	-0.24727	-0.23953	-0.23083	-0.29806	-0.25767	-0.24157	-0.23186
14.00	-0.30288	-0.24633	-0.23994	-0.22935	-0.29848	-0.25426	-0.24133	-0.23256
15.00	-0.30244	-0.24590	-0.24015	-0.22769	-0.29880	-0.25146	-0.24120	-0.23278
16.00	-0.30209	-0.24568	-0.24024	-0.22623	-0.29906	-0.24929	-0.24106	-0.23257
17.00	-0.30181	-0.24553	-0.24024	-0.22514	-0.29926	-0.24774	-0.24088	-0.23199
18.00	-0.30158	-0.24541	-0.24021	-0.22443	-0.29956	-0.24603	-0.24048	-0.23008
19.00	-0.30140	-0.24530	-0.24016	-0.22400	-0.29943	-0.24670	-0.24068	-0.23113
20.00	-0.30125	-0.24520	-0.24010	-0.22375	-0.29967	-0.24561	-0.24031	-0.22895
22.00	-0.30104	-0.24506	-0.24000	-0.22348	-0.29985	-0.24518	-0.24008	-0.22667
24.00	-0.30089	-0.24496	-0.23993	-0.22334	-0.29997	-0.24499	-0.23995	-0.22463
25.00	-0.30083	-0.24493	-0.23990	-0.22329	-0.30002	-0.24494	-0.23991	-0.22376
26.00	-0.30078	-0.24490	-0.23988	-0.22326	-0.30006	-0.24490	-0.23988	-0.22316
28.00	-0.30071	-0.24486	-0.23985	-0.22321	-0.30013	-0.24486	-0.23984	-0.22313
30.00	-0.30065	-0.24484	-0.23983	-0.22317	-0.30018	-0.24483	-0.23982	-0.22312
32.00	-0.30061	-0.24483	-0.23982	-0.22315	-0.30022	-0.24482	-0.23981	-0.22311
33.00	-0.30059	-0.24482	-0.23981	-0.22314	-0.30023	-0.24481	-0.23981	-0.22311
34.00	-0.30057	-0.24482	-0.23981	-0.22314	-0.30025	-0.24481	-0.23980	-0.22311
38.00	-0.30053	-0.24481	-0.23980	-0.22312	-0.30029	-0.24480	-0.23979	-0.22310
40.00	-0.30051	-0.24480	-0.23979	-0.22311	-0.30031	-0.24480	-0.23979	-0.22310
42.00	-0.30049	-0.24480	-0.23979	-0.22311	-0.30032	-0.24480	-0.23979	-0.22310
44.00	-0.30048	-0.24480	-0.23979	-0.22311	-0.30033	-0.24479	-0.23979	-0.22310
46.00	-0.30047	-0.24480	-0.23979	-0.22311	-0.30034	-0.24479	-0.23979	-0.22310
48.00	-0.30046	-0.24479	-0.23979	-0.22310	-0.30035	-0.24479	-0.23979	-0.22310
50.00	-0.30046	-0.24479	-0.23979	-0.22310	-0.30035	-0.24479	-0.23979	-0.22310
52.00	-0.30045	-0.24479	-0.23979	-0.22310	-0.30036	-0.24479	-0.23979	-0.22310
100.0	-0.30041	-0.24479	-0.23978	-0.22310	-0.30040	-0.24479	-0.23978	-0.22310

Table A4.15(A): Etats adiabatiques  $1^1\Pi_g$  et  $3^1\Pi_g$ .



R (ua)	$1^1\Pi_u$ 3s+3p	$2^1\Pi_u$ 3s+3d	$3^1\Pi_u$ 3s+4p	$4^1\Pi_u$ 3p+3p	$1^3\Pi_u$ 3s+3p	$2^3\Pi_u$ 3s+3d	$3^3\Pi_u$ 3s+4p	$4^3\Pi_u$ 3p+3p
5.00	-0.30000	-0.25471	-0.24173	-0.23595	-0.33813	-0.26089	-0.24188	-0.23771
5.50	-0.30739	-0.26338	-0.25162	-0.24512	-0.34250	-0.26936	-0.25182	-0.24686
6.00	-0.31080	-0.26788	-0.25716	-0.25001	-0.34321	-0.27348	-0.25745	-0.25161
6.50	-0.31162	-0.26961	-0.25978	-0.25205	-0.34155	-0.27468	-0.26023	-0.25337
7.00	-0.31083	-0.26956	-0.26048	-0.25225	-0.33846	-0.27396	-0.26123	-0.25315
7.50	-0.30917	-0.26843	-0.25998	-0.25133	-0.33458	-0.27202	-0.26130	-0.25167
8.00	-0.30714	-0.26670	-0.25879	-0.24977	-0.33035	-0.26937	-0.26113	-0.24967
8.50	-0.30509	-0.26467	-0.25726	-0.24788	-0.32610	-0.26639	-0.26121	-0.24890
9.00	-0.30324	-0.26252	-0.25564	-0.24579	-0.32204	-0.26358	-0.26130	-0.24806
9.50	-0.30171	-0.26031	-0.25408	-0.24360	-0.31833	-0.26276	-0.25948	-0.24666
10.00	-0.30055	-0.25806	-0.25268	-0.24137	-0.31506	-0.26283	-0.25667	-0.24499
11.00	-0.29917	-0.25362	-0.25043	-0.23751	-0.30999	-0.26207	-0.25163	-0.24159
12.00	-0.29866	-0.24980	-0.24861	-0.23379	-0.30670	-0.25995	-0.24792	-0.23868
13.00	-0.29859	-0.24811	-0.24590	-0.23141	-0.30468	-0.25707	-0.24550	-0.23645
14.00	-0.29873	-0.24729	-0.24362	-0.22955	-0.30347	-0.25409	-0.24399	-0.23493
15.00	-0.29892	-0.24670	-0.24216	-0.22788	-0.30271	-0.25142	-0.24300	-0.23386
16.00	-0.29911	-0.24625	-0.24129	-0.22644	-0.30221	-0.24927	-0.24227	-0.23300
17.00	-0.29928	-0.24590	-0.24078	-0.22531	-0.30186	-0.24771	-0.24167	-0.23214
18.00	-0.29944	-0.24564	-0.24048	-0.22450	-0.30160	-0.24666	-0.24117	-0.23118
19.00	-0.29957	-0.24543	-0.24028	-0.22397	-0.30141	-0.24601	-0.24077	-0.23011
20.00	-0.29968	-0.24528	-0.24016	-0.22365	-0.30126	-0.24560	-0.24048	-0.22898
22.00	-0.29985	-0.24507	-0.24000	-0.22333	-0.30104	-0.24518	-0.24014	-0.22670
24.00	-0.29997	-0.24496	-0.23992	-0.22321	-0.30089	-0.24500	-0.23998	-0.22467
25.00	-0.30002	-0.24492	-0.23989	-0.22318	-0.30083	-0.24495	-0.23993	-0.22332
26.00	-0.30006	-0.24489	-0.23987	-0.22316	-0.30078	-0.24491	-0.23990	-0.22332
28.00	-0.30013	-0.24485	-0.23984	-0.22313	-0.30071	-0.24487	-0.23985	-0.22321
30.00	-0.30018	-0.24483	-0.23982	-0.22312	-0.30065	-0.24484	-0.23983	-0.22317
32.00	-0.30022	-0.24482	-0.23981	-0.22311	-0.30061	-0.24483	-0.23982	-0.22315
33.00	-0.30023	-0.24481	-0.23980	-0.22311	-0.30059	-0.24482	-0.23981	-0.22314
34.00	-0.30025	-0.24481	-0.23980	-0.22311	-0.30057	-0.24482	-0.23981	-0.22314
38.00	-0.30029	-0.24480	-0.23979	-0.22310	-0.30053	-0.24481	-0.23980	-0.22312
40.00	-0.30031	-0.24480	-0.23979	-0.22310	-0.30051	-0.24480	-0.23979	-0.22311
42.00	-0.30032	-0.24480	-0.23979	-0.22310	-0.30049	-0.24480	-0.23979	-0.22311
44.00	-0.30033	-0.24479	-0.23979	-0.22310	-0.30048	-0.24480	-0.23979	-0.22311
46.00	-0.30034	-0.24479	-0.23979	-0.22310	-0.30047	-0.24480	-0.23979	-0.22311
48.00	-0.30035	-0.24479	-0.23979	-0.22310	-0.30046	-0.24479	-0.23979	-0.22310
50.00	-0.30035	-0.24479	-0.23979	-0.22310	-0.30046	-0.24479	-0.23979	-0.22310
52.00	-0.30036	-0.24479	-0.23979	-0.22310	-0.30045	-0.24479	-0.23979	-0.22310
100.0	-0.30040	-0.24479	-0.23978	-0.22310	-0.30041	-0.24479	-0.23978	-0.22310

Table A4.16(A): Etats adiabatiques  $1^1\Pi_u$  et  $3^3\Pi_u$ .

R (ua)	$1^1\Delta_g$ 3s+3d	$2^1\Delta_g$ 3p+3p	$3^1\Delta_g$ 3s+4d	$1^3\Delta_g$ 3s+3d	$2^3\Delta_g$ 3s+4d	$1^1\Delta_u$ 3s+3d	$2^1\Delta_u$ 3s+4d	$1^3\Delta_u$ 3s+3d	$2^3\Delta_u$ 3p+3p	$3^3\Delta_u$ 3s+4d
5.00	-0.26813	-0.24277	-0.22762	-0.26273	-0.23877	-0.24046	-0.22785	-0.24047	-0.22789	-0.21439
5.50	-0.27557	-0.25122	-0.23671	-0.27118	-0.24789	-0.25010	-0.23746	-0.25012	-0.23750	-0.22408
6.00	-0.27915	-0.25555	-0.24182	-0.27537	-0.25265	-0.25536	-0.24267	-0.25539	-0.24273	-0.22945
6.50	-0.28004	-0.25706	-0.24400	-0.27667	-0.25443	-0.25765	-0.24490	-0.25769	-0.24498	-0.23193
7.00	-0.27915	-0.25668	-0.24422	-0.27605	-0.25424	-0.25799	-0.24515	-0.25804	-0.24527	-0.23252
7.50	-0.27711	-0.25507	-0.24314	-0.27422	-0.25277	-0.25707	-0.24414	-0.25716	-0.24431	-0.23200
8.00	-0.27438	-0.25271	-0.24172	-0.27165	-0.25051	-0.25543	-0.24236	-0.25556	-0.24264	-0.23091
8.50	-0.27127	-0.24991	-0.23895	-0.26870	-0.24780	-0.25342	-0.24022	-0.25363	-0.24062	-0.22964
9.00	-0.26803	-0.24692	-0.23644	-0.26560	-0.24489	-0.25135	-0.23798	-0.25166	-0.23855	-0.22838
9.50	-0.26482	-0.24388	-0.23391	-0.26253	-0.24196	-0.24944	-0.23589	-0.24987	-0.23661	-0.22706
10.00	-0.26174	-0.24093	-0.23154	-0.25961	-0.23912	-0.24786	-0.23409	-0.24841	-0.23483	-0.22558
11.00	-0.25634	-0.23556	-0.22781	-0.25457	-0.23404	-0.24597	-0.23113	-0.24665	-0.23153	-0.22239
12.00	-0.25220	-0.23118	-0.22591	-0.25082	-0.23004	-0.24535	-0.22836	-0.24595	-0.22847	-0.22161
13.00	-0.24933	-0.22792	-0.22502	-0.24832	-0.22712	-0.24521	-0.22588	-0.24568	-0.22597	-0.22210
14.00	-0.24754	-0.22569	-0.22433	-0.24699	-0.22508	-0.24520	-0.22398	-0.24554	-0.22434	-0.22215
15.00	-0.24647	-0.22434	-0.22358	-0.24612	-0.22367	-0.24518	-0.22266	-0.24542	-0.22360	-0.22178
16.00	-0.24584	-0.22372	-0.22275	-0.24561	-0.22266	-0.24513	-0.22181	-0.24531	-0.22335	-0.22132
17.00	-0.24547	-0.22342	-0.22205	-0.24532	-0.22195	-0.24508	-0.22127	-0.24521	-0.22324	-0.22099
18.00	-0.24525	-0.22327	-0.22153	-0.24515	-0.22145	-0.24503	-0.22094	-0.24512	-0.22318	-0.22079
19.00	-0.24511	-0.22319	-0.22115	-0.24504	-0.22111	-0.24498	-0.22075	-0.24505	-0.22315	-0.22066
20.00	-0.24502	-0.22314	-0.22088	-0.24497	-0.22085	-0.24495	-0.22063	-0.24499	-0.22312	-0.22058
22.00	-0.24492	-0.22310	-0.22056	-0.24490	-0.22056	-0.24489	-0.22050	-0.24491	-0.22310	-0.22046
24.00	-0.24487	-0.22309	-0.22041	-0.24486	-0.22043	-0.24484	-0.22031	-0.24487	-0.22309	-0.22038
25.00	-0.24485	-0.22309	-0.22037	-0.24484	-0.22038	-0.24483	-0.22030	-0.24485	-0.22309	-0.22035
26.00	-0.24484	-0.22309	-0.22034	-0.24483	-0.22035	-0.24483	-0.22035	-0.24484	-0.22309	-0.22033
28.00	-0.24482	-0.22309	-0.22030	-0.24482	-0.22032	-0.24482	-0.22031	-0.24482	-0.22309	-0.22030
30.00	-0.24481	-0.22309	-0.22028	-0.24481	-0.22029	-0.24481	-0.22029	-0.24481	-0.22309	-0.22028
32.00	-0.24481	-0.22309	-0.22027	-0.24481	-0.22028	-0.24481	-0.22028	-0.24481	-0.22309	-0.22027
33.00	-0.24480	-0.22309	-0.22026	-0.24480	-0.22027	-0.24480	-0.22026	-0.24480	-0.22309	-0.22026
34.00	-0.24480	-0.22309	-0.22026	-0.24480	-0.22027	-0.24480	-0.22027	-0.24480	-0.22309	-0.22026
38.00	-0.24480	-0.22309	-0.22025	-0.24480	-0.22025	-	-	-0.24480	-0.22309	-0.22025
40.00	-0.24480	-0.22309	-0.22025	-0.24480	-0.22025	-0.24480	-0.22025	-0.24480	-0.22309	-0.22025
42.00	-0.24480	-0.22310	-0.22025	-0.24480	-0.22025	-0.24480	-0.22025	-0.24480	-0.22310	-0.22025
44.00	-0.24479	-0.22310	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22310	-0.22024
46.00	-0.24479	-0.22310	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22310	-0.22024
48.00	-0.24479	-0.22310	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22310	-0.22024
50.00	-0.24479	-0.22310	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22310	-0.22024
52.00	-0.24479	-0.22310	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22310	-0.22024
100.0	-0.24479	-0.22310	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22024	-0.24479	-0.22310	-0.22024

Table A4.17(A): Etats adiabatiques  $1^1\Delta_g$ ,  $3^1\Delta_g$ ,  $1^1\Delta_u$  et  $3^1\Delta_u$ .

## ANNEXE 5

Courbes de potentiel diabatiques de la molécule Na<sub>2</sub>.

Les courbes de potentiel diabatiques obtenues selon la méthode décrite au chapitre VI, sont identifiées dans les tables suivantes par la limite de dissociation à laquelle elles se rattachent à grande distance. Elles sont données dans l'ordre où les configurations covalentes sont introduites dans le programme. La voie ionique est identifiée par la configuration retenue pour Na<sup>-</sup>. Les énergies sont exprimées en ua.

R (ua)	3s+3s	3s+4s	3s+5s	3s+3p	3s+4p	3s+3d	3s+4d	3p+4f	3p+3p	3p+3p	Ionique (3s <sup>2</sup> )
14.	-0.37792	-0.26604	-0.23097	-0.29884	-0.25219	-0.25572	-0.22521	-0.23353	-0.22268	-0.22784	-0.28195
15.	-0.37783	-0.26448	-0.23014	-0.29848	-0.25125	-0.25352	-0.22563	-0.23329	-0.22272	-0.22614	-0.27675
16.	-0.37778	-0.26329	-0.22974	-0.29842	-0.24991	-0.25157	-0.22637	-0.23281	-0.22278	-0.22499	-0.27227
17.	-0.37776	-0.26242	-0.22954	-0.29851	-0.24840	-0.24993	-0.22713	-0.23211	-0.22288	-0.22423	-0.26838
18.	-0.37775	-0.26181	-0.22940	-0.29866	-0.24688	-0.24859	-0.22773	-0.23124	-0.22288	-0.22375	-0.26496
19.	-0.37774	-0.26138	-0.22927	-0.29883	-0.24548	-0.24756	-0.22807	-0.23023	-0.22292	-0.22345	-0.26193
22.	-0.37773	-0.26070	-0.22864	-0.29931	-0.24239	-0.24577	-0.22762	-0.22701	-0.22301	-0.22311	-0.25456
24.	-0.37772	-0.26052	-0.22810	-0.29954	-0.24120	-0.24526	-0.22651	-0.22503	-0.22303	-0.22306	
26.	-0.37772	-0.26044	-0.22760	-0.29971	-0.24056	-0.24502	-0.22510	-0.22335	-0.22306	-0.22306	-0.24750
30.	-0.37772	-0.26038	-0.22690	-0.29995	-0.24001	-0.24485	-0.22260	-0.22120	-0.22308	-0.22307	-0.24229
40.	-0.37772	-0.26035	-0.22643	-0.30021	-0.23980	-0.24479	-0.22042	-0.21999	-0.22309	-0.22309	-0.23387
50.	-0.37771	-0.26035	-0.22640	-0.30030	-0.23979	-0.24479	-0.22025	-0.21994	-0.22310	-0.22309	-0.22885

Table A5.1: Etats  $^1\Sigma_g^+$ 

R (ua)	3s+3s	3s+4s	3s+5s	3s+3p	3s+4p	3s+3d	3s+4d	3p+4f	3p+3p	3p+3p
14.	-0.37780	-0.25948	-0.22764	-0.29634	-0.23905	-0.24367	-0.22445	-0.22043	-0.22223	-0.22527
15.	-0.37778	-0.26001	-0.22749	-0.29715	-0.23855	-0.24393	-0.22333	-0.21942	-0.22251	-0.22430
16.	-0.37777	-0.26032	-0.22720	-0.29774	-0.23858	-0.24422	-0.22216	-0.21879	-0.22268	-0.22376
17.	-0.37775	-0.26049	-0.22690	-0.29817	-0.23884	-0.24449	-0.22110	-0.21846	-0.22279	-0.22346
18.	-0.37775	-0.26056	-0.22665	-0.29850	-0.23917	-0.24469	-0.22025	-0.21836	-0.22287	-0.22328
19.	-0.37774	-0.26058	-0.22647	-0.29876	-0.23948	-0.24482	-0.21964	-0.21844	-0.22292	-0.22318
20.	-0.37774	-0.26057	-0.22637	-0.29897	-0.23973	-0.24491	-0.21927	-0.21861	-0.22296	-0.22312
22.	-0.37773	-0.26052	-0.22631	-0.29930	-0.24001	-0.24496	-0.21908	-0.21910	-0.22301	-0.22307
24.	-0.37772	-0.26046	-0.22636	-0.29954	-0.24008	-0.24493	-0.21933	-0.21956	-0.22304	-0.22305
26.	-0.37772	-0.26042	-0.22643	-0.29971	-0.24005	-0.24489	-0.21971	-0.21988	-0.22306	-0.22305
30.	-0.37772	-0.26038	-0.22648	-0.29995	-0.23993	-0.24483	-0.22025	-0.22011	-0.22308	-0.22307
40.	-0.37772	-0.26035	-0.22642	-0.30021	-0.23980	-0.24479	-0.22034	-0.21998	-0.22309	-0.22309
50.	-0.37771	-0.26035	-0.22640	-0.30030	-0.23979	-0.24479	-0.22025	-0.21994	-0.22310	-0.22309

Table A5.2: Etats  $^3\Sigma_u^+$

R (ua)	3s+3p	3s+4p	3s+3d	3s+4d	3s+4f	3p+3p	Ionique (3s3p)
14	-0.30313	-0.24346	-0.24903	-0.22258	-0.22611	-0.22890	-0.23780
15	-0.30254	-0.24232	-0.24781	-0.22242	-0.22517	-0.22704	-0.23485
16	-0.30212	-0.24154	-0.24692	-0.22223	-0.22435	-0.22579	-0.23241
17	-0.30181	-0.24101	-0.24630	-0.22203	-0.22365	-0.22496	-0.23036
18	-0.30157	-0.24065	-0.24586	-0.22183	-0.22304	-0.22441	-0.22860
19	-0.30139	-0.24041	-0.24556	-0.22164	-0.22251	-0.22404	-0.22704
20	-0.30125	-0.24025	-0.24535	-0.22146	-0.22206	-0.22379	-0.22563
22	-0.30103	-0.24005	-0.24510	-0.22114	-0.22135	-0.22350	-0.22315
24	-0.30089	-0.23994	-0.24497	-0.22089	-0.22086	-0.22335	-0.22096
26	-0.30078	-0.23988	-0.24490	-0.22070	-0.22052	-0.22326	-0.21898
30	-0.30065	-0.23983	-0.24484	-0.22047	-0.22016	-0.22317	-0.21555
40	-0.30051	-0.23979	-0.24480	-0.22027	-0.21995	-0.22311	-0.20916
50	-0.30046	-0.23979	-0.24479	-0.22024	-0.21993	-0.22310	-0.20486

Table A5.3: Etats  ${}^3\Pi_u$ 

R (ua)	3s+3p	3s+4p	3s+3d	3s+4d	3s+4f	3p+3p	Ionique (3s3p)
14	-0.29844	-0.24034	-0.24665	-0.22384	-0.22686	-0.22502	-0.23193
15	-0.29878	-0.24049	-0.24613	-0.22300	-0.22583	-0.22442	-0.23110
16	-0.29905	-0.24049	-0.24576	-0.22244	-0.22486	-0.22402	-0.23005
17	-0.29926	-0.24042	-0.24550	-0.22206	-0.22400	-0.22374	-0.22889
18	-0.29942	-0.24033	-0.24531	-0.22179	-0.22326	-0.22355	-0.22769
19	-0.29956	-0.24023	-0.24517	-0.22158	-0.22264	-0.22342	-0.22648
20	-0.29967	-0.24014	-0.24507	-0.22140	-0.22214	-0.22333	-0.22530
22	-0.29985	-0.24001	-0.24494	-0.22110	-0.22138	-0.22322	-0.22302
24	-0.29997	-0.23993	-0.24487	-0.22087	-0.22086	-0.22317	-0.22091
26	-0.30006	-0.23987	-0.24484	-0.22069	-0.22052	-0.22314	-0.21897
30	-0.30018	-0.23982	-0.24481	-0.22047	-0.22016	-0.22311	-0.21555
40	-0.30031	-0.23979	-0.24479	-0.22027	-0.21995	-0.22310	-0.20916
50	-0.30035	-0.23979	-0.24479	-0.22024	-0.21993	-0.22310	-0.20486

Table A5.4: Etats  ${}^3\Pi_g$

## ANNEXE 6

Courbes de potentiel adiabatiques de  $K_2$ .

Nous donnons dans cette annexe les valeurs numériques des courbes de potentiel adiabatiques de la molécule  $K_2$  convergeant jusqu'à la 9<sup>ème</sup> limite asymptotique  $K(4s) + K(6s)$ . Les résultats sont donnés dans le cadre de la méthode A.

R (ua)	$1^1\Sigma_g^+$ 4s+4s	$2^1\Sigma_g^+$ 4s+4p	$3^1\Sigma_g^+$ 4s+5s	$4^1\Sigma_g^+$ 4s+3d	$5^1\Sigma_g^+$ 4s+5p	$6^1\Sigma_g^+$ 4p+4p	$7^1\Sigma_g^+$ 4p+4p	$8^1\Sigma_g^+$ 4s+4d	$9^1\Sigma_g^+$ 4s+6s
5.00	-285100	-202840	-177465	-159602	-150333	-149873	-142801	-138068	-136429
5.25	-302954	-220759	-196600	-178964	-169610	-168721	-160738	-157330	-155631
5.50	-315462	-233656	-210441	-193211	-183749	-182465	-173739	-171512	-169727
5.75	-322839	-241747	-219186	-202528	-192819	-191351	-182070	-180686	-178950
6.00	-328486	-248404	-226224	-210282	-200184	-198713	-189014	-188183	-186554
6.25	-332448	-253626	-231588	-216484	-205880	-204515	-194473	-194015	-192509
6.50	-335178	-257810	-235715	-221554	-210354	-209128	-198794	-198605	-197221
6.75	-336971	-261196	-238881	-225757	-213901	-212763	-202247	-202172	-200949
7.00	-338030	-263942	-241276	-229268	-216722	-215560	-205056	-204831	-203869
7.25	-338510	-266165	-243045	-232211	-218943	-217646	-207215	-206853	-206114
7.50	-338532	-267951	-244299	-234670	-220643	-219140	-208816	-208353	-207782
7.75	-338195	-269375	-245135	-236702	-221881	-220148	-209947	-209431	-208950
8.00	-337580	-270499	-245641	-238342	-222717	-220753	-210684	-210167	-209683
8.25	-336755	-271372	-245897	-239606	-223205	-221028	-211095	-210612	-210059
8.50	-335780	-272039	-245986	-240499	-223400	-221032	-211250	-210794	-210154
8.75	-334702	-272533	-245984	-241016	-223347	-220814	-211218	-210736	-210035
9.00	-333562	-272880	-245947	-241166	-223092	-220420	-211069	-210466	-209758
9.25	-332394	-273100	-245895	-240988	-222674	-219889	-210865	-210026	-209373
9.50	-331227	-273208	-245816	-240551	-222126	-219259	-210679	-209469	-208912
9.75	-330081	-273210	-245685	-239925	-221478	-218562	-210602	-208858	-208364
10.00	-328983	-273124	-245497	-239181	-220769	-217840	-210701	-208270	-207699
10.25	-327937	-272945	-245244	-238356	-220018	-217125	-210930	-207700	-206920
10.50	-326958	-272682	-244937	-237487	-219260	-216463	-211174	-207134	-206081
10.75	-326050	-272340	-244587	-236599	-218533	-215895	-211304	-206576	-205216
11.00	-325219	-271924	-244212	-235710	-217891	-215431	-211228	-206042	-204349
11.50	-323787	-270897	-243451	-233978	-217096	-214560	-210456	-205092	-202670
12.00	-322645	-269661	-242766	-232348	-216873	-213490	-209270	-204314	-201133
13.00	-321087	-266847	-241857	-229445	-216486	-211731	-206801	-203015	-198588
14.00	-320210	-264035	-241405	-227050	-215862	-210747	-204564	-201784	-198491
15.00	-319730	-261665	-240880	-225267	-215653	-209559	-202818	-200773	-198452
16.00	-319466	-259976	-239883	-224096	-215979	-207855	-201902	-200068	-198015
17.00	-319315	-258964	-238341	-223390	-216523	-206070	-201656	-200055	-197145
18.00	-319227	-258461	-236405	-222976	-217079	-204629	-201628	-199730	-196257
19.00	-319171	-258270	-234278	-222729	-217563	-203814	-201495	-199762	-195573
20.00	-319135	-258248	-232127	-222571	-217945	-203629	-201176	-199809	-195101
22.00	-319093	-258403	-228189	-222333	-218335	-204025	-200647	-199897	-194577
24.00	-319072	-258616	-225324	-221970	-218027	-204579	-200453	-199982	-194334
25.00	-319065	-258716	-224483	-221708	-217483	-204830	-200415	-200026	-194263
26.00	-319059	-258808	-223993	-221457	-216659	-205052	-200393	-200069	-194211
28.00	-319052	-258965	-223574	-221148	-214513	-205402	-200372	-200143	-194142
30.00	-319047	-259089	-223428	-221021	-212240	-205629	-200364	-200199	-194103
32.00	-319043	-259188	-223364	-220968	-210127	-205744	-200361	-200240	-194080
34.00	-319041	-259267	-223331	-220943	-208289	-205723	-200359	-200269	-194070
35.00	-319040	-259300	-223320	-220936	-207532	-205610	-200358	-200280	-194069
40.00	-319036	-259424	-223291	-220918	-206348	-203035	-200357	-200317	-194098
45.00	-319034	-259502	-223279	-220912	-206286	-200357	-200346	-200172	-194127
50.00	-319032	-259552	-223273	-220909	-206273	-200357	-200344	-197870	-194125
55.00	-319031	-259586	-223269	-220908	-206266	-200357	-200349	-196002	-194119
60.00	-319030	-259610	-223267	-220907	-206262	-200357	-200351	-194458	-194114
65.00	-319030	-259628	-223266	-220907	-206259	-200357	-200353	-194114	-193954

Table A6.1: Etats  $1^1\Sigma_g^+$ .

R (ua)	$1^3\Sigma_g^+$ 4s+4p	$2^3\Sigma_g^+$ 4s+5s	$3^3\Sigma_g^+$ 4s+3d	$4^3\Sigma_g^+$ 4s+5p	$5^3\Sigma_g^+$ 4s+4d	$6^3\Sigma_g^+$ 4s+6s
5.00	-.198294	-.182658	-.154956	-.151181	-.139419	-.137972
5.25	-.216855	-.202270	-.174447	-.170714	-.159051	-.157495
5.50	-.230784	-.216400	-.189041	-.184827	-.173676	-.171653
5.75	-.240141	-.225250	-.198738	-.193793	-.183296	-.180730
6.00	-.248121	-.232266	-.206760	-.201052	-.191188	-.188131
6.25	-.254583	-.237540	-.213053	-.206650	-.197339	-.193878
6.50	-.259845	-.241545	-.218011	-.211016	-.202169	-.198388
6.75	-.264115	-.244577	-.221903	-.214417	-.205954	-.201926
7.00	-.267547	-.246828	-.224918	-.217033	-.208886	-.204670
7.25	-.270271	-.248439	-.227207	-.218997	-.211114	-.206762
7.50	-.272392	-.249516	-.228889	-.220412	-.212755	-.208312
7.75	-.274004	-.250144	-.230065	-.221364	-.213905	-.209419
8.00	-.275189	-.250394	-.230818	-.221923	-.214648	-.210167
8.25	-.276015	-.250327	-.231221	-.222151	-.215052	-.210618
8.50	-.276544	-.249995	-.231337	-.222102	-.215182	-.210815
8.75	-.276826	-.249445	-.231219	-.221822	-.215091	-.210798
9.00	-.276907	-.248715	-.230912	-.221352	-.214831	-.210602
9.25	-.276824	-.247842	-.230458	-.220727	-.214449	-.210236
9.50	-.276608	-.246855	-.229891	-.219978	-.213992	-.209803
9.75	-.276285	-.245778	-.229239	-.219130	-.213500	-.209248
10.00	-.275885	-.244642	-.228537	-.218217	-.213028	-.208623
10.25	-.275418	-.243459	-.227802	-.217254	-.212610	-.207930
10.50	-.274904	-.242248	-.227058	-.216267	-.212278	-.207182
10.75	-.274356	-.241026	-.226328	-.215285	-.212037	-.206387
11.00	-.273785	-.239803	-.225632	-.214356	-.211845	-.205553
11.50	-.272611	-.237406	-.224418	-.213076	-.211116	-.203825
12.00	-.271439	-.235130	-.223548	-.212747	-.209555	-.202845
13.00	-.269247	-.231146	-.222974	-.212101	-.206512	-.202022
14.00	-.267378	-.228093	-.223319	-.210983	-.204771	-.200338
15.00	-.265870	-.225990	-.223741	-.209998	-.203693	-.198359
16.00	-.264689	-.224821	-.223781	-.209354	-.202640	-.196770
17.00	-.263773	-.224516	-.223258	-.208983	-.201557	-.195671
18.00	-.263063	-.224391	-.222725	-.208765	-.200518	-.194978
19.00	-.262507	-.224243	-.222326	-.208604	-.199584	-.194594
20.00	-.262069	-.224082	-.222027	-.208448	-.198787	-.194428
22.00	-.261436	-.223795	-.221612	-.208029	-.197632	-.194335
24.00	-.261017	-.223594	-.221351	-.207671	-.196931	-.194256
25.00	-.260860	-.223524	-.221260	-.207470	-.196669	-.194216
26.00	-.260728	-.223469	-.221189	-.207285	-.196431	-.194179
28.00	-.260519	-.223394	-.221089	-.206974	-.195977	-.194122
30.00	-.260364	-.223350	-.221027	-.206746	-.195539	-.194084
32.00	-.260246	-.223323	-.220989	-.206588	-.195148	-.194059
34.00	-.260154	-.223306	-.220965	-.206481	-.194831	-.194042
35.00	-.260116	-.223300	-.220956	-.206441	-.194704	-.194035
40.00	-.259977	-.223283	-.220932	-.206332	-.194532	-.194007
45.00	-.259893	-.223275	-.220920	-.206295	-.194185	-.193983
50.00	-.259839	-.223270	-.220914	-.206280	-.194139	-.193968
55.00	-.259803	-.223268	-.220911	-.206271	-.194123	-.193960
60.00	-.259778	-.223266	-.220910	-.206265	-.194117	-.193956
65.00	-.259760	-.223265	-.220909	-.206262	-.194114	-.193954

Table A6.2: Etats  $3^3\Sigma_g^+$ .

R (ua)	$1^1\Sigma_u^+$	$2^1\Sigma_u^+$	$3^1\Sigma_u^+$	$4^1\Sigma_u^+$	$5^1\Sigma_u^+$	$6^1\Sigma_u^+$
	4s+4p	4s+5s	4s+3d	4s+5p	4s+4d	4s+6s
5.00	-.216641	-.163831	-.155994	-.143820	-.140608	-.133793
5.25	-.235337	-.183127	-.175398	-.163250	-.160017	-.153272
5.50	-.249009	-.197232	-.189554	-.177470	-.174207	-.167537
5.75	-.257815	-.206332	-.198689	-.186662	-.183373	-.176769
6.00	-.265087	-.213795	-.206193	-.194190	-.190883	-.184332
6.25	-.270802	-.219631	-.212083	-.200063	-.196746	-.190234
6.50	-.275351	-.224256	-.216776	-.204698	-.201378	-.194892
6.75	-.278973	-.227933	-.220532	-.208360	-.205040	-.198573
7.00	-.281831	-.230842	-.223523	-.211227	-.207908	-.201456
7.25	-.284047	-.233120	-.225882	-.213439	-.210116	-.203681
7.50	-.285717	-.234874	-.227707	-.215101	-.211769	-.205356
7.75	-.286923	-.236194	-.229080	-.216305	-.212953	-.206578
8.00	-.287733	-.237155	-.230071	-.217120	-.213739	-.207427
8.25	-.288207	-.237826	-.230739	-.217639	-.214193	-.207987
8.50	-.288397	-.238265	-.231134	-.217900	-.214367	-.208339
8.75	-.288347	-.238525	-.231300	-.217971	-.214309	-.208571
9.00	-.288095	-.238652	-.231276	-.217907	-.214061	-.208776
9.25	-.287675	-.238688	-.231094	-.217766	-.213660	-.209010
9.50	-.287115	-.238668	-.230784	-.217605	-.213137	-.209256
9.75	-.286438	-.238618	-.230369	-.217473	-.212519	-.209432
10.00	-.285674	-.238571	-.229882	-.217419	-.211843	-.209463
10.25	-.284833	-.238536	-.229335	-.217447	-.211128	-.209291
10.50	-.283935	-.238528	-.228753	-.217546	-.210401	-.208913
10.75	-.282992	-.238555	-.228155	-.217684	-.209679	-.208356
11.00	-.282019	-.238619	-.227558	-.217825	-.208966	-.207668
11.50	-.280022	-.238849	-.226439	-.218005	-.207554	-.206096
12.00	-.278015	-.239177	-.225501	-.217960	-.206169	-.204479
13.00	-.274183	-.239857	-.224304	-.217293	-.203624	-.201653
14.00	-.270832	-.240181	-.223742	-.216521	-.201683	-.199709
15.00	-.268111	-.239888	-.223437	-.216182	-.200896	-.198108
16.00	-.266043	-.238946	-.223221	-.216284	-.201025	-.196564
17.00	-.264545	-.237432	-.223043	-.216643	-.201478	-.195313
18.00	-.263484	-.235650	-.222892	-.217094	-.202008	-.194532
19.00	-.262730	-.233652	-.222764	-.217538	-.202530	-.194517
20.00	-.262184	-.231616	-.222653	-.217916	-.203017	-.194495
22.00	-.261466	-.227838	-.222435	-.218337	-.203867	-.194403
24.00	-.261025	-.225072	-.222065	-.218055	-.204549	-.194298
25.00	-.260864	-.224283	-.221787	-.217512	-.204827	-.194251
26.00	-.260729	-.223845	-.221519	-.216682	-.205064	-.194211
28.00	-.260520	-.223492	-.221191	-.214524	-.205427	-.194150
30.00	-.260364	-.223377	-.221057	-.212245	-.205656	-.194110
32.00	-.260246	-.223331	-.220998	-.210131	-.205769	-.194085
34.00	-.260154	-.223308	-.220968	-.208295	-.205743	-.194073
35.00	-.260116	-.223301	-.220958	-.207541	-.205626	-.194071
40.00	-.259977	-.223283	-.220932	-.206364	-.203035	-.194099
45.00	-.259893	-.223275	-.220920	-.206297	-.200172	-.194128
50.00	-.259839	-.223270	-.220914	-.206281	-.197870	-.194125
55.00	-.259803	-.223268	-.220911	-.206271	-.196002	-.194119
60.00	-.259778	-.223266	-.220910	-.206265	-.194458	-.194114
65.00	-.259760	-.223265	-.220909	-.206262	-.194114	-.193954

Table A6.3: Etats  $1^1\Sigma_u^+$ .

R (ua)	$1^3\Sigma_u^+$ 4s+4s	$2^3\Sigma_u^+$ 4s+4p	$3^3\Sigma_u^+$ 4s+5s	$4^3\Sigma_u^+$ 4s+3d	$5^3\Sigma_u^+$ 4s+5p	$6^3\Sigma_u^+$ 4p+4p	$7^3\Sigma_u^+$ 4p+4p	$8^3\Sigma_u^+$ 4s+4d
5.00	-.247974	-.167919	-.157580	-.144952	-.142968	-.135503	-.133590	-.128923
5.25	-.266210	-.187310	-.176566	-.164347	-.161864	-.154640	-.153025	-.148346
5.50	-.279261	-.201484	-.190453	-.178568	-.175707	-.168691	-.167300	-.162729
5.75	-.287394	-.210640	-.199424	-.187774	-.184675	-.177858	-.176673	-.172297
6.00	-.294026	-.218150	-.206835	-.195320	-.192122	-.185599	-.184512	-.180325
6.25	-.299195	-.224033	-.212683	-.201210	-.198066	-.192156	-.190621	-.186641
6.50	-.303325	-.228709	-.217374	-.205858	-.202979	-.197871	-.195349	-.191570
6.75	-.306674	-.232445	-.221166	-.209527	-.207247	-.202639	-.199040	-.195402
7.00	-.309407	-.235423	-.224237	-.212399	-.211175	-.206340	-.201908	-.198360
7.25	-.311643	-.237779	-.226729	-.214911	-.214553	-.209046	-.204100	-.200613
7.50	-.313469	-.239618	-.228766	-.218237	-.216227	-.210975	-.205725	-.202287
7.75	-.314955	-.241031	-.230466	-.221171	-.217399	-.212317	-.206870	-.203480
8.00	-.316156	-.242092	-.231947	-.223625	-.218169	-.213201	-.207610	-.204274
8.25	-.317122	-.242871	-.233323	-.225551	-.218602	-.213720	-.208008	-.204742
8.50	-.317891	-.243436	-.234670	-.226936	-.218753	-.213942	-.208120	-.204946
8.75	-.318497	-.243852	-.235988	-.227825	-.218669	-.213925	-.207993	-.204946
9.00	-.318968	-.244197	-.237211	-.228309	-.218391	-.213716	-.207667	-.204799
9.25	-.319328	-.244557	-.238274	-.228491	-.217954	-.213356	-.207178	-.204563
9.50	-.319597	-.245018	-.238986	-.228453	-.217391	-.212882	-.206557	-.204299
9.75	-.319789	-.245625	-.239397	-.228256	-.216724	-.212324	-.205830	-.204060
10.00	-.319927	-.246371	-.239510	-.227957	-.215988	-.211724	-.205032	-.203888
10.25	-.320014	-.247189	-.239387	-.227582	-.215194	-.211101	-.204207	-.203716
10.50	-.320064	-.248029	-.239102	-.227163	-.214365	-.210485	-.203753	-.203146
11.00	-.320082	-.249637	-.238238	-.226279	-.212681	-.209357	-.203322	-.201274
11.50	-.320032	-.251060	-.237165	-.225437	-.211101	-.208374	-.202522	-.199369
12.00	-.319948	-.252271	-.236006	-.224719	-.209810	-.207356	-.201392	-.197680
13.00	-.319752	-.254120	-.233672	-.223748	-.208168	-.205020	-.199016	-.197813
14.00	-.319577	-.255377	-.231523	-.223272	-.207166	-.203367	-.198899	-.197287
15.00	-.319439	-.256230	-.229671	-.223031	-.206809	-.202642	-.199314	-.196673
16.00	-.319335	-.256820	-.228149	-.222849	-.207008	-.202160	-.199542	-.195842
17.00	-.319258	-.257243	-.226948	-.222649	-.207384	-.201738	-.199634	-.195872
18.00	-.319201	-.257561	-.226031	-.222421	-.207710	-.201376	-.199656	-.196592
19.00	-.319160	-.257811	-.225345	-.222180	-.207917	-.201073	-.199660	-.197065
20.00	-.319130	-.258018	-.224836	-.221949	-.208001	-.200833	-.199677	-.197287
22.00	-.319092	-.258347	-.224176	-.221565	-.207890	-.200549	-.199787	-.197202
24.00	-.319071	-.258603	-.223805	-.221305	-.207579	-.200434	-.199932	-.196829
25.00	-.319065	-.258710	-.223685	-.221215	-.207403	-.200407	-.199996	-.196620
26.00	-.319059	-.258805	-.223593	-.221144	-.207233	-.200390	-.200052	-.196405
28.00	-.319052	-.258964	-.223471	-.221048	-.206937	-.200372	-.200138	-.195967
30.00	-.319047	-.259089	-.223399	-.220992	-.206716	-.200364	-.200198	-.195534
32.00	-.319043	-.259188	-.223356	-.220959	-.206561	-.200361	-.200240	-.195144
34.00	-.319041	-.259267	-.223328	-.220941	-.206457	-.200359	-.200269	-.194830
35.00	-.319040	-.259300	-.223319	-.220934	-.206420	-.200358	-.200281	-.194703
40.00	-.319036	-.259424	-.223291	-.220918	-.206316	-.200357	-.200355	-.194320
45.00	-.319034	-.259502	-.223279	-.220912	-.206284	-.200357	-.200335	-.194184
50.00	-.319032	-.259552	-.223273	-.220909	-.206273	-.200357	-.200344	-.194139
55.00	-.319031	-.259586	-.223269	-.220908	-.206266	-.200357	-.200349	-.194123
60.00	-.319030	-.259610	-.223267	-.220907	-.206262	-.200357	-.200351	-.194117
65.00	-.319030	-.259628	-.223266	-.220907	-.206259	-.200357	-.200353	-.194114

Table A6.4: Etats  $^3\Sigma_u^+$  .



R (ua)	$1^1\Pi_g$ 4s+4p	$2^1\Pi_g$ 4s+3d	$3^1\Pi_g$ 4s+5p	$4^1\Pi_g$ 4p+4p	$5^1\Pi_g$ 4s+4d
5.00	-.195586	-.161431	-.149101	-.135598	-.137627
5.25	-.213874	-.179771	-.167716	-.156806	-.155153
5.50	-.226943	-.192973	-.181149	-.170802	-.169495
5.75	-.235077	-.201284	-.189619	-.179797	-.178795
6.00	-.241699	-.208092	-.196516	-.187164	-.186403
6.25	-.246843	-.213408	-.201869	-.192968	-.192312
6.50	-.250930	-.217636	-.206098	-.197517	-.196926
6.75	-.254212	-.221022	-.209464	-.201184	-.200523
7.00	-.256855	-.223728	-.212131	-.204081	-.203308
7.25	-.258976	-.225874	-.214223	-.206327	-.205433
7.50	-.260665	-.227550	-.215827	-.208018	-.207009
7.75	-.261994	-.228832	-.217015	-.209241	-.208124
8.00	-.263025	-.229781	-.217844	-.210068	-.208848
8.25	-.263809	-.230450	-.218365	-.210564	-.209242
8.50	-.264392	-.230883	-.218623	-.210785	-.209360
8.75	-.264808	-.231117	-.218655	-.210782	-.209245
9.00	-.265092	-.231181	-.218497	-.210600	-.208937
9.25	-.265268	-.231104	-.218180	-.210282	-.208473
9.50	-.265359	-.230907	-.217734	-.209870	-.207882
9.75	-.265381	-.230608	-.217181	-.209404	-.207190
10.00	-.265356	-.230231	-.216555	-.208945	-.206432
10.25	-.265289	-.229786	-.215867	-.208546	-.205624
10.50	-.265190	-.229288	-.215143	-.208276	-.204799
10.75	-.265069	-.228753	-.214401	-.208173	-.203997
11.00	-.264931	-.228193	-.213659	-.208218	-.203261
11.50	-.264623	-.227045	-.212260	-.208483	-.201914
12.00	-.264295	-.225935	-.211126	-.208579	-.200604
13.00	-.263638	-.224096	-.209935	-.207663	-.198627
14.00	-.263032	-.222946	-.208845	-.206698	-.197848
15.00	-.262501	-.222341	-.207655	-.205997	-.197361
16.00	-.262049	-.222023	-.207126	-.204864	-.196916
17.00	-.261671	-.221823	-.207012	-.203625	-.196490
18.00	-.261361	-.221672	-.206968	-.202659	-.196081
19.00	-.261107	-.221544	-.206919	-.201993	-.195719
20.00	-.260899	-.221433	-.206854	-.201551	-.195428
22.00	-.260590	-.221259	-.206708	-.201049	-.195035
24.00	-.260379	-.221141	-.206577	-.200793	-.194784
25.00	-.260298	-.221098	-.206523	-.200710	-.194685
26.00	-.260229	-.221064	-.206478	-.200645	-.194598
28.00	-.260121	-.221014	-.206409	-.200555	-.194457
30.00	-.260040	-.220982	-.206363	-.200497	-.194356
32.00	-.259979	-.220961	-.206332	-.200457	-.194283
34.00	-.259931	-.220947	-.206312	-.200430	-.194234
35.00	-.259911	-.220942	-.206304	-.200420	-.194215
40.00	-.259839	-.220925	-.206282	-.200389	-.194157
45.00	-.259896	-.220917	-.206271	-.200374	-.194132
50.00	-.259763	-.220913	-.206265	-.200367	-.194121
55.00	-.259749	-.220910	-.206262	-.200363	-.194116
60.00	-.259736	-.220909	-.206260	-.200361	-.194113
65.00	-.259727	-.220908	-.206259	-.200359	-.194111

Table A6.5: Etats  $1^1\Pi_g$ .

R (ua)	$1^3\Pi_g$ 4s+4p	$2^3\Pi_g$ 4s+3d	$3^3\Pi_g$ 4s+5p	$4^3\Pi_g$ 4p+4p	$5^3\Pi_g$ 4s+4d
5.00	-.187343	-.173286	-.151375	-.137735	-.135632
5.25	-.205996	-.190817	-.170600	-.157107	-.155193
5.50	-.219396	-.202984	-.184636	-.171291	-.169547
5.75	-.227899	-.210177	-.193666	-.180454	-.178869
6.00	-.234843	-.215908	-.201048	-.187955	-.186519
6.25	-.240236	-.220282	-.206788	-.193795	-.192503
6.50	-.244493	-.223763	-.211299	-.198389	-.197235
6.75	-.247867	-.226627	-.214840	-.201999	-.200982
7.00	-.250528	-.229039	-.217588	-.204804	-.203922
7.25	-.252604	-.231104	-.219677	-.206939	-.206193
7.50	-.254191	-.232887	-.221210	-.208510	-.207901
7.75	-.255374	-.234433	-.222276	-.209605	-.209136
8.00	-.256222	-.235769	-.222947	-.210300	-.209973
8.25	-.256796	-.236917	-.223287	-.210661	-.210473
8.50	-.257151	-.237891	-.223350	-.210772	-.210664
8.75	-.257336	-.238697	-.223184	-.210744	-.210533
9.00	-.257394	-.239344	-.222828	-.210565	-.210179
9.50	-.257274	-.240169	-.221685	-.209833	-.209016
10.00	-.257033	-.240395	-.220155	-.208842	-.207447
10.25	-.256919	-.240296	-.219301	-.208343	-.206569
10.50	-.256827	-.240069	-.218414	-.207896	-.205658
10.75	-.256761	-.239724	-.217509	-.207543	-.204732
11.00	-.256723	-.239276	-.216602	-.207318	-.203811
11.50	-.256728	-.238129	-.214843	-.207271	-.202074
12.00	-.256816	-.236743	-.213256	-.207575	-.200632
13.00	-.257121	-.233642	-.211235	-.207951	-.199014
14.00	-.257468	-.230552	-.211109	-.207193	-.198498
15.00	-.257784	-.227809	-.211308	-.206469	-.198406
16.00	-.258054	-.225596	-.211137	-.206008	-.198635
17.00	-.258278	-.223977	-.210543	-.205610	-.198972
18.00	-.258465	-.222891	-.209671	-.205138	-.199277
19.00	-.258621	-.222201	-.208750	-.204500	-.199505
20.00	-.258753	-.221770	-.207983	-.203649	-.199649
22.00	-.258961	-.221324	-.207081	-.201628	-.199614
24.00	-.259114	-.221128	-.206686	-.200557	-.198462
25.00	-.259176	-.221073	-.206576	-.200445	-.197568
26.00	-.259229	-.221034	-.206498	-.200401	-.196726
28.00	-.259316	-.220984	-.206401	-.200371	-.195445
30.00	-.259383	-.220956	-.206348	-.200363	-.194756
32.00	-.259435	-.220939	-.206317	-.200359	-.194443
34.00	-.259476	-.220929	-.206299	-.200357	-.194298
35.00	-.259494	-.220926	-.206292	-.200357	-.194256
40.00	-.259558	-.220915	-.206274	-.200356	-.194162
45.00	-.259597	-.220911	-.206266	-.200356	-.194132
50.00	-.259623	-.220909	-.206262	-.200357	-.194121
55.00	-.259640	-.220908	-.206260	-.200357	-.194116
60.00	-.259652	-.220907	-.206258	-.200357	-.194113
65.00	-.259660	-.220907	-.206258	-.200357	-.194111

Table A6.6: Etats  $^3\Pi_g$ .

R (ua)	$1^1\Pi_u$	$2^1\Pi_u$	$3^1\Pi_u$	$4^1\Pi_u$	$5^1\Pi_u$
	4s+4p	4s+3d	4s+5p	4p+4p	4s+4d
5.00	-.208317	-.175637	-.158796	-.148170	-.141618
5.25	-.226299	-.192313	-.177498	-.167336	-.160758
5.50	-.239042	-.204071	-.191074	-.181247	-.174726
5.75	-.246797	-.211121	-.199717	-.190087	-.183699
6.00	-.252968	-.216830	-.206797	-.197230	-.191042
6.25	-.257580	-.221188	-.212323	-.202700	-.196760
6.50	-.261053	-.224578	-.216705	-.206934	-.201269
6.75	-.263648	-.227222	-.220196	-.210216	-.204829
7.00	-.265540	-.229258	-.222963	-.212739	-.207614
7.25	-.266859	-.230789	-.225130	-.214648	-.209759
7.50	-.267706	-.231893	-.226791	-.216053	-.211365
7.75	-.268165	-.232637	-.228024	-.217042	-.212516
8.00	-.268308	-.233082	-.228894	-.217689	-.213285
8.25	-.268196	-.233262	-.229081	-.218010	-.213627
8.50	-.267883	-.233286	-.229764	-.218196	-.213923
8.75	-.267415	-.233135	-.229855	-.218158	-.213894
9.00	-.266834	-.232868	-.229769	-.217965	-.213690
9.25	-.266174	-.232514	-.229538	-.217660	-.213346
9.50	-.265467	-.232098	-.229191	-.217262	-.212887
9.75	-.264735	-.231637	-.228750	-.216785	-.212334
10.00	-.264008	-.231153	-.228246	-.216248	-.211712
10.25	-.263297	-.230648	-.227684	-.215651	-.211025
10.50	-.262619	-.230134	-.227079	-.215006	-.210288
10.75	-.261983	-.229618	-.226438	-.214320	-.209512
11.00	-.261398	-.229107	-.225766	-.213602	-.208707
11.50	-.260395	-.228115	-.224335	-.212109	-.207044
12.00	-.259620	-.227193	-.222800	-.210614	-.205362
13.00	-.258666	-.225625	-.219515	-.207915	-.202142
14.00	-.258273	-.224426	-.216216	-.205883	-.199356
15.00	-.258190	-.223529	-.213255	-.204484	-.197191
16.00	-.258253	-.222860	-.210892	-.203445	-.195783
17.00	-.258374	-.222361	-.209231	-.202562	-.195287
18.00	-.258511	-.221990	-.208181	-.201811	-.195305
19.00	-.258643	-.221715	-.207549	-.201252	-.195331
20.00	-.258763	-.221511	-.207164	-.200887	-.195275
22.00	-.258963	-.221250	-.206755	-.200542	-.195044
24.00	-.259115	-.221107	-.206557	-.200426	-.194807
25.00	-.259176	-.221061	-.206495	-.200400	-.194703
26.00	-.259229	-.221027	-.206447	-.200384	-.194611
28.00	-.259316	-.220982	-.206381	-.200369	-.194463
30.00	-.259383	-.220955	-.206340	-.200362	-.194357
32.00	-.259435	-.220939	-.206314	-.200359	-.194283
34.00	-.259476	-.220929	-.206297	-.200357	-.194233
35.00	-.259494	-.220925	-.206291	-.200357	-.194214
40.00	-.259558	-.220915	-.206273	-.200356	-.194156
45.00	-.259597	-.220911	-.206266	-.200356	-.194131
50.00	-.259623	-.220909	-.206262	-.200357	-.194121
55.00	-.259640	-.220908	-.206260	-.200357	-.194116
60.00	-.259652	-.220907	-.206258	-.200357	-.194113
65.00	-.259660	-.220907	-.206258	-.200357	-.194111

Table A6.7: Etats  $1^1\Pi_u$ .

R (ua)	$1^3\Pi_u$	$2^3\Pi_u$	$3^3\Pi_u$	$4^3\Pi_u$	$5^3\Pi_u$
	4s+4p	4s+3d	4s+5p	4p+4p	4s+4d
5.00	-242606	-178504	-159707	-148004	-142196
5.25	-260199	-195798	-178285	-167048	-161345
5.50	-272347	-208217	-191755	-180924	-175315
5.75	-279345	-215895	-200322	-189796	-184289
6.00	-284646	-222142	-207358	-197018	-191636
6.25	-288321	-226916	-212868	-202593	-197367
6.50	-290827	-230595	-217252	-206936	-201901
6.75	-292452	-233412	-220760	-210310	-205501
7.00	-293388	-235522	-223553	-212893	-208346
7.25	-293772	-237047	-225755	-214820	-210573
7.50	-293711	-238081	-227459	-216197	-212289
7.75	-293287	-238705	-228747	-217113	-213590
8.00	-292569	-238990	-229684	-217643	-214557
8.25	-291617	-238999	-230329	-217854	-215267
8.50	-290480	-238790	-230730	-217812	-215779
8.75	-289200	-238414	-230929	-217598	-216117
9.00	-287813	-237924	-230956	-217366	-216207
9.25	-286351	-237367	-230832	-217326	-215888
9.50	-284842	-236790	-230571	-217413	-215249
9.75	-283307	-236231	-230176	-217480	-214445
10.00	-281775	-235732	-229662	-217478	-213554
10.25	-280254	-235299	-229031	-217375	-212602
10.50	-278764	-234936	-228306	-217169	-211617
10.75	-277318	-234628	-227513	-216865	-210615
11.00	-275926	-234356	-226679	-216471	-209614
11.50	-273342	-233840	-224982	-215464	-207658
12.00	-271062	-233258	-223362	-214251	-205828
13.00	-267477	-231676	-220613	-211594	-202739
14.00	-265070	-229592	-218519	-209145	-200708
15.00	-263533	-227369	-216810	-207262	-200079
16.00	-262555	-225399	-215198	-205981	-200117
17.00	-261915	-223901	-213532	-205136	-200259
18.00	-261476	-222882	-211845	-204514	-200361
19.00	-261160	-222228	-210282	-203938	-200394
20.00	-260924	-221814	-208992	-203280	-200353
22.00	-260596	-221374	-207439	-201726	-199920
24.00	-260380	-221174	-206815	-200896	-198469
25.00	-260298	-221116	-206660	-200751	-197563
26.00	-260229	-221073	-206557	-200663	-196721
28.00	-260121	-221017	-206436	-200559	-195443
30.00	-260040	-220983	-206372	-200497	-194754
32.00	-259979	-220961	-206336	-200457	-194441
34.00	-259931	-220947	-206313	-200430	-194297
35.00	-259911	-220942	-206305	-200420	-194255
40.00	-259839	-220925	-206281	-200389	-194161
45.00	-259796	-220917	-206271	-200374	-194132
50.00	-259768	-220913	-206265	-200367	-194121
55.00	-259749	-220910	-206262	-200363	-194116
60.00	-259736	-220909	-206260	-200361	-194113
65.00	-259727	-220908	-206259	-200359	-194111

Table A6.8: Etats  $^3\Pi_u$ .

R (ua)	$1^1\Delta_g$ 4s+3d	$2^1\Delta_g$ 4p+4p	$3^1\Delta_g$ 4s+4d	$1^3\Delta_g$ 4s+3d	$2^3\Delta_g$ 4s+4d
5.00	-.196543	-.157087	-.141589	-.186976	-.153590
5.25	-.213360	-.175952	-.160724	-.203824	-.172085
5.50	-.224955	-.189549	-.174655	-.215773	-.185479
5.75	-.231627	-.198084	-.183558	-.222987	-.193949
6.00	-.236818	-.204943	-.190794	-.228797	-.200844
6.25	-.240571	-.210153	-.196373	-.233176	-.206159
6.50	-.243314	-.214144	-.200713	-.236504	-.210294
6.75	-.245296	-.217191	-.204080	-.239013	-.213500
7.25	-.247564	-.221134	-.208577	-.242140	-.217768
7.50	-.248041	-.222271	-.209951	-.242958	-.219056
7.75	-.248171	-.222973	-.210864	-.243381	-.219897
8.25	-.247603	-.223337	-.211591	-.243284	-.220509
8.50	-.246993	-.223111	-.211521	-.242867	-.220394
8.75	-.246217	-.222674	-.211227	-.242261	-.220060
9.25	-.244287	-.221312	-.210123	-.240627	-.218895
9.50	-.243187	-.220449	-.209378	-.239660	-.218128
9.75	-.242025	-.219495	-.208539	-.238624	-.217273
10.00	-.240828	-.218482	-.207641	-.237550	-.216360
10.25	-.239605	-.217418	-.206703	-.236448	-.215402
10.50	-.238374	-.216322	-.205778	-.235338	-.214418
10.75	-.237148	-.215210	-.204982	-.234235	-.213423
11.00	-.235938	-.214091	-.204335	-.233151	-.212430
11.50	-.233610	-.211881	-.203382	-.231083	-.210493
12.00	-.231456	-.209761	-.202834	-.229206	-.208667
13.00	-.227847	-.205987	-.202260	-.226169	-.205445
14.00	-.225265	-.202976	-.201689	-.224114	-.202745
15.00	-.223595	-.201104	-.200651	-.222847	-.200480
16.00	-.222581	-.200670	-.198836	-.222103	-.198646
17.00	-.221979	-.200426	-.197421	-.221670	-.197243
18.00	-.221618	-.200310	-.196373	-.221415	-.196238
19.00	-.221396	-.200265	-.195643	-.221259	-.195555
20.00	-.221255	-.200254	-.195158	-.221161	-.195105
22.00	-.221098	-.200270	-.194636	-.221052	-.194618
24.00	-.221021	-.200293	-.194404	-.220997	-.194397
25.00	-.220997	-.200303	-.194338	-.220980	-.194333
26.00	-.220979	-.200311	-.194289	-.220967	-.194287
28.00	-.220955	-.200324	-.194227	-.220949	-.194225
30.00	-.220940	-.200334	-.194189	-.220937	-.194189
32.00	-.220930	-.200340	-.194166	-.220929	-.194166
34.00	-.220924	-.200344	-.194150	-.220924	-.194150
35.00	-.220922	-.200346	-.194144	-.220922	-.194144
40.00	-.220915	-.200351	-.194126	-.220915	-.194126
45.00	-.220911	-.200354	-.194118	-.220912	-.194118
50.00	-.220909	-.200355	-.194114	-.220910	-.194114
55.00	-.220908	-.200356	-.194111	-.220909	-.194111
60.00	-.220908	-.200356	-.194110	-.220908	-.194110
65.00	-.220907	-.200356	-.194109	-.220907	-.194109

Table A6.9: Etats  $1^1\Delta_g$  et  $3^1\Delta_g$ .

R (ua)	$1^3\Delta_u$	$2^3\Delta_u$	$3^3\Delta_u$	$1^1\Delta_u$	$2^1\Delta_u$
	4s+3d	4p+4p	4s+4d	4s+3d	4s+4d
5.00	-.171777	-.159818	-.152002	-.152993	-.140712
5.50	-.189627	-.177382	-.169978	-.186023	-.173310
5.75	-.195458	-.183128	-.175772	-.194999	-.182285
6.00	-.202741	-.190359	-.182996	-.202367	-.189673
6.25	-.208447	-.196030	-.188640	-.208128	-.195458
6.50	-.212975	-.200532	-.193110	-.212690	-.200033
6.75	-.216576	-.204108	-.196657	-.216309	-.203654
7.00	-.219419	-.206922	-.199446	-.219159	-.206491
7.25	-.221220	-.208688	-.201192	-.221373	-.208682
7.50	-.223323	-.210747	-.203234	-.223053	-.210324
7.75	-.224572	-.211942	-.204414	-.224287	-.211508
8.00	-.225454	-.212758	-.205215	-.225148	-.212304
8.25	-.226033	-.213258	-.205699	-.225700	-.212779
8.50	-.226366	-.213497	-.205916	-.226001	-.212985
8.75	-.226501	-.213519	-.205912	-.226098	-.212976
9.00	-.226481	-.213364	-.205722	-.226035	-.212787
9.25	-.226344	-.213066	-.205379	-.225851	-.212459
9.50	-.226122	-.212653	-.204910	-.225578	-.212022
9.75	-.225842	-.212146	-.204336	-.225243	-.211498
10.00	-.225528	-.211565	-.203677	-.224879	-.210918
10.25	-.225197	-.210923	-.202949	-.224499	-.210290
10.50	-.224865	-.210233	-.202168	-.224121	-.209628
10.75	-.224542	-.209504	-.201348	-.223759	-.208945
11.00	-.224236	-.208745	-.200503	-.223423	-.208244
11.50	-.223691	-.207165	-.198812	-.222847	-.206800
12.00	-.223242	-.205550	-.197454	-.222408	-.205323
13.00	-.222600	-.202456	-.197691	-.221869	-.202364
14.00	-.222188	-.200177	-.197815	-.221607	-.199600
15.00	-.221902	-.199694	-.196487	-.221464	-.197249
16.00	-.221688	-.199821	-.195170	-.221366	-.195494
17.00	-.221519	-.199963	-.194657	-.221286	-.194746
18.00	-.221385	-.200067	-.194568	-.221217	-.194642
19.00	-.221280	-.200140	-.194544	-.221159	-.194596
20.00	-.221197	-.200191	-.194513	-.221110	-.194549
22.00	-.221084	-.200254	-.194636	-.221106	-.200452
24.00	-.221018	-.200289	-.194338	-.220993	-.200420
25.00	-.220996	-.200301	-.194301	-.220979	-.194306
26.00	-.220979	-.200311	-.194269	-.220973	-.200399
28.00	-.220955	-.200324	-.194221	-.220949	-.194222
30.00	-.220940	-.200334	-.194188	-.220937	-.194188
32.00	-.220930	-.200340	-.194165	-.220925	-.200371
34.00	-.220924	-.200344	-.194150	-.220920	-.200367
35.00	-.220922	-.200346	-.194144	-.220922	-.194144
40.00	-.220915	-.200351	-.194126	-.220915	-.194126
45.00	-.220911	-.200354	-.194118	-.220912	-.194118
50.00	-.220909	-.200355	-.194114	-.220910	-.194114
55.00	-.220908	-.200356	-.194111	-.220909	-.194111
60.00	-.220908	-.200356	-.194110	-.220908	-.194110
65.00	-.220907	-.200356	-.194109	-.220907	-.194109

Table A6.9: Etats  $1^1\Delta_u$  et  $3^3\Delta_u$ .

## ANNEXE 7

Courbes de potentiel diabatiques de la molécule  $K_2$ .

Les courbes de potentiel diabatiques sont identifiées dans les tables suivantes par la limite de dissociation à laquelle elles se rattachent à grande distance. Elles sont données dans l'ordre où les configurations covalentes sont introduites dans le programme. La voie ionique est identifiée par la configuration retenue pour  $K^-$ . Les énergies sont présentées en ua.

R (ua)	4s+4s	4s+5s	4s+6s	4s+4p	4s+5p	4s+3d	4s+4d	4p+4p	4p+4p	Ionique 4s <sup>2</sup> 1S
12	-0.321282	-0.239032	-0.210347	-0.266042	-0.223714	-0.235126	-0.209475	-0.203669	-0.221227	-0.267100
13	-0.320283	-0.236112	-0.206529	-0.263031	-0.223903	-0.232560	-0.207862	-0.201097	-0.217243	-0.259766
14	-0.319729	-0.233547	-0.203477	-0.260805	-0.223280	-0.230070	-0.207461	-0.200653	-0.213635	-0.253497
15	-0.319429	-0.231306	-0.201286	-0.259361	-0.222168	-0.227900	-0.207845	-0.200440	-0.210536	-0.248134
16	-0.319267	-0.229397	-0.199941	-0.258534	-0.220734	-0.226100	-0.208469	-0.200322	-0.207904	-0.243540
17	-0.319179	-0.227838	-0.199237	-0.258133	-0.219118	-0.224672	-0.208918	-0.200265	-0.205668	-0.239580
18	-0.319129	-0.226616	-0.198917	-0.257997	-0.217428	-0.223583	-0.209063	-0.200243	-0.203837	-0.236136
19	-0.319099	-0.225693	-0.198792	-0.258009	-0.215752	-0.222778	-0.208956	-0.200240	-0.202479	-0.233081
20	-0.319081	-0.225012	-0.198768	-0.258096	-0.214159	-0.222198	-0.208658	-0.200244	-0.201597	-0.230327
22	-0.319062	-0.224164	-0.198778	-0.258345	-0.211406	-0.221497	-0.207495	-0.200264	-0.200800	-0.225517
24	-0.319052	-0.223735	-0.198549	-0.258589	-0.209384	-0.221163	-0.205461	-0.200288	-0.200561	-0.221442
25	-0.319049	-0.223610	-0.198252	-0.258697	-0.208644	-0.221073	-0.204123	-0.200298	-0.200510	-0.219624
26	-0.318687	-0.223161	-0.197425	-0.258434	-0.207700	-0.220654	-0.202041	-0.199948	-0.200117	-0.217559
30	-0.319041	-0.223355	-0.195590	-0.259084	-0.206838	-0.220921	-0.197189	-0.200332	-0.200405	-0.212159
32	-0.319039	-0.223324	-0.194937	-0.259185	-0.206596	-0.220910	-0.195896	-0.200338	-0.200382	-0.209847
34	-0.319038	-0.223306	-0.194508	-0.259264	-0.206461	-0.220906	-0.195083	-0.200343	-0.200368	-0.207828
35	-0.319037	-0.223300	-0.194384	-0.259298	-0.206418	-0.220905	-0.194852	-0.200344	-0.200363	-0.206920
40	-0.319035	-0.223282	-0.194073	-0.259424	-0.206312	-0.220905	-0.194300	-0.200350	-0.200351	-0.203103
45	-0.319033	-0.223275	-0.193992	-0.259502	-0.206283	-0.220905	-0.194172	-0.200353	-0.200353	-0.200180
50	-0.319032	-0.223270	-0.193969	-0.259552	-0.206273	-0.220906	-0.194135	-0.200354	-0.200354	-0.197872
55	-0.319031	-0.223268	-0.193960	-0.259586	-0.206266	-0.220906	-0.194122	-0.200355	-0.200354	-0.196002
60	-0.319030	-0.223266	-0.193956	-0.259610	-0.206262	-0.220906	-0.194117	-0.200355	-0.200355	-0.194456
65	-0.319030	-0.223265	-0.193954	-0.259628	-0.206259	-0.220906	-0.194114	-0.200356	-0.200355	-0.193154

Table A7.1: Etats  $1\Sigma_g^+$

R ( $\lambda$ )	4s+5s	4s+6s	4s+4p	4s+5p	4s+3d	4s+4d	Ionique $4s^2 1s$
12	-0.230944	-0.203720	-0.273343	-0.221953	-0.237237	-0.205126	-0.254269
13	-0.229835	-0.197877	-0.269994	-0.220619	-0.235141	-0.203825	-0.250815
14	-0.229272	-0.196365	-0.267779	-0.220319	-0.232346	-0.203990	-0.247176
15	-0.228392	-0.195645	-0.266077	-0.219716	-0.229799	-0.204563	-0.243520
16	-0.227443	-0.195633	-0.264791	-0.218805	-0.227643	-0.205098	-0.239970
17	-0.226555	-0.195967	-0.263823	-0.217644	-0.225915	-0.205434	-0.236606
18	-0.225789	-0.196363	-0.263086	-0.216317	-0.224582	-0.205475	-0.233495
19	-0.225164	-0.196665	-0.262516	-0.214909	-0.223582	-0.205164	-0.230697
20	-0.224676	-0.196812	-0.262092	-0.213514	-0.222847	-0.204539	-0.228196
22	-0.224031	-0.196727	-0.261432	-0.211056	-0.221932	-0.202754	-0.223818
24	-0.223681	-0.196340	-0.261013	-0.209235	-0.221465	-0.200754	-0.220071
25	-0.223575	-0.196094	-0.260857	-0.208563	-0.221326	-0.199796	-0.218397
26	-0.223138	-0.195477	-0.260365	-0.207670	-0.220866	-0.198545	-0.216480
30	-0.223351	-0.194925	-0.260364	-0.206869	-0.221031	-0.196240	-0.211602
32	-0.223322	-0.194606	-0.260246	-0.206627	-0.220990	-0.195441	-0.209460
34	-0.223305	-0.194378	-0.260154	-0.206489	-0.220966	-0.194918	-0.207567
35	-0.223299	-0.194293	-0.260116	-0.206444	-0.220957	-0.194736	-0.206701
40	-0.223282	-0.194064	-0.259977	-0.206330	-0.220932	-0.194289	-0.203015
45	-0.223275	-0.193992	-0.259893	-0.206294	-0.220920	-0.194173	-0.200147
50	-0.223270	-0.193969	-0.259839	-0.206280	-0.220914	-0.194135	-0.197860
55	-0.223268	-0.193960	-0.259803	-0.206271	-0.220911	-0.194122	-0.195998
60	-0.223266	-0.193956	-0.259778	-0.206265	-0.220910	-0.194117	-0.194454
65	-0.223265	-0.193954	-0.259760	-0.206262	-0.220909	-0.194114	-0.193153

Table A7.2: Etats  $1\Sigma_u^+$ 

R ( $\lambda$ )	4s+4s	4s+5s	4s+6s	4s+4p ...	4s+5p	4s+3d	4s+4d	4p+4p	4p+4p
12	-0.319046	-0.220053	-0.206249	-0.251376	-0.218543	-0.223766	-0.235201	-0.198790	-0.232778
13	-0.319189	-0.220558	-0.202912	-0.253454	-0.213636	-0.221627	-0.225566	-0.199812	-0.228513
14	-0.319193	-0.221522	-0.200994	-0.254822	-0.210290	-0.220889	-0.216668	-0.200475	-0.222045
15	-0.319167	-0.222326	-0.199380	-0.255783	-0.208267	-0.220595	-0.210267	-0.200520	-0.214901
16	-0.319153	-0.223357	-0.201354	-0.256518	-0.207249	-0.221249	-0.207837	-0.199816	-0.204992
17	-0.319129	-0.223685	-0.205401	-0.257029	-0.206872	-0.221357	-0.205058	-0.199997	-0.202299
18	-0.319107	-0.223797	-0.214544	-0.257409	-0.206844	-0.221322	-0.204467	-0.200223	-0.201233
19	-0.319090	-0.223806	-0.221092	-0.257704	-0.206975	-0.221278	-0.218437	-0.200252	-0.201102
20	-0.319077	-0.223776	-0.196137	-0.257938	-0.207212	-0.221181	-0.231189	-0.200245	-0.202316
22	-0.319061	-0.223670	-0.194507	-0.258304	-0.207372	-0.221079	-0.216198	-0.200299	-0.201487
24	-0.319052	-0.223552	-0.194712	-0.258579	-0.207283	-0.221008	-0.208560	-0.200309	-0.200962
25	-0.319049	-0.223501	-0.194869	-0.258692	-0.207188	-0.220981	-0.205740	-0.200313	-0.200796
26	-0.318687	-0.223098	-0.194631	-0.258431	-0.206720	-0.220600	-0.203019	-0.199958	-0.200315
30	-0.319041	-0.223350	-0.194932	-0.259084	-0.206684	-0.220915	-0.197656	-0.200333	-0.200441
32	-0.319039	-0.223323	-0.194677	-0.259184	-0.206548	-0.220908	-0.196144	-0.200338	-0.200397
34	-0.319038	-0.223306	-0.194439	-0.259264	-0.206452	-0.220905	-0.195254	-0.200342	-0.200375
35	-0.319037	-0.223300	-0.194343	-0.259298	-0.206416	-0.220904	-0.194968	-0.200344	-0.200368
40	-0.319035	-0.223283	-0.194063	-0.259424	-0.206316	-0.220905	-0.194309	-0.200350	-0.200354
45	-0.319033	-0.223275	-0.193992	-0.259502	-0.206284	-0.220905	-0.194177	-0.200353	-0.200353
50	-0.319032	-0.223270	-0.193969	-0.259552	-0.206273	-0.220906	-0.194137	-0.200354	-0.200354
55	-0.319031	-0.223268	-0.193960	-0.259586	-0.206266	-0.220906	-0.194122	-0.200355	-0.200354
60	-0.319030	-0.223266	-0.193956	-0.259610	-0.206262	-0.220906	-0.194117	-0.200355	-0.200355
65	-0.319030	-0.223265	-0.193954	-0.259628	-0.206259	-0.220906	-0.194114	-0.200356	-0.200355

Table A7.3: Etats  $3\Sigma_u^+$



R (ua)	4s+4p	4s+5p	4s+3d	4p+4p	4s+4d	Ionique 4s4p <sup>3</sup> P
12	-0.256064	-0.208700	-0.223384	-0.208029	-0.208700	-0.216645
13	-0.256791	-0.209057	-0.222612	-0.204866	-0.206529	-0.216828
14	-0.257320	-0.208437	-0.222145	-0.202074	-0.204943	-0.216432
15	-0.257715	-0.207992	-0.221756	-0.199843	-0.202942	-0.215270
16	-0.258018	-0.207843	-0.221512	-0.198690	-0.201756	-0.212873
17	-0.258257	-0.207664	-0.221344	-0.198444	-0.201458	-0.209178
18	-0.258452	-0.207424	-0.221205	-0.197986	-0.200267	-0.206914
19	-0.258613	-0.207209	-0.221107	-0.197426	-0.198775	-0.205359
20	-0.258747	-0.207025	-0.221039	-0.196905	-0.197342	-0.203860
22	-0.258958	-0.206747	-0.220962	-0.195994	-0.194837	-0.200999
24	-0.259112	-0.206566	-0.220927	-0.195329	-0.193099	-0.198213
25	-0.259174	-0.206503	-0.220918	-0.195086	-0.192513	-0.196864
26	-0.258867	-0.206093	-0.220552	-0.194531	-0.191710	-0.195208
30	-0.259382	-0.206340	-0.220705	-0.194432	-0.191162	-0.191127
32	-0.259434	-0.206314	-0.220904	-0.194321	-0.190980	-0.189470
34	-0.259476	-0.206297	-0.220905	-0.194251	-0.190872	-0.188325
35	-0.259493	-0.206291	-0.220905	-0.194226	-0.190834	-0.187941
40	-0.259558	-0.206273	-0.220906	-0.194157	-0.190734	-0.187044
45	-0.259597	-0.206266	-0.220906	-0.194131	-0.190702	-0.186784
50	-0.259622	-0.206262	-0.220907	-0.194121	-0.190685	-0.186705
55	-0.259640	-0.206260	-0.220907	-0.194116	-0.190627	-0.186678
60	-0.259652	-0.206258	-0.220907	-0.194113	-0.190667	-0.186670
65	-0.259660	-0.206258	-0.220907	-0.194111	-0.190663	-0.186666

Table A7.4: Etats  $^3\Pi_g$ 

R (ua)	4s+4p	4s+5p	4s+3d	4p+4p	4s+4d	Ionique 4s4p <sup>3</sup> P
12	-0.267186	-0.219901	-0.232953	-0.205383	-0.211970	-0.229031
13	-0.265212	-0.216126	-0.229979	-0.203138	-0.209725	-0.224192
14	-0.263840	-0.213264	-0.227376	-0.201614	-0.207915	-0.219822
15	-0.262888	-0.211258	-0.225384	-0.200541	-0.206306	-0.215923
16	-0.262218	-0.209867	-0.223984	-0.199733	-0.204712	-0.212564
17	-0.261736	-0.208887	-0.223034	-0.199057	-0.203080	-0.209740
18	-0.261378	-0.208188	-0.222394	-0.198434	-0.201416	-0.207399
19	-0.261106	-0.207686	-0.221963	-0.197827	-0.199737	-0.205458
20	-0.260892	-0.207322	-0.221669	-0.197230	-0.198074	-0.203829
22	-0.260584	-0.206866	-0.221328	-0.196158	-0.195125	-0.201011
24	-0.260375	-0.206621	-0.221157	-0.195390	-0.193161	-0.198271
25	-0.260295	-0.206544	-0.221105	-0.195122	-0.192538	-0.196917
26	-0.259868	-0.206125	-0.220705	-0.194552	-0.191721	-0.195250
30	-0.260040	-0.206358	-0.220980	-0.194434	-0.191163	-0.191140
32	-0.259979	-0.206328	-0.220959	-0.194322	-0.190978	-0.189477
34	-0.259931	-0.206309	-0.220946	-0.194251	-0.190872	-0.188329
35	-0.259911	-0.206302	-0.220940	-0.194226	-0.190834	-0.187943
40	-0.259839	-0.206281	-0.220924	-0.194157	-0.190734	-0.187042
45	-0.259796	-0.206271	-0.220917	-0.194131	-0.190701	-0.186783
50	-0.259768	-0.206265	-0.220913	-0.194121	-0.190685	-0.186704
55	-0.259749	-0.206262	-0.220910	-0.194116	-0.190674	-0.186678
60	-0.259736	-0.206260	-0.220909	-0.194113	-0.190667	-0.186669
65	-0.259727	-0.206259	-0.220908	-0.194111	-0.190663	-0.186666

Table A7.5 Etats  $^3\Pi_u$

R ( $\mu$ )	4s+3d	4p+4p	4s+4d
12	-0.226542	-0.209749	-0.203232
13	-0.224238	-0.205879	-0.200249
14	-0.222925	-0.202635	-0.197900
15	-0.222139	-0.200099	-0.196111
16	-0.221663	-0.198243	-0.194769
17	-0.221376	-0.196944	-0.193766
18	-0.221204	-0.196059	-0.193010
19	-0.221100	-0.195463	-0.192440
20	-0.221036	-0.195065	-0.192008
22	-0.220971	-0.194614	-0.191441
24	-0.220944	-0.194399	-0.191124
25	-0.220904	-0.194335	-0.191023
26	-0.220930	-0.194288	-0.190947
30	-0.220918	-0.194189	-0.190784
32	-0.220915	-0.194166	-0.190746
34	-0.220913	-0.194150	-0.190722
35	-0.220913	-0.194144	-0.190713
40	-0.220910	-0.194126	-0.190686
45	-0.220909	-0.194118	-0.190674
50	-0.220908	-0.194114	-0.190667
55	-0.220908	-0.194111	-0.190663
60	-0.220907	-0.194110	-0.190661
65	-0.220907	-0.194109	-0.190660

Table A7.6 Etats  $^1\Delta_g$

## ANNEXE 8

Dans les tableaux qui suivent, nous donnons les valeurs numériques en ua des moments de transition dipolaire parallèle et perpendiculaire :

R[ua]	$1^1\Sigma_g^-$ $1^1\Sigma_u^+$	$1^1\Sigma_g^-$ $2^1\Sigma_u^+$	$1^1\Sigma_g^-$ $3^1\Sigma_u^+$	$1^1\Sigma_g^-$ $4^1\Sigma_u^+$	$1^1\Sigma_g^-$ $5^1\Sigma_u^+$	$1^1\Sigma_g^-$ $6^1\Sigma_u^+$
5	9.62211	1.08953	0.02212	0.41750	0.01949	0.18196
5.5	9.84515	1.14117	0.20580	0.45917	0.12606	0.20376
6	10.09698	1.13093	0.34382	0.47714	0.20988	0.23592
6.5	10.39783	1.07003	0.43643	0.47042	0.25264	0.26028
7	10.74327	0.96821	0.51528	0.44677	0.27395	0.27572
7.5	11.11416	0.82901	0.59603	0.41380	0.28671	0.28794
8	11.48422	0.65130	0.68144	0.37768	0.29675	0.30847
8.5	11.82457	0.43315	0.76525	0.34393	0.30560	0.35525
9	12.10712	0.17434	0.83698	0.31681	0.31362	0.42626
9.5	12.30807	0.12143	0.88653	0.29449	0.32212	0.42917
10	12.41164	0.44554	0.90857	0.25799	0.33338	0.32370
10.5	12.41359	0.78564	0.90435	0.18042	0.34140	0.17485
11	12.32287	1.12669	0.87866	0.06530	0.32005	0.05155
11.5	12.16009	1.45107	0.83558	0.06466	0.27750	0.00170
12	11.95270	1.74001	0.77756	0.19132	0.23169	0.00833
13	11.52124	2.14828	0.63830	0.38482	0.12740	0.04269
14	11.15999	2.27938	0.51637	0.47812	0.01172	0.11747
15	10.94091	2.15560	0.42854	0.50267	0.16193	0.11155
16	10.82421	1.86821	0.36552	0.48767	0.26550	0.07522
17	10.76161	1.52511	0.31882	0.45208	0.34327	0.04625
18	10.72107	1.20331	0.28341	0.40845	0.40773	0.00840
19	10.68897	0.93576	0.25626	0.36477	0.46232	0.00566
20	10.66118	0.72533	0.23558	0.32617	0.50821	0.00084
22	10.61538	0.43120	0.20985	0.27640	0.57660	0.00817
24	10.58097	0.22016	0.19202	0.26864	0.61938	0.01249
26	10.55561	0.07513	0.13491	0.26691	0.64405	0.01565
28	10.53691	0.02311	0.07991	0.24801	0.65681	0.01779
30	10.52288	0.00818	0.05208	0.23996	0.66077	0.01903
32	10.51214	0.00363	0.03734	0.26038	0.65381	0.01964
34	10.50375	0.2261	0.02834	0.34137	0.61638	0.02007
40	10.48766	0.00245	0.01497	0.70183	0.09443	0.01718
45	10.48051	0.00316	0.00986	0.71142	0.02576	0.01075
50	10.47618	0.00329	0.00685	0.71512	0.00999	0.00753
55	10.47324	0.00295	0.00489	0.71754	0.00462	0.00520
60	10.47107	0.00249	0.00349	0.71879	0.00231	0.00362
65	10.47107	0.00249	0.00349	0.71879	0.00231	0.00362

Table A8.1: Moments de transition dipolaire parallèle entre états  $\Sigma$

R[ua]	$1^1\Pi_u^-$	$1^1\Pi_u^-$	$1^1\Pi_u^-$	$1^1\Pi_u^-$	$1^1\Pi_u^-$	$1^1\Pi_u^-$
	$1^1\Pi_g$	$2^1\Pi_g$	$3^1\Pi_g$	$4^1\Pi_g$	$5^1\Pi_g$	$6^1\Pi_g$
5	2.03451	9.28630	2.63037	0.45515	0.09014	0.61405
5.5	3.10096	9.12803	3.79159	0.56360	0.51855	0.09101
6	4.20499	8.85404	4.60771	1.01557	0.79342	0.31094
6.5	5.09123	8.72536	5.03454	0.94926	1.37899	0.57022
7	5.68387	8.86889	5.19146	0.65998	1.74574	0.69282
7.5	5.99337	9.27011	5.17925	0.49613	1.82329	0.69819
8	6.05431	9.84623	5.04315	0.37486	1.76347	0.62515
8.5	5.90367	10.49481	4.81068	0.24234	1.64857	0.47774
9	5.57946	11.11897	4.51383	0.06213	1.53023	0.18065
9.5	5.12226	11.64205	4.18461	0.22548	1.44588	0.80966
10	4.57533	12.01338	3.84058	0.73631	1.43690	2.16325
10.5	3.98283	12.20859	3.47152	1.59256	2.05260	1.59388
11	3.38668	12.22735	3.02206	2.56010	1.88523	1.05241
11.5	2.82258	12.08805	2.34237	3.38643	1.63911	0.35347
12	2.31583	11.81958	1.11934	4.12098	1.18618	0.39749
13	1.51714	11.02857	2.10611	4.21010	0.33582	1.47851
14	0.98827	10.14125	3.57629	3.87645	2.00136	1.69352
15	0.65699	9.40878	3.34590	4.78318	2.65010	1.40512
16	0.45146	8.90893	1.98221	6.02103	2.60469	1.12479
17	0.32156	8.59633	1.45049	6.60044	2.16187	0.89009
18	0.23673	8.40586	1.27162	6.94325	1.56258	0.68708
19	0.17921	8.28927	1.16124	7.14215	1.00502	0.50393
20	0.13875	8.21579	1.05556	7.24608	0.58584	0.34712
22	0.08747	8.13282	0.83598	7.32224	0.14564	0.13664
24	0.05787	8.08528	0.63536	7.34214	0.01248	0.04114
26	0.03965	8.05077	0.47597	7.34981	0.00434	0.00768
28	0.02789	8.02278	0.35789	7.35460	0.01325	0.00195
30	0.02003	7.99942	0.27238	7.35863	0.03647	0.00589
32	0.01461	7.97988	0.21035	7.36232	0.05606	0.00983
34	0.01081	7.96347	0.16494	7.36575	0.07334	0.01535
40	0.00473	7.92820	0.08636	7.37442	0.10209	0.01893
45	0.00247	7.90955	0.05464	7.37993	0.11292	0.01589
50	0.00120	7.89718	0.03656	7.38453	0.11842	0.01165
55	0.00047	7.88841	0.02556	7.38758	0.12111	0.00807
60	0.00006	7.88228	0.01843	7.39000	0.12271	0.00558
65	0.00018	7.87778	0.01370	7.39176	0.12369	0.00385

Table A8.2: Moments de transition dipolaire parallèle entre états  $\Pi$

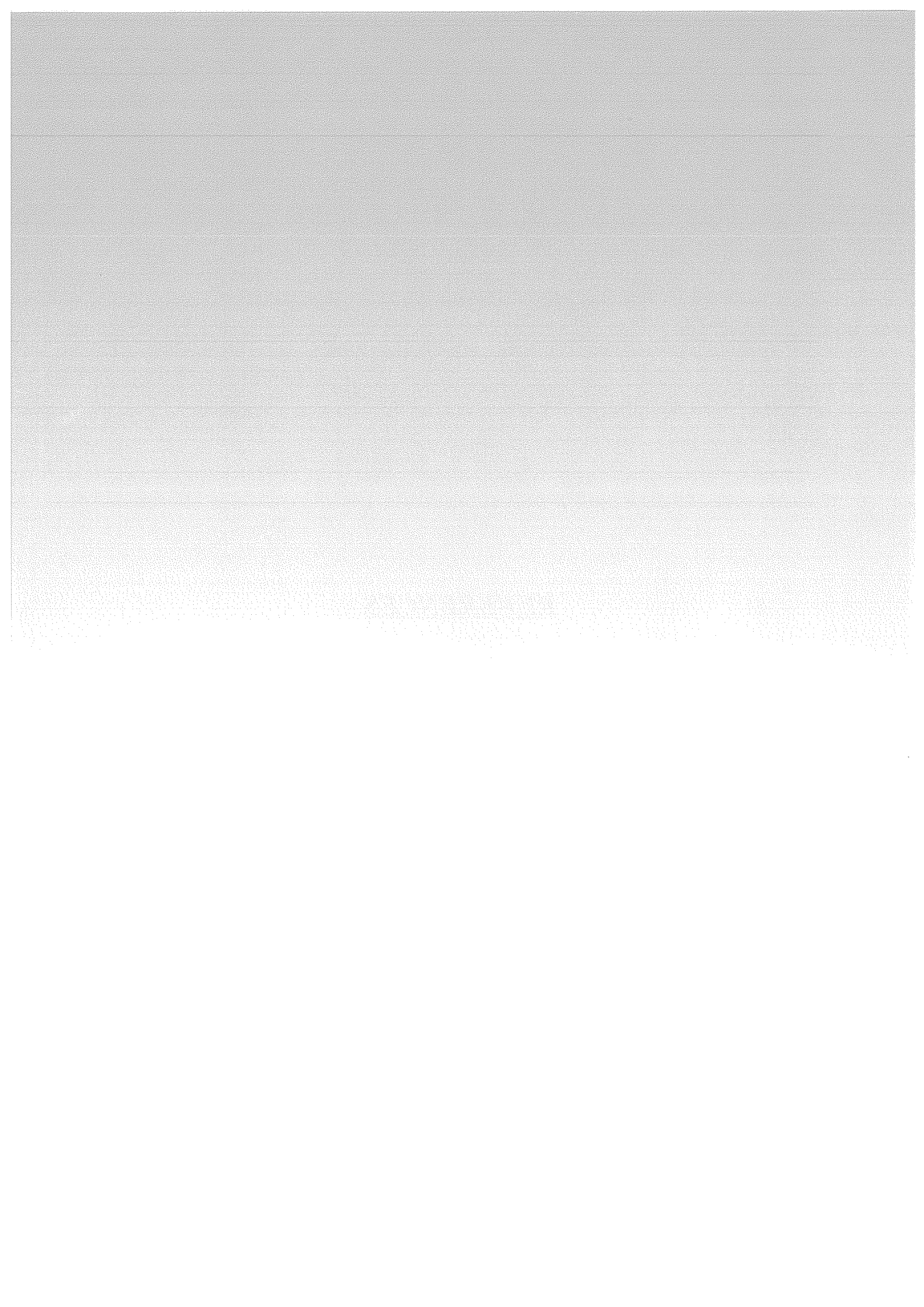
R[ua]	$1^1\Sigma_g^+$ $1^1\Pi_u$	$1^1\Sigma_g^+$ $2^1\Pi_u$	$1^1\Sigma_g^+$ $3^1\Pi_u$	$1^1\Sigma_g^+$ $4^1\Pi_u$	$1^1\Sigma_g^+$ $5^1\Pi_u$	$1^1\Sigma_g^+$ $6^1\Pi_u$
5	8.72952	0.53684	1.06988	0.40411	0.50825	0.04124
5.5	8.76374	0.28477	0.97148	0.25553	0.52919	0.28747
6	8.78405	0.97839	0.78615	0.02442	0.49790	0.21643
6.5	8.81747	1.45674	0.60434	0.23408	0.44199	0.10524
7	8.87788	1.75051	0.48683	0.45625	0.39416	0.00858
7.5	8.96489	1.92068	0.44971	0.61093	0.36238	0.09160
8	9.07201	2.00806	0.49213	0.48437	0.34058	0.12094
8.5	9.44825	1.86001	0.94449	0.57259	0.18385	0.17513
9	9.31933	1.97732	0.77276	0.67360	0.26116	0.02738
9.5	9.44825	1.86001	0.94449	0.57259	0.18385	0.17513
10	9.57430	1.68966	1.07620	0.42787	0.09674	0.30971
10.5	9.69311	1.48590	1.14801	0.26630	0.02397	0.40324
11	9.80091	1.26613	1.16481	0.11420	0.02238	0.45700
11.5	9.89517	1.04799	1.13923	0.01399	0.04322	0.04790
12	9.97497	0.84879	1.08428	0.11551	0.04654	0.48103
13	10.09492	0.54399	0.93967	0.25259	0.02829	0.45094
14	10.17514	0.35585	0.81656	0.10512	0.00654	0.39980
15	10.23059	0.24363	0.74641	0.34101	0.00391	0.34451
16	10.27101	0.17505	0.72329	0.31013	0.00783	0.05240
17	10.30185	0.13124	0.72512	0.24894	0.01646	0.00122
18	10.32614	0.10188	0.73114	0.18314	0.02644	0.00867
19	10.34568	0.08134	0.73371	0.13024	0.03041	0.00830
20	10.36165	0.06639	0.73338	0.09319	0.03043	0.00569
22	10.38587	0.04646	0.73005	0.05266	0.02479	0.00023
24	10.40300	0.03389	0.72683	0.03439	0.01915	0.00452
26	10.41543	0.02524	0.72436	0.02486	0.01570	0.00604
28	10.42462	0.01901	0.72250	0.01897	0.01291	0.00631
30	10.43155	0.01454	0.72094	0.01483	0.01137	0.00373
32	10.43689	0.01133	0.71982	0.01177	0.00984	0.00006
34	10.44111	0.00896	0.71906	0.00946	0.00906	0.00517
40	10.44950	0.00438	0.71850	0.00523	0.00834	0.01507
45	10.45356	0.00216	0.71861	0.00338	0.00856	0.01445
50	10.45613	0.00108	0.71863	0.00228	0.00779	0.00979
55	10.45789	0.00070	0.71875	0.00158	0.00578	0.00555
60	10.45915	0.00058	0.71903	0.00112	0.00359	0.00299
65	10.46005	0.00049	0.71931	0.00082	0.00198	0.00162

Table A8.3: Moments de transition dipolaire perpendiculaire entre états  $\Sigma$  et  $\Pi$

R[ua]	$1^1\Pi_u^-$	$1^1\Pi_u^-$
	$1^1\Delta_g$	$2^1\Delta_g$
5	1.24542	6.16242
5.5	2.12863	6.15754
6	3.08676	5.94880
6.5	3.94178	5.61196
7	4.61530	5.24085
7.5	5.10220	4.89579
8	5.42825	4.59671
8.5	5.62406	4.33988
9	5.71664	4.11344
9.5	5.73047	3.90389
10	5.68864	3.70243
10.5	5.61511	3.50511
11	5.53484	3.31206
11.5	5.47128	3.12507
12	5.44339	2.94318
13	5.52689	2.56591
14	5.76312	7.79264
15	6.05610	8.20777
16	6.33183	8.23942
17	6.56413	8.21295
18	6.75340	8.14763
19	6.90729	8.07289
20	7.03359	8.00107
22	7.22630	7.87826
24	7.36385	7.78301
26	7.46478	7.70982
28	7.54043	7.65322
30	7.59814	7.60903
32	7.64285	7.57423
34	7.67800	7.54654
40	7.74699	7.49149
45	7.78025	7.46466
50	7.80163	7.44710
55	7.81624	7.43529
60	7.82628	7.42698
65	7.83348	7.42100

Table A8.4: Moments de transition dipolaire perpendiculaire entre états P et  $\Delta$

**REFERENCES**





- Allegrini M, Alzetta G, Kopystynska K, Moi L and Orriols G. *Opt.Commun.* **19**, 96(1976)
- Allegrini M, Bicchi P and Moi L *Phys. Rev.A* **28**,1338-43 (1983)
- Allegrini M, Gabbanini C, Moi L and Colle R *Phys. Rev.A* **32**,2068-76 (1985)
- Bähring A., I.V. Hertel,E. Meyer, W. Meyer, N Spies and H. Schmidt, *J.Phys.B* **17**, 2859 (1984)
- Baumert T., B. Bühler, R. Thalweiser and G. Gerber, *Phys.Rev.Lett.* **64**, 733 (1990)
- Baumert T., M. Grosser, R. Thalweiser and G. Gerber, *Phys.Rev.Lett.* **67**, 3753 (1991)
- Bezuglov N N, Klucharev A N and Sheverev V A , *J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys.* **20**, 2497-513(1987)
- Bordas C., P. Labastie, J. Chevaleyre and M. Broyer *Chem. Phys.* **129**, 21 (1989)
- Bordas C.,M. Broyer and J.L. Vialle *J.Chem. Phys.* **92**, 4030 (1990)
- Borodin V M and Komarov I V 1974 *Opt.i Spectroskopiya* **36** 250-7 [English translation: 1974 *Opt.Spectr.* **36**, 145-9]
- Bottcher C. and A.Dalgarno, *Proc.Roy.Soc.London* **A340**, 187 (1974)
- Bussery B. Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle (1984)
- Caves T.C et Dalgarno A. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **12**,1539(1972)
- Chang A M and Pritchard D E *J.Chem.Phys.* **70**, 4524-33(1979)
- Chisholm C.D.M. et Opik O., *Proc. Roy. Soc.* **83**, 541-547(1964)
- Chibisov M I and Janev R K *Phys. Rep.* **166**, 1-87(1988)
- Cohen J S *Phys. Rev.A* **13**, 99-114(1976)
- Cohen-Tannoudjil C., Diu B. and Laloë F., *Mécanique Quantique Tome II* page 1159 et suivantes
- Dalibard J. and Salomon C. Rapport (1992)
- Dashevskaya E.I., A.I. Voronin and E.E. Nikitin, *Canadian Journal of Physics* **47**,1238(1969)
- Dulieu O., A.Giusti-Suzor and F.Masnou-Seeuws, *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys*, **24** 4391 (1991);
- Foucault M., Ph. Millié and J.P. Daudey, *J.Chem.Phys.* **96**, 1257 (1992)
- Gabbanini C, Gozzini S, Squadrito G, Allegrini M and Moi L *Phys. Rev.A* **39** 6148-53(1989)
- Gallagher A *Phys. Rev.A* **44** 4249-59(1991)
- Geltman S *Phys. Rev.A* **40** 2301-8(1989)
- Gould P.L., P.D.Lett, P.S.Julienne, W.D.Phillips, H.R.Thorsheim and J.Weiner, *Phys.Rev.Lett.* **60**, 788 (1988)
- Hadinger G. and M. Aubert - Frécon, *J.Mol.Spectrosc.* **151**, 529(1992)
- Henriet A Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle (1983)
- Henriet A. and F. Masnou-Seeuws *Chem.Phys.Lett.* **101**, 535 (1983)
- Henriet A., *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **18**, 3085 (1985)

- Henriet A and Masnou-Seeuws F *J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys.* **20** 671-91(1987)
- Henriet A Thèse d'Etat (1988)
- Henriet A. and F. Masnou-Seeuws , *J.Phys.B.: At.Mol.Opt.Phys.* **21**, L339 (1988)
- Henriet A ,C. Le Sech and Masnou-Seeuws F *Chem. Phys. Lett.* **5** 389-92(1989)
- Henriet A. and F.Masnou-Seeuws, *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **23**, 219 (1990)
- Henriet A., O.Dulieu and F.Masnou-Seeuws, *Z.Phys.D: Atoms, Molecules and Clusters* **18**, 287 (1991)
- Herzberg *Molecular Constants of Diatomic Molecules.* Van Nostrand.Princeton(1979)
- Hotop H. and W.C. Lineberger *J.Phys.Chem.Ref.Data* **14**, 731 (1985)
- Huennekens J and Gallagher A *Phys. Rev.A* **27** 771-84(1983)
- Jeung G. H., J.P. Malrieu and J.P. Daudey, *J.Chem.Phys.* **77**,3571 (1982)
- Jeung G. H., J.P. Daudey and J.P. Malrieu , *J.Phys.B.: At.Mol.Phys.* **16**, 699 (1983)
- Jeung G.H., *J.Phys.B.: At.Mol.Phys.* **16**, 4289 (1983)
- Jeung G.H., *Phys.Rev.* **A35**, 26 (1987)
- Jeung G.H.AND A.J. Ross, *J.Phys.B.: At.Mol.Phys.* **21**, 1473 (1988)
- Klapisch M., Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle (1969)
- Klapisch M., *Comp.Phys.Comm.* **2**, 239 (1971)
- Konowalow D.D., M.E.Rosenkrantz and M.L. Olson *J.Chem.Phys.* **72**, 2612 (1980)
- Kowalczyk P *Chem.Phys.Lett.* **68**,203-6(1979)
- Kowalczyk P *J.Phys.B:At.Mol.Phys.* **17**,817-27(1984)
- Krauss M.and W.J. Stevens, *J.Chem.Phys.* **93**, 4236 (1991)
- Krebs D J and Schearer L D *J.Chem.Phys.* **75**,3340-44(1981)
- Kushawaha V S and Leventhal J J *Phys. Rev.A* **22**,2468-73(1980)
- Kushawaha V S and Leventhal J J *Phys. Rev.A* **25**,570-1(1982)
- Landau L D and Lifshitz E M 1965 *Quantum Mechanics* (Oxford: Pergamon)
- Lett P.D., P.S.Jessen, W.D.Phillips, S.L.Rolston, C.I.Westbrook and P.L.Gould  
*Phys.Rev.Lett.* **67**, 2139 (1991)
- Lombardi J.C. *Phys. Rew.* **A32**,2569(1985)
- Margenau H. and Murphy G.M.,*The mathematics of physics and chemistry* (Van Nostrand,Princeton 1956)
- Moore C.E., *Atomic energy levels : NBS circular No 467, vol 1* (Washington, DC : US Govt Printing Office, 1949)
- Müller W.and W. Meyer, *J.Chem.Phys.* **80**, 3311 (1984)
- Nijland J H, J A de Gouw , C J Uiterwaal , H A Dijkerman and H G M Heideman  
*J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **23**,L553-7 (1990)
- Nijland J H, de Gouw J A, Dijkerman H A and Heideman H G M *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **25**,2841-61 (1992)
- Nijland J H, J.J. Blangé, H. Rudolph, H A Dijkerman and H G M Heideman  
*At.Mol.Opt.Phys.* **25**,4835-50 (1992)
- Richter H., H. Knöckel and E. Tiemann, *Chem. Phys.* **157**,217(1991)

- Slater J.C. Phys. Rev. Lett. 36,57(1930)
- Sinfailam A.L. and Nesbet R.K. Phys. Rev A7, 1987-1994(1973)
- Spiegelmann F., D. Pavolini and J.P. Daudey J.Phys.B 22,2465 (1989)
- Shvegzhda Zh L, Papernov S M and Janson M L 1983 *Chem.Phys.Lett.* 101 187-91
- Urbain X., H. Rudolph, H.G.M. Heideman, O. Dulieu, S. Magnier and F. Masnou-Seeuws *en preparation*
- Valance A. and Q. Nguyen Tuan, J.Phys.B.: At.Mol.Phys. 15, 17 (1982)
- Valiron P., Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle (1976)
- Valiron P., Gayet R., McCarroll R., F. Masnou-Seeuws and Philippe M.J.Phys.B.: At.Mol.Phys. 12, 53 (1979)
- Wagshul M.E., Helmersson K., Lett P.D., Rolston S.L. and Phillips W.D. Phys. Rev. Lett. 14, 2074 (1993)
- Weiner J. J.Opt.Soc.Am.B 6,2270 (1989)
- Weiner J., F.Masnou-Seeuws and A.Giusti-Suzor, Adv.At.Mol.Phys.26, 209 (1989)
- Weisheit J.A., Phys.Rev.A5, 1621 (1972)
- Woerdman J.P. J.Chem.Phys. 75,5577(1981)

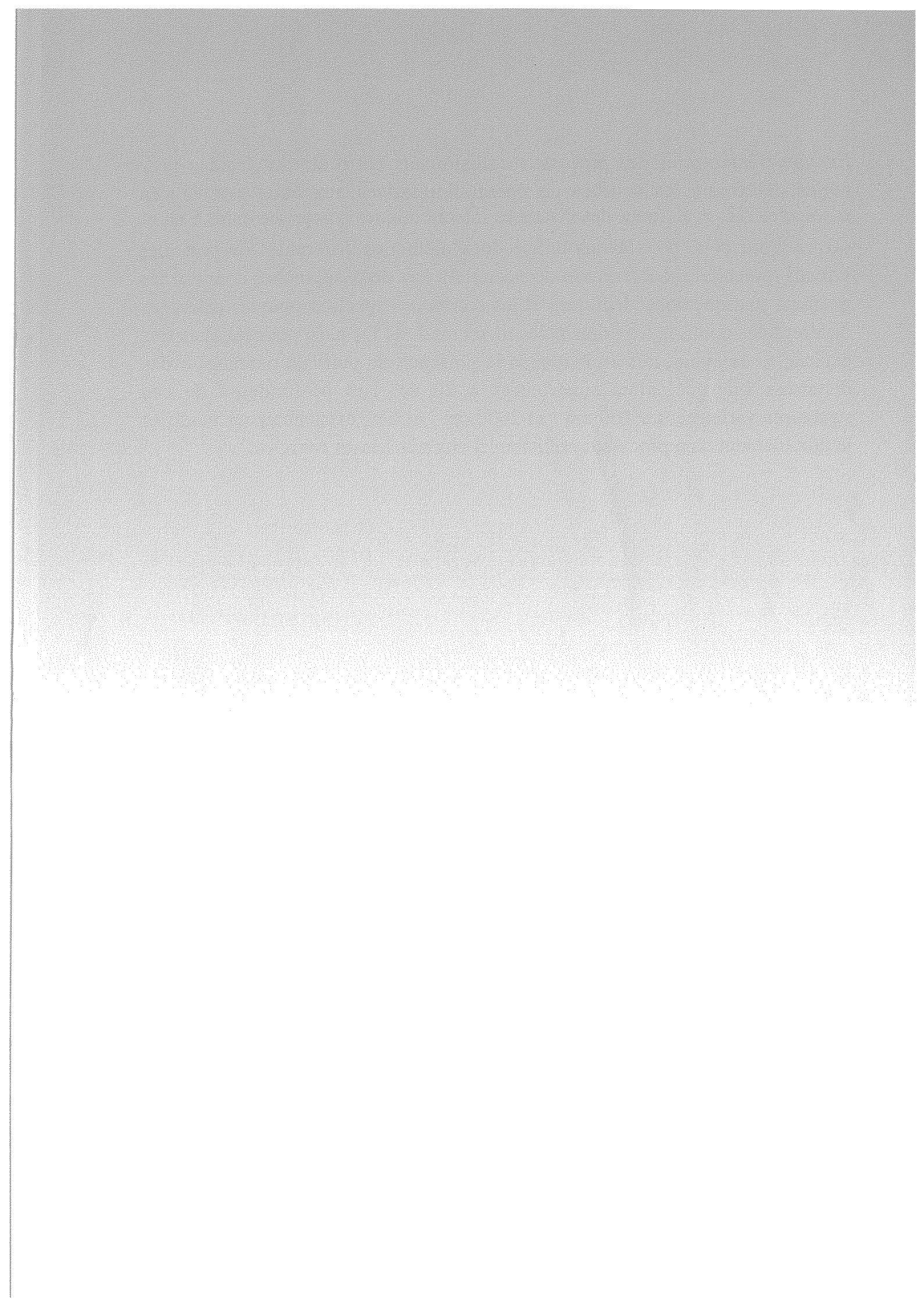
*Spectroscopie de la molécule Na<sub>2</sub>*

- 1 P. Kusch and M.M. Hessel, J.Chem.Phys. 68, 2591 (1978)
- 2 N.W. Carlson, A.J. Taylor, K.M.Jones and A.L. Schawlow, Phys.Rev. A24, 822 (1981)
- 3 A.J. Taylor, K.M. Jones and A.L. Schawlow, Opt. Commun. 39, 47 (1981)
- 4 A.J. Taylor, K.M. Jones and A.L. Schawlow, J.Opt.Soc.Am.73, 994.(1983)
- 5 R.F. Barrow, J. Verges, C. Effantin, K. Hussein and J. d'Incan, Chem.Phys.Lett. 104, 179 (1984)
- 6 D.L. Cooper, R.F. Barrow, J. Verges, C. Effantin and J. d'Incan, Can.J.Phys. 62, 1543 (1984)
- 7 C. Effantin, J.d'Incan, A.J. Ross, R.F. Barrow and J. Vergès, J.Phys.B.: At.Mol.Phys. 17, 1515 (1984)
- 8 H.J. Vedder, G.K. Chawla and R.W.Field, Chem.Phys.Lett. 111,303 (1984)
- 9 C. Effantin, O. Babaky, K. Hussein, J. d'Incan and R. Barrow, J.Phys.B.: At.Mol.Phys. 18, 4077 (1985)
- 10 G. Gerber and R. Möller, Chem.Phys.Lett 113, 546 (1985)
- 11 Li-Li, S.F. Rice and R.W. Field, J.Chem.Phys. 82, 1178 (1985)
- 12 Li-Li and R.W. Field, J.Mol.Spectrosc. 117, 245 (1986)
- 13 G.Y. Yan, T.P. Duffey, W.-M. Du and A.L. Schawlow, J.Opt.Soc.Am.B. 4, 1829 (1987)
- 14 E. Tiemann, Z.Phys.D. ; Atoms, Molecules and Clusters 5, 77 (1987)

- 15 G.Y. Yan, B.W. Sterling and A.L. Schawlow, *J.Opt.Soc.Am.B.* **5**, 2305 (1988)
- 16 O. Babaky and K. Hussein, *Can.J.Phys.* **67**, 912 (1989)
- 17 Li-Li, A.M. Lyyra and W.C. Stwalley, *J.Mol.Spectrosc.* **134**, 113 (1989)
- 18 X.B. Xie, R.W. Field, Li-Li, A.M. Lyyra and W.C. Stwalley, *J.Mol.Spectrosc.* **134**, 119 (1989)
- 19 G.Y. Yan, B.W. Sterling, T. Kalka and A.L. Schawlow, *J.Opt.Soc.Am.B.* **6**, 1975 (1989)
- 20 G.Y. Yan and A.L. Schawlow, *J.Opt.Soc.Am.B.* **6**, 2309 (1989)
- 21 R.F. Barrow, C. Amiot, J. Verges, J. d'Incan, C. Effantin and A. Bernard, *Chem.Phys.Lett.* **183**, 94 (1991)
- 22 H. Wang, T.J. Whang, A. Marjatta Lyyra, Li-Li and W.C. Stwalley, *J.Chem.Phys.*, **94**, 4756 (1991)
- 23 T.J. Whang, H. Wang, A. Marjatta Lyyra, Li-Li and W.C. Stwalley, *J.Mol.Spectrosc.* **145**, 112 (1991)
- 24 T.J. Whang, A. Marjatta Lyyra, W.C. Stwalley and Li-Li, *J.Mol.Spectrosc.* **149**, 505 (1991)
- 25 T.J. Whang, W.C. Stwalley, Li-Li and A. Marjatta Lyyra, *J.Mol.Spectrosc.* **155**, 184 (1992)

*Spectroscopie de la molécule K<sub>2</sub>*

- Amiot C., *J.Mol.Spectrosc.* **146**, 370 (1991)
- Heinze J., U. Schühle, F. Engelke and C.D. Caldwell, *J.Chem. Phys.* **87**, 45 (1987)
- Heinze J. and F. Engelke, *J.Chem. Phys.* **89**, 42 (1988)
- Huber K.-P. and Herzberg G. 1979 *Spectroscopic Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold)
- Jastrzebski W. and Kowalczyk P., *Chem.Phys.Lett* **206**, 69 (1993)
- Jong G. and W.C. Stwalley, *J.Mol.Spectrosc.* **154**, 229 (1992)(b)
- Jong G., H. Wang, C.-C. Tsai, W.C. Stwalley and A.M. Lyyra, *J.Mol.Spectrosc.* **154**, 324 (1992)(c)
- Jong G., L. Li, T.-J. Whang, W.C. Stwalley, J.A. Coxon, M. Li and A.M. Lyyra, *J.Mol.Spectrosc.* **155**, 115 (1992)(a)
- L. Li, A.M. Lyyra, W.T. Luh and W.C. Stwalley, *J.Chem.Phys.* **93**, 8452 (1990)
- Ross A.J., C. Effantin, J. d'Incan, R.F. Barrow and J. Verges, *Indian J. Phys.* **60B**, 309 (1986)



En vue d'interpréter des processus collisionnels entre atomes froids, nous avons déterminé les courbes de potentiel relatives aux états excités des molécules  $\text{Na}_2$  et  $\text{K}_2$  pour des distances interatomiques comprises entre 5 ua et 60 ua. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes différentes de potentiel effectif (potentiel modèle et pseudo-potentiel). Les deux approches donnent des résultats pratiquement identiques et les constantes spectroscopiques calculées diffèrent des données expérimentales de moins 1 %. De plus, pour les états très excités, nous avons mis en évidence la présence de puits de potentiel à des distances internucléaires supérieures à 20 ua. Les profondeurs de ces structures varient entre  $100 \text{ cm}^{-1}$  et  $2000 \text{ cm}^{-1}$  et leur existence peut modifier le déroulement d'un processus collisionnel aux très basses énergies.