

Orsay
n° d'ordre :

UNIVERSITÉ DE PARIS - SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

par

Arif Mehrez

Sujet

**Etude théorique des molécules polaires :
Structure électronique de BaF, CaF et KrH calculée par la
théorie de diffusion**

Soutenue le 04 juin 1996 à Orsay devant la Commission d'examen

M. Aubert-Frécon	Rapporteur
C. Boulet	
R. Mc. Carroll	Rapporteur
W. E. Ernst	
D. Gauyacq	
Ch. Jungen	

Table des matières

1	Introduction générale	11
I	CONCEPTS THÉORIQUES	19
2	Théorie du défaut quantique à plusieurs voies	23
2.1	Introduction	25
2.2	Diffusion et matrice de diffusion:	26
2.2.1	Systèmes à plusieurs voies	27
2.3	La matrice de réaction \mathcal{K} :	31
2.3.1	Signification physique des fonctions propres de \mathcal{K}	32
2.4	Théorie du défaut quantique à plusieurs voies	33
2.4.1	Elimination des voies fermées:	34
2.4.2	MQDT aux voies propres	35
2.4.3	Etats liés et formule de Rydberg	37
3	La théorie de la matrice-\mathcal{R}	43
3.1	Introduction	45
3.2	L'approche de Wigner-Eisenbud:	47
3.2.1	Relation entre la matrice- \mathcal{R} et la matrice de diffusion \mathcal{S} :	51
3.2.2	Dépendance de la matrice- \mathcal{R} de la zone de réaction:	52
3.2.3	Discussion de la convergence du calcul:	53
3.2.4	Correction de Buttle:	55
3.3	La méthode itérative aux voies propres:	56

3.3.1	Principe variationnel:	57
3.3.2	Calcul itératif:	59
3.4	Méthode non itérative aux voies propres:	60
3.4.1	Propriétés du système propre généralisé:	62
3.4.2	Procédure de Greene et Kim :	64
3.4.3	Contrôle du calcul variationnel:	67
II APPLICATION AUX MOLÉCULES POLAIRES		71
4	Application aux molécules polaires	75
4.1	Introduction	77
4.2	Études expérimentales:	78
4.2.1	Les halogénures des alcalino-terreux:	78
4.2.2	Les hydrures de gaz rares:	79
4.3	Hypothèse sur la nature de la liaison chimique:	79
4.3.1	Les halogénures d'alcalino-terreux:	79
4.3.2	Les hydrures de gaz rares:	83
4.4	Études théoriques antérieures :	84
4.4.1	Les halogénures des alcalino- terreux:	84
4.4.2	Les hydrures de gaz rares:	90
4.5	Le modèle du potentiel moléculaire:	90
4.5.1	Potentiel moléculaire de polarisation:	92
4.5.2	Partition de l'espace de potentiel moléculaire:	95
4.5.3	Approximation du champ atomique central à l'intérieur du premier centre:	101
4.5.4	Potentiel paramétrique de Klapisch:	103
4.5.5	Approche collisionnelle:	104
4.6	Fonctions et énergies propres du système:	105
4.6.1	Calcul de la phase accumulée:	112
4.6.2	Interaction Spin-Orbite:	114

4.7	Comparaison entre notre potentiel moléculaire et ceux des autres modèles présentés:	114
5	Résultats et interprétations	121
5.1	Introduction:	123
5.2	Paramètres de calcul spécifique à la molécule:	123
5.3	Paramètres de calcul:	128
5.4	Énergies et fonctions propres du système:	130
5.4.1	La molécule <i>BaF</i> :	131
5.4.2	Interaction électron-coeur moléculaire:	141
5.4.3	La molécule <i>CaF</i> :	144
5.5	Les séries non pénétrantes:	147
5.6	Effet du pouvoir de pénétration de l'orbitale <i>f</i> de Ba^+ dans <i>BaF</i> :	150
5.7	Interaction vibronique:	151
5.8	Résonance de forme dans la molécule <i>BaF</i> :	153
5.9	Interaction spin-orbite:	154
5.10	La molécule <i>KrH</i> :	155
5.11	Conclusion	156
III	ANNEXES	161
6	Conclusion générale	165
IV	APPENDICES	169

Dédicace

A la mémoire de mon très cher frère Ahmed Hamza Arif Trabelsi .

~~ 21 Juillet 1964 - 24 Mars 1996 ~~

Que sa mémoire reste éveiller dans mon esprit comme un astre scintillant dans les nuits obscures du désert.

Sa sagesse, sa patience, son sérieux et son obstination me serviront d'exemple.

La tendresse, la générosité et la serviabilité dont il faisait preuve en tout moment et toute circonstance seront mon guide dans ma vie ternie par sa disparition.

*A mes Parents,
à ma femme Kaouther,
à Héla,
à mes Frères et Soeurs,
et à tous ceux que j'aime.*

Orsay 1996

Remerciements

Je tiens en premier lieu à exprimer ma gratitude à M Christian Jungen pour avoir dirigé cette thèse avec beaucoup de dévouement et gentillesse ainsi que pour sa disponibilité et sa grande compétence.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Aubert-Frécon et Monsieur Mc. Carroll en acceptant de juger ce travail, je les remercie très vivement.

J'adresse mes remerciements à Madame Gauyacq, Monsieur Boulet et Monsieur Ernst pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail en acceptant de faire partie du jury.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé dans l'élaboration de ce manuscrit.

Je remercie Madame Sinzelle pour sa disponibilité et la patience dont elle a fait preuve pour résoudre tous les problèmes d'informatiques auxquels j'ai été confronté.

Je suis également heureux d'exprimer ma sympathie à tous mes camarades du laboratoire pour leur soutien et encouragement.

Je ne saurais oublier ma femme *Kaouther* qui m'a encouragé et soutenu durant toutes ces années. Je ne trouve pas de mots pour remercier celle que j'aime. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma reconnaissance et de mon affection.

ARIF Mehrez

Chapitre 1

Introduction générale

Orsay 1996

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de l'étude systématique de molécules polaires et en particulier des halogénures d'alcalino-terreux, des hydrures de gaz rares.

Il concerne un ensemble d'études théoriques quantitatives des spectres électroniques, des états de basse énergie jusqu'aux états de Rydberg, pour les molécules BaF , CaF et KrH . La structure électronique de ces composés est décrite par un modèle fondamentalement simple qui traite l'interaction électrostatique d'un électron solitaire avec un coeur moléculaire. Ce dernier est composé de deux centres atomiques à couches fermées:

- Le premier centre représente dans le cas des halogénures d'alcalino-terreux le cation métallique M^{2+} et dans le cas des hydrures de gaz rares l'atome du gaz rare.
- Le deuxième centre représente soit l'anion halogénure X^- soit le proton.

Dans le passé cette approche a été à l'origine de deux modèles dits ioniques:

1. Le modèle de la *polarisation électrostatique*: C'est un calcul semi-empirique basé sur une approche statique de l'interaction électronique. Il a été proposé par Rittner [1] en 1951 pour l'étude des systèmes polaires: les *halogénures d'alcalins*. Il a été adapté dans les années 80 pour les halogénures d'alcalino-terreux par Törring et al. [28, 29]. Ce modèle n'a pas cessé d'évoluer au fil des années. La version la plus récente a été présentée par Allouche et al.[3], en 1993.
2. Le modèle du *champ du ligand*: C'est un calcul quantique, prédictif, qui nécessite la connaissance des fonctions d'ondes de l'ion métallique. Il a été introduit dans les années 80 pour l'étude des molécules BaF et CaF par Bernath [13]. Depuis il a connu une grande évolution[25, 3] profitant des études effectuées sur les ions alcalino-terreux Ba^+ et Ca^+ [28], ...

Ces deux modèles et les quelques calculs *ab initio*[1, 2] ont pu suivre l'effort expérimental[13, 19, 17, 26] concentré jusqu'à une période récente sur les états de basse et moyenne énergie. La limitation de ces modèles ioniques aux basses énergies est inhérente à leur approche du

problème. En rattachant l'électron de valence exclusivement à l'ion métallique, les modèles ioniques sont incapables de tenir compte des phénomènes intervenant aux énergies plus élevées (où se situent les états de Rydberg).

Les études expérimentales sur ces molécules se sont multipliées ces quinze dernières années, elles portaient sur la structure électronique des états peu excités [13, 19, 26, 11]. Récemment, grâce aux progrès réalisés dans les moyens d'investigations expérimentales, lasers, détections, ..., les états de Rydberg des molécules CaF [16, 10] et BaF [16, 11] ont pu être étudiés. En ce qui concerne les hydrures de gaz rares, beaucoup de résultats expérimentaux ont été obtenus [31, 32] depuis leur découverte en 1970. Par contre les études théoriques ont été limitées aux premiers états de la molécule ArH [38, 39, 40].

Ainsi la présence d'un outil théorique fiable et précis est apparu indispensable pour accompagner cette abondance de résultats expérimentaux.

L'objectif de ce travail est donc le développement d'une approche adaptée à l'étude de la totalité du spectre discret des fonctions d'ondes, ceci pour les molécules fortement polaires et des complexes de Van der Waals.

A cette fin nous avons construit notre modèle en faisant appel à différentes méthodes: la M.Q.D.T, la matrice- \mathcal{R} et la M.S.M. En effet, pour décrire l'interaction à courte portée de l'électron de valence avec les atomes qui composent la molécule, l'approche de diffusion à plusieurs centres (M. S. M) nous a paru la mieux adaptée. Elle a été déjà utilisée par D. Dill à l'étude de la diffusion moléculaire et à la photoionisation[49, 50]. Nous l'avons utilisée en la combinant avec la méthode de la matrice- \mathcal{R} pour résoudre de manière variationnelle le problème à courte portée où les interactions sont complexes. La méthode de la matrice- \mathcal{R} permet de résoudre le problème électronique dans un volume fini sans se référer aux conditions asymptotiques nécessaires à la construction des solutions propres(énergies et fonctions d'onde) du système. A l'issue de cette étape nous extrayons les paramètres utiles à l'étude des interactions entre voies et à la construction des solutions par la théorie de défaut quantique à plusieurs voies (M. Q. D. T). Cette théorie est basée sur une approche collisionnelle et sur la notion de voie, qui regroupe tous les niveaux d'une série de Rydberg et son continuum adjacent. Elle permet d'exprimer un grand nombre d'observables spectroscopiques (section efficace, position, largeurs d'autoionisation ...) à l'aide d'un petit nombre de paramètres

physiques.

La combinaison des deux méthodes de matrice- \mathcal{R} et de la M.Q.D.T est relativement récente dans les applications moléculaires. Elle a été déjà appliquée en 1983 par Greene aux systèmes atomiques tel que l'hydrogène en champ magnétique [27]. Son application à la physique moléculaire a permis de surpasser les difficultés liées à l'accroissement du nombre de paramètres que rencontrait la M.Q.D.T. Ces paramètres étaient ajustés aux données expérimentales privant ainsi cet outil de son aspect prédictif. Les premières exploitations de la complémentarité de ces deux méthodes remontent aux années 80. Le Rouzo et Raseev l'ont appliquée à l'étude de la photoionisation de la molécule d'hydrogène [14, 15] et Ch. Greene et Yoo. [24] à l'étude des états électroniques doublement excités de la molécule d'hydrogène.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres. Les deux premiers sont consacrés à la présentation des outils théoriques, le troisième décrit leur application au problème posé. La présentation des résultats et leurs comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques antérieures font l'objet du quatrième chapitre.

- Le premier chapitre présente la théorie du défaut quantique à plusieurs voies avec une introduction brève à la théorie de diffusion.
- Dans le deuxième nous présentons la théorie de la matrice- \mathcal{R} , son développement au fil des années et son adaptation à l'étude des problèmes de physique moléculaire. Cependant nous allons insister sur l'approche de la matrice \mathcal{R} aux voies propres non itérative que nous avons utilisée dans cette étude.
- Le troisième chapitre traite essentiellement la description des systèmes polaires, BaF , CaF et KrH ainsi que celle des approches et modèles antérieurs utilisés pour l'étude de ces systèmes. Nous abordons la partition de l'espace en différentes zones d'interaction, la description quantique du mouvement électronique et la procédure de complémentarité de la matrice- \mathcal{R} et de la M.Q.D.T.
- Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats qui sont structurés en trois parties. La première contient la présentation du spectre d'énergie, des orbitales moléculaires, des fonctions d'ondes solutions du problème et les paramètres régissant

les différentes interactions dans la molécule BaF : interaction spin-orbite, vibronique, effet de pénétration, résonance de forme, ...ensuite la deuxième partie consacrée à ceux de la molécule CaF et la dernière au spectre de KrH .

Bibliographie

- [1] E. S. Rittner. J. Chem. Phys. 19,: 1030, 1951.
- [2] P. Bündgen et al. Chem. Phys. Lett. Vol 176, Nø 5,: 407, 1991.
- [3] Erik Westin. and Arne Rosén. Chem. Phys. Lett. Vol 149, Nø 3,: 239, 1988.
- [4] A. R. Allouche. et al. Chem. Phys. Vol 170,: 11, 1993.
- [5] A. R. Allouche, Thèse de doctorat, 1993 à l'univ. Claude Bernard-Lyon I.
- [6] T. Törring et al. J. Chem. Phys.; 81, Nø.10,:4614, 1984.
- [7] T. Törring et al. J. Chem. Phys.; 90, Nø.9,:4927, 1989.
- [8] Steven F. Rice et al. J. Chem. Phys.; 82, Nø.11,:5023, 1985.
- [9] J. W. C. Johns, J. Mol. Spectrosc.;36,:488, 1970.
- [10] G. Herzberg. Ann. Rev. Phys. Chem., 38,: 27, 1987.
- [11] G. Theodorakopoulos et I. D. Petsalakis. Chem. Phys. Lett.; 149,:196, 1988.
- [12] G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis et R. J. Buenker. Mol. Phys.;71,:1055, 1990.
- [13] M.C. Van Hemert et al. Chem. Phys.; 110,:55, 1986.
- [14] Zygmunt J.Jakubek et Robert W.Field . Phys. Rev. Lett.; 72, Nø14: 2169, 1994.
- [15] N. Harris. P.H.D, 1995 à Massachusetts Institute of Technology.
- [16] N. Harris et Ch. Jungen. Phys. Rev. Lett. Vol 70, Nø 17,: 2549, 1993.

- [17] Zygmunt J. Jakubek. P.H.D, 1995 au Massachusetts Institute of Technology.
- [18] M. Hafid, Thèse de doctorat, 1994 à Orsay.
- [19] P. F. Bernath, P.H.D, 1980 à M.I.T.
- [20] P.F.Bernath. et al. J.,Chem. Phys.;74,: 5508, 1981.
- [21] R.F.Barrow et al. Chem. Phys. Lett.; 147, Nø.6,: 535, 1988.
- [22] H. Le Rouzo and G. Raseev. Phys. Rev. A. Vol. 29, Nø 3,: 1214, 1984.
- [23] G. Raseev, J. Phys. B: At. Mol. and. Opt. Phys., 18,: 423, 1985.
- [24] Byungduk Yoo, P. H. D, 1990 à M. S. Louisiana State University.
- [25] D. Dill et J. L. Dehmer, J.Chem. Phys., Vol. 61, Nø 2,: 692, 1974.
- [26] J. L. Dehmer and D. Dill. Electron and photon molecule collisions, V. Mc Koy, T. Rescigno and B. Schneider, Eds. (plenum Press, New York. London, 1979).
- [27] Ch. H. Greene. Phys. Rev. A. Vol. 28, Nø 4,:2209, 1983.
- [28] M. Telmini, Thèse de doctrat, 1993 à Orsay.

Partie I

CONCEPTS THÉORIQUES

Chapitre 2

Théorie du défaut quantique à plusieurs voies

Orsay 1996

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à un rappel des outils théoriques que nous avons utilisés pour l'étude du spectre d'énergie des halogénures d'alcalino-terreux et les excimères. Cette étude, basée sur une approche collisionnelle, fait intervenir une multitude de voies en interaction. Nous allons d'abord décrire la théorie de la diffusion en introduisant la matrice de diffusion. Puis nous aborderons dans une seconde étape la théorie du défaut quantique à plusieurs voies, qui repose sur l'idée d'une paramétrisation des effets des interactions de courte portée à l'aide d'une famille de paramètres " défauts quantiques μ " peu dépendants de l'énergie. Ainsi on peut étudier les propriétés d'un électron évoluant dans un champ coulombien à très grande distance d'un coeur composé sans se soucier énormément de la dynamique de la particule à courte distance. Cette théorie trouve son origine dans l'interprétation de la formule de Rydberg qui donne l'énergie des niveaux (nl) d'une série de Rydberg à la suite de l'excitation successive d'un électron d'un atome à plusieurs électrons par rapport à la limite d'ionisation.

$$E_n = -\frac{Ryd}{(n - \mu_l)^2} \quad (2.1)$$

Ryd est la constante de Rydberg incluant la correction due à la masse finie de l'atome. Elle tient compte explicitement de la déviation de l'énergie le long d'une série par rapport à celle de l'atome d'hydrogène. Dans le cas d'une molécule, l'électron de valence évoluant très loin ne distingue plus les détails du coeur. En s'éloignant, l'électron voit sa vitesse décroître jusqu'à devenir comparable à celle du mouvement interne du coeur. L'électron venant d'heurter ou de pénétrer périodiquement le coeur, sent l'effet de l'évolution de celui-ci. Très près du coeur, Les interactions de courte portée sont énormes relativement à l'énergie asymptotique de l'électron incident ce qui explique la quasi indépendance en énergie des paramètres μ_l . La généralisation de la formule de Rydberg aux molécules est réalisée par l'introduction d'une dépendance de la distance internucléaire R du défaut quantique $\mu(R)$. La théorie du défaut

quantique à plusieurs voies a été introduite par Ham [2] puis développée par Seaton[1]. Son utilisation a été étendue à l'étude de différents systèmes composés: atome-électron, molécule-électron

2.2 Diffusion et matrice de diffusion:

Nous considérons dans une première étape le cas d'une collision élastique entre deux particules dont l'une " cible " est une source de potentiel $U(r)$, au cours de laquelle le nombre quantique orbital l et le spin s de la particule incidente sont conservés.

Pour définir le problème de diffusion, nous chercherons une solution v_l de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\frac{\partial^2 v_l}{\partial r^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] v_l = 0 \quad (2.2)$$

et possédant une forme asymptotique: $v_l \sim \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + n_l)$ correspondant à une onde plane comportant un déphasage. k représente le vecteur d'onde de la particule incidente. Cette forme asymptotique peut s'écrire comme une superposition d'une onde sphérique sortante $f^+(kr)$ et rentrante $f^-(kr)$:

$$v_l(r) = A [f_l^-(kr) - \mathcal{S}_l f_l^+(kr)] \quad (2.3)$$

Les fonctions $f^+(kr)$ et $f^-(kr)$ solutions de l'équation 2.2 possèdent les formes asymptotiques suivantes:

$$f^\pm = i^{l+1} \frac{\sqrt{\pi(2l+1)}}{kr} \exp(\pm i(kr - \frac{l\pi}{2})) \quad (2.4)$$

La fonction \mathcal{S}_l est un scalaire complexe qui représente l'amplitude de l'onde diffusée et qui s'exprime en fonction du déphasage η comme suit:

$$\mathcal{S}_l = \exp(2i\eta_l) \quad (2.5)$$

Nous pouvons généraliser la forme asymptotique de la solution v_l (2.3) en considérant le vecteur d'onde \vec{k} comme une variable complexe ce qui étend la fonction $\mathcal{S}_l(k)$ à tout le plan complexe de k . En particulier, quand le vecteur d'onde k parcourt l'axe des imaginaires ($k = \pm i\kappa$), l'expression 2.3 devient la forme asymptotique d'une fonction d'onde associée à l'énergie négative $E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} = -\frac{\kappa^2\hbar^2}{2m}$ où m est la masse réduite du système, et qui s'écrit comme suivant:

$$v_l \cong A i^l [\exp(-\kappa r) - (-1)^l \mathcal{S}_l \exp(\kappa r)] \quad (2.6)$$

Cette représentation de la fonction d'onde d'un état lié doit satisfaire aux conditions asymptotiques. Par conséquent le second terme mettant en jeu une exponentielle divergente ($e^{\kappa r}$); doit être nul:

$$\mathcal{S}_l \exp(\kappa r) = 0 \implies \mathcal{S}_l = 0 \quad (2.7)$$

Le zéro ($k = -i\kappa$), de la fonction \mathcal{S} appartenant à l'axe imaginaire négatif correspond aux états liés du système. Nous déduisons encore à partir de l'expression 2.5 que $\mathcal{S}_l \mathcal{S}_l^* = 1$.

Les zéros de \mathcal{S}_l sont donc obligatoirement des pôles de \mathcal{S}_l^* , ainsi les pôles de ($k = i\kappa$) de \mathcal{S} correspondent aussi à des états liés du système.

2.2.1 Systèmes à plusieurs voies

En général, nous sommes concernés par des situations de diffusion plus complexes; dans lesquelles l'état interne (énergie du mouvement relatif, spin, ...) du système est affectée. Dans ce cas il est nécessaire de prendre en compte, d'une manière explicite, la fonction

représentant l'état interne du système. Chacun de ces états internes définit une voie. L'étude de la possibilité de transition du système d'un état interne vers un autre est d'une importance capitale. En effet elle nous renseigne en partie sur l'échange et le transfert d'énergie, de quantité de mouvement entre les degrés de liberté externes et internes. Nous considérons la collision de deux particules pouvant posséder plusieurs états internes "voies"; la forme la plus générale de la fonction d'onde dans la voie γ peut s'écrire:

$$\Psi_\gamma = \Phi_\gamma(\omega)R_\gamma(r) \quad (2.8)$$

où $R_\gamma(r)$ représente la partie radiale de la fonction d'onde décrivant le mouvement relatif des deux particules et $\Phi_\gamma(\omega)$ représente la fonction d'onde contenant toutes les informations sur l'état interne des deux particules ainsi que les spins, les mouvements angulaires.

Il est difficile de déterminer la forme de la fonction $R_\gamma(r)$ qui décrit la diffusion dans la voie γ . En effet la détermination impliquera la résolution simultanée d'une série d'équations integro-différentielles et la prise en compte de tous les paramètres qui définissent la voie considérée. Cependant le formalisme de la matrice de diffusion \mathcal{S} nous permet une représentation, bien que formelle, de l'essentiel des grandeurs mesurables indépendamment des détails fins des mécanismes de diffusion. Néanmoins, l'évaluation des éléments de cette matrice pose une réelle difficulté.

En général, le moment angulaire total du système ainsi que sa projection sont conservés au cours de la collision. Cependant, dans ce qui suivra, et pour des questions de clarté et de simplicité nous supposerons que le nombre quantique orbital l , est un bon nombre quantique. Nous considérons l'interaction de deux systèmes avec un nombre quantique orbital relatif l , incident dans une voie γ , et émergeant de la collision dans certaines voies

- $\gamma' \neq \gamma$: la collision est inélastique.
- $\gamma' = \gamma$: la collision est élastique.

Ces voies correspondant à l'éloignement des deux particules (fragments) sont dites voies de *fragmentations*.

En absence de toute diffusion, la forme asymptotique de la partie radiale de la fonction d'onde partielle associée au nombre orbital l , dans une voie γ , s'écrit:

$$R_{\gamma}^0(r) \sim v_{\gamma}^{-\frac{1}{2}} r^{-1} A_{\gamma} \left[\exp i(-k_{\gamma} r - \frac{l\pi}{2}) - \exp i(k_{\gamma} r - \frac{l\pi}{2}) \right] \quad (2.9)$$

Le terme $v_{\gamma}^{-\frac{1}{2}}$ est un facteur de normalisation.

En présence de l'interaction, l'amplitude de l'onde sphérique *entrante* reste la même mais celle de l'onde sortante dans la voie γ est modifiée. La partie radiale de la fonction totale dans la voie γ devient:

$$R_{\gamma}^0(r) \sim v_{\gamma}^{-\frac{1}{2}} r^{-1} \left[A_{\gamma} \exp i(-k_{\gamma} r - \frac{l\pi}{2}) - B_{\gamma} \exp i(k_{\gamma} r - \frac{l\pi}{2}) \right] \quad (2.10)$$

où $B_{\gamma} = \mathcal{S}_{\gamma\gamma} A_{\gamma}$.

En plus, d'autres ondes apparaissent dans d'autres voies γ' dont les parties radiales sont décrites ainsi:

$$R_{\gamma'}^0(r) \sim v_{\gamma'}^{-\frac{1}{2}} r^{-1} B_{\gamma'} \exp i(k_{\gamma'} r - \frac{l\pi}{2}) \quad (2.11)$$

où $B_{\gamma'} = \mathcal{S}_{\gamma'\gamma} A_{\gamma}$.

Enfin, les fonctions $\mathcal{S}_{\gamma'\gamma}$ qui représentent les éléments d'une matrice dite de diffusion sont définis par la relation:

$$B_{\gamma'} = \sum_{\gamma} \mathcal{S}_{\gamma'\gamma} A_{\gamma} \quad (2.12)$$

qui relie l'amplitude de l'onde sortante dans la voie γ' à celle de l'onde entrante dans la voie d'incidence γ . La somme porte sur toutes les voies d'entrée γ qui composent l'onde incidente.

L'application de la loi de conservation du courant; exprimant l'égalité entre le flux entrant et le flux sortant total des particules nous donne:

$$\sum_{\gamma'\gamma} |\mathcal{S}_{\gamma'\gamma}|^2 = 1 \quad (2.13)$$

De plus, la matrice \mathcal{S} est symétrique et unitaire $\mathcal{S}\mathcal{S}^+ = 1$ où \mathcal{S}^+ est le conjugué hermétique de \mathcal{S} . Les sections efficaces partielles élastique et inélastique s'écrivent, dans ce cas, respectivement:

$$\begin{aligned} \sigma_{\gamma\gamma}^{l\text{él}} &\equiv |1 - \mathcal{S}_{\gamma\gamma}|^2 \\ \sigma_{\gamma\gamma}^{l\text{in}} &\equiv |\mathcal{S}_{\gamma\gamma}|^2 && \text{dans la voie } \gamma' \\ \sigma_{\text{in}}^l &\equiv 1 - |\mathcal{S}_{\gamma\gamma}|^2 && \text{dans toutes les voies } \gamma' \end{aligned}$$

ce qui donne une section efficace partielle:

$$\begin{aligned} \sigma^l &= \sigma_{\text{él}}^l + \sigma_{\text{in}}^l \\ &\equiv 2 - (\mathcal{S}_{\gamma\gamma} + \mathcal{S}_{\gamma\gamma}^*) \\ &\equiv 1 - \mathcal{R}el(e^{2i\eta_l}) \end{aligned}$$

$$\text{où } \eta_l = \alpha_l + i\beta_l$$

Ici, quelques remarques s'imposent:

1. Si $\beta_l = 0$ alors $\sigma_{\text{in}}^l = 0$ et σ^l atteint un maximum ainsi la collision est entièrement élastique.
2. Si $\alpha_l = 0$ et $\beta_l \neq 0$ alors $\sigma_{\text{in}}^l \equiv \exp(-2\beta_l)(\text{ch}(-2\beta_l) - 1) \neq 0$ et $\sigma_{\text{él}}^l \neq 0$.

2.3 La matrice de réaction \mathcal{K} :

Dans un problème de diffusion d'une particule, la forme asymptotique de la fonction d'onde stationnaire ayant une composante entrante dans la voie γ et des ondes diffusées dans toutes les voies γ' s'écrit à l'aide du formalisme de la matrice de diffusion \mathcal{S} comme suit:

$$\Psi_{\gamma}(E) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{\gamma'} \Phi_{\gamma'}(\omega) v_{\gamma'}^{-\frac{1}{2}} [f_{\gamma'}^{+}(k_{\gamma'}, r) \mathcal{S}_{\gamma'\gamma} - f_{\gamma'}^{-}(k_{\gamma'}, r) \delta_{\gamma'\gamma}] \quad (2.14)$$

Différentes voies γ' peuvent avoir des énergies internes $E_{\gamma'}$, des fragments différentes et probablement différentes masses réduites $m_{\gamma'}$. Le module du vecteur d'onde $k_{\gamma'}$, intervenant dans $f_{\gamma'}^{\pm}(k_{\gamma'}, r)$, à une énergie E , est donné par:

$$k_{\gamma'}^2 = 2m_{\gamma'}(E - E_{\gamma'}) \quad \text{en u.a} \quad (2.15)$$

La dimension de la matrice carrée \mathcal{S} est égale à N_0 , nombre de voies ouvertes (pour lesquelles $k_{\gamma'}^2 > 0$). Elle est aussi égale au nombre de solutions Ψ , indépendantes de l'équation de Schrödinger à l'énergie totale E , obéissant aux conditions de régularité à l'origine. Bien que ces N_0 solutions et essentiellement leurs formes asymptotiques caractérisent complètement les informations de la diffusion, elles présentent le défaut majeur d'une forte dépendance en énergie, pour les raisons suivantes:

1. La matrice \mathcal{S} possède une structures de pôles aux résonances par exemple autoionisation ou predissociation en physique moléculaire.
2. Loin des résonances, les déphasages propres issus de la diagonalisation de \mathcal{S} dépendent fortement de l'énergie à cause de la contribution du champs de longue-portée au déphasage.

Pour remédier à ces particularités, Seaton, dans les années 60, a développé la Théorie du Défaut Quantique (QDT), consistant à séparer le mouvement d'un électron atomique près du coeur et loin du coeur. La dépendance de la matrice \mathcal{S} est paramétrisée:

- au voisinage du coeur, par une matrice \mathcal{K} dite de *réactance* variant lentement avec l'énergie.
- loin du coeur, par une famille de paramètres dépendants de l'énergie, caractéristiques du potentiel à longue distance:
 - phases accumulées $\beta(E)$ pour des énergies négatives ($E \leq 0$).
 - déphasages $\eta(E)$ pour des énergies positives ($E > 0$).

Les deux matrices \mathcal{S} et \mathcal{K} sont reliées par la relation suivante:

$$\mathcal{K} = -i \frac{\mathcal{S} - 1}{\mathcal{S} + 1} \quad (2.16)$$

La diagonalisation de la matrice de réactance \mathcal{K} :

$$\mathcal{K} = \mathcal{U} \operatorname{tg}(\pi \underline{\mu}) \mathcal{U}' \quad (2.17)$$

fournie une famille de déphasages propres $\{\mu_\alpha\}_{\alpha=1, \dots, N}$ ¹ communs dans chaque voie de fragmentation γ' à toutes les fonctions propres $\{\Psi_\alpha(E)\}_{\alpha=1, \dots, N}$ associées.

2.3.1 Signification physique des fonctions propres de \mathcal{K}

Dans les années 70-75, Fano a proposé une interprétation physique aux valeurs $\operatorname{tg}(\pi \mu_\alpha)$ et vecteurs propres, $U_{i\alpha}$ de la matrice de réactance.

L'originalité de l'approche de Fano est l'interprétation simple et très physiques des fonctions propres de la matrice \mathcal{K} . En particulier, quand nous supposons qu'il n'y a pas d'interaction, au cours de la collision, entre les voies γ et γ' . Dans ces conditions, l'élément

¹La matrice tangente $\underline{\mu}$ est formée par les tangentes des éléments de $\underline{\mu}$.

de la matrice Hamiltonienne $H_{\gamma\gamma'} = 0$ et il n'y aura pas de diffusion de la voie γ vers les voies γ' dans le coeur ce qui implique aussi que $\mathcal{K}_{\gamma\gamma'} = 0$. Ainsi la matrice \mathcal{K} et l'Hamiltonien à courte portée sont diagonaux dans la même représentation.

Nous considérons maintenant une transition du coeur de l'état interne γ vers l'état final γ' résultante de la collision d'un électron avec un coeur. La transition ne peut avoir lieu qu'à l'intérieur d'un certain volume, ($r \geq r_0$) dit de réaction, délimitant l'extension du coeur.

Ainsi l'électron se trouvant dans la voie d'entrée γ rattachée à une énergie E_γ du coeur s'approche de celui en suivant la courbe de potentiel longue portée $V_\gamma(r)$ associée à la voie jusqu'à la frontière de la zone de réaction ($r = r_0$). A l'intérieur, le mouvement de l'électron est très compliqué et ne peut être décrit par aucun potentiel local, cependant le résultat de la collision avec le coeur à courte distance est la diffusion de l'électron et son émergence du coeur dans différents potentiels $V_{\gamma'}(r)$ associés à différentes voies de fragmentation.

En poussant plus loin ce concept, puisque les voies propres de diffusion $\{\Psi_\alpha\}$ sont identiques aux états propres de l'Hamiltonien à courte portée, la même transformation unitaire $\mathcal{U}_{\gamma\alpha}$ réduit \mathcal{K} et \mathcal{H} en forme diagonale. Chaque élément de matrice $\mathcal{U}_{\gamma\alpha}$ peut être interprété comme étant la projection de la fonction d'onde Ψ_γ de la voie de fragmentation γ sur l'état propre Ψ_α de collision (ou de l'Hamiltonien à courte portée).

2.4 Théorie du défaut quantique à plusieurs voies

L'extension du langage collisionnel au traitement des états liés ou autoionisants nécessite l'introduction de matrices d'ordre N qui tiennent compte explicitement des voies fermées ($N_c = N - N_0$). Cette généralisation est possible car à courte portée les fonctions d'ondes associées aux voies ouvertes ($E_\gamma \leq E$) et aux voies fermées ($E_\gamma \geq E$) ont un comportement très voisin à cause de la forte dominance des interactions de courte portée. Les différences n'apparaissent qu'aux grandes distances du coeur: un comportement oscillant dans les voies ouvertes et exponentiellement décroissant dans les voies fermées. L'équation exprimée dans la représentation de la matrice \mathcal{S} et étendue aux voies fermées, peut être écrite à courte distance à l'aide de la matrice \mathcal{K} comme:

$$\Psi_\gamma(E) = \sum_{\gamma'=1}^N \Phi_{\gamma'} [f(k_{\gamma'}r)\delta_{\gamma'\gamma} - \mathcal{K}_{\gamma'\gamma}g(k_{\gamma'}r)] \quad r \leq r_0 \quad (2.18)$$

où f et g sont des fonctions réelles définies à partir des fonctions f^\pm par la relation:

$$f^\pm = -g \pm if. \quad (2.19)$$

2.4.1 Elimination des voies fermées:

L'expression 2.18 contient des solutions divergentes physiquement inacceptables. Pour se ramener à des solutions physiques il est nécessaire d'éliminer les voies fermées. Il est possible de construire à partir de la matrice à courte portée \mathcal{K} une matrice \mathcal{K}^{phy} physique définie entre les voies ouvertes seulement. Elle est obtenue en partitionnant d'abord la matrice \mathcal{K} en quatre blocs sur l'ensemble des voies ouvertes O et celui des voies fermées C comme suit :

$$\mathcal{K} = \begin{pmatrix} \mathcal{K}^{oo} & \mathcal{K}^{co} \\ \mathcal{K}^{oc} & \mathcal{K}^{cc} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

L'application des conditions asymptotiques aux voies fermées aboutit à la définition de la matrice \mathcal{K} entre les voies ouvertes; à une énergie donnée:

$$\mathcal{K}^{phy} = \mathcal{K}^{oo} - \mathcal{K}^{oc} \left[\mathcal{K}^{cc} + tg \left(\underline{\beta}_c(E) \right)^{-1} \right] \mathcal{K}^{co} \quad (2.21)$$

La matrice carrée $\underline{\beta}_c(E)$ est diagonale et de dimension N_c , ces éléments sont les phases accumulées dans chaque voie fermée ($E_\gamma > E$).

2.4.2 MQDT aux voies propres

Introduit en physique nucléaire par Danos et Greiner [3], le formalisme a été adapté à la physique atomique et moléculaire par Fano(1970-1975)[4].

À l'extérieur de la zone de réaction, les fonctions d'ondes des voies propres Ψ_α peuvent s'écrire comme une superposition de fonctions d'onde des voies de fragmentation ayant le même défaut quantique propre μ_α :

$$\begin{aligned}\Psi_\alpha(E) &= \sum_{\gamma'} \Psi_{\gamma'}(\omega) U_{\gamma'\alpha} & (2.22) \\ &= \sum_{\gamma'} \Phi_{\gamma'}(\omega) U_{\gamma'\alpha} [f_{\gamma'}(r) \cos(\pi\mu_\alpha) - g_{\gamma'}(r) \sin(\pi\mu_\alpha)] & r > r_0\end{aligned}$$

L'élimination des composantes divergentes des voies fermées est réalisée en écrivant les solutions Ψ_ρ comme une superposition des voies propres Ψ_α :

$$\Psi_\rho(E) = \sum_{\alpha} \Psi_\alpha(E) A_\alpha(E) \quad (2.23)$$

puis en appliquant les conditions aux limites à grande distance nous imposons ainsi à chaque solution Ψ_ρ d'avoir une décroissance exponentielle dans chaque voie fermée ($\gamma \in C$) et des composantes des voies propres ($\gamma \in O$) de même déphasage propre $\eta_\rho = \pi\tau_\rho$. Ce qui nous conduit au système d'équations linéaires suivant:

$$\sum_{\alpha} F_{\gamma'\alpha}(E) A_\alpha(E) = 0 \quad \gamma' = 1, \dots, N. \quad (2.24)$$

où

$$F_{\gamma'\alpha} = \begin{cases} U_{\gamma'\alpha} \sin(\beta_{\gamma'} + \pi\mu_\alpha) & \gamma' \in C, \\ U_{\gamma'\alpha} \sin[\pi(-\tau_\rho + \mu_\alpha)] & \gamma' \in O. \end{cases} \quad (2.25)$$

$$= \begin{cases} +\sin(\beta_{\gamma'})\mathcal{C}_{\gamma\alpha} + \cos(\beta_{\gamma'})\mathcal{S}_{\gamma\alpha} & \gamma' \in C, \\ -\sin(\pi\tau_\rho)\mathcal{C}_{\gamma\alpha} + \cos(\pi\tau_\rho)\mathcal{S}_{\gamma\alpha} & \gamma' \in O. \end{cases} \quad (2.26)$$

où

$$\begin{cases} \mathcal{C}_{\gamma\alpha} = U_{\gamma\alpha}\cos(\pi\mu_\alpha) \\ \mathcal{S}_{\gamma\alpha} = U_{\gamma\alpha}\sin(\pi\mu_\alpha) \end{cases} \quad (2.27)$$

Pour que le système 2.24 ait des solutions non triviales, il faut que le

$$\det|F_{i\alpha}| = 0 \quad (2.28)$$

Le système 2.24 peut s'écrire sous la forme d'un système aux valeurs propres généralisé:

$$\Gamma\vec{A} = tg(\pi\tau_\rho)\Lambda\vec{A} \quad (2.29)$$

où

$$\Gamma_{\gamma'\alpha} = \begin{cases} U_{\gamma'\alpha}\sin(\beta_{\gamma'}(E) + \pi\mu_\alpha) & \gamma' \in C, \\ U_{\gamma'\alpha}\sin(\pi\mu_\alpha) & \gamma' \in O. \end{cases} \quad (2.30)$$

et

$$\Lambda_{\gamma'\alpha} = \begin{cases} 0 & \gamma' \in C, \\ U_{\gamma'\alpha}\cos(\pi\mu_\alpha) & \gamma' \in O. \end{cases} \quad (2.31)$$

Dans la région externe, les fonctions Ψ_ρ ont la forme suivante:

$$\Psi_\rho = \sum_{\gamma'=1}^{N_0} \Phi_{\gamma'}(\omega)\mathcal{T}_{\gamma'\rho} [f_{\gamma'}\cos(\pi\tau_\rho) - g_{\gamma'}\sin(\pi\tau_\rho)]$$

$$+ \sum_{\gamma=1}^{N_c} \Phi_{\gamma}(\omega) \mathcal{Z}_{\gamma\rho} [f_{\gamma} \cos(\beta_{\gamma}(E)) + g_{\gamma} \cos(\beta_{\gamma})] \quad (2.32)$$

où la fonction $f_{\gamma} \cos(\beta_{\gamma}(E)) + g_{\gamma} \cos(\beta_{\gamma}) = P_{\gamma}(\beta_{\gamma}(E), r)$ est exponentiellement décroissante. Les éléments de la matrice $\mathcal{T}(E)$ sont reliés à ceux de la matrice \mathcal{U} par :

$$\mathcal{T}_{\gamma\rho} = \sum_{\alpha=1}^N \mathcal{U}_{\gamma\alpha} \cos[\pi(-\tau_{\rho} + \mu_{\alpha})] \mathcal{A}_{\alpha\rho} \quad (2.33)$$

La matrice \mathcal{T} n'est autre que la matrice de vecteurs propres de la matrice de diffusion \mathcal{S} [5]. Les coefficients $\mathcal{A}_{\alpha\rho}$ sont normalisés par la condition d'orthogonalité de la matrice \mathcal{T} :

$$\sum_{\gamma=1}^{N_0} (\mathcal{T}_{\gamma\rho})^2 = 1. \quad (2.34)$$

D'autre part les coefficients $\mathcal{Z}_{\gamma\rho}$ du développement sur les voies fermées sont donnés par :

$$\mathcal{Z}_{\gamma\rho} = \sum_{\alpha=1}^{N_c} \mathcal{U}_{\gamma\alpha} \cos[\beta_{\gamma}(E) + \mu_{\alpha}] \mathcal{A}_{\alpha\rho} \quad (2.35)$$

2.4.3 Etats liés et formule de Rydberg

Si l'énergie E est telle que toutes les énergies E_{γ} rapportées aux seuils I_{γ} correspondants aux voies de fragmentations γ sont négatives, toutes les voies sont fermées. Alors toutes les composantes de la solution Ψ doivent s'annuler à l'infini et le système 2.24 se réduit à :

$$\det |\mathcal{U}_{\gamma\alpha} \sin(\beta_{\gamma}(E) + \mu_{\alpha})| = 0 \quad (2.36)$$

Dans le cas d'un système à une seule voie, la condition précédente se réduit à :

$$\sin(\beta_\gamma(E) + \mu_\alpha) = 0 \quad (2.37)$$

ce qui donne :

$$\beta_\gamma(E) + \mu_\alpha = (n_r + 1)\pi \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (2.38)$$

La signification de ce résultat est que la fonction d'onde doit avoir un nombre entier n_r de demi-longueur d'onde dans le domaine $0 < r < \infty$.

La distribution des niveaux dans un spectre dépend principalement du potentiel à longue-portée et peut être ainsi étudiée sans grande référence aux interactions à courte-portée. La séparation entre deux niveaux (E_n, E_{n+1}) est telle que:

$$\beta(E_{n+1}) - \beta(E_n) = \pi \quad (2.39)$$

Dans le cas d'un potentiel Coulombien $v(r) = -\frac{z}{r}$, la dépendance de β en énergie est exprimée analytiquement par:

$$\beta(E) = \pi(\nu - l) \quad (2.40)$$

$\nu = \frac{zm}{k}$ représente le nombre quantique effectif et où k représente le vecteur d'onde de l'électron.

l représente le nombre quantique orbital.

On en déduit que $\nu = n - \mu$ où $n = n_r + l + 1$ est le nombre quantique principal. Finalement on aboutit à la formule de Rydberg:

$$E_n = -\frac{mz^2}{2(n - \mu)^2} \quad (2.41)$$

soit:

$$\frac{-1}{(n - \mu)^2} \text{ en Rydberg.} \quad (2.42)$$

Bibliographie

- [1] M. J. Seaton. Quantum defect theory I. General formulation. Proc. Phys. Soc., 88,:801, 1966.
- [2] F. S. Ham. The quantum defect theory., Solid St. Phys., 1,: 127, 1955.
- [3] M. Danos and W. Greiner. Phys. Rev. 146: 708, 1966.
- [4] U. Fano. Phys. Rev. A, 2:353, 1970.
- [5] Ch. H. Greene and Ch. Jungen. Advances in atomic and molecular physics, Vol 21, : 51, 1985.

Chapitre 3

La théorie de la matrice- \mathcal{R}

Orsay 1996

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une théorie complémentaire à la M.Q.D.T. qui s'intéresse exclusivement à la région externe au coeur. La M. Q. D. T utilise l'information contenue dans les déphasages de la fonction d'onde de la particule à la sortie de la zone de réaction pour décrire l'interaction complexe au voisinage du coeur. Le coeur est traité comme une boîte noire dont les paramètres des voies d'entrée et de sortie définis à la frontière de la zone de réaction suffisent pour la définir. Par définition, une boîte noire électrique est caractérisée par ses paramètres d'entrée et de sortie qui définissent totalement son comportement vis à vis des systèmes électriques externes indépendamment de sa composition et des détails relevant de la conception du circuit interne.

Poussant l'analogie plus loin, nous pouvons établir une correspondance entre les paramètres d'entrée et de sortie d'une boîte noire électrique et ceux définis pour les voies d'entrée et de sortie à la surface de la zone de réaction pour une réaction donnée. La valeur du courant électrique et du potentiel correspondront respectivement à la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée dans chaque voie.

Une telle approche comme dans le cas d'une boîte noire fait abstraction des détails des phénomènes complexes qui se déroulent au sein du coeur, perdant ainsi une grande partie d'information concernant la dynamique régissant l'interaction de la particule avec le coeur. La théorie la matrice-R comble ce manque de l'information. Elle a été développée en physique nucléaire puis elle a été adoptée et adaptée pour l'étude de plusieurs phénomènes de physique atomique et plus récemment en physique moléculaire.

En 1937 Bethe[1] a proposé une interprétation des réactions nucléaires en termes de mécanisme du noyau composé suggéré précédemment par Bohr [2]. La réémission de la particule incidente entrante dans le coeur est supposée non instantanée. Elle est supposée être piégée pendant une longue durée comparée à la durée de la traversée du coeur. Tous les travaux se rapportant à ce sujet n'étaient pas basés sur une théorie rigoureuse et générale. En effet à cette époque, le seul outil théorique exploitable et adapté était la théorie de perturbation dépendante du temps. Elle a été développée par Weisskopf et Wigner [4] en physique atomique puis adaptée par Breit et Wigner [3] en physique nucléaire à l'étude des

réactions à une résonance isolée¹. Ils ont proposé une expression semi-empirique dite de Breit-Wigner [3] exprimant la section efficace, $\sigma(\alpha, \beta)$ d'une réaction (α, β) où α et β représentent respectivement la voie d'entrée et celle de sortie, au voisinage d'une résonance $E_{\alpha s}$ et pour un moment angulaire l donné;

$$\sigma_l(\alpha, \beta) \simeq (2l + 1)\pi \frac{\Gamma_\alpha^s \Gamma_\beta^s}{(E_\alpha - E_{\alpha s})^2 + (\frac{\Gamma^s}{2})^2}$$

où

$$\Gamma^s = \Gamma_\alpha^s + \Gamma_\beta^s$$

Les grandeurs $E_{\alpha s}$, Γ_α^s , Γ_β^s et Γ^s représentent respectivement l'énergie du niveau résonant, la largeur de la particule, la largeur de la réaction du niveau d'énergie $E_{\alpha s}$ et la largeur totale. Elles dépendent de l'énergie E . En pratique, on ajuste cette formule aux données expérimentales. Généralement la dépendance en énergie de $E_{\alpha s}$, Γ_α^s est ignorée.

En 1938 Kapur et Pereils [5] ont présenté une théorie rigoureuse indépendante de toute image physique particulière et toute approximation mathématique. Elle est basée sur la définition, dans un volume dit de réaction comparable aux dimensions nucléaires, d'une famille d'états formels décrivant les voies de réaction du système.

Breit(1940) [6] et Wigner(1946) [7] ont proposé deux approches différentes du problème de la dépendance de la section efficace de l'énergie et du rayon de la zone de réaction.

Les travaux de Wigner ont abouti à une formulation de la section efficace contenant une dépendance de l'énergie la plus explicite possible. Ce travail a constitué la première formulation de la théorie de la matrice- \mathcal{R} exposée pour la première fois en 1947 par Wigner et Eisenbud[8]. Depuis, cette théorie n'a pas cessé d'évoluer englobant d'autres systèmes plus complexes; trois corps, interaction électromagnétique, électron-molécule, électron-atome, particule de Dirac,...

Conscient de l'efficacité et de la fluidité conceptuelle du nouvel outil, les chercheurs ont

¹une résonance avec un niveau considéré assez distant 'isolé' du reste des niveaux pour qu'il ne subisse plus leur influence.

été tenté de le perfectionner et de l'adapter à d'autres disciplines. Dans ce courant d'idées, Jackson(1951) [10] a proposé une approche variationnelle de la formulation de la matrice- \mathcal{R} inspirée du principe variationnel de Kohn(1948) [9].

En 1966 un saut qualitatif a été effectué par Danos et Greiner[11]. Ils ont proposé une méthode itérative aux voies propres de la matrice- \mathcal{R} , en se basant sur les voies propres de collision, ce qui a présenté une élégante alternative de la formulation de Wigner-Eisenbud.

Les deux méthodes de W-E et la matrice-R itérative aux voies propres, ont été adaptées aux problèmes de physique atomique et moléculaire dans les années 1970, notamment par Burke[16] pour la première et par Fano [12] pour la deuxième.

Jugée lourde et difficile à mener en pratique, la méthode itérative a été abandonnée au profit d'une méthode dite aux voies propres directe (non itérative) développée en 1980 parallèlement par Greene en physique atomique et Le Rouzo et Raseev[14] [15] en physique moléculaire.

3.2 L'approche de Wigner-Eisenbud:

Dans les problèmes de collision, la définition de la matrice de diffusion ne dépend que des propriétés asymptotiques de la fonction d'onde dans les différentes voies, ignorant ainsi toute référence aux détails des événements dans la zone de réaction.

En général, le mouvement de la particule incidente à proximité du coeur ne peut être décrit par aucun potentiel local à cause de la complexité des interactions mises en jeu.

Une description complète et approfondie du mouvement dans cette région interne n'est ni nécessaire ni désirable au moins à ce stade préliminaire du traitement. Cependant la valeur de la fonction d'onde, ainsi que celle de sa dérivée à la surface de la zone de réaction à l'entrée de chaque voie suffisent pour définir le comportement de la fonction d'onde dans cette même voie. Ainsi toutes les informations utiles concernant le mouvement au sein de la zone interne sont contenues dans la valeur de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde.

Dans ce qui suivra, nous allons nous restreindre à un cas simple d'un système sans spin et avec un nombre quantique orbital $l=0$.

La détermination des éléments $\mathcal{R}_{\alpha\beta}$ de la matrice des dérivées logarithmiques et par

suite de la section efficace de réaction passe par plusieurs étapes:

1. Il faut définir une base $\{\Psi_s\}$ de fonctions propres de l'Hamiltonien à courte portée dans la zone de réaction :

$$H_{int}\Psi_s = E_s\Psi_s \quad (3.1)$$

Les fonctions propres Ψ_s s'écrivent comme une superposition des produits des fonctions Ξ_α qui représente la fonction de la voie α décrivant l'état interne du coeur et $\Phi_\alpha^s(r)$ qui décrit le mouvement relatif du coeur et de la particule incidente:

$$\Psi_s = \sum_\alpha \Xi_\alpha(\omega)\Phi_\alpha^s(r) \quad (3.2)$$

ω représente toutes les coordonnées indépendantes du coeur.

Les fonctions de cette base possèdent à la frontière $r_\alpha = R_\alpha$ de chaque voie d'entrée α des dérivées logarithmiques σ_α^2 :

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= \left[\int_\Sigma \int_\Omega \left(\frac{\partial \Psi_s}{\partial r_\alpha} \right)_{r_\alpha=R_\alpha} \Xi_\alpha^*(\omega) d\omega \left\{ \int_\Sigma \int_\Omega \Psi_s \Xi_\alpha^* d\omega \right\}^{-1} \right]_{r_\alpha=R_\alpha} \\ &= \left[\frac{\partial(r\Phi_\alpha^s)}{\partial r} \frac{1}{r\Phi_\alpha^s} \right]_{r=R_\alpha} \quad \alpha = 1, 2, \dots, N \end{aligned}$$

Σ étant la surface est définie par la frontière $r_\alpha = R_\alpha$.

2. A l'extérieur, on peut écrire la fonction d'onde $\Psi_\beta^\alpha(r_\alpha)$ dans la voie β comme un produit simple de la fonction de voie Ξ_β et de la fonction du mouvement relatif $\Phi_\beta^\alpha(r)$:

²Dans les travaux originels de W-E, la valeur de la dérivée logarithmique est prise nulle. Nous reviendrons sur ce point dans la suite.

$$\Psi_{\beta}^{\alpha}(r_{\alpha}) = \Phi_{\beta}^{\alpha}(r_{\alpha})\Xi_{\beta} \quad (3.3)$$

et de suite la fonction d'onde totale Ψ_{α} associée à l'énergie propre E_{α} :

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha} &= \sum_{\beta} \Psi_{\beta}^{\alpha} \\ &= \sum_{\beta} \Phi_{\beta}^{\alpha} \Xi_{\beta} \end{aligned}$$

Sur la frontière de la zone de réaction, cette fonction Ψ_{α} peut être exprimée à l'aide des fonctions internes Ψ_s comme suit:

$$\Psi_{\alpha} = \sum_{s=1}^{\infty} N_s^{\alpha} \Psi_s$$

avec

$$N_s^{\alpha} = \int_{\tau} \Psi_{\alpha} \Psi_s^* d\tau.$$

τ représente le volume de la zone de réaction.

3. La détermination des coefficients de développement N_s^{α} de la fonction externe sur la base discrète Ψ_s est l'étape essentielle de la formulation des éléments de la matrice des dérivées:

En exploitant l'orthogonalité des fonctions Ξ_{β} , on parvient à expliciter les coefficients du développement sous la forme:

$$N_s^{\alpha} = \frac{1}{E - E_s} \sum_{\beta} \left\{ \left[(r\Phi_{\beta}^{\alpha}) \frac{\partial(r\Phi_{\beta}^s)}{\partial r} - (r\Phi_{\beta}^s)(r\Phi_{\beta}^{\alpha}) \frac{\partial(r\Phi_{\beta}^{\alpha})}{\partial r} \right]_{r=R_{\beta}} \right\}$$

$$= \frac{1}{E_s - E} \sum_{\beta} \left\{ [R_{\beta} \Phi_{\beta}^s(R_{\beta})] \times \left[(r \Phi_{\beta}^{\alpha}) \sigma_{\beta} - \frac{\partial(r \Phi_{\beta}^{\alpha})}{\partial r} \right]_{r=R_{\beta}} \right\}$$

et la fonction d'onde Ψ_{α} :

$$\Psi_{\alpha} = \sum_s \left\{ \frac{\Psi_s}{E_s - E} \sum_{\beta} \left\{ [R_{\beta} \Phi_{\beta}^s(R_{\beta})] \times \left[(r \Phi_{\beta}^{\alpha}) \sigma_{\beta} - \frac{\partial(r \Phi_{\beta}^{\alpha})}{\partial r} \right]_{r=R_{\beta}} \right\} \right\} \quad (3.4)$$

Enfin, la détermination de la relation liant les fonctions radiales Φ_{γ}^{α} à leurs dérivées sur la surface de réaction $r = R_{\gamma}$ se déduit facilement de l'expression de Ψ_{α} :

$$\begin{aligned} R_{\gamma} \Phi_{\gamma}^{\alpha}(R_{\gamma}) &= R_{\gamma} \int_{\Omega} \Xi_{\gamma} \Psi_{\alpha} d\omega \\ &= R_{\gamma} \sum_s \left\{ \left\{ \int_{\Omega} \Psi_s \Xi_{\gamma} d\omega \right\} \frac{1}{E_s - E} \right. \\ &\quad \times \left. \left\{ \sum_{\beta} [R_{\beta} \Phi_{\beta}^s(R_{\beta})] \left[(r \Phi_{\beta}^{\alpha}) \sigma_{\beta} - \frac{\partial(r \Phi_{\beta}^{\alpha})}{\partial r} \right]_{r=R_{\beta}} \right\} \right\} \\ &= \sum_{\beta} \mathcal{R}_{\gamma\beta} [R_{\beta} \Phi_{\beta}^s(R_{\beta})] \times \left[(r \Phi_{\beta}^{\alpha}) \sigma_{\beta} - \frac{\partial(r \Phi_{\beta}^{\alpha})}{\partial r} \right]_{r=R_{\beta}} \quad (3.5) \end{aligned}$$

avec

$$\mathcal{R}_{\gamma\beta} = \sum_s \frac{1}{E_s - E} [R_{\gamma} \Phi_{\beta}^{\alpha}(R_{\gamma})] \times [R_{\gamma} \Phi_{\gamma}^s(R_{\beta})] [R_{\beta} \Phi_{\beta}^s(R_{\beta})] \quad (3.6)$$

3.2.1 Relation entre la matrice- \mathcal{R} et la matrice de diffusion \mathcal{S} :

La section efficace de diffusion est exprimée en fonction des éléments de la matrice- \mathcal{S} et non pas en termes des éléments de la matrice- \mathcal{R} . Il nous faut donc établir le lien entre ces deux formalismes, dans le but d'extraire les sections efficaces observées, à partir des propriétés internes du système dans la zone de réaction.

L'expression 3.5 qui exprime les liens entre les fonctions radiales Φ et leurs dérivées Φ' sur la surface de réaction, se transforme dans la représentation matricielle à l'expression symbolique très utile suivante:

$$\underline{\Phi} = \mathcal{R} [\underline{\Phi} \underline{\sigma}_0 - \underline{\sigma}^{\mathcal{R}} \underline{\Phi}] \quad (3.7)$$

$$= \mathcal{R} [\underline{\Phi} \underline{\sigma}_0 - \underline{\Phi}'] \quad (3.8)$$

où

$$\underline{\Phi}' = \underline{\sigma}^{\mathcal{R}} \underline{\Phi} \quad , \quad (3.9)$$

$$\text{avec} \quad \underline{\sigma}^{\mathcal{R}} = \underline{\sigma}_0 - \mathcal{R}^{-1} \quad , \quad [\underline{\sigma}_0]_{ij} = \sigma_i \delta_{ij} \quad \text{et} \quad [\underline{\Phi}]_{ij} = R_i \Phi_i \delta_{ij} \quad (3.10)$$

Rappelons que l'expression 3.5 peut s'écrire dans la représentation de la matrice- \mathcal{K} sous la forme:

$$\underline{\Phi}(R_\gamma) = \underline{f} - \mathcal{K} \underline{g} \quad (3.11)$$

où \underline{f} et \underline{g} sont les matrices associées aux fonctions régulières et irrégulières f et g et construites de la même manière que $\underline{\Phi}$.

Nous pouvons déduire la relation matricielle entre \mathcal{K} et \mathcal{R} de la manière suivante:

$$\mathcal{K} = [\underline{\sigma}^{\mathcal{R}} \underline{f} + \underline{f}'] [\underline{\sigma}^{\mathcal{R}} \underline{g} + \underline{g}']^{-1} \quad (3.12)$$

Dans le cas d'un problème à une seule voie, la relation 3.12 devient scalaire. A partir de l'expression 3.12 nous pouvons dériver une expression reliant \mathcal{S} et \mathcal{R} .

3.2.2 Dépendance de la matrice- \mathcal{R} de la zone de réaction:

Nous avons exprimé, dans la section précédente, la dérivée logarithmique σ de la solution du problème en terme de la matrice- \mathcal{R} et des dérivées logarithmiques des fonctions internes servant de base; comme suivant:

$$\underline{\sigma}^{\mathcal{R}} = -\mathcal{R}^{-1}(\underline{\sigma}_0) + \underline{\sigma}_0 \quad (3.13)$$

Dans le cas précis où la matrice $\underline{\sigma}_0$ [8] est réduite à la matrice nulle, la relation précédente prend une forme très simple:

$$\mathcal{R}(0) = -(\underline{\sigma}^{\mathcal{R}})^{-1} \quad (3.14)$$

et la matrice- \mathcal{R} coïncide avec la matrice inverse des dérivées logarithmiques de la solution sur la frontière de la zone de réaction.

Nous aboutissons ainsi, à un résultat très utile reliant $\mathcal{R}(\underline{\sigma}_0)$ et $\mathcal{R}(0)$:

$$\mathcal{R}^{-1}(\underline{\sigma}_0) = \mathcal{R}^{-1}(0) + \underline{\sigma}_0 \quad (3.15)$$

Dés lors la connaissance de la matrice- \mathcal{R} pour une valeur particulière de $\underline{\sigma}_0$, nous permet de déterminer cette grandeur pour n'importe quelle valeur de $\underline{\sigma}_0$.

Théoriquement, l'indépendance des résultats de la théorie de la matrice- \mathcal{R} , du choix du rayon de réaction est une conséquence directe de son indépendance des conditions aux frontières de la zone de réaction. La seule contrainte est que le rayon soit suffisamment grand pour contenir le coeur. En effet tant que nous sommes concernés par l'aspect formel de la théorie, σ_0 et R_0 ne sont que de simple paramètres ce qui n'est pas le cas en pratique où nous sommes amené à choisir des valeurs particulières pour ces deux paramètres afin de tirer le maximum de profit de la théorie.

3.2.3 Discussion de la convergence du calcul:

Nous allons aborder le problème de la convergence du calcul de la fonction \mathcal{R} , et nous nous limiterons au problème à une seule voie, cependant les arguments développés sont également valables dans le cas général à plusieurs voies. Comme nous l'avons précédemment vu, la fonction \mathcal{R} fait intervenir plusieurs paramètres; le rayon de la zone de réaction R_0 , la constante σ_0 et enfin la dimension n de la base des fonctions internes.

Dans le cas idéal d'une base infinie, le résultat est indépendant du rayon R_0 et la constante σ_0 . En effet σ_0 intervient uniquement dans la construction des fonctions de base. Donc, son choix est sans incidence sur la convergence. Néanmoins Mahaux et Weidenmüller[17] déconseillent les valeurs positives très grandes pour σ_0 .

Nous procédons pour l'analyse de l'influence des autres paramètres R_0 et n sur la convergence par étapes; nous commençons par discuter l'effet de la dimension n pour un rayon fixe ensuite discuter l'influence de ce dernier.

La raison principale de la lenteur de convergence du calcul de la matrice- \mathcal{R} par la méthode de W-E est la non-uniformité de la convergence de la série représentant le développement de la solution sur la base discrète.

En effet toute somme finie de fonctions de base

$$\Psi^n = \sum_{s=1}^n a_s \Psi_s \quad (3.16)$$

vérifie la condition sur la dérivée logarithmique:

$$\left[\frac{\frac{\partial(r\Psi^n)}{\partial r}}{r\Psi^n} \right]_{r=R_0} = \sigma_0 \quad r = R_0 \quad (3.17)$$

alors que la solution exacte Ψ vérifie la relation:

$$\left[\frac{\frac{\partial(r\Psi)}{\partial r}}{r\Psi} \right]_{r=R_0} = \sigma_0 + \frac{1}{\mathcal{R}} \quad r = R_0 \quad (3.18)$$

pour que ces deux relations soient équivalentes, il faut que $\mathcal{R} = \infty$. Cette condition est satisfaite dans le cas particulier où l'énergie E coïncide avec l'un des pôles de la fonction \mathcal{R} : $E = E_s$. Dans ce cas précis la convergence est assurée avec une seule fonction.

La fonction \mathcal{R} théoriquement construite sur une base infinie, est approchée par la somme finie

$$\mathcal{R}^n(E) = \sum_{s=1}^n \frac{[\Psi_s(R_0)]^2}{E_s - E} \quad (3.19)$$

Cette troncature n'est pas équivalente à celle de Ψ car les Ψ_s contribuent quadratiquement à \mathcal{R} . Pour tout développement fini de Ψ , nous ne pourrions pas imposer simultanément les deux conditions sur l'énergie et la dérivée logarithmique. La contribution;

$$\mathcal{R}^{n+1} - \mathcal{R}^n = \frac{[\Psi_{n+1}(R_0)]^2}{E_{n+1} - E} \quad (3.20)$$

de $\Psi_{(n+1)}$ à \mathcal{R}^{n+1} est d'autant plus faible que l'écart d'énergie $|E_{n+1} - E|$ est plus grand. Cette vue partielle n'est pas suffisante, car si nous pouvons classer les fonctions de base $\{\Psi_s\}$ suivant leurs énergies E_s , nous contrôlons moins leurs valeurs sur la surface ($r = R_0$). L'accumulation des petites contributions (qui deviennent positives à partir d'un certain rang n_0 ; $E_{n_0} - E > 0$) des Ψ_s altère le résultat d'autant plus qu'elles sont en nombre infini.

Sachant que dans une boîte, l'espacement des niveaux d'énergie évolue inversement aux dimensions de celle-ci; la dimension de la base nécessaire pour atteindre un degré de convergence donné est d'autant plus petite que le rayon R_0 l'est. Cependant nous ne pouvons pas faire décroître le rayon indéfiniment pour des raisons conceptuelles; en effet la zone de réaction doit contenir le coeur et n'exclure que la partie asymptotique du potentiel.

Cette lenteur de convergence a présenté un sérieux handicap pour la méthode de W-E et qui n'a pas pu être contournée qu'en 1967 par Buttle[18]. Ce dernier a présenté une procédure élégante pour estimer la partie ignorée de la série qui définit la fonction \mathcal{R} .

3.2.4 Correction de Buttle:

La troncature dans le développement de l'expression de la matrice- \mathcal{R} à un nombre fini de termes induit une erreur non négligeable et surtout une lenteur de la convergence du calcul. Ce défaut structurel a donc posé de réels problèmes à l'exploitation du formalisme de W-E d'autant plus que toute tentative d'évaluation directe de cette partie ignorée du développement, même numérique, est condamnée à l'échec. L'originalité de la procédure de Buttle est qu'il a attaqué le problème de manière indirecte, en évaluant la partie négligée sans avoir à la calculer explicitement.

En pratique le calcul principal est mené sur les niveaux les plus proches de l'énergie considérée, en ignorant complètement les niveaux distants. En effet l'importance de ces derniers réside en leurs nombres plus qu'en autre chose et leurs contributions individuelles est de plus en plus faibles d'autant que le rayon est plus petit et leurs écarts d'énergie considérée est plus grand. Cependant ils peuvent se combiner d'une façon cohérente et présenter un facteur important dans certains processus.

Le principe de la correction de Buttle est de résoudre le problème pour un potentiel $V^d(r)$; au lieu du potentiel réel $V(r)$, choisi tel que l'on puisse déterminer la solution exacte Ψ^d pour toute énergie E . La matrice $\mathcal{R}^d(E)$ associée à Ψ^d est

$$\mathcal{R}^d(E) = [\sigma^d - \sigma_0]_{r=R_0}^{-1} \quad (3.21)$$

Les solutions Ψ_s^d calculées avec la même condition σ_0 sur la dérivée logarithmique en $r = R_0$ et les énergies E_s^d permettent d'écrire $\mathcal{R}^d(E)$ explicitement sous la forme suivante:

$$\mathcal{R}^d(E) = \sum_{s=1}^n \frac{[\Psi_s^d(R_0)]^2}{E_s^d - E} + \sum_{s=n+1}^{\infty} \frac{[\Psi_s^d(R_0)]^2}{E_s^d - E}. \quad (3.22)$$

La correction de Buttle consiste à assimiler les niveaux distants de la solution physique aux niveaux calculés avec le potentiel $V^d(r)$; ainsi la solution \mathcal{R} associée au problème physique est déduite de la manière suivante:

$$\mathcal{R}(E) = \mathcal{R}^d(E) + \sum_{s=1}^n \left\{ \frac{[\Psi_s(R_0)]^2}{E_s - E} - \frac{[\Psi_s^d(R_0)]^2}{E_s^d - E} \right\} \quad (3.23)$$

Cette correction améliore assez bien la convergence pourvu que le choix du potentiel $V^d(r)$ soit judicieux; par exemple la partie orthogonale de $V(r)$. Dans ce cas les fonctions Ψ_s^d seront les fonctions propres non couplées du problème.

La méthode de W-E a été utilisée dans l'étude de nombreux processus dans différentes disciplines: en physique nucléaire; capture de neutron etc, en physique atomique; aux collision e^- -atome, e^- -ion, à la photoionisation, au calcul des coefficients de Van der Waals etc

3.3 La méthode itérative aux voies propres:

La méthode de W-E aboutit à une matrice- \mathcal{R} non diagonale; reliant les fonctions radiales de la particules entre elles. Par opposition à cette approche basée sur les voies de fragmentations, Danos et Greiner [11] ont développé une approche introduisant les voies propres de collisions. De cette manière ils obtiennent directement une matrice- \mathcal{R} diagonale mettant en évidence la proportionnalité, dans chaque voie, entre la fonction radiale et sa propre dérivée sur la surface de réaction. Appliquée en physique nucléaire, cette approche a été étendue aux problèmes de physique atomique et ceux de physique moléculaire par Fano et Lee[19] et

Raseev et Rouzo [20] respectivement.

La première approche part du problème précis de la lenteur de la convergence dans la méthode de W-E et s'inspire du cas particulier d'une résonance isolée. En effet l'échec de la convergence de la matrice tronquée \mathcal{R}^n construite sur une base finie et déduite d'une solution approchée Ψ^n , réside en partie du fait que les fonctions de bases Ψ_s , garde la même dérivée logarithmique sur la surface quelque soit l'énergie E considérée. Au lieu de procéder ainsi, on fait plusieurs essais de construction des fonctions de base Ψ_s^σ ; pour chaque énergie E; en faisant varier σ_0 ; jusqu'à ce que l'énergie E coïncide avec l'une des valeurs propres E_{s_0} . Dans ce cas, comme dans celui d'une résonance isolée, la convergence est assurée par une seule fonction de base, mais au pris de plusieurs itérations et un effort calculatoire important.

La deuxième approche repose sur la définition des voies propres de collisions. Dans la représentation aux voies propres, la connaissance du déphasage δ_α détermine la fonction Ψ_α de la voie α dans la zone externe et donc sa dérivée logarithmique sur la surface de réaction.

3.3.1 Principe variationnel:

Dans ce paragraphe nous exposons le principe variationnel de Ritz et nous mettons en évidence son équivalence avec un autre principe variationnel sur la dérivée logarithmique sur la surface de réaction. L'expression variationnelle usuelle de Ritz pour l'énergie dans un volume τ s'écrit :

$$\delta (\langle \Psi / H - E / \Psi \rangle_\tau) = 0 \quad (3.24)$$

où Ψ est la solution exacte de l'équation de Schrödinger associée à l'énergie E. Cette fonctionnelle doit être stationnaire par rapport à des variations $\delta\Psi$ du premier ordre de la

solution Ψ . En utilisant la notation générale:

$$H = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + U \quad (3.25)$$

où U est l'opérateur hermétique décrivant les termes de l'hamiltonien autres que cinétique, l'équation 3.24 se transforme en:

$$\langle \delta\Psi / -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2\Psi \rangle_\tau + \langle \Psi / -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2\delta\Psi \rangle_\tau + \langle \delta\Psi / (U - E)\Psi \rangle_\tau = 0 \quad (3.26)$$

L'application du théorème de Green nous donne pour la deuxième intégrale:

$$\langle \Psi / -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2\delta\Psi \rangle_\tau = \langle \delta\Psi / -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2\Psi \rangle_\tau - \frac{1}{2} \int_\Sigma |\Psi|^2 \delta \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial\Psi}{\partial n} \right) d\Sigma \quad (3.27)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation 3.26 et en utilisant le fait que Ψ est une solution de l'équation de Schrödinger on obtient la relation suivante:

$$\delta(\langle \Psi / H - E / \Psi \rangle_\tau) = -\frac{1}{2} \int_\Sigma |\Psi|^2 \delta \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial\Psi}{\partial n} \right) d\Sigma \quad (3.28)$$

Ainsi on établit l'équivalence: $\delta E = 0 \Leftrightarrow \delta \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial\Psi}{\partial n} \right) = 0$

Ainsi nous aboutissons à la conclusion très importante suivante, que le principe de Ritz est équivalent à un principe variationnel sur la dérivée logarithmique de Ψ sur la surface.

Fano et Lee [19] ont illustré cette symétrie de rôles de E et σ sous une forme différente mais équivalente:

$$\delta \left(\int_\tau \left[\frac{1}{2} |\Psi|^2 - \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{\Psi} \frac{\partial\Psi}{\partial r} \delta(r - R_0) - U(r) + E \right\} |\Psi|^2 \right] d\tau \right) = 0 \quad (3.29)$$

Où $\delta(r - R_0)$ est la fonction de Dirac.

La méthode itérative exploite cette symétrie de ces deux grandeurs, l'énergie et la dérivée logarithmique.

3.3.2 Calcul itératif:

Pour une énergie E donnée, le calcul itératif est réalisé sur des itérations sur la valeur de σ prise commune à toutes les voies. Pour chaque valeur de σ , on construit une base finie de fonctions $\{\Psi_s\}$ associées aux énergies propres $\{E_s\}$ et à la dérivée logarithmique σ sur la surface.

Développée sur cette base, et introduite dans l'équation 3.24, la fonction Ψ_σ est obtenue avec son énergie associée E_σ . Sachant que la valeur physique de $\sigma(E)$ est celle pour laquelle $E_\sigma = E$, l'énergie E_σ obtenue par ce principe variationnel est constamment comparée à E . Ainsi le calcul est refait avec une nouvelle valeur de σ jusqu'à coïncidence des deux énergies avec la précision désirée.

Dans le cas d'un problème à N voies la procédure de calcul est de conception identique, cependant le principe variationnel est appliqué pour chaque voie propre α et les itérations sont effectuées sur les défauts quantiques propres μ_α plutôt que sur les valeurs des dérivées logarithmiques et cela pour des raisons de commodité. En effet les dérivées logarithmiques peuvent prendre toutes les valeurs réelles tandis que les valeurs des μ_α sont définies modulo 1. Ceci permet d'utiliser les techniques graphiques pour déterminer les premières valeurs d'essai, ce qui présente une économie considérable d'effort calculatoire.

Dans la M.Q.D.T, la valeur de μ_α détermine, pour la voie α , la fonction d'onde externe ainsi cette valeur fixe les valeurs des dérivées logarithmiques $\sigma_{i\alpha}$ de la fonction propre Ψ_α pour chaque voie de fragmentation i , sur la surface de réaction.

On construit une base de fonctions telles que les fonctions externes aient la même dérivée logarithmique $\sigma_{i\alpha}$ dans chacune des voies de fragmentation i .

La diagonalisation de l'Hamiltonien sur cette base fournit des énergies propres $E_s(\mu_\alpha)$ dépendantes de μ_α . Le processus est répété jusqu'à l'obtention, dans toutes les voies propres α ;

$$\prod_{k=1}^N (E - E_k(\mu_\alpha)) = 0 \quad (3.30)$$

Cette méthode a pu surmonter l'handicapes de celle de W-E, cependant la nécessité de la diagonalisation de l'Hamiltonien à chaque itération a présenté un défaut majeur qui a limité l'expansion de son application.

3.4 Méthode non itérative aux voies propres:

Dans ce paragraphe notre intérêt sera porté sur la recherche d'une solution dont la dérivée logarithmique est constante en tout point de la surface de réaction Σ . Nous considérons une solution Ψ associée à l'énergie:

$$E = \left\{ \int_{\tau} \Psi^* \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \Psi + U \Psi \right) d\tau \right\} \left\{ \int_{\tau} \Psi^* \Psi d\tau \right\}^{-1} \quad (3.31)$$

et obéissant à la condition aux frontières de la zone de réaction:

$$\sigma = -\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \quad \text{sur } \Sigma \quad (3.32)$$

L'application du théorème de Green au numérateur de l'équation 3.31 la transforme en:

$$E = \left\{ \int_{\tau} \left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla} \Psi^* \vec{\nabla} \Psi + \Psi^* U \Psi \right] d\tau - \frac{1}{2} \int_{\Sigma} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial n} d\Sigma \right\} \times \left\{ \int_{\tau} \Psi^* \Psi d\tau \right\}^{-1} \quad (3.33)$$

En utilisant la définition 3.32 de σ dans l'intégrale de surface on obtient:

$$\sigma = \left\{ \int_{\tau} \left[\vec{\nabla} \Psi^* \vec{\nabla} \Psi + 2\Psi^*(E - U)\Psi \right] d\tau \right\} \left\{ \int_{\Sigma} \Psi^* \Psi d\Sigma \right\}^{-1} \quad (3.34)$$

Pour exploiter cette relation, nous développons la solution Ψ sur la base finie $\{\Psi_s\}_{s=1,n}$ définie dans le volume τ :

$$\Psi = \sum_{s=1}^n C_s \Psi_s \quad (3.35)$$

Le principe variationnel appliqué à σ impose que σ soit stationnaire par rapport à des variations du premier ordre de la fonction d'onde Ψ , nous conduit au système à n équations:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial C_s} = 0 \quad s = 1, \dots, n \quad (3.36)$$

qui peut être écrit sous la forme matricielle d'un système aux valeurs propres généralisé:

$$\underline{\Gamma} \vec{C} = \sigma \underline{\Lambda} \vec{C} \quad (3.37)$$

où \vec{C} est le vecteur associé à Ψ dans la base choisie. Les éléments de la matrice $\underline{\Lambda}$ des recouvrements des fonctions de base sur la surface Σ sont donnés par;

$$\Lambda_{kl} = \int_{\Sigma} \Psi_k \Psi_l d\Sigma \quad (3.38)$$

et les éléments de la matrice $\underline{\Gamma}$ sont donnés par;

$$\Gamma_{kl} = \int_{\tau} \left[-\vec{\nabla} \Psi_k \vec{\nabla} \Psi_l + 2\Psi_k (E - U) \Psi_l \right] d\tau \quad (3.39)$$

$$= 2 \int_{\tau} [\Psi_k (E - U) \Psi_l] d\tau - \int_{\Sigma} \Psi_k \frac{\partial \Psi_l}{\partial n} d\Sigma \quad (3.40)$$

ou encore sous forme plus compacte;

$$\Gamma_{kl} = 2(E O_{kl} - H_{kl} - L_{kl}) \quad (3.41)$$

où les éléments de la matrice \underline{O} représentent les intégrales de recouvrement entre les différentes fonctions Ψ_k de la base dans le volume τ et ceux de la matrice \underline{L} l'action de l'opérateur de Bloch $\delta(\Sigma - \Sigma_0) \frac{\partial}{\partial n}$.

3.4.1 Propriétés du système propre généralisé:

Hermiticité des matrices $\underline{\Gamma}$ et $\underline{\Lambda}$:

D'après les expressions 3.38 et 3.40, les matrices $\underline{\Gamma}$ et $\underline{\Lambda}$ sont réelles et symétriques, donc hermitiques. Par conséquent les valeurs propres σ_{β} et les fonctions propres Ψ_{β} du système 3.37 sont réelles. Cette propriété est d'une extrême utilité en pratique car on peut choisir des fonctions de base Ψ_s réelles, même si l'Hamiltonien H n'est pas hermitique dans la zone de réaction contrairement à l'opérateur $(H+L)$.

Orthogonalité des vecteurs propres:

Deux vecteurs propres \vec{C}_{β} et $\vec{C}_{\beta'}$ du système 3.37 associés respectivement à deux valeurs propres distinctes σ_{β} et $\sigma_{\beta'}$ sont orthogonaux. En effet les deux vecteurs vérifient le système généralisé:

$$\underline{\Gamma} \vec{C}_{\beta} = \sigma_{\beta} \underline{\Lambda} \vec{C}_{\beta} \quad (3.42)$$

$$\underline{\Gamma} \vec{C}_{\beta'} = \sigma_{\beta'} \underline{\Lambda} \vec{C}_{\beta'} \quad (3.43)$$

Si on multiplie la deuxième équation par \vec{C}_β et on utilise l'hermiticité de $\underline{\Gamma}$ et $\underline{\Lambda}$ on obtient:

$$(\sigma_\beta - \sigma_{\beta'}) \vec{C}_\beta \underline{\Lambda} \vec{C}_{\beta'} = 0 \quad (3.44)$$

Ce qui implique que $\vec{C}_\beta \underline{\Lambda} \vec{C}_{\beta'} = \delta_{\beta\beta'}$ qui n'est autre que

$$\langle \Psi_\beta / \Psi_{\beta'} \rangle_\Sigma = \delta_{\beta\beta'}. \quad (3.45)$$

Propriétés générales de la base, critères de choix:

Dans cette méthode, on introduit une souplesse dans le choix des fonctions de base. En effet contrairement à la méthode de W-E où les fonctions de base ont une même condition nulle sur la dérivée logarithmique sur la frontière Σ , ici elles sont calculées avec différentes. Leur choix est unique pour toutes les énergies contrairement à la méthode itérative.

Généralement on subdivise la base en deux familles de fonctions $\{\Psi_{s1}\}$, $\{\Psi_{s2}\}$, de tailles inégales, chacune définie par un couple de valeurs de la dérivée logarithmique sur la frontière Σ indépendantes $(\sigma_1, \sigma_2) = (\infty, \neq 0)$. Le choix du couple de dérivée logarithmique $(\sigma_1, \sigma_2) = (\pm 1)$ est moins fréquent. La base est formée en grande partie

par des fonctions nulles sur la frontière de la surface de la zone de réaction ($\sigma_1 = \infty$). Elles représentent les voies fermées. L'introduction, en petit nombre, de fonctions Ψ_s^o des voies ouvertes ($\sigma = 0$) trouve sa justification dans le fait que la famille de fonctions $\{\Psi_s^c\}$ de voie fermée peut décrire des états profonds où toutes les particules seront confinées au volume de réaction, mais elle est incapable de décrire convenablement des processus mettant en jeu des voies ouvertes. Théoriquement aucune condition d'orthogonalité n'est imposée à ces deux types de familles de fonctions, bien qu'en pratique les fonctions fermées sont prises orthonormées. Cette base est de très grande taille. Elle peut contenir plusieurs centaines

de fonctions par exemple dans notre application nous avons utilisé des bases de dimension atteignant la centaine.

Il est préférable que les fonctions de voies ouvertes aient des dérivées logarithmiques finies, non nulles et différentes entre elles.

Nombre de solutions:

Le nombre de solutions dégénérées indépendantes du système propre généralisé est égal au rang de la matrice $\underline{\Lambda}$. Physiquement, le nombre de solutions indépendantes doit se confondre avec le nombre de voies de fragmentation. Une brève preuve a été présentée par H.Le.Rouzo et G.Raseev [14].

3.4.2 Procédure de Greene et Kim :

Cette procédure[16] améliore l'efficacité et la rapidité de la résolution du système propre généralisé 3.37. Elle permet d'économiser l'effort calculatoire et d'éviter les difficultés numériques inhérentes à la grande dimension de la base. Cette procédure s'inspire des propriétés de la base définie par les conditions sur les dérivées logarithmiques $(\sigma_1, \sigma_2) = (\infty, \#0)$. Les fonctions de voies fermées ayant une dérivée logarithmique sur la frontière Σ infinie, sont nulle sur cette surface ce qui donne une matrice $\underline{\Lambda}$ de la forme suivante:

$$\underline{\Lambda} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \underline{\Lambda}^{oo} \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

de même on subdivise la matrice $\underline{\Gamma}$:

$$\underline{\Gamma} = \begin{pmatrix} \underline{\Gamma}^{cc} & \underline{\Gamma}^{co} \\ \underline{\Gamma}^{oc} & \underline{\Gamma}^{oo} \end{pmatrix} \quad (3.47)$$

ainsi que le vecteur \vec{C} : $\vec{C} = \begin{pmatrix} \vec{C}^c \\ \vec{C}^o \end{pmatrix}$

où les indices o et c font références aux caractères fermées et ouverts (closed,open) des fonctions de base.

De cette manière le système généralisé 3.37 peut être scinder en deux sous systèmes couplés:

$$\underline{\Gamma}^{cc}\vec{C}^c + \underline{\Gamma}^{co}\vec{C}^o = 0 \quad (3.48)$$

$$\underline{\Gamma}^{oc}\vec{C}^c + \underline{\Gamma}^{oo}\vec{C}^o = \sigma \underline{\Lambda}^{oo}\vec{C}^o \quad (3.49)$$

L'élimination de 3.49 de la projection de \vec{C} sur la famille des fonctions fermées de la solution du système nous fournit le système suivant:

$$\underline{\Omega}\vec{C}^o = \sigma \underline{\Lambda}^{oo}\vec{C}^o \quad (3.50)$$

$$\text{où } \underline{\Omega} = \underline{\Gamma}^{oo} - \underline{\Gamma}^{oc}(\underline{\Gamma}^{cc})^{-1}\underline{\Gamma}^{co}$$

La dimension de $\underline{\Omega}$ est égale à celle de $\underline{\Lambda}^{oo}$ c'est à dire le nombre de fonctions ouvertes n_o dans la base. La résolution du système 3.50 donne un même nombre de solutions caractérisées par leurs valeurs propres associées σ_β et leurs projections sur l'espace des fonctions ouvertes \vec{C}_β^o . La dernière étape dans ce traitement est réservée à la reconstitution de la totalité des solutions sur la base. Pour cela on réinjecte la solution \vec{C}_β^o dans l'équation 3.48. On obtient la deuxième partie \vec{C}_β^c du vecteur solution:

$$\vec{C}_\beta^c = -(\underline{\Gamma}^{cc})^{-1}\underline{\Gamma}^{co}\vec{C}_\beta^o \quad (3.51)$$

Alors les fonctions propres Ψ_β solutions du calcul variationnel sont données par le développement suivant:

$$\Psi_\beta = \sum_{s=1}^{n_c} C_{\beta s}^c \Psi_s^c + \sum_{s=1}^{n_o} C_{\beta s}^o \Psi_s^o \quad (3.52)$$

Dans l'espace des fonctions fermées, la matrice des recouvrements \underline{Q}^{cc} est égale à l'identité et la matrice \underline{L}^{cc} est identiquement nulle.

Ces observations permettent de réduire la matrice $\underline{\Gamma}^{cc}$ à:

$$\underline{\Gamma}^{oo} = 2(E\underline{I}^{cc} - \underline{H}^{cc}) \quad (3.53)$$

Cette résolution prend beaucoup de temps à cause de la dépendance en énergie de la matrice $\underline{\Omega}$ et de la nécessité d'inverser $\underline{\Gamma}^{cc}$ pour chaque énergie. Pour remédier à ce problème, on diagonalise la grande partie de l'Hamiltonien \underline{H}^{cc} . Cette opération est indépendante de l'énergie donc elle est réalisée une seule fois.

Dans la nouvelle base formée par les vecteurs propres associés aux valeurs propres E_λ de \underline{H}^{cc} , les éléments de la matrice $\underline{\Omega}$ s'écrivent :

$$\Omega_{kk'} = \Gamma_{kk'}^{oo} - \frac{1}{2} \sum_\lambda \Gamma_{k\lambda}^{oc} \frac{1}{(E - E_\lambda)} \Gamma_{\lambda k'}^{co}. \quad (3.54)$$

Expression de la matrice- \mathcal{R} :

Pour construire la matrice- \mathcal{R} on a besoin en plus des valeurs propres σ_β , des vecteurs propres \vec{C}_β qui ne sont autre que les projections des solutions Ψ_β sur les fonctions Ψ_k de base sur la surface Σ .

$$C_{\beta k} = N_\beta^{-1} \times \left\{ \int_\Sigma \Psi_k \Psi_\beta d\Sigma \right\}$$

où
$$N_\beta = \sum_k |C_{\beta k}|^2.$$

La matrice- \mathcal{R} est ainsi donnée par:

$$\mathcal{R}_{kl} = \sum_{\beta} C_{k\beta} \sigma_{\beta}^{-1} C_{\beta l}. \quad (3.55)$$

3.4.3 Contrôle du calcul variationnel:

La qualité de la résolution numérique du système généralisé 3.37 dépend du choix des fonctions de base discrète, de la taille de la base et de la qualité du développement de la fonction d'onde. Il est primordial de contrôler la qualité de la résolution du système aux valeurs propres généralisé. Deux types de tests sont possibles: l'un portant sur la valeur de la dérivée logarithmique et l'autre sur l'énergie des fonctions propres. Ces deux tests sont équivalents et visent à contrôler la qualité des valeurs de ces deux grandeurs celles fournies par la résolution du système approché comparées à celles obtenues à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger exacte.

1. Nous comparons les valeurs propres σ_{β} fournie par la résolution directe du système aux valeurs propres généralisé à celles obtenues par calcul directe à partir de l'équation 3.32:

$$\Delta\sigma = |\sigma_{\beta} - \sigma_{\beta}^d| \quad \beta = 1, \dots, N_{sol} \quad (3.56)$$

2. Le deuxième test compare la valeur de l'énergie E pour laquelle on mène le calcul à celles E_{β} associées aux différentes fonctions propres Ψ_{β} obtenues à la suite de la résolution du système. Pour cela nous revenons à l'équation de Schrödinger 3.32 appliquée à une fonction propre $|\Psi_{\beta}\rangle$ du système. En appliquant maintenant le bras $\langle\Psi_{\beta}|$ nous obtenons l'énergie associée E_{β} :

$$\langle \Psi_\beta | (H - E_\beta) | \Psi_\beta \rangle = 0 \quad (3.57)$$

$$= \vec{C}_\beta^t \underline{H} \vec{C}_\beta - E_\beta \vec{C}_\beta^t \underline{Q} \vec{C}_\beta \quad (3.58)$$

Nous injectons à ce stade l'expression de \underline{H} nous faisons apparaître l'énergie E à laquelle le calcul est réalisé:

$$\vec{C}_\beta^t \underline{H} \vec{C}_\beta - E_\beta \vec{C}_\beta^t \underline{Q} \vec{C}_\beta = 0 \quad (3.59)$$

$$= \vec{C}_\beta^t \left(\frac{1}{2} \sigma \underline{\Gamma} - E \underline{Q} - \underline{L} \right) \vec{C}_\beta \quad (3.60)$$

En réarrangeant les termes nous déduisons la relation voulue:

$$E - E_\beta = \left(\vec{C}_\beta^t \underline{Q} \vec{C}_\beta \right)^{-1} \left\{ \vec{C}_\beta^t \left(\frac{1}{2} \sigma \underline{\Gamma} - \underline{L} \right) \vec{C}_\beta \right\} \quad (3.61)$$

Bibliographie

- [1] H. A. Bethe. *Revs. Modern. Phys.* 9, :69, 1937.
- [2] N. Bohr. *Nature*, 137, :344, 1936; *Science* 86, :161, 1937.
- [3] G. Breit. and E. P. Wigner., *Phys. Rev.* 49,: 519, 1936.; 49,: 642, 1936.
- [4] V. H. Weisskopf. and E. P. Wigner., *Z. Physik*, 63,: 54, 1930. ;65,: 18, 1930.
- [5] P. L. Kapur. and R. E. Peierls., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 166,: 277, 1938.
- [6] G. Breit., *Phys. Rev.*, 58,: 506, 1940.
- [7] E. P. Wigner., *Phys. Rev.*, 70,:15, 1946. ;70,:606, 1946.
- [8] E. P. Wigner. and L. Eisenbud., *Phys. Rev.*, 72,:29, 1947.
- [9] W. Kohn., *Phys. Rev.*, 74,:1763, 1948.
- [10] J. L. Jackson. *Phys. Rev.*, 83,:301, 1951.
- [11] M. Danos. and W. Greiner., *Phys. Rev.*, 146,:708, 1966.
- [12] U. Fano., *Phys. Rev.*, A, 2:353, 1970.
- [13] P. G. Burke. A. Hibbert. and W. D. Robb., *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, 4,:153, 1971.
- [14] H. Le. Rouzo. and G. Raseev., *Phys. Rev. A*. 29,:1214, 1983.
- [15] G. Raseev. , *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, 18,:423, 1985.

- [16] P. G. Burke. and W. D. Robb., *Adv. At. Mol. Phys.*, 11,:145, 1975.
- [17] C. Mahaux. and H. A. Weidenmüller., *Phys. Rev.*, 170,:847, 1968.
- [18] P. J. A. Buttle., *Phys. Rev.*, 160,:719, 1967.
- [19] U. Fano. and C. M. Lee., *Phys. Rev. Lett.*, 31,:1573, 1973.
- [20] G. Raseev. and H. Le. Rouzo., *Phys. Rev., A.*, 27,:268, 1983.
- [21] C. H. Greene. and Longhuan. Kim., *Phys. Rev., A.*, 38,:5953, 1988.
- [22] C. H. Greene., *Phys. Rev., A.*, 28,:2209, 1983.

Partie II

APPLICATION AUX MOLÉCULES POLAIRES

Chapitre 4

Application aux molécules polaires

Étude des états excités des halogénures d'alcalino-terreux
et les hydrures de gaz rares

Orsay 1996

4.1 Introduction

Dans les deux chapitres précédents nous nous sommes intéressés à l'aspect formel et purement théorique du sujet. Dans ce chapitre nous allons décrire les systèmes que nous allons étudier.

Nous avons étudié deux types de molécules:

1. Les *halogénures des alcalino-terreux*, précisément le *fluorure de calcium*, CaF , et le *fluorure de baryum*, BaF .

Ce sont des molécules à liaison fortement ionique, de type MX où M représente l'élément métallique (Ca , Ba ... etc) et X l'élément halogène (F , Cl ... etc).

Elles ont suscité la curiosité des chercheurs en raison de la particularité de leurs spectres. Les travaux concernant ces composés se sont succédés surtout ces dernières années. Ils étaient réalisés d'une façon systématique en suivant la série des halogénures et celle des alcalino-terreux. Ceci a permis de suivre qualitativement et quantitativement l'évolution de l'influence des propriétés atomiques des composants, essentiellement celles de l'ion métallique, dans celles des états moléculaires. De ce point de vue cette catégorie présente une opportunité unique pour étudier la transition de systèmes atomiques relativement connus vers les systèmes composés plus complexes.

2. Les molécules dites *protonées* ou *hydrures de gaz rares* KrH et ArH , appelées aussi *excimères* en raison de l'instabilité de leur état fondamental et la stabilité ou la métastabilité de leurs états excités. La courbe de potentiel de l'état fondamental est fortement dissociative à l'exception d'un faible puits à grande distance dû à l'interaction de *Van der Waals*. Les états électroniques de ces composés s'apparentent à ceux des alcalins isoélectroniques.

Le fait de posséder des états excités qui sont plus liants que l'état fondamental ne présente pas une exclusivité des excimères. En effet plusieurs molécules plus familières possèdent une telle propriété: NO , FO , O_2 , F_2

4.2 Études expérimentales:

4.2.1 Les halogénures des alcalino-terreux:

Les premières mesures en absorption ont été réalisées en 1928 par Walters et Barratt [3] sur la molécule $CaCl$ à la suite des observations " accidentelles" des premières bandes par Olmsted [1] en 1906 et Eagle [2] en 1909.

Jusqu'à une période récente, les expériences avaient pour objet exclusivement la mesure et l'identification des états de basse et moyenne énergie. La spécificité du spectre de ces composés, empilement et entassement des premiers états ainsi que leurs fortes interactions mutuelles, ont exigé l'utilisation de plusieurs techniques de mesure, spectroscopie par transformée de Fourier, spectroscopie micro-ondes, résonance à deux photons, etc

Au cours des années 80 Field et al. ont réalisé une étude expérimentale concernant la série des composés BaF , CaF , $CaBr$, CaI [12] en utilisant différentes techniques à savoir la spectroscopie par excitation laser, la résonance à deux photons, la spectroscopie par fluorescence intermodulée et fluorescence induite par laser. Dans les années qui ont suivi, la collaboration intense et fructueuse entre différents groupes, principalement ceux de Lyon et Orsay, a fourni une quantité considérable de résultats d'excellente qualité concernant les molécules BaF et CaF , permettant ainsi une meilleure détermination des constantes moléculaires et des positions relatives des états de basse et moyenne énergie. En ce qui concerne BaF , la caractérisation des sept états les plus bas a été réalisée en 1990 par C. Effantin et al [18, 19] celle des deux états E' et E'' par A. Bernard et al. en 1991 [20] suivi par celle des états B , D , D' , $E^2\Sigma^+$ et C , $F^2\Pi$ [21] par A. Bernard et al. en 1992. Les techniques utilisées dans ces études expérimentales consistaient en l'étude de spectres de fluorescence induite par laser ou de spectres d'émission thermique, enregistrés à haute résolution par spectrométrie à transformée de Fourier. L'identification et la caractérisation de l'état métastable $A'^2\Delta$ de BaF [17] a été réalisée par R. F. Barrow et al. et celle de $B'^2\Delta$ de CaF [22, 23] par J. d'Incan et al. et J. Verges et al.. L'étude des états $C^2\Pi$ et $D^2\Sigma^+$ [24] ont été réalisées en 1993 par C. M. Gittins et al..

L'exploration expérimentale, par l'étude des spectres de fluorescence d'excitation par

résonance à deux photons, des états de Rydberg de CaF[15] et BaF[16] est relativement récente. Elle a permis d'identifier de nombreuses séries de Rydberg: en nombre de 6 pour le CaF et 10 pour le BaF.

4.2.2 Les hydrures de gaz rares:

La découverte de ces molécules remonte à 1970 lorsque J.W.C. Johns [31] observe une bande très intense vers une longueur d'onde de 7670 \AA , dans une décharge dans un mélange d'argon (Ar) et de H_2 . Plus récemment plusieurs transitions entre états de Rydberg de la molécule ArH ont été observées. En effet elles étaient identifiées par Herzberg et al. [32] à la suite de l'observation d'autres branches Q, P et R et des branches O et S. L'observation des premiers spectres de la molécule de KrH a été réalisée en 1986 par I. Dabrowski et al. [36]. Ces spectres ont mis en évidence l'existence de nombreuses transitions s'étendant de l'ultraviolet au proche infrarouge. Les séries de Rydberg ont été identifiées en 1988 par les mêmes auteurs [36, 37].

4.3 Hypothèse sur la nature de la liaison chimique:

4.3.1 Les halogénures d'alcalino-terreux:

Ces molécules sont fortement polaires (voir les tableaux 1 et 2). Cette polarité s'explique par la faible différence entre l'affinité électronique de l'halogène $E(X)$ (tableau 3) et l'énergie d'ionisation de l'élément alcalino-terreux $I(M)$ (tableau 4). D'après le critère de *Herzberg* le caractère ionique d'une molécule est directement relié à la distance R_x du point d'intersection de la courbe représentant l'interaction purement coulombienne du potentiel ionique ¹ avec la droite horizontale d'ordonnée égale à l'énergie de dissociation de la molécule. Il est donné

¹Cette courbe est calculée dans l'hypothèse d'une liaison purement ionique

par la formule suivante:

$$V_{\text{coul}}(R_x) = \frac{Z_1 Z_2}{R_x} = E(X) - I(M) \quad \text{en u.a}$$

$$R_x(\text{\AA}) = \frac{14.40}{I(M) - E(X)}$$

où Z_1 et Z_2 représentent les deux charges totales des deux ions. Dans l'expression de R_x les énergies sont exprimées en électron volts.

	<i>Moment dipolaire (en u.a) des états</i>				
<i>composé</i>	X	A	B	Δ	C
CaF	1.21	0.96	0.63	3.04	3.64
BaF	1.25	1.95	1.61	3.57	3.41
SrF	1.37	0.81	0.36	3.36	3.62
CaCl	1.68	1.39	1.68	2.02	1.72
BaCl	2.02	2.62	2.27	4.20	4.06
SrCl	2.00	1.38	0.91	3.91	4.14
CaBr	1.72	1.56	1.14	3.66	4.12
BaBr	2.19	2.80	2.44	4.37	4.23
SrBr	2.15	1.52	1.05	4.07	4.28
CaI	1.81	1.73	1.30	3.84	4.27
BaI	2.35	3.03	2.67	4.59	4.56
SrI	2.26	1.71	1.23	4.27	4.57

tableau.1. Valeurs du moment dipolaire de quelques *Halogénure d'alcalino-terreux* dans différents états de basse énergie.

<i>Moment dipolaire μ (en u.a)</i>												
LiF	NaF	KF	CsF	LiCl	NaCl	KCl	CsCl	LiI	KI	CsI	LiBr	KBr
1.32	1.7	1.79	1.64	1.48	1.77	2.18	2.17	1.30	2.09	2.52	1.51	2.17

tableau.2. Valeurs du moment dipolaire de quelques *Halogénures d'alcalins*. Selon la référence [8]

<i>élément</i>	Ca	Sr	Ba
$I(M)$ ev	6.11	5.69	5.21
$I(M^+)$ ev	11.87	11.03	10.00

tableau.3. Energie d'ionisation de quelques éléments *alcalino-terreux*[44].

<i>élément</i>	F	Cl	Br	I
$E(X)$ en ev	3.40	3.61	3.36	3.06

tableau.4. Affinité électronique de quelques *halogènes*,[44].

<i>élément</i>	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$E(X)$ en ev	24.59	21.56	15.76	14.	12.13

tableau.5. Energie d'ionisation de quelques éléments *gaz rares*[44].

Le rapport $\frac{R_x}{R_e}$ représente un critère qualitatif simple pour la classification de la nature de la liaison moléculaire. La liaison est considérée comme étant ionique si le rapport est supérieur à 2. Notons que le caractère ionique est d'autant plus fort que la différence $I(M) - E(X)$ est plus faible. Pour les deux molécules étudiées CaF et BaF , ce rapport vaut respectivement 2.8 et 3.8. Ces deux molécules s'ionisent en perdant un électron de l'orbitale S^2 de l'élément métallique M . Les ions moléculaires MX^+ sont essentiellement du type $M^{2+}X^-$. Les états électroniques moléculaires peuvent donc être représentés par l'interaction de l'électron solitaire en dehors du coeur moléculaire ionique comportant deux ions M^{++} et X^- à couches fermées.

L'électron de valence ns du métal occupe une orbitale non-liante car il n'affecte que légèrement l'interaction ionique des deux ions. Cet électron peut être excité vers des orbitales élevées qui s'apparentent aux orbitales atomiques métalliques. De plus il y a une correspondance évidente entre les observables moléculaires et les orbitales atomiques métalliques. La présence de l'anion casse la symétrie sphérique du champ subi par l'électron de valence de l'ion métallique. La corrélation des états moléculaires avec ceux de l'ion atomique montre que l'orbitale s est à l'origine d'un état Σ , l'orbitale p à l'origine de deux états, Σ et Π et enfin l'orbitale d à l'origine de trois états, Σ , Π et Δ .

L'effet de l'anion ne se limite pas à un simple abaissement de la symétrie causant une levée partielle de dégénérescence, mais il conduit également à une distorsion importante des fonctions d'onde atomiques. Cette distorsion se traduit par un mélange des fonctions atomiques métalliques donnant ainsi naissance aux orbitales moléculaires de valence.

4.3.2 Les hydrures de gaz rares:

Les orbitales atomiques supérieures, d'étendue proportionnelle au carré du nombre principal n , deviennent, quand n croît, de plus en plus larges relativement à la taille du coeur. De ce fait elles sont de moins en moins perturbées par la taille finie de celui-ci, ce qui explique leur caractère non-liant. Les états de basse énergie, dont les fonctions d'onde sont d'étendue comparable à celle du coeur, interagissent plus avec le coeur ionique ce qui leur confère un léger caractère de valence.

Dans l'état fondamental l'électron solitaire occupe une orbitale anti-liante, cependant si la *Rydbergisation*², à la distance internucléaire du cation, de la plus basse orbitale est suffisante l'état fondamental de la molécule sera liant ou pourra avoir un minimum local d'énergie potentielle. En effet la courbe de potentiel de cet état est fortement répulsive à l'exception d'un faible puits à grande distance internucléaire dû à l'interaction de *Van der Waals*.

L'état fondamental possède un électron anti-liant ou non-liant, qui promu vers une orbitale moins anti-liante, produit un état excité fortement liant. L'addition d'un électron à une orbitale donnée (dans notre cas du coeur ionique) tend à raccourcir la longueur de la liaison et à accroître les constantes de force de celle-ci si elle est liante et le contraire si elle est non-liante.

Un raisonnement semblable à celui effectué sur les molécules d'*halogénures d'alcalino-terreux*, montre que les états électroniques considérés ici, consistent en un électron dans une orbitale de Rydberg en dehors d'un atome de gaz rare, à couches fermées, protoné. En effet la majorité des gaz rares possède un potentiel d'ionisation plus élevé que celui de l'atome d'hydrogène à l'exception du Xénon (tableau 5). Les calculs *ab initio* réalisés sur les ions, HeH^+ [33], KrH^+ [33], ArH^+ [34], et NeH^+ [35], de ces molécules confirment ce point de vue.

4.4 Études théoriques antérieures :

4.4.1 Les halogénures des alcalino- terreux:

Sur le plan théorique, plusieurs modèles simples basés sur l'approximation d'une forte liaison ionique, faisant appel à différentes approches, ont été appliqués à ce type de molécules. Les deux premiers, appelés modèles ioniques, sont limités à l'étude des états de moyenne et basse énergie et le dernier, adoptant une approche collisionnelle, a pour objet la détermination des séries entières des états électroniques du fondamental jusqu'à ceux de Rydberg:

² *Rydbergisation* est le processus de conversion d'une orbitale moléculaire d'un caractère de valence à un caractère d'état de Rydberg quand la longueur de la liaison décroît.

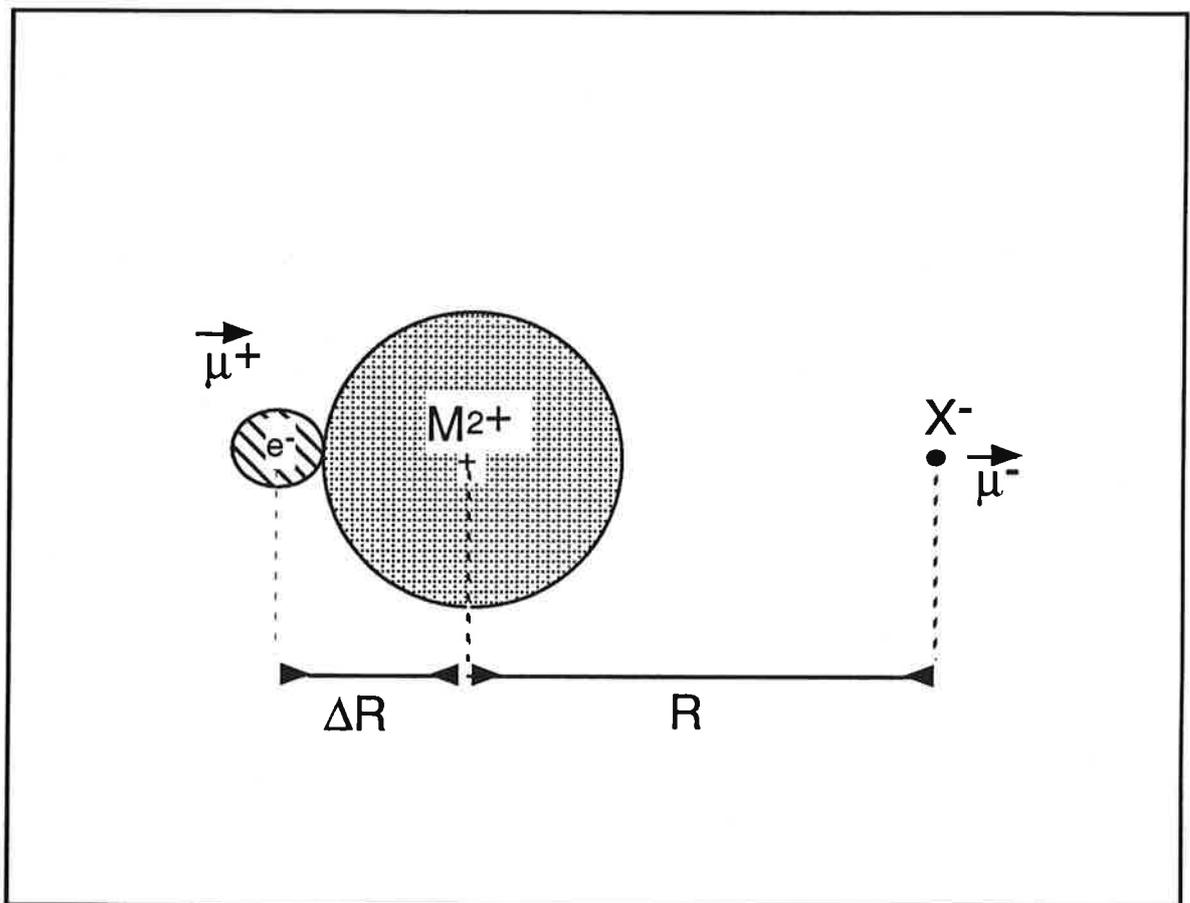


Fig: 1: Représentation géométrique de la distribution des charges du système ($M^{2+} X^- + e^-$) dans le modèle de la polarisation électrostatique.

Modèles ioniques

Deux modèles appartiennent à cette catégorie. Tous les deux représentent la molécule par un électron solitaire en interaction avec le coeur ionique composé des deux ions M^{2+} et X^- . Cependant les deux modèles considèrent que l'électron de valence reste attaché à l'ion métallique.

Le modèle de Polarisation électrostatique Le plus connu de ces modèles est celui présenté par Rittner en 1951. Il a été appliqué à l'étude de l'état fondamental des molécules d'halogénure d'alcalins. Inadapté à l'étude des halogénures d'alcalino-terreux à cause de la forte polarisabilité des ions métalliques, il a été amélioré et adapté par T. Törring et al. [28] en 1984. Ce modèle a permis de rendre compte des énergies et moments dipolaires des états A, B et A' de MX avec M représente les alcalino-terreux Ca, Sr et Ba et X les halogènes F, Cl, I et Br [29].

Dans l'approche de polarisation électrostatique, l'interaction est représentée classiquement comme:

$$V(R) = E_{(ion\ libre)}(M^+) + A \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{e^2}{R} + \frac{e^2 Q}{2R^3} - \Phi_{pol} - \frac{C_6}{R^6} \quad \text{en u.a} \quad (4.1)$$

- Le premier terme est l'énergie d'excitation de l'ion alcalino-terreux M^+ .
- Le deuxième terme est un potentiel répulsif entre les distributions électroniques des deux ions à couches fermées. Ce terme compense l'effet de l'attraction électrostatique entre les deux ions et évite l'effondrement de l'édifice.
- Le troisième terme est le potentiel électrostatique entre les deux ions M^+ et X^- .
- Le quatrième terme représente l'interaction du moment quadrupolaire de la distribution de charge de l'orbitale occupée par l'électron solitaire avec la charge ponctuelle de l'ion

halogène. Cette interaction s'annule dans le cas d'une orbitale s de symétrie sphérique. Notons que cette expression n'est valable que lorsque la charge ponctuelle représentant l'anion est à l'extérieur de la distribution de charge de l'électron.

- Le cinquième terme représente le potentiel moléculaire de polarisation.
- Le dernier terme représente l'énergie de dispersion entre les deux ions.

On admet dans cette approche que l'énergie des états électroniques excités dépend uniquement de l'énergie d'excitation de l'ion métallique et des variations, d'un état à un autre, des paramètres intervenant dans l'expression de l'énergie d'interaction électrostatique. D'autre part on suppose que les paramètres A , ρ et C_6 varient très peu d'un état à un autre.

Le calcul du potentiel de polarisation est réalisé par la considération des différents aspects de l'interaction entre les trois particules: interaction électron de valence-dipôle induit, charge ionique ponctuelle-dipôle induit, dipôle induit-dipôle induit, ...etc. Pour le faire, il faut calculer les dipôles induits μ^+ et μ^- sur les deux ions. La polarisation de l'ion halogénure est due à la superposition des champs créés par la charge de l'ion métallique M^{2+} et l'électron de valence. Dans cette vision statique la séparation de ces deux contributions est totalement justifiée. En effet l'électron solitaire est repoussé par l'ion négatif à une distance $R + \Delta R$ (voir figure 1). Cette approche aide à compenser en partie les déviations introduites par l'approximation sphérique de la distribution de charge de l'ion métallique M^{2+} et celle de l'électron de valence. Si on considère en plus que l'électron de valence est lié élastiquement à l'ion métallique doublement chargé, on dérive facilement l'expression du moment du dipôle induit sur l'ion métallique par la charge de l'anion et son dipôle induit à la position de l'électron de valence déplacé de ΔR .

Les deux moments des dipôles induits sur les composés ioniques de la molécule s'expriment de la façon suivante:

$$\mu^+ = e\Delta R$$

$$= \alpha^+ \left(\frac{e}{(R + \Delta R)^2} + \frac{2\mu^-}{(R + \Delta R)^3} \right). \quad (4.2)$$

et

$$\mu^- = \alpha^- \left(-\frac{2e}{R^2} + \frac{e}{(R + \Delta R)^2} \right) \quad \text{en u.a.} \quad (4.3)$$

où α_1 et α_2 sont respectivement les polarisabilités du cation et de l'anion. En ajoutant les termes d'énergie élastique emmagasinée dans les deux dipôles, on arrive à écrire l'énergie de polarisation mutuelle sous la forme suivante:

$$\Phi_{pol} = -\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + \Delta R} - \frac{2\mu^- e}{R^2} + \frac{\mu^- e}{(R + \Delta R)^2} + \frac{(\mu^+)^2}{2\alpha^+} + \frac{(\mu^-)^2}{2\alpha^-} \quad (4.4)$$

Les paramètres α^+ et Q qui interviennent dans le potentiel moléculaire 4.1 et 4.4.1 sont déterminés par ajustement aux états moléculaires observés. Sachant que les trois états considérés $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ et $A'^2\Delta$ sont corrélés au même état atomique d il est possible de déduire quelques relations entre les trois valeurs des composantes axiales des polarisabilités $\alpha_{zz}^+(nd\lambda)$ $\lambda = 0, 1, 2$.

De la même manière on peut déduire une relation entre les moments quadrupolaires Q de l'électron de valence dans ces différents états.

Le déplacement de la distribution de charge de l'électron ΔR est déterminé numériquement par itérations successives du système formé par les deux expressions 4.2 et 4.3 des dipôles induits et celle du moment dipolaire moléculaire $\mu = Re - (\mu^+ + \mu^-)$ ou par évaluation directe à partir l'expression de μ si on dispose de sa valeur dans l'état considéré. Les constantes moléculaires sont obtenues par ajustement, aux valeurs expérimentales, des valeurs de R_e et ω_e déduites par dérivations successives du potentiel moléculaire.

Ce modèle a été appliqué par Törring et al. sous sa forme présentée ci-dessus à l'étude des trois états précédemment cités et aussi à l'étude de l'état $C^2\Pi$ [29] dans les halogénures

des alcalino-terreux *Ca*, *Ba* et *Sr*. L'écart entre ces calculs et les résultats expérimentaux ne dépasse pas 8% pour les halogénures relativement légers et atteint 18% pour l'iode. Allouche et al. ont tenté d'améliorer ce modèle en introduisant deux autres paramètres ajustables dans l'Hamiltonien introduit par l'intermédiaire du couplage des états de l'ion métallique par l'interaction anion-électron. Malheureusement l'écart théorie-expérience à augmenté dramatiquement passant suivant les états et les composés, de 1% à 15% et de 8% à 21% et enfin de 18% à 27% pour l'état *C*.

Le modèle du champ de ligand Dans ce modèle on considère que l'électron de valence ns ($n=4$ pour l'ion Ca^+ et 5 pour Ba^+ ...etc.) est fortement polarisé à cause de la facilité du mélange avec les autres états $(n-1)d$ et np qui se trouvent à quelques ev au dessus. Grâce à ce mélange, la distribution de charge de l'électron de valence dans son état moléculaire fondamental est poussée au-delà de l'anion ce qui stabilise le système. Cette approche exige une connaissance explicite des fonctions d'onde de l'ion libre M^+ . En effet on considère ici que la structure électronique de ces complexes résulte d'une perturbation du système électronique de l'ion métallique libre par la présence de l'anion assimilé à une charge ponctuelle ou à un dipôle ponctuel. Les fonctions d'onde moléculaire sont représentées par une superposition des orbitales atomiques monoélectroniques de l'ion métallique M^+ . Contrairement au modèle de polarisation électrostatique, le modèle du champ du ligand est donc basé sur un calcul quantique. Comme dans le modèle précédent on commence par décrire la partie purement ionique de l'Hamiltonien en considérant l'interaction entre les deux charges ioniques ponctuelles M^{2+} et X^- (voir figure 2). Le système d'états électroniques moléculaires est complètement définie par l'évaluation de la perturbation induite par l'anion sur le système d'états électroniques de l'ion métallique M^+ .

La première version du modèle du champ de ligand proposé dans les années 80, par Bernath et al. [13] se contentait de décrire l'interaction de l'électron de valence-anion par celle de deux charges ponctuelles. Une version améliorée présentée par Rice et al. [25] en 1985, tient compte des effets de polarisation mutuelle des deux ions et de l'électron externe. La version la plus récente de cette approche revient à Allouche et al. (1992) [27] et correspond à une fusion des points de vue de Törring et al. et Bernath. En effet, en

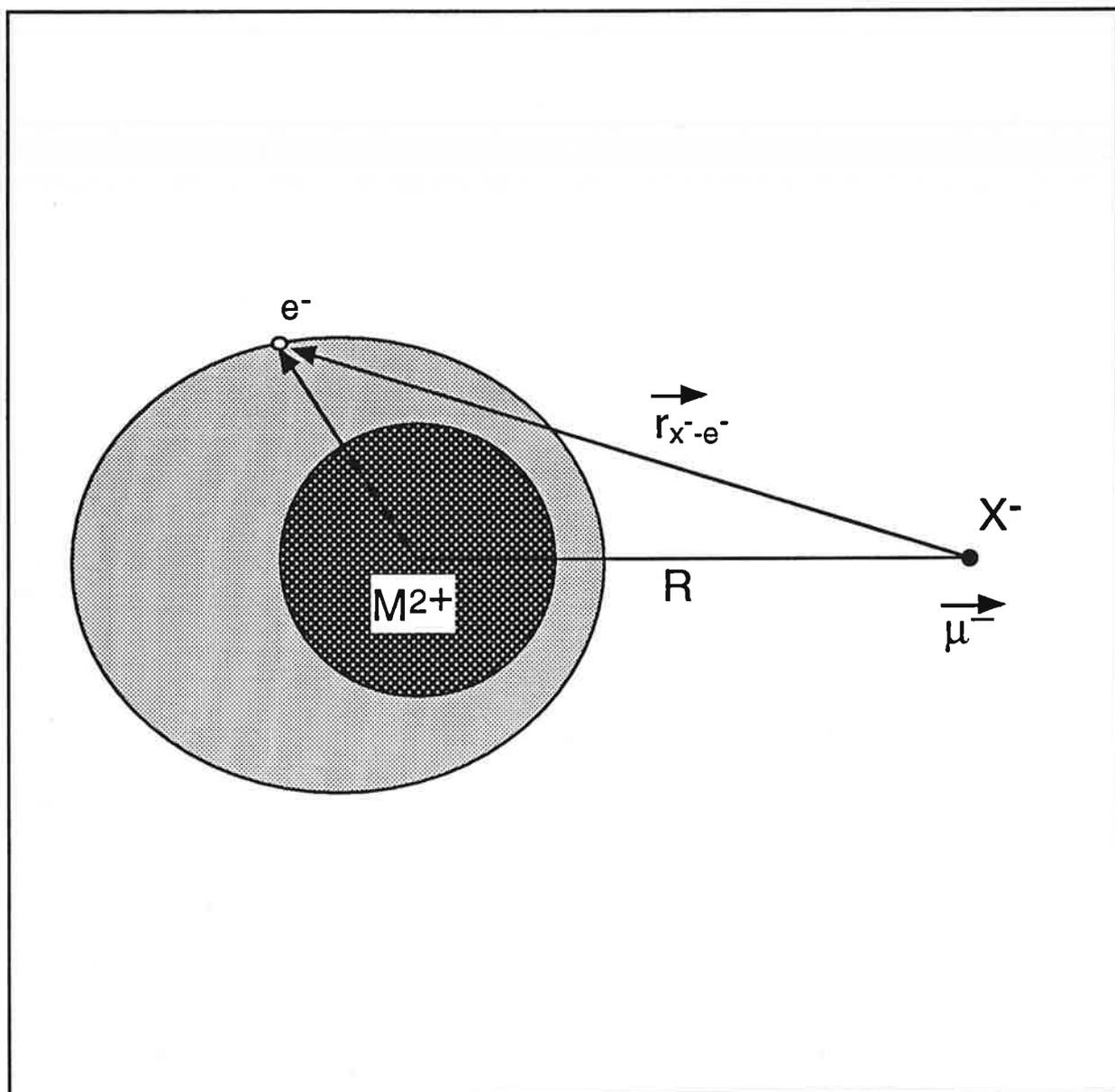


Fig: 2: Représentation géométrique de la distribution de charges du système ($M^{2+} X^- + e^-$) dans le modèle du champ du ligand.

s'inspirant de l'approche de polarisation électrostatique, Allouche et al. ont tenu compte de la polarisation de l'anion par les distributions de charge environnantes. Cependant ils ont séparé l'effet de l'électron de valence de l'ion métallique et la distribution de charge de l'ion métallique à couches fermées doublement chargé.

Ainsi seule la partie dépendante de μ^- de l'expression est introduite dans le potentiel moléculaire. La méthode d'évaluation du déplacement ΔR de la distribution de la charge de l'électron de valence du centre de charge est la même que dans le modèle de polarisation électrostatique. Cependant étant donné l'absence de valeur expérimentale du moment dipolaire moléculaire dans l'état considéré, Allouche et al. font une estimation du paramètre ΔR directement à partir de la fonction d'onde Ψ obtenue à la suite de la diagonalisation de l'Hamiltonien ne contenant pas cette dernière contribution de la polarisation de l'anion par:

$$\Delta R = - \langle \Psi | z | \Psi \rangle \quad (4.5)$$

Une différence essentielle entre la dérivation de Rice et al. et celle de Allouche et al. est le choix d'évaluation des orbitales atomiques de la base monoélectronique de l'ion métallique M^+ . Tandis que les premiers ont utilisé les fonctions radiales données par Weiss [47], les derniers ont eu recours aux fonctions d'onde correspondant à un potentiel modèle paramétrique de type Klapisch [48]. Les résultats obtenus par cette dernière approche se placent bien parmi ceux des autres calculs: *ab initio* Honjou et al.[42], *semi-empirique* Törring et al. [29] et Rice et al. [25]. Ainsi l'erreur relative sur l'énergie d'excitation est de l'ordre de 8% pour l'état $A^2\Pi$, de 13% pour l'état $B^2\Sigma$ des halogénures de calcium et de strontium et de 4% et 5% pour les halogénures de baryum. La position de l'état $A'^2\Delta$ a été établie avec une erreur relative respective de 5, 4 et 1% pour les molécules CaF , BaF et $BaCl$. Cependant le modèle ne représente pas bien l'état $C^2\Pi$ pour toutes les molécules considérées précédemment. L'erreur varie entre 16 et 20% et elle augmente lorsqu'ils introduisent l'énergie de polarisation.

Calculs ab initio:

Les quelques études concernant les premières états X , A et B de CaF [41] et $CaCl$ [42] ont montré que les états $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ sont composés essentiellement d'un mélange des orbitales $4p$ et $3d$ avec une prédominance du caractère d dans l'état B . Une étude concernant les premiers états de BaF a été réalisée par Westin et Rosen [2] en 1988 par un calcul en fonctionnelle de densité. Pour CaF Bündgen et al.[1] en 1990 ont fait un calcul d'interaction de configurations en prenant en compte les excitations simples et doubles (MRCI-CSD). Pour BaF , Westin et Rosen [2] en 1988 ont fait un calcul en fonctionnelle de densité. Les résultats qu'on peut en espérer sont à priori de moins bonne qualité qu'un calcul MR-CI.

4.4.2 Les hydrures de gaz rares:

Sur le plan théorique, il existe des calculs *ab initio* [38, 39, 40] concernant les quelques premiers états électroniques des ces hydrures de gaz rares et traitant particulièrement le mélange $p - s$ et l'influence des états de Rydberg avec un coeur ionique excité.

4.5 Le modèle du potentiel moléculaire:

Nous abordons dans ce qui suit la partition de l'espace du champ de potentiel et les expressions du potentiel dans les différentes zones. Nous avons vu qu'à basse énergie l'électron est principalement localisé sur l'ion métallique. Cette constatation a présenté le principal pilier des deux modèles, du *champ du ligand* et celui de *polarisation électrostatique*, appliqués à ce type de molécule. La qualité des calculs prédictifs dans le cas du premier et de la reproduction des résultats expérimentaux dans le deuxième modèle consolide fortement cette hypothèse.

Dans notre travail nous élargissons ce concept pour inclure les états de Rydberg. En effet suivant son énergie, l'électron de valence évolue dans des régions différentes de l'espace subissant ainsi l'action de différents types de potentiel. L'accroissement de l'énergie de l'électron s'accompagne d'un accroissement du nuage électronique de l'électron solitaire qui s'étend sur l'ion négatif jusqu'à couvrir la totalité du coeur ionique. Cette évolution, d'un mouvement

très localisé autour de l'ion métallique à basse énergie vers un mouvement étendu autour du coeur à des énergies plus élevées peut être considérée comme une évolution progressive de l'électron d'un régime atomique vers un régime moléculaire et vice versa.

A l'extérieur des coeurs atomiques l'électron sent le prolongement des potentiels des différents constituants ainsi que ceux de polarisation dû à l'interaction mutuelle entre les deux entités et l'interaction électronique. Nous pouvons écrire l'expression du potentiel vu par l'électron comme étant la somme des différentes contributions:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \underbrace{V_{at_1}(\vec{r}_1) + \frac{qZ_1}{r_1}}_{V_{C_1}(\vec{r}_1)} + \underbrace{V_{at_2}(\vec{r}_2) + \frac{qZ_2}{r_2}}_{V_{C_2}(\vec{r}_2)} + W_{pol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4.6)$$

Les vecteurs \vec{r}_i , $i = 1, 2$ représentent les vecteurs positions de l'électron par rapport aux deux centres, Z_i , $i = 1, 2$ les charges totales des deux ions et q la charge de l'électron égale à 1 en u.a.

- Les termes $V_{C_1}(\vec{r}_1)$ et $V_{C_2}(\vec{r}_2)$ représentent respectivement le potentiel atomique du premier et du second centre notés respectivement A et B .
- Les termes $V_{at_1}(\vec{r}_1)$ et $V_{at_2}(\vec{r}_2)$ représentent respectivement le potentiel atomique du premier et du second centre à part la contribution de la partie coulombienne de longue portée. Les potentiels $V_{at_1}(\vec{r}_1)$ et $V_{at_2}(\vec{r}_2)$ contiennent toutes les interactions de courte portée, polarisation, interaction spin-orbite
- Le deuxième et le quatrième terme sont les parties coulombiennes que nous avons séparées du reste du potentiel atomique des deux centres en raison de leur longue portée.
- Le dernier terme $W_{pol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représente le potentiel de polarisation moléculaire contenant les prolongements des potentiels de polarisation des coeurs atomiques, la polarisation mutuelle entre les différentes particules, charge-dipôle, dipôle-dipôle,

4.5.1 Potentiel moléculaire de polarisation:

Pour décrire l'interaction $W_{pol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ à trois corps, chaque atome est représenté par un dipôle en interaction avec les autres sources de champ de potentiel. Nous écrivons les moments dipolaires \vec{p}_1 et \vec{p}_2 de deux centres ainsi que les champs $\vec{E}_{ch}(i)$ et $\vec{E}_{dj}(i)$ créés au site i respectivement par les charges environnantes et par le dipôle induit sur le site j :

$$\begin{aligned} \vec{p}_i &= \alpha_i \vec{E}_{ch}(i) \\ &= \alpha_i \left[\frac{q}{r_i^2} \vec{u}_i + \frac{Z_j}{R^2} \vec{z} \right] \quad i \neq j; \quad i, j = 1, 2. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Nous distinguons dans cette expression deux parties d'origine différente (voir figure 5):

- Le premier terme représente le dipôle $\vec{\mu}_{e \rightarrow i}$ induit sur le centre i (ou j) dû au champ créé par l'électron. Il est orienté vers l'électron.
- Le deuxième $\vec{\mu}_{j \rightarrow i}$ est dû au champ électrostatique créé par la charge totale du deuxième centre j (ou i). Il est orienté dans la direction des deux ions.

Pour le deuxième champ nous adoptons l'approximation du champ $\vec{E}_d(M)$ créé par un dipôle \vec{p} en un point M à très grande distance $r=OM$ relativement à la taille du dipôle (voir figure 4). Il est possible d'exprimer $\vec{E}_d(M)$ de la forme suivante:

$$\vec{E}_d(M) = \begin{cases} E_r = -\frac{\partial V(M)}{\partial r} = 2\frac{\vec{p}\vec{r}}{r^4} \\ E_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial V(M)}{\partial \theta} = \frac{\vec{p}\vec{u}_\theta}{r^3} \end{cases}$$

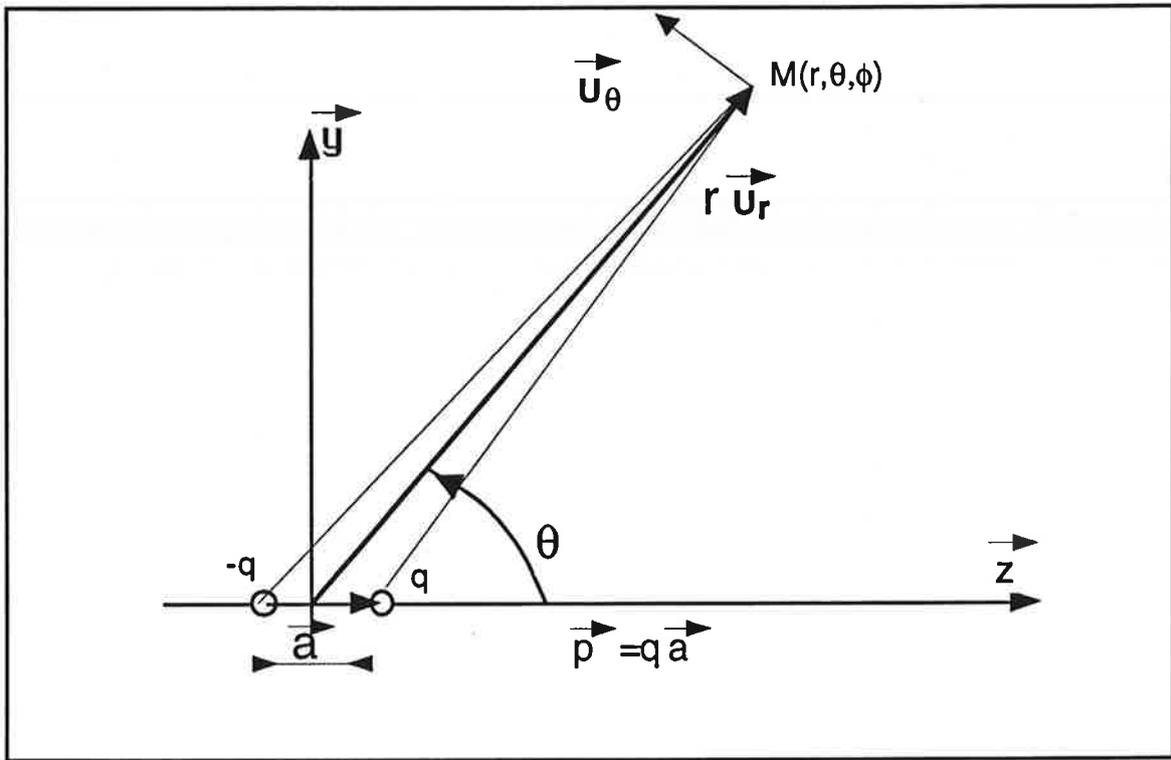


Fig 3 : Champ crée par un dipôle \vec{p} en un point M très éloigné

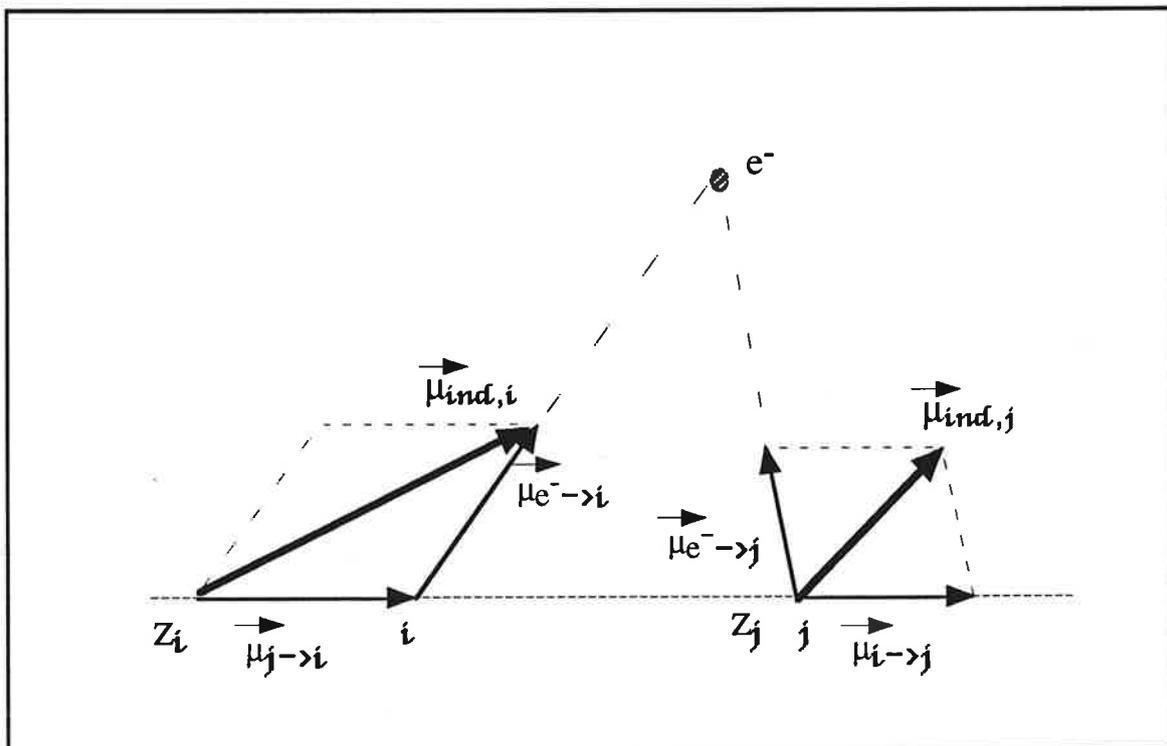


Fig 4 : Les dipôles induits sur chacun des deux centres i et j .

où $V(M)$ représente le potentiel créé par le dipôle au point M et s'écrit dans le même système de coordonnées:

$$V(M) = \frac{\vec{p}\vec{u}_r}{r^2} \quad (4.8)$$

Maintenant nous pouvons écrire l'expression de l'énergie d'interaction W_{ij} du centre i et le centre j :

$$\begin{aligned} W_{ij} &= -\vec{p}_i \vec{E}_{ch}(i) - \vec{p}_i \vec{E}_{d_j}(i) \\ &= -\alpha_i (f_i^c)^2 \times \left(\frac{q}{r_i^2} \vec{u}_i + \frac{Z_j}{R^2} \vec{z} \right) \left[\left(\frac{q}{r_i^2} \vec{u}_i + \frac{Z_j}{R^2} \vec{z} \right) + \left(2 \frac{\vec{p}_j \vec{z}}{R^3} + 2 \frac{\vec{p}_j \vec{y}}{R^3} \vec{y} \right) \right] \\ &= -\alpha_i (f_i^c)^2 \underbrace{\left(\frac{q^2}{r_i^4} + \frac{Z_j^2}{R^4} + \frac{2Z_j q}{R^2 r_i^2} \cos\theta_i \right)}_{(a)} \\ &\quad - \underbrace{\alpha_i f_i^c \alpha_j f_j^c \times \left[\frac{2q^2}{r_i^2 r_j^2 R^3} \cos\theta_j \cos\theta_i + \frac{q^2}{r_i^2 r_j^2 R^3} \sin\theta_i \sin\theta_j \right]}_{(b)} \\ &\quad - \underbrace{\alpha_i f_i^c \alpha_j f_j^c \times \left[\frac{2qZ_i}{r_i^2 R^5} \cos\theta_i + \frac{2qZ_j}{r_j^2 R^5} \cos\theta_j \right]}_{(c)} + \underbrace{\alpha_i f_i^c \alpha_j f_j^c \times \frac{2Z_i Z_j}{R^7}}_{(d)} \quad (4.9) \end{aligned}$$

où q représente la charge de l'électron de valence, α_i la polarisabilité dipolaire de l'ion localisé sur le site i et r_i la distance de l'électron de valence du centre i . La fonction de coupure f_k^c est introduite pour éliminer la singularité à l'origine $r_k = 0$ des termes de

polarisation. Elle est définie par:

$$f_k^c = f_k^c(r_k) = \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{r_k}{r_{ck}}\right)^6\right] \right\}^{\left(\frac{1}{2}\right)} \quad (4.10)$$

Le rayon r_k représente la distance de l'électron solitaire au centre $k=i,j$ et r_{ck} le rayon de coupure.

L'analyse de l'expression de W_{ij} révèle la présence de la contribution de quatre termes d'interaction d'origines différentes (voir figure 5):

- Le terme (a) est l'énergie emmagasinée dans le dipôle $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{e \rightarrow i} + \vec{\mu}_{j \rightarrow i}$, induit par le site: par la charge Z_j et l'électron.
- Le terme (b) représente l'énergie d'interaction entre les deux dipôles $\vec{\mu}_{e \rightarrow i}$ et $\vec{\mu}_{e \rightarrow j}$ induit sur les deux centres par le champ créé par l'électron solitaire.
- Le terme (c) est composé de deux parties décrivant l'interaction entre le dipôle $\vec{\mu}_{e \rightarrow i}$ avec les deux dipôles $\vec{\mu}_{j \rightarrow i}$, $j = (\neq j)1, 2$ induits mutuellement par les ions l'un sur l'autre.
- Le dernier terme (d) représente l'interaction entre les deux diôples induits par chacun des deux ions sur l'autre.

L'énergie totale W_{pol} due à la polarisation peut être déduite facilement de l'expression précédente:

$$W_{pol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{(i,j \neq i)} W_{ij} \quad (4.11)$$

Le terme d'interaction W_{ij} est donné par l'équation 4.9.

4.5.2 Partition de l'espace de potentiel moléculaire:

L'expression du potentiel moléculaire est compliquée. Elle rend compte d'une grande partie des interactions entre les trois particules. Cependant elle est peu utile dans sa forme 4.6. Il est possible de simplifier cette expression en explorant les régions extrêmes de l'espace d'évolution de l'électron. Nous pouvons ainsi adapter ou simplifier la description du champ de potentiel moléculaire au régime de mouvement électronique au moyen de quelques approximations. Pour le faire nous divisons l'espace en trois parties différentes, chacune correspond à un régime de mouvement distinct et un système de coordonnées adéquat (voir figure 6):

- *Une zone dite de "réaction"* moléculaire qui définit le volume du coeur moléculaire et au sein de laquelle l'électron est impliqué dans une interaction forte avec les composants du coeur. Dans cette région nous conservons l'expression complète du potentiel moléculaire.
- *Une zone asymptotique:* Nous allons maintenant examiner le potentiel $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ à grande distance lorsque l'électron de valence évolue très loin du coeur ($r \gg \text{taille du coeur}$), ne distingue plus les détails fins de celui-ci et ne sent que l'effet de l'interaction de longue portée en l'occurrence ici le champ électrostatique dû à la présence des deux charges du coeur moléculaire et celui du dipôle résultant de leur association et les champs de polarisations des deux ions bien qu'ils soient de loin, plus faibles que les deux premiers.

Dans cette région de l'espace l'électron voit un système à symétrie axiale. Son mouvement est décrit naturellement dans un système de coordonnées ellipsoïdales définies par les deux foyers situés sur les deux centres de diffusion et les trois grandeurs suivantes:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad (1 \leq \xi \leq \infty)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (-1 \leq \eta \leq 1)$$

$$\phi = \text{angle azimuthal} \quad (0 \leq \eta \leq 2\pi).$$

où r_1 et r_2 désignent respectivement les distances de l'électron de valence du premier et du deuxième centre de diffusion et R la distance entre ces deux derniers. Les coordonnées ξ et η sont équivalentes aux coordonnées radiales et angulaires dans un système sphérique. la coordonnée ϕ est l'angle azimuthal habituel.

L'application de l'approximation $\xi \gg 1 \geq \eta$, équivalente à $r \gg R$, à la fonction du potentiel $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ de l'équation 4.6, exprimée à l'aide des nouvelles coordonnées nous permet de la réduire en une forme équivalente à celle d'un potentiel créé par un couple de charges ponctuelles (Z_1^{eff}, Z_2^{eff}) puisque V_{at_1} et $V_{at_2} \cong 0$ pour r grand. Son expression est donnée par:

$$\begin{aligned} V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= V(\xi, \eta) \\ &\cong -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ (Z_1^{eff} + Z_2^{eff})\xi - (Z_1^{eff} - Z_2^{eff})\eta \right\} \end{aligned} \quad (4.12)$$

où

$$Z_i^{eff} = Z_i \left(1 - \frac{2\alpha_i}{R^3} - \frac{4\alpha_i\alpha_j}{R^6} \right) \quad i = 1, 2 \text{ et } j \neq i \quad (4.13)$$

Celle du moment dipolaire de l'ion moléculaire:

$$\mu = \frac{R}{2}(Z_1^{eff} - Z_2^{eff}) \quad (4.14)$$

$$= (Z_1 - Z_2)\frac{R}{2} - \frac{1}{R^2}(Z_1\alpha_1 - Z_2\alpha_2) - (Z_1 - Z_2)\frac{4\alpha_1\alpha_2}{R^5} \quad (4.15)$$

Si nous considérons que les deux noyaux sont fixes, l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement électronique s'écrit:

$$H\Psi(\xi, \eta, \phi) = E\Psi(\xi, \eta, \phi),$$

$$\text{où} \quad H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r_1, r_2)$$

L'expression de cet hamiltonien dans ce système de coordonnées est donnée par:

$$H = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1)\frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta}(1 - \eta^2)\frac{\partial}{\partial \eta} \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r_1, r_2)) \quad (4.16)$$

Celle de l'équation de Schrödinger:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{R^2 (\xi^2 - \eta^2)}{2} (E - V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) \right] \Psi = 0 \quad (u.a.) \quad (4.17)$$

L'écriture de la fonction d'onde sous la forme d'un produit de trois fonctions chacune dépendante d'une seule variable:

$$\Psi(\xi, \eta, \phi) = \tilde{f}(\xi) \tilde{Y}(\eta, \phi) \quad (4.18)$$

où

$$\tilde{Y}(\eta, \phi) = Y(\eta) F(\phi) \quad (4.19)$$

permet de séparer totalement l'équation de Schrödinger de ce système en trois équations différentielles:

$$\left[\frac{d^2}{d\phi^2} + \lambda^2 \right] F(\phi) = 0 \quad (4.20)$$

$$\left[\frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} + A + p^2 \xi^2 + R(Z_1^{eff} + Z_2^{eff}) \xi - \frac{\lambda^2}{\xi^2 - 1} \right] \tilde{f}(\xi) = 0 \quad (4.21)$$

$$\left[\frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} - A + p^2 \eta^2 + R(Z_1^{eff} - Z_2^{eff}) \eta - \frac{\lambda^2}{1 - \eta^2} \right] Y(\eta) = 0 \quad (4.22)$$

où $p^2 = -\frac{1}{2}ER^2$ et λ représente la projection du moment angulaire total sur l'axe internucléaire. La résolution des deux dernières équations couplées par l'intermédiaire de la constantes d'intégration A doit être effectuée par des méthodes numériques (voir Appendice A) puisque ces deux équations différentielles ne possèdent de solutions analytiques que dans certains cas particulièrement simples (système à deux charges identiques ou à une seule charge non nulle). L'équation 4.21 sera utilisée plus loin pour obtenir les fonctions radiales \tilde{f} et \tilde{g} asymptotiques qui définissent la matrice \mathcal{K} .

- *Zone atomique:*

L'électron évoluant dans un potentiel moléculaire dépendant de sa position par rapport aux deux centres, voit son énergie cinétique classique $\epsilon_{eff}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ changer continuellement. Elle est donnée par:

$$\epsilon_{eff}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E - V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4.23)$$

$$\text{où } V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V_{at_1}(\vec{r}_1) + V_{at_2}(\vec{r}_2) + \frac{qZ_1}{r_1} + \frac{qZ_2}{r_2} + W_{pol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4.24)$$

C'est ainsi qu'il pénètre le coeur du premier centre avec une énergie cinétique locale de collision ϵ_{sph} :

pour $r_1 \ll R$, $r_2 \simeq R$, $\theta_2 \simeq \pi$ et $V_{at_1}(\vec{R}) \cong 0$;

$$\epsilon_{sph} \simeq E - \left[\frac{qZ_2}{R} + \alpha_1 \frac{2qZ_2}{R^4} - \alpha_1 \alpha_2 \left\{ \frac{2qZ_2}{R^7} - \frac{2Z_1 Z_2}{R^7} \right\} \right] \quad (4.25)$$

A l'intérieur du premier atome, il n'existe pas de potentiel local. Nous n'avons besoin que de la valeur de la dérivée logarithmique pour chaque onde partielle de la fonction d'onde. Bien qu'il soit assimilé à une charge ponctuelle, l'anion est susceptible d'être polarisé par le champ créé par l'ensemble des particules environnantes. Nous avons introduit son potentiel de polarisation afin de s'approcher le plus possible de l'image physique de l'interaction de cet élément. Cette polarisation est définie simplement par sa polarisabilité effective α_2^{eff} moins importante que celle de l'ion libre et une fonction de coupure f_2^c . Ainsi nous pouvons exprimer son potentiel comme suit:

$$\begin{aligned} V_{C_2}(\vec{r}_2) &= \frac{Z_2}{r_2} - \frac{\alpha_2^{eff}}{2r_2^4} f_2^c(r_2) \\ &= \frac{Z_2}{r_2} + V_{at_2}(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (4.26)$$

où les grandeurs Z_2 , α_2^{eff} et r_2 sont respectivement la charge, la polarisabilité effective de l'anion et la distance entre l'électron et l'anion. Le terme de polarisation est le terme en $\frac{\alpha_2}{r_2^4}$ introduit dans le potentiel W_{pol} .

Dans le cas des hydrides de gaz rares le deuxième centre consiste en un proton et nous posons donc $\alpha_2^{eff} = 0$ dans toutes les expressions utilisées.

Pour les deux autres éléments, représentés par le premier centre de diffusion A, deux possibilités sont envisageables:

La première inspirée de la Q.D.T, consiste à décrire l'interaction du coeur atomique par une famille de déphasages collisionnels où de défauts quantiques propres dans chaque voie à la surface de la zone de réaction qui à environ la taille du coeur. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre cela définit complètement la fonction d'onde ainsi que sa dérivée dans chaque voie.

La deuxième : Il est cependant utile de représenter l'interaction de l'électron avec le coeur atomique par un pseudo-potentiel. Cette approche permet d'évaluer la fonction d'onde électronique dans tout l'espace et d'introduire directement l'interaction de spin-orbite avec les corrections relativistes. Elle sert à évaluer les déphasages collisionnels à la surface du coeur par simple propagation de la fonction d'onde.

Dans les deux cas nous introduisons dans la mesure du possible les différentes interactions plus faibles que l'interaction électrostatique: polarisation, spin-orbite,...etc. Nous allons décrire plus amplement ces deux approches.

4.5.3 Approximation du champ atomique central à l'intérieur du premier centre:

L'Hamiltonien d'un système atomique possédant n électrons s'écrit d'une manière simple de la façon suivante:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{2\mu} \vec{p}_i^2 - \frac{ze}{r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i \right] + \sum_{i \geq j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4.27) \\
 &= \underbrace{\sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{2\mu} \vec{p}_i^2 + U(r_i) \right]}_{H_0} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \left[-U(r_i) - \frac{ze}{r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i \right] + \sum_{i \geq j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}}_{H_1}
 \end{aligned}$$

où $\mu \simeq m_e$ représente la masse réduite du système et r_{ij} la distance entre deux électrons (i, j). Le potentiel $U(r_i)$ est une fonction arbitraire introduite artificiellement.

Près du coeur, la distance r_i d'un électron au noyau devient comparable à celle des autres électrons du coeur. Sachant que le potentiel créé par une distribution de charge dans une couche de rayon R_a et de charge totale q est constant et égale à $\frac{q}{R_a}$, l'énergie potentielle d'un électron proche du noyau peut être approchée par:

$$-\frac{Z_{noy}}{r_i} + \frac{Z_{noy} - z}{R_a} = -\frac{Z_{noy}}{r_i} + \text{constante} \quad (4.28)$$

où R_a est égale à la moyenne harmonique des rayons des couches contenant le reste des électrons et z la charge globale du coeur.

Ainsi une grande partie des effets des interactions de la répulsion mutuelle des électrons peut être prise en compte par l'approximation de l'énergie potentielle par une fonction centrale satisfaisant aux conditions asymptotiques suivantes:

1. $r \sim 0$: $U(r) \sim -\frac{Z_{noy}}{r}$,

Ce qui traduit la disparition de l'effet écran des électrons du coeur.

2. $r \sim \infty$: $U(r) \sim -\frac{z}{r}$,

A grande distance l'électron de valence ne sent plus les détails du coeur et l'effet de ce dernier devient semblable à celui d'une charge ponctuelle équivalente.

Dans le cas d'un système à un seul électron, l'interaction spin-orbite est diagonale en m_l et m_s . Elle l'est dans notre cas d'un système à un seul électron de valence en dehors des couches fermées. En effet les projections $\sum m_l$ et $\sum m_s$ des résultantes du moment orbital total et du spin total dans une couche fermée sont nulles, le système est alors représenté par celle de l'électron de valence.

La fonction $\xi(r)$ est une fonction radiale intervenant dans l'interaction de spin-orbite et que l'on déduit d'un développement au premier ordre en $(\frac{U(r)}{2})$ de l'équation de Dirac. Il existe plusieurs approximations de cette fonction mais dans tous les cas elle peut être exprimée en fonction du potentiel $U(r)$ ou des solutions de H_0 . Dans le cas particulier d'un potentiel central cette fonction prend la forme explicite suivante [46, pages 118-131]:

$$\xi(r) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \left[1 - \frac{E - U(r)}{2m_e c^2} \right]^{-2} \quad (4.29)$$

Le terme $\left[1 - \frac{E - U(r)}{2m_e c^2} \right]^{-2}$ assure la correction due à l'interaction spin-orbite de l'énergie de l'électron dans l'état S qui a la particularité d'avoir une grande probabilité de présence au voisinage du noyau.

4.5.4 Potentiel paramétrique de Klapisch:

C'est l'un des potentiels les plus utilisés dans les calculs atomiques qui nous a paru le plus adéquat pour notre application. Il a été introduit par Klapisch en 1969 [4] pour l'étude de nombreux atomes ;

1. Alcalins: Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Césium.
2. Alcalino-terreux: Béryllium, Magnésium, Calcium, Baryum.
3. Gaz rare: Néon.

où il a donné de bons résultats à l'exception du cas du Baryum. Ensuite il a été utilisé avec succès pour l'étude du Strontium [5, 6, 7]. Pour avoir de meilleurs résultats pour des atomes relativement lourds (Baryum, Radium) il a fallu se détacher de quelques approximations et introduire d'autres termes dans l'expression du potentiel. C'est ainsi qu'a été introduite la dépendance en l , nombre quantique orbitale, des paramètres et la polarisation du coeur [8, 9, 10] et antérieurement l'interaction spin-orbite.

L'expression du potentiel que nous utiliserons pour notre application est:

$$V_l(r) = V_0^l(r) + V_{so}^l(r) \quad (4.30)$$

où

$$V_0^l(r) = -\frac{1}{r} \left\{ z + (Z_{noy} - z)e^{-\rho_1^l r} + r \rho_2^l e^{-\rho_3^l r} \right\} - \frac{\alpha_d}{2r^4} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{r}{r_c}\right)^6} \right\}$$

(4.31)

$$= V_{at_1}(r) - \frac{z}{r} \quad (4.32)$$

$$V_{so}^l(r) = \frac{\alpha^2}{2} \bar{s} \bar{l} \frac{1}{r} \frac{\partial V_0^l(r)}{\partial r} \left(1 - \frac{\alpha^2}{2} V_0^l(r) \right)^{-2} \quad (4.33)$$

La constante $\alpha = \frac{1}{137.036}$ est la constante de structure fine et α_d est la polarisabilité dipolaire du coeur.

Les paramètres $\varrho_1^l, \varrho_2^l, \varrho_3^l$ et r_c^l sont obtenus par ajustement des énergies calculées aux valeurs expérimentales moyennées sur les structures fines de chaque niveau nl du coeur.

4.5.5 Approche collisionnelle:

Dans cette approche les fonctions d'ondes partielles sont connues à l'extérieur du coeur atomique. En effet toute l'information sur l'interaction à l'intérieur du volume de ce coeur est contenue dans les valeurs de déphasages à l'entrée de chacune des voies. La connaissance des termes de potentiel longue-portée suffit pour mener l'intégration de l'extérieur vers l'intérieur de l'équation de Schrödinger du système. Ainsi nous évaluons les fonctions radiales partielles régulières f_l et irrégulières g_l en dehors de la zone de réaction. La combinaison de ces deux fonctions nous fournit la fonction d'onde partielle F_l dans les différentes voies:

$$F_l(\epsilon, r) = f_l(\epsilon, r) \cos(\pi \mu_l) - g_l(\epsilon, r) \sin(\pi \mu_l) \quad r > r_0 \quad (4.34)$$

Cette approche nécessite la connaissance des déphasages et le potentiel à grande distance. Elle est très sensible au terme du potentiel centrifuge qui s'accroît au fur et à mesure que

l augmente. En effet nous avons observé des instabilités dans les calculs à partir de $l=2$ et une sensibilité dans ces cas à la taille de la zone de réaction.

La levée de dégénérescence due à l'interaction de spin-orbite est introduite implicitement par l'intermédiaire des déplacements observés directement sur les déphasages.

4.6 Fonctions et énergies propres du système:

Après cet aperçu sur les différents régimes du mouvement électroniques et la description des champs de potentiels dans les différentes régions de l'espace correspondantes, nous aborderons la description du mouvement de l'électron de valence au sein de chacune de ces zones. Nous commençons de l'intérieur vers l'extérieur c'est à dire du régime atomique vers le régime asymptotique en passant par celui défini dans la zone de réaction et où l'électron acquiert ces propriétés moléculaires.

Dans la situation présente nous sommes capable de décrire le mouvement électronique dans les deux régions d'une façon plus ou moins complète. En effet à proximité des centres de diffusion les fonctions d'ondes moléculaires coïncident avec les fonctions atomiques. Comme nous l'avons déjà vu ces fonctions sont totalement définies au moins dans une grande partie de l'espace. A l'autre extrémité, dans la zone asymptotique nous disposons d'une forme semi-analytique. La détermination totale de cette fonction d'onde représente une étape essentielle de la résolution du problème moléculaire. En effet à partir de ces fonctions définies en dehors du coeur moléculaire nous tirons toute l'information concernant l'interaction de l'électron avec le coeur moléculaire complexe. La connaissance de ces fonctions est conditionnée dans notre cas par la connaissance des fonctions dans la région délimitée par les deux régions précédemment présentées. Ainsi nous touchons au coeur du problème qui est la description du mouvement électronique à proximité du coeur moléculaire siège de la plus grande partie de l'interaction subite par l'électron. Notons que la présence du deuxième centre de diffusion dans la zone de réaction brise la symétrie sphérique fortement ressentie à proximité des centres de diffusion. Elle brise l'isotropie de l'espace en privilégiant l'axe joignant les deux centres de potentiel comme axe de quantification. Le moment orbital l n'est plus un bon nombre quantique contrairement à sa projection m_l sur l'axe internu-

cléaire. L'effet du champ électrique axiale créé par les deux centres de diffusion se traduit d'une façon simpliste par un mélange de fonctions atomiques de diffusion ayant la même symétrie $m_l = \Lambda$, projection du moment orbitale l sur l'axe de symétrie du champ.

Ainsi nous divisons d'une façon naturelle, l'espace en trois régions suivant le régime du mouvement électronique. Dans ce qui suit nous allons définir la fonction dans ces différentes régions ainsi que leurs raccordements à travers chaque surface:

1. *La zone asymptotique (II)* est définie par sa limite inférieure ellipsoïdale entourant le coeur moléculaire (voir figure 6). Cette surface ellipsoïdale (ξ_0) définit la zone de réaction moléculaire. Elle est prise assez grande de telle sorte qu'elle englobe toutes les interactions de courte portée.

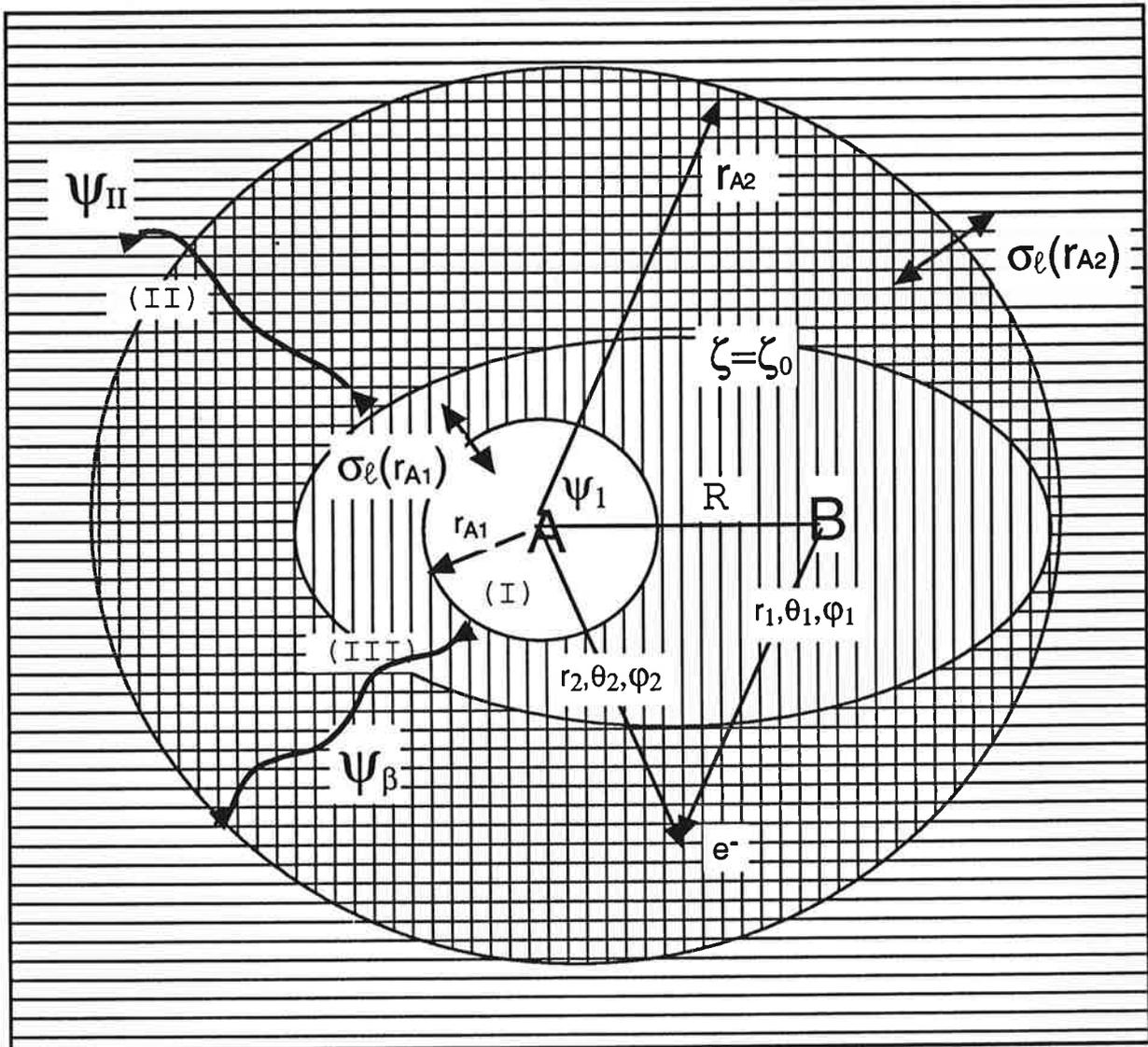
Très loin du coeur moléculaire, l'électron ne sent que les effets de l'interaction électrostatique due aux charges ponctuelles et du dipôle résultant. L'équation de son mouvement est séparable en coordonnées elliptiques.

Toute solution Ψ_β de l'hamiltonien moléculaire peut s'exprimer dans le cadre de la théorie du défaut quantique généralisée sous une forme semi-analytique comme une superposition de produit de fonctions elliptiques radiales régulières et irrégulières \tilde{f}_i et \tilde{g}_i et de surfaces \tilde{Y}_i^Λ :

$$\Psi_\beta^\Lambda(E, \eta, \xi, \phi) = \sum_{\tilde{i}} \tilde{Y}_{\tilde{i}}^\Lambda(\eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} [\tilde{f}_{\tilde{i}}(E, \xi) I_{\tilde{i}\beta} - \tilde{g}_{\tilde{i}}(E, \xi) J_{\tilde{i}\beta}] . \quad (4.35)$$

Les coefficients $I_{\tilde{i}\beta}$ et $J_{\tilde{i}\beta}$ sont les analogues des coefficients $\cos(\pi\mu_l)$ et $\sin(\pi\mu_l)$ dans le cas d'un potentiel coulombien en symétrie sphérique. Ces coefficients sont reliés aux éléments de la matrice de réactance $\mathcal{K}_{\tilde{i}\beta}$ et ainsi aux défauts quantiques correspondants $\mu_{\tilde{i}\beta}$ par la relation suivante(Appendice B):

$$\mathcal{K}_{\tilde{i}\beta}(E, R) = tg [\pi\mu_{\tilde{i}\beta}(E, R)] \quad (4.36)$$



Ψ_1 : fonction d'onde atomique dans le premier centre de diffusion (I).

Ψ_{II} : fonction d'onde elliptique dans la zone asymptotique qui s'étend sur tout l'espace (II) extérieur à l'ellipse $\xi = \xi_0$.

Ψ_β : fonction de voie issue du calcul variationnel définie dans tout le volume (III) délimité par la sphère $r = r_{A2}$ et celle de rayon $r = r_{A1}$.

Fig: 5: Représentation géométrique de la partition de l'espace du champ de potentiel moléculaire du système (A B + e⁻) dans notre approche.

$$= \sum_{\beta} J_{\tilde{l}\beta} I_{\beta\tilde{l}}^{-1} \quad (4.37)$$

2. *A l'intérieur de la zone de réaction atomique (I)*, définie par une sphère $r_1 = r_{A_1}$ entourant le centre de diffusion et ayant à peu près la taille du centre atomique, le champ de potentiel atomique est dominant et le mouvement électronique est totalement décrit par des fonctions d'ondes atomiques pures. Dans les deux approches déjà présentées nous avons accès aux valeurs des fonctions d'ondes partielles et de leurs dérivées sur la sphère $r_1 = r_{A_1}$.

Ainsi la fonction d'onde Ψ_{β} de l'électron moléculaire de valence est décrite sur la surface de la région délimitant le coeur atomique, $r_1 = r_{A_1}$ par une superposition de fonctions d'ondes partielles atomiques:

$$\Phi_l^{\Lambda}(\epsilon_{sph}, \vec{r}_1) = Y_l^{\Lambda}(\theta_1, \phi_1) \frac{1}{r_1} \left[f_l(\epsilon_{sph}, r_1) \cos(\pi \mu_l) - g_l(\epsilon_{sph}, r_1) \sin(\pi \mu_l) \right] \quad (4.38)$$

3. *Zone de réaction moléculaire (III)*: Le volume fini de cette zone et la complexité du potentiel qui y règne nous pousse à opter en faveur d'un calcul variationnel des solutions de l'hamiltonien moléculaire dans cette région. Cette approche nécessite la définition d'une base capable de décrire complètement les phénomènes susceptibles d'avoir lieu dans cette zone d'interaction forte. Le choix de cette base qui est formellement arbitraire est guidé par des considérations d'ordre pratique. En effet d'une part elle doit être la plus complète possible sans pour autant avoir une très grande dimension et d'autre part contenir uniquement des fonctions analytiques simples à manipuler. Ces deux contraintes sont essentielles pour mener ce calcul qui fait intervenir différents

types d'intégrations volumiques et surfaciques. Elles font partie de notre objectif de développer un outil convivial et économe.

Zone de réaction et base variationnelle: En faisant abstraction du deuxième centre de diffusion, l'électron émergeant de la zone atomique voit, en s'éloignant du coeur, l'effet du potentiel de celui-ci s'affaiblir. Très loin, l'interaction devient très faible au point que nous pouvons assimiler le mouvement de l'électron à un mouvement d'une particule libre. Bien que les conditions de validité de cette approximation ne soient pas rigoureusement réalisées à cause de la longue portée du potentiel coulombien, nous estimons qu'elle peut représenter les fonctions moléculaires de base, d'autant plus que les parties gênantes du potentiel atomique sont introduites explicitement dans l'expression du potentiel moléculaire.

Donc dans le cadre de l'approche de la diffusion à plusieurs centres et de l'assimilation du deuxième centre de diffusion à une charge ponctuelle, cette base nous paraît assez représentative des phénomènes étudiés. Ces fonctions sont définies de la manière suivante:

$$\Phi_{i,lm}(r_1, \theta_1, \phi) = Y_l^m(\theta_1, \phi) \frac{1}{r_1} F_{i,lm} \quad (4.39)$$

où

$$F_{i,lm} = \begin{cases} c_{lm} e^{(\kappa_{i,lm} r_1)} + d_{lm} e^{-(\kappa_{i,lm} r_1)}. & \text{Pour } E_{i,lm} = -\frac{1}{2} \kappa_{i,lm}^2 \leq 0, \\ c_{lm} \sin(k_{i,lm} r_1) + d_{lm} \cos(k_{i,lm} r_1). & \text{Pour } E_{i,lm} = \frac{1}{2} k_{i,lm}^2 \geq 0. \end{cases}$$

Ces fonctions définies à l'extérieur du coeur atomique ne sont que la continuité des fonctions atomiques partielles définies à l'intérieur. Elles doivent être ainsi raccordées sur la surface $r_1 = r_{A_1}$ en imposant la continuité de leurs dérivées logarithmiques:

$$\begin{aligned}
\sigma_l(r_{A_1}) &= - \left. \frac{\frac{\partial(r\Phi_{lm_l})}{\partial r}}{\partial(r\Phi_{lm_l})} \right]_{r=r_{A_1}^-} \\
&= - \left. \frac{\frac{\partial(r\Phi_{lm_l})}{\partial r}}{(\partial r\Phi_{lm_l})} \right]_{r=r_{A_1}^+} \quad (4.40)
\end{aligned}$$

Cette condition nous assure aussi la continuité de toute fonction solution de l'hamiltonien moléculaire.

Evidement comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre ces fonctions de base sont soumises à des conditions sur leurs dérivées logarithmiques $\sigma_l(r_{A_2})$ sur la frontière externe de la zone de réaction du calcul variationnel qui est définie comme une sphère de rayon $r_1 = r_{A_2}$ concentrique avec celle représentant le premier centre. Elle doit contenir en plus, l'ellipsoïde délimitant la frontière de la zone de réaction moléculaire. Ce choix d'un volume sphérique découle directement du choix de la base. La symétrie $m_l = \Lambda$ des fonctions de base est imposée par la quantification de l'axe internucléaire due au champ électrostatique. Elle définit totalement celle des solutions propres. Dès lors toute solution propre variationnelle de l'hamiltonien dans cette région peut être développée sur cette base comme:

$$\Psi_\beta^\Lambda(E_\beta, \vec{r}_1) = \sum_{i,l} X_{i,l}^\beta \Phi_{i,\Lambda}(\vec{r}_1) \quad (4.41)$$

Le vecteur \vec{X}^β ainsi que la valeur propre σ_β associée sont donnés par la résolution du système aux valeurs propres généralisé.

Ces solutions de l'hamiltonien interne définies dans toute la zone de réaction moléculaire sphérique sont reliées numériquement aux fonctions asymptotiques (6.13) sur la surface ellipsoïdale (ξ_0) ce qui nous permet d'évaluer une matrice de réactance \mathcal{K} 4.37. Le raccordement est réalisé en évaluant numériquement la fonction sphérique Ψ_β et sa dérivée le long de l'ellipsoïde. Cette procédure est rendue possible grâce à la validité des expressions en coordonnées sphériques de la fonction et sa dérivée de part et d'autre de l'ellipsoïde. Ce raccordement nous permet d'évaluer numériquement les coefficients I et J intervenant dans l'expression (6.13) et sa dérivée par:

$$I_{\tilde{l}\beta} = \pi(\tilde{g}'_{\tilde{l}}u_{\tilde{l}\beta} - \tilde{g}_{\tilde{l}}u'_{\tilde{l}\beta}) \quad (4.42)$$

$$J_{\tilde{l}\beta} = \pi(\tilde{f}'_{\tilde{l}}u_{\tilde{l}\beta} - \tilde{f}_{\tilde{l}}u'_{\tilde{l}\beta}) \quad (4.43)$$

Les coefficients u proviennent du développement de la fonction Ψ_β sur les harmoniques de surface $\tilde{Y}_{\tilde{l}\Lambda}^*(\eta, \phi)$:

$$u_{\tilde{l}\beta}(\xi) = \int \int \tilde{Y}_{\tilde{l}\Lambda}^*(\eta, \phi)(\sqrt{(\xi^2 - 1)}\Psi_\beta(\xi, \eta, \phi)) d\eta d\phi \quad \xi = \xi_0 \quad (4.44)$$

$$u'_{\tilde{l}\beta}(\xi) = \left. \frac{du_{\tilde{l}\beta}(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_0} \quad (4.45)$$

$$= \int \int \tilde{Y}_{i\Lambda}^* \{ \eta, \phi \} (\sqrt{\xi^2 - 1}) \frac{\partial \Psi_\beta(\xi, \eta, \phi)}{\partial \xi} \} d\eta d\phi \quad \xi = \xi_0 \quad (4.46)$$

Après avoir évalué les fonctions de voies dans la zone asymptotique nous abordons le problème de construction des solutions physiquement acceptables c'est à dire qui s'annulent quand $\xi \rightarrow \infty$ ainsi que la détermination des énergies propres associées. Pour le faire nous adoptons l'approche de la M. Q. D. T. généralisée. Dépendant du résultat recherché nous avons choisi de résoudre le problème sur la base des fonctions de voies de fragmentations Ψ_β^Λ ou sur celle des fonctions de voies propres de l'hamiltonien à courte-portée Ψ_α^Λ qui s'écrivent elles-mêmes à l'extérieur de la zone de réaction $\xi \geq \xi_0$ comme superposition des Ψ_β^Λ :

$$\Psi_\alpha^\Lambda = \sum_\beta \Upsilon_{\alpha\beta} \Psi_\beta^\Lambda \quad (4.47)$$

$$= \sum_{\tilde{i}} U_{\alpha\tilde{i}} \tilde{Y}_{\tilde{i}}^\Lambda(\eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} [\tilde{f}_{\tilde{i}}(E, \xi) \cos(\pi\mu_{\tilde{i}}) - \tilde{g}_{\tilde{i}}(E, \xi) \sin(\pi\mu_{\tilde{i}})] \quad (4.48)$$

L'utilisation de ces deux types de fonctions mène à deux systèmes totalement équivalents dont la résolution aboutit au même spectre d'énergie et fonctions propres. La seule différence est d'ordre pratique et elle consiste en la présentation des fonctions solutions. Tandis que dans la première présentation nous avons accès à la décomposition des solutions sur les orbitales moléculaires, ce qui présente en soit un résultat très important, la deuxième nous fournit une décomposition sur les fonctions Ψ_β ce qui nous permet de construire la fonction d'onde dans tout l'espace sans un effort de calcul supplémentaire.

Υ est une matrice de changement de base donc unitaire. Elle s'exprime en fonction de I et C ou S définies dans le premier chapitre. La matrice unitaire \mathcal{U} ainsi que les valeurs propres μ_α sont le résultat de la diagonalisation de la matrice \mathcal{K} . Les détails concernant l'équivalence de ces deux représentations font l'objet de l'appendice A.

Les valeurs et vecteurs propres issus de la résolution du système aux valeurs propres généralisé obtenu par l'imposition des conditions aux limites ne sont autres que les déphasages propres τ_ρ où leurs analogues β_ρ pour une énergie négative, dans chaque voie propre Ψ_α et les vecteurs $\vec{A}_{\alpha\rho}$ représentant les solutions dans la base rattachée aux mêmes fonctions. Dans le cas d'utilisation de la deuxième variante nous sommes dispensés de l'évaluation des défauts quantiques propres μ_α obtenus par diagonalisation de la matrice \mathcal{K} .

Les énergies propres solutions du problème sont fournies directement par une résolution numérique de l'équation déduite de la condition sur le déterminant ((0.23) Chap 1) du système pour qu'il ait des solutions non triviales. Dans notre cas elle prend la forme simple suivante (voir Appendice C):

$$\text{Det} |tg \left[\begin{array}{c} \underline{\beta}(E, R) \\ \pi \underline{\tau} \end{array} \right] + \underline{\mathcal{K}} | = 0 \quad (4.49)$$

où $\underline{\beta}(E, R)$ et $\underline{\tau}$ sont des matrices diagonales dont les éléments représentent respectivement les phases accumulées dans les différentes voies, pour une énergie négative, et les déphasages propres de collision, pour une énergie positive.

Si nous nous intéressons aux états liés $E \leq 0$, le système se réduit à sa partie supérieure.

La résolution du système 4.6 est faite par balayage de l'énergie électronique. La dépendance de la phase accumulée $\beta(E, R)$ en énergie n'est plus explicite comme dans le cas d'un potentiel coulombien.

4.6.1 Calcul de la phase accumulée:

Nous calculons la phase accumulée $\beta(E)$ par intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale 4.21 décrivant le mouvement d'un électron dans un champ dipolaire exprimée en coordonnées elliptiques. Nous avons adopté la méthode de séparation de la phase et de l'amplitude de la fonction radiale. Cette procédure consiste en l'écriture de la solution de l'équation de Schrödinger radiale suivante:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + k^2(x) \right] f(x) = 0 \quad \text{en Rydberg} \quad (4.50)$$

où

$$k^2(x) = E - U(x) \quad \text{en Rydberg} \quad (4.51)$$

sous la forme:

$$f(x) = C A(x) \sin \beta(x) \quad (4.52)$$

où

$$\beta(x) = \int^x k^2(x') dx' + b \quad (4.53)$$

$k(x)$ est le nombre d'onde local au point x . La phase β et l'amplitude A obéissent à la contrainte suivante:

$$\frac{d\beta(x)}{dx} = A^{-2}(x) \quad (4.54)$$

En plus l'amplitude doit vérifier l'équation différentielle suivante:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + k^2(x) \right] A(x) = A^{-3}(x) \quad \text{en Rydberg} \quad (4.55)$$

La résolution de cette équation différentielle non homogène nécessite la connaissance des conditions initiales. Nous utilisons l'approximation W.K.B au troisième ordre pour évaluer le coefficient de normalisation C de la solution.

4.6.2 Interaction Spin-Orbite:

L'interaction spin-orbite est définie dans le cadre d'un mouvement relativiste de l'électron. Elle est confinée à une zone très profonde du coeur atomique et elle n'est pas affectée par le champ électrique créé par le deuxième centre. Elle est donc décrite dans une symétrie sphérique en couplage intermédiaire:

$$\vec{l}\vec{s} = \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (4.56)$$

Dans le cadre d'une description collisionnelle cette interaction est décrite par les déviations des valeurs de déphasages par rapport aux valeurs sans spin.

Dans le cas d'un potentiel paramétrique, l'interaction spin-orbite est introduite explicitement dans l'expression du potentiel. Dans les deux cas cet effet se manifeste de la même manière dans les valeurs des dérivées logarithmiques sur la surface de la sphère $r_1 = R_{r_{A_1}}$ ce qui se répercute à l'extérieur sur les fonctions de base du calcul variationnel.

4.7 Comparaison entre notre potentiel moléculaire et ceux des autres modèles présentés:

Il est très instructif de faire le rapprochement entre les différentes dérivations et expressions du potentiel moléculaire de polarisation dans les différents modèles présentés dans ce chapitre. Pour cela nous récrivons l'expression 4.4.1 présentée dans le modèle de polarisation électrostatique sous une forme plus compacte:

4.7. COMPARAISON ENTRE NOTRE POTENTIEL MOLÉCULAIRE

$$\begin{aligned} \Phi_{pol} = & \vec{\mu}_1(\vec{E}_{M^{2+}}(F^-) + \vec{E}_{e^-}(F^-)) + \frac{\vec{\mu}_2}{2}(\vec{E}_{M^{2+}}(F^-) + \vec{E}_{e^-}(F^-)) \\ & + \frac{\vec{\mu}_1}{2}(\vec{E}_{F^-}(e^-) + \vec{E}_{Dipôle_{F^-}}(e^-)) \end{aligned} \quad (4.57)$$

- $\vec{E}_{M^{2+}}(F^-)$ et $\vec{E}_{e^-}(F^-)$ sont respectivement les champs créés par la charge apparente de l'ion M^{2+} et par l'électron sur le l'anion.
- $\vec{E}_{F^-}(e^-)$ est le champ créé par l'anion sur l'électron.
- $\vec{E}_{Dipôle_{F^-}}(e^-)$ est le champ créé par le dipôle μ_2 induit sur l'anion et exercé sur l'électron.
- $\vec{\mu}_1$ est le dipole induit sur le cation par les charges environnantes et par le dipôle μ_2 induit sur l'anion

Nous remarquons l'omission du champ dû à la polarisation de l'ion métallique M^{2+} qui se traduit par l'absence des termes d'interaction dipôle-dipôle et celui de l'électron de valence avec le dipôle de l'ion métallique. Dans le modèle du champ du ligand le potentiel de polarisation ne contient que la partie concernant l'anion.

La valeur de la polarisabilité de l'ion métallique est donnée par les tables des paramètres du potentiel modèle Klapisch. Celle de l'anion est ajustée sur la valeur du moment dipolaire de l'ion moléculaire. Dans le cas où nous ne disposons pas de la valeur du moment dipolaire de l'ion, il est possible de déduire une valeur effective ajustée sur la valeur du moment dipolaire moléculaire. Cette valeur représente une bonne approximation. D'autre part notre dérivation de l'expression 4.15 du moment dipolaire à partir des expressions des charges effectives Z_1^{eff} et Z_2^{eff} tient compte des corrections apportées par l'introduction des effets de polarisation. Cette expression est identique à celle proposée par Wijn [8] pour les molécules d'halogénures d'alcalins mais sans la correction du dénominateur. Il est possible alors d'utiliser les valeurs de la polarisabilité effective de l'ion halogène dans les halogénures d'alcalin calculées par Wijn.

Bibliographie

- [1] C.H. Olmsted, Z. Wiss. Phot. Dtsch. Vol. 4,: 255, 1906.
- [2] A. Eagle, Astrophys. J. Vol. 30,: 231, 1909.
- [3] O. H. Walters and S. Barratt, Proc. Roy. Soc. A. Vol. 118,: 120,1928.
- [4] Klapisch, Thèse de troisième cycle à orsay 1969.
- [5] M Aymar. E Luc-Koenig and S.Watanabe. J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.; 20: 4325, 1987.
- [6] M Aymar. J.Phys.B: At. Mol. and Opt. Phys.; 20: 6507, 1987.
- [7] M Aymar. and J M Lecomte. J. Phys B.; 22: 223, 1988.
- [8] M Aymar. J. Phys B.; 23: 2697, 1990.
- [9] E Luc-Koenig . M Aymar. J.Phys.B.; 24: 4323, 1991.
- [10] Ch. Greene and M Aymar. Phys. Rev. A.; 44: 1773, 1991.
- [11] M. Hafid, Thèse de doctorat, 1994 à ORSAY.
- [12] P. F. Bernath, P.H.D, 1980 à M.I.T.
- [13] P.F.Bernath, B. Pinchemel and R. W. Field, J.,Chem. Phy.;74,: 5508, 1981.
- [14] R.F. Barrow, M.W. Bastin and B. Longborough. Proc. Phys. Soc. 92,:512, 1967.
- [15] Jhon M.berg, J. E. Murphy, N. A. Harris and R. W. Field. Phys.Rev. A.; 48, Nø 4, 3012, 1993.

- [16] Zygmunt J. Jakubek and Robert W. Field. *Phys. Rev. Lett.*; 72, Nø14: 2169, 1994.
- [17] J. D'Incan, C. Effantin, A. Bernard, J. Verges and R.F. Barrow. *Chem. Phys. Lett.*; 147, Nø.6,: 535, 1988.
- [18] C. Effantin, A. Bernard, J. D'Incan, G. Wannous, J. Verges and R. F. Barrow. *Mol. Phys.* Vol. 70, Nø 5,: 735, 1990.
- [19] C. Effantin, A. Bernard, J. D'Incan, G. Wannous, J. Verges and R. F. Barrow. *Mol. Phys.* Vol. 70, Nø 5,: 735, 1990.
- [20] A. Bernard, C. Effantin, J. D'Incan, E. Andrianavalona and R. F. Barrow. *J. Mol. Phys.* Vol. 145,: 456, 1991.
- [21] A. Bernard, C. Effantin, E. Andrianavalona and J. Verges. *J. Mol. Spect.* Vol. 152,: 174, 1992.
- [22] R.F. Barrow, A. Bernard, C. Effantin, J. D'Incan, G. Fabre, A. El Hachimi, R. Stringat and J. Verges. *Chem. Phys. Lett.*; 147, Nø.6,: 535, 1988.
- [23] J. Verges, C. Effantin, , A. Bernard, A. Topouzkhaniyan, A. R. Allouche, R. Stringat D'Incan and R.F. Barrow. *J. Phys. B.* Vol. 26,: 279, 1993.
- [24] C. M. Gittins, N. A. Harris, R. W. Field, J. Verges, C. Effantin, J. D'Incan, W. Ernst, P. Bündgen and B. Engels, *J. Mol. Spect.*, Vol. 161,: 303, 1993.
- [25] Steven F. Rice, H. Martin and R. W. Field. *J. Chem. Phys.*; 82, Nø.11,:5023, 1985.
- [26] A. R. Allouche, Thèse de doctorat, 1993 à l'univ. Claude Bernard-Lyon I.
- [27] A. R. Allouche, G. Wannous and M. Aubert-Frécon. *Chem. Phys.* 170,: 11, 1993.
- [28] T. Törring. W. E. Ernst and S. Kindt. *J. Chem. Phys.*; 81, Nø.10,:4614, 1984.
- [29] T. Törring, W. E. Ernst and J. Kändler, *J. Chem. Phys.*; 90, Nø.9,:4927, 1989.
- [30] N. Harris et Ch. Jungen. *Phys. Rev. Lett.* Vol 70, Nø 17,: 2549, 1993.

- [31] J. W. C. Johns. *J. Mol. Spectrosc.*;36,:488, 1970.
- [32] G. Herzberg. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 38,: 27, 1987.
- [33] P. Rosmus and E. A. Reinsch. *Z. Naturforsch.*; 35 a,:1066-1070, 1980.
- [34] Pavel Rosmus. *Theoret.Chim. Acta(Berl.)*; 51,:359-365, 1979.
- [35] V. Bondyney, P. K. Pearson, and H. F. Schaefer III. *J. Chem. Phys.*; 57,: 1123,1972.
- [36] I. Dabrowski et al. *Mol. Phys.*; 63, Nø.2,:269, 1988.
- [37] I. Dabrowski et D.A. Sadovskii. *Mol. Phys.*; 81, Nø.2,:291, 1994.
- [38] G. Theodorakopoulos et I. D. Petsalakis. *Chem. Phys. Lett.*; 149,:196, 1988.
- [39] G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis et R. J. Buenker. *Mol. Phys.*;71,:1055, 1990.
- [40] M.C. Van Hemert, M. C. Dohmann, H. Peyerimhoff. *Chem. Phys.*; 110,:55, 1986.
- [41] W. J. Childs, G. L. Goodman and L. S. Goodman. *J. Mol. Spectr.* 86,: 365, 1981.
- [42] N. Honjou, G. F. Adams and D. R. Yarkony. *J. hem. Phys.* 79,: 4376, 1983.
- [43] H. W. Wijn., *J. Chem. Phys.* 40, Nø.2,: 810, 1965.
- [44] *Handbook of Chemistry and Physics*. David R. L. Lide. 74th edition. 1993-1994.
- [45] G. Herzberg *Molecular spectra and molecular structure*. Vol I: Spectra of diatomic molecules.
- [46] *Theory of atomic spectra*. E. U. Condon. and G. H. Shortley. Cambridge.
- [47] A. W. Weiss,. *J. Rev. Nat 1. Bur. Stand. Sect., A*. 71,: 157, 1967.
- [48] M. Aymar. and. M. Telmini., *J. Phys. B*. Vol. 24,: 4935, 1991.
- [49] D. Dill. and. J. L. Dehmer., *J.Chem. Phys.*, Vol. 61, Nø 2,: 692, 1974.
- [50] J. L. Dehmer and D. Dill. *Electron and photon molecule collisions*, V. Mc Koy, T. Rescigno and B. Schneider, Eds. (plenum Press, New York. London, 1979).

- [51] Peter Bündgen, B. Engels and S. D. Peyerimhoff. Chem. Phys. Lett. Vol 176, Nø 5, : 407, 1990.
- [52] Erik W. and. Arne. R. Chem. Phys. Lett. Vol 149, Nø 3, : 239, 1988.

Chapitre 5

Résultats et interprétations

Orsay 1996

5.1 Introduction:

Dans ce chapitre nous définirons la taille des zones de partition de l'espace du champ du potentiel décrites dans le chapitre précédent et les valeurs des paramètres intervenant dans les expressions du potentiel. Nous discuterons du choix de la taille de la base variationnelle et du nombre d'orbitales atomiques métalliques nécessaire à la description des systèmes et des phénomènes étudiés. Ensuite nous présenterons les résultats obtenus pour les molécules BaF , CaF et KrH .

Nos résultats seront comparés aux valeurs expérimentales et à ceux obtenus à partir de modèles différents appliqués à ce type de molécule. Nous allons insister sur le premier aspect de cette comparaison puisque dans le cas:

- des halogénures d'alcalino-terreux, les études théoriques antérieures se sont limitées au domaine spectrale de basse énergie. En effet, les états étudiés s'étendent en dessous de l'état C de symétrie $^2\Pi$, qui correspond au nombre quantique effectif $\nu = 2.43$ pour BaF et $\nu = 2.56$ pour CaF .
- Pour les hydrures de gaz rares, particulièrement KrH , les études théoriques sont presque inexistantes.

5.2 Paramètres de calcul spécifique à la molécule:

Les paramètres intervenant dans le modèle sont:

- La distance internucléaire R
- Les polarisabilités dipolaires α_1 et α_2 des deux constituants.
- Les paramètres ϱ_1 , ϱ_2 , ϱ_3 et r_c intervenant dans l'expression du potentiel modèle de Klapisch pour le premier centre.
- Les rayons de coupure des deux potentiels de polarisation introduits dans l'expression du potentiel moléculaire.

Nous aborderons maintenant leur description et de leur choix.

- Dans notre problème, nous traitons l'électron de valence comme une particule qui rentre en collision avec le coeur ionique composé. Celui-ci est caractérisé par les propriétés des constituants ainsi que la valeur de la distance internucléaire $R = R_e^+$. Nous avons pris la valeur de la distance internucléaire R égale à la distance internucléaire de l'ion moléculaire dans son état fondamental. Les valeurs de ce paramètre, pour les différentes molécules considérées dans notre étude, sont présentées dans le tableau (1s) ci-dessous:

<i>composé</i>	CaF^+	BaF^+	KrH^+	ArH^+
R_e^+ (u.a.)	3.54 ^a	3.93 ^a	2.68 ^b	2.43 ^c

^aréférence[7]

^bréférence[5]

^créférence[6]

tableau (1s)

Il faut mentionner que la valeur de ce paramètre pour l'ion est différente de celle de la molécule neutre.

- Les polarisabilités des deux constituants α_1 et α_2 sont définies différemment. Pour le premier centre, nous avons choisi de garder la valeur de sa polarisabilité qui a servi, avec les autres paramètres intervenant dans le potentiel modèle de Klapisch, à reproduire son spectre.

Pour le deuxième centre (l'anion halogénure) nous avons adopté la valeur effective de la polarisabilité de l'anion lié. Ce choix peut être justifié par la qualité des valeurs des moments dipolaires calculées par Wijn [8] en 1965. Cet auteur a pu dériver l'expression du moment dipolaire et estimer l'effet de la polarisation sur le couplage nucléaire quadrupolaire dans quelques molécules polaires.

Dans le coeur ionique moléculaire, l'attraction électrostatique des deux ions atomiques due à leur charge apparente, est contre balancée par l'énergie de répulsion à

courte-portée entre les deux distributions électroniques à couches fermées. L'expansion de la distribution électronique de l'ion négatif dans la direction de l'axe internucléaire est bloquée par la présence du deuxième ion. L'énergie libérée par l'accroissement de la densité électronique du côté de l'ion métallique est totalement contenue par l'énergie coulombienne attractive. En conséquence les orbitales p_σ de l'halogène peuvent être considérées *non polarisables* contrairement aux orbitales p_π .

Le noyau de l'ion négatif est écranté par la distribution électronique des électrons du coeur. La distribution électronique de l'orbitale np est repoussée par l'ion positif, ce qui se traduit par une excitation de ces orbitales vers des orbitales plus élevées dirigées suivant l'axe internucléaire.

La contribution de la polarisabilité dipolaire des orbitales de type np_π due au champ créé par la charge de l'ion positif, est un effet de deuxième ordre. L'excitation s'accompagne d'un changement de parité et de la conservation du nombre quantique magnétique. La polarisabilité est due, en grande partie, à l'excitation des électrons externes. Leur configuration dans les halogénures est de type np^6 . La contribution individuelle à la polarisabilité par électron est d'environ $\alpha_p \approx \frac{\alpha}{6}$

Pour l'ion métallique, la situation n'est pas très différente. En effet, la configuration des électrons de coeur de la dernière couche est du type np^6 . D'une extension plus grande, les orbitales occupées par les électrons de la dernière couche sont plus facilement polarisables, d'autant plus que le nombre d'électrons des couches profondes est plus grand.

La contribution de la polarisation mutuelle entre ions se traduit par l'apparition d'un dipôle ponctuel induit μ_i sur chaque site i [8]:

$$\mu_i = Rz_i \frac{\frac{\alpha_i}{R^3} + \frac{2\alpha_1\alpha_2}{R^6}}{1 - \frac{6\alpha_1\alpha_2}{R^6}} \quad i = 1, 2 \quad (5.1)$$

La polarisabilité α_2 de l'ion négatif lié vaut les $\frac{2}{3}$ de sa valeur dans l'ion libre du fait

que seul 4 électrons parmi, les 6 de la configuration np^6 sont considérés polarisables. Elle vaut 4.68 u.a dans le cas du fluorure. La polarisabilité α_1 de l'ion positif est prise égale à sa valeur dans l'ion isolé. Cette approche a permis de reproduire les valeurs expérimentales du moment dipolaire des halogénures d'alcalins avec une bonne précision.

- Les paramètres ρ_1, ρ_2, ρ_3 et r_c sont connus[18, 19] pour Ca^+ et Ba^+ (tableau (2s)). Dans le cas du gaz rare Kr , nous avons déterminé ces paramètres(tableau (2s)) en ajustant les déphasages de diffusion électroniques calculés à ceux obtenus par Mc. Eachran et al. [21] en traitant l'interaction d'échange exactement et introduisant la polarisation dipolaire seulement. Ces paramètres reproduisent fidèlement les déphasages calculés[21] sur un domaine d'énergie d'une u.a.
- Les rayons de coupure des deux potentiels atomiques de polarisation, introduits dans l'expression du potentiel moléculaire de polarisation, sont pris constants puisque le nombre quantique orbital perd sa qualité de bon nombre quantique en dehors des coeurs atomiques. De plus, dans le calcul variationnel, la structure même de la base ne nous permet pas de prolonger cette dépendance pour des opérateurs qui mélangent la parité. Ainsi toute correspondance associée à ce nombre entre les grandeurs calculées dans la zone moléculaire et le nombre quantique orbital est fortuite. Néanmoins, nous gardons cette dépendance pour les termes de l'hamiltonien faisant intervenir uniquement des opérateurs qui conservent la parité.

Le plus grand rayon de coupure, parmi ceux associés aux ondes partielles impliquées, est choisi pour le premier centre:

$$r_{c_1} = \text{Max}\{r_{c_1}^{l_{inf}}, \dots, r_{c_1}^{l_{sup}}\} \quad (5.2)$$

Celui du deuxième centre conserve sa valeur atomique qui est considérée indépendante

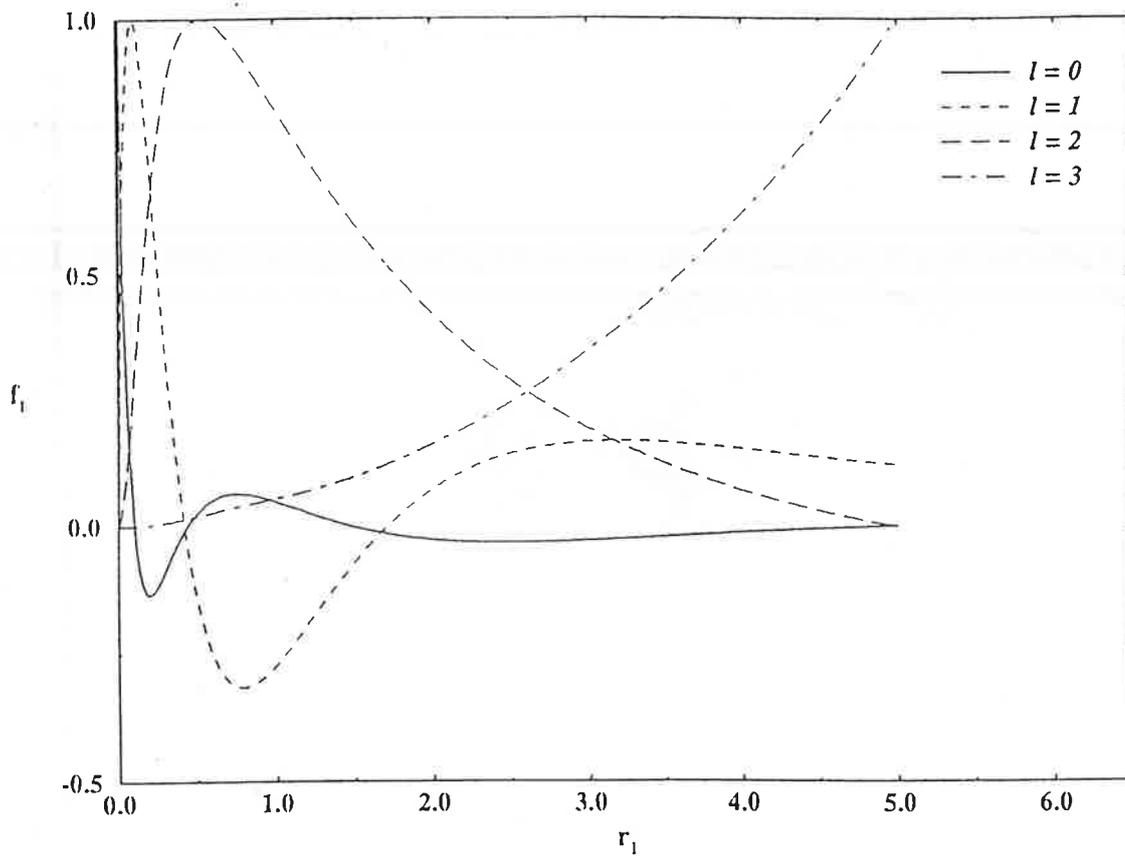


fig:1 : Orbitales de l'ion atomique Ca^+ calculées à $\nu = 2.4$.

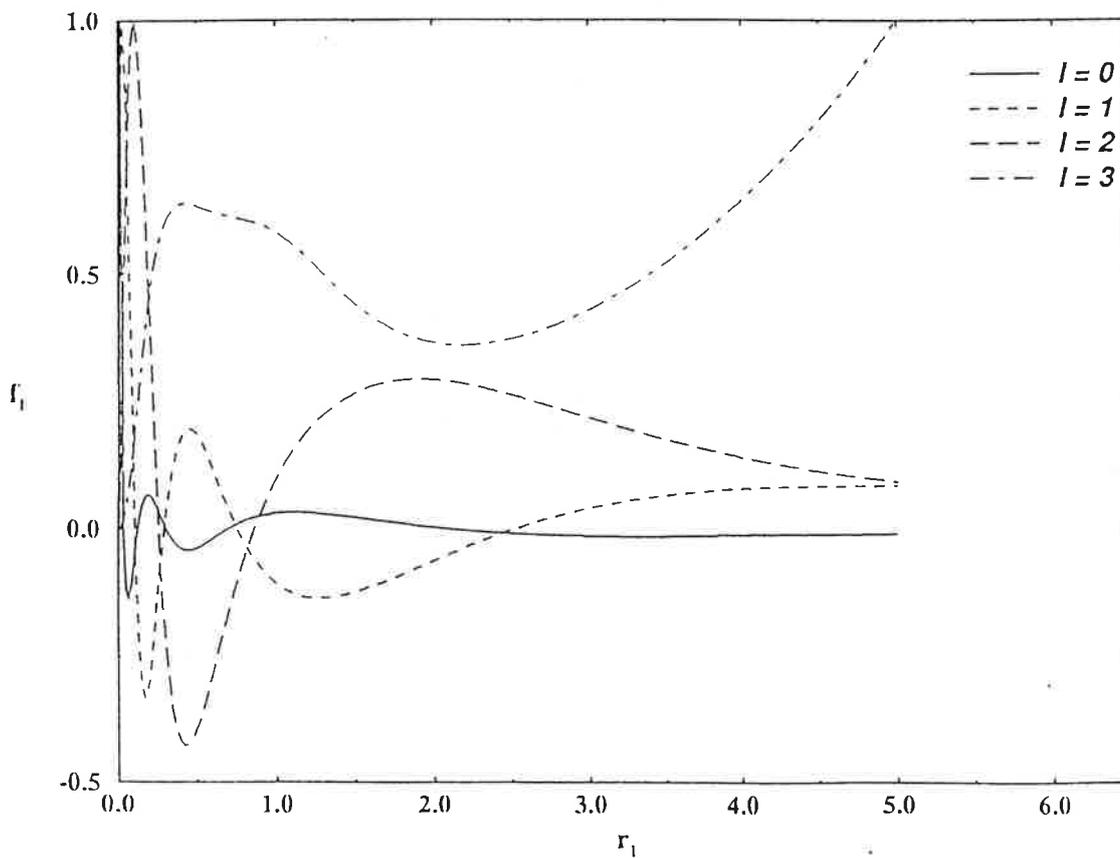


fig:2 : Orbitales de l'ion atomique Ba^+ calculées à $\nu = 2.6$.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement les premières fonctions radiales métalliques de Ca^+ et Ba^+ , normalisées à l'unité, à l'énergie électronique moléculaire $n=5$ correspondant aux énergies locales respectives: $\epsilon_{sph} = 0.704 Ryd$ et $\epsilon_{sph} = 0.598 Ryd$.

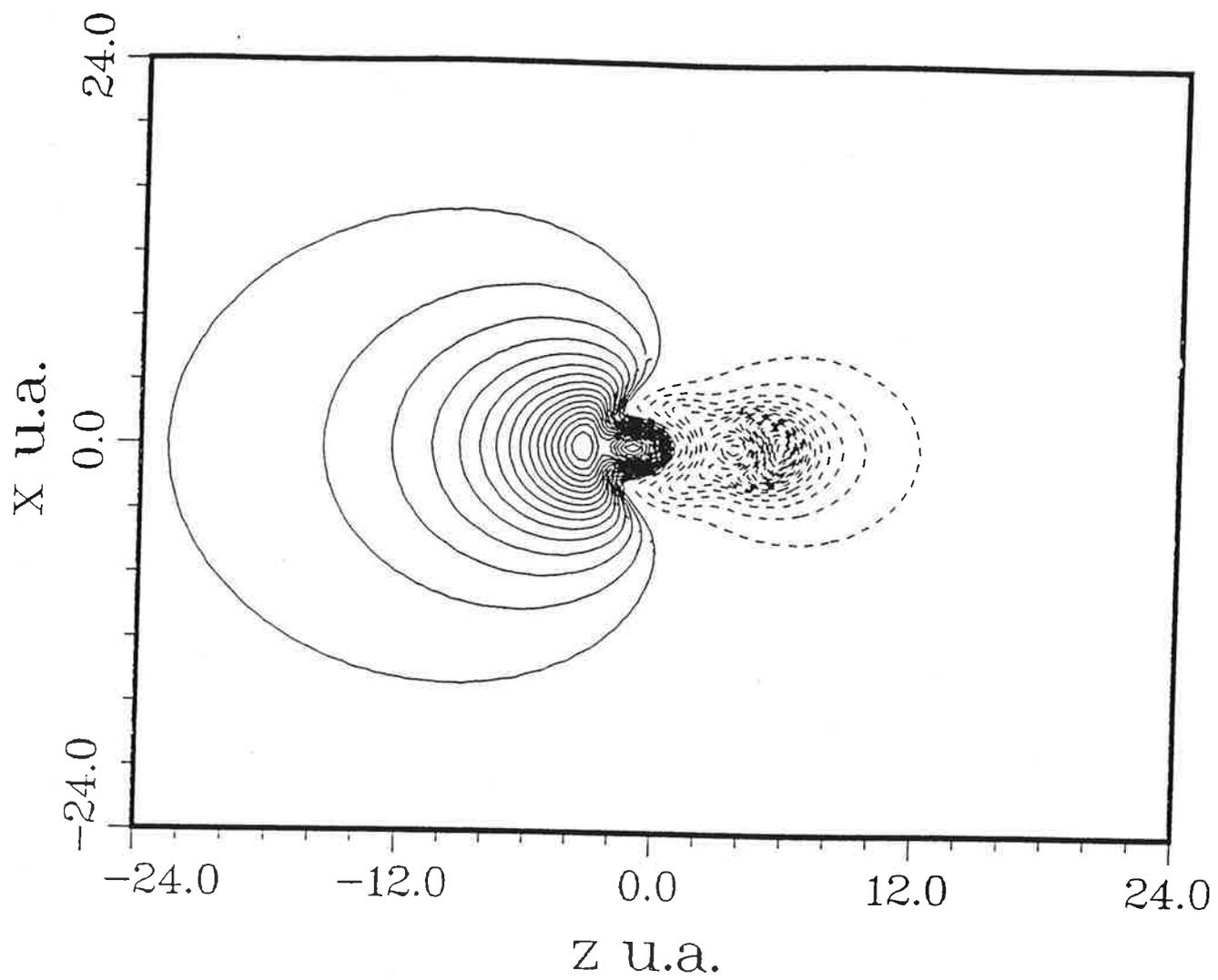


fig:3 : Potentiel moléculaire de polarisation.

du nombre quantique orbital l . Selon l'hypothèse formulée plus haut, il est calculé d'une façon simple en prenant la partie complémentaire de r_{c_1} à la distance internucléaire

R:

$$r_{c_2} = R - r_{c_1} \quad (5.3)$$

ions	α_d	l	ϱ_1	ϱ_2	ϱ_3	r_c
Ca^+	3.5	0	4.0099	13.023	2.1315	1.6352
		1	4.2056	12.658	2.0185	1.5177
		2	3.5058	12.399	2.2648	1.6187
		≥ 3	3.7741	13.232	3.1848	0.7150
Ba^+	11.4	0	3.0751	2.6107	1.2026	2.6004
		1	3.2304	2.9561	1.1923	2.0497
		2	3.2961	3.0248	1.2943	1.8946
		≥ 3	3.6237	6.7416	2.0379	1.0473
Kr	16.78	0	4.3248	10.8930	1.4050	1.7344
		1	4.2291	10.3750	1.3710	1.8217
		2	4.6754	18.688	1.6975	1.5571
		≥ 3	4.6754	3.2451	1.7617	1.5571

tableau (2s) Paramètres intervenant dans le potentiel modèle de Klapisch.

5.3 Paramètres de calcul:

Ce type de paramètres représente une famille de grandeurs dépendant davantage de la procédure de calcul que de molécule ou du phénomène étudié. En principe, le résultat du calcul ne doit pas dépendre d'une variation de ces paramètres lorsque ceux-ci sont variés dans des limites raisonnables. Cependant leurs valeurs doivent appartenir aux domaines définis par les conditions imposées par l'approche théorique utilisée (MQDT et matrice- \mathcal{R}).

Nous pouvons dresser une liste de ces paramètres:

- Le rayon r_{A_1} de la zone atomique sphérique.
- Le rayon r_{A_2} de la zone du calcul variationnel.
- Le rayon ξ_0 de la zone de réaction moléculaire.
- La dimension de la base variationnelle.
- Le couple de dérivées logarithmiques partielles $\sigma_l(r_{A_2})$ sur la frontière de la zone du calcul variationnel.

Nous discutons maintenant de la manière de choisir chaque paramètre

- Dans la zone atomique la taille r_{A_1} du premier centre reflète celle de l'atome. Sa valeur est prise égale à la valeur du rayon de coupe des orbitales non-pénétrantes (f, \dots pour Ca^+ et g, \dots pour le Ba^+). Elle est environ égale à 0.8 u.a pour le Ca^+ , 1.0 u.a pour le Ba^+ et 1.4 u.a. pour le Kr (voir tableau (2s)). Une grande valeur de r_{A_1} n'affecte pas la qualité des fonctions d'ondes atomiques. Cependant elle nous contraint à prendre une grande valeur du rayon r_{A_2} de la sphère qui délimite le volume du calcul variationnel (car elle doit contenir le volume de réaction) cela a pour conséquence de diminuer l'écart entre les énergies $\{E_{i,l,m_l}\}_{i,l,m_l}$ associées aux fonctions de base $\{\Phi_{i,l,m_l}\}_{i,l,m_l}$, et d'accroître la dimension de la base (voir Chapitre 3). En fait, l'argument déterminant plaidant en faveur du rayon atomique pour le premier centre est physique: une grande valeur du rayon r_{A_1} signifie un prolongement de la dominance du potentiel atomique pur dans la zone moléculaire ce qui réduit l'effet du

champ électrostatique du deuxième centre. Une valeur trop petite de r_{A_1} entraînera des conséquences opposées.

- Le volume de réaction ξ_0 est pris suffisamment grand pour inclure toutes les interactions de courte portée. Cela assure ainsi la quasi indépendance en énergie de la matrice de réactance \mathcal{K} déduite sur les frontières du volume de réaction.
- La taille r_{A_2} de la zone du calcul variationnel est choisie de telle sorte qu'elle contient toutes les interactions à courte-portée et n'exclut que les termes à longue portée du potentiel moléculaire. Une grande valeur de ce paramètre aura pour conséquence l'accroissement de la taille de la base. On peut être tenté de réduire la taille de cette zone pour réduire la dimension de la base; hélas, cela peut s'avérer très dangereux. En effet, on risque de violer l'une des conditions fondamentales sur la partition de l'espace de potentiel dans l'approche de la matrice- \mathcal{R} (par exemple, contenir toutes les interactions de courte portée capables d'induire une transition).

Ce volume est pris le plus grand possible: il doit contenir ainsi la zone de réaction. Il faut éviter que les frontières des deux volumes ne se touchent pour des raisons numériques (définition de la dérivée de la fonction d'onde au moment du raccordement de la solution variationnelle à la forme asymptotique des solutions).

- La dimension de la base est dictée par deux considérations intimement liées qui sont la taille de la zone du calcul variationnel et la capacité de description des phénomènes mis en jeu. Dans cette étude, nous utilisons pour chaque symétrie $\lambda = 0, 1, \dots$, un petit nombre de série de fonctions d'onde partielles $\{\Phi_{i,l\lambda}\}_i$, ($l = \lambda, \dots, 5$). Chacune d'elles est constituée d'une quinzaine ($i=1, \dots, 15$) de fonctions qui ne diffèrent que par leurs énergies $\{E_{i,l\lambda}\}_i$ qui parcourent les deux régions du spectre atomique. Parmi les quinze fonctions de chaque famille, 13 obéissent à une condition $\sigma_l(r_{A_2}) = \sigma_1$, les deux restantes obéissent à une autre condition $\sigma_l(r_{A_2}) = \sigma_2$ indépendante de la première.
- La seule contrainte au choix de ces deux paramètres σ_j $j = 1, 2$, est leur indépendance. En effet, d'après ce que nous avons vu dans le deuxième chapitre, la connaissance de la matrice- \mathcal{R} , pour un jeu donné de ces paramètres, nous permet de déduire la valeur de

cette matrice pour n'importe quel autre jeu. Dans notre étude, nous avons choisi pour valeurs de (σ_1, σ_2) les deux couples $(-1.0, +1.0)$ et $(0, \text{grande})$. Le premier jeu nous évite les situations singulières (annulation de la fonction et divergence de la dérivée logarithmique) tandis que le deuxième nous permet de réduire le temps de calcul grâce à la procédure de *Greene* et *Kim*[16].

5.4 Énergies et fonctions propres du système:

Nous avons appliqué notre modèle aux trois molécules *CaF*, *BaF* et *KrH* avec les paramètres correspondants. Pour chaque symétrie, nous avons calculé les énergies propres de ces systèmes, la dépendance en énergie du défaut quantique $\nu = f(\nu(\text{mod}1))$, ainsi que les orbitales moléculaires, les fonctions propres et leurs décompositions sur les orbitales moléculaires. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 1 à 10 pour la molécule *BaF* et 20 à 25 pour la molécule *CaF*. Dans le cas de la molécule *KrH* nous ne présentons qu'une étude préliminaire concernant les états de basse et moyenne énergie qui seront discutées.

Nous décrivons, en premier lieu, "les orbitales moléculaires" construites à l'énergie électronique $E = -0.04 \text{ Ryd}$ ($\nu = 5$) pour les différentes symétries Λ . Puis nous considérons brièvement les solutions variationnelles Ψ_β de l'Hamiltonien à courte-portée. Enfin les énergies et les fonctions propres du système.

Nous avons adopté les mêmes notations que celles utilisées par le groupe de R. W. Field pour les séries. Cela consiste à les caractériser par la valeur de $\nu(\text{mod}1)$ correspondant à leurs états les plus élevés. Dans les systèmes étudiés, cette notation se justifie par l'important mélange d'orbitales dans la composition des fonctions d'onde (voir tab: 1-10; 20-25).

Nous avons choisi de repérer nos valeurs des énergies par rapport au seuil d'ionisation des molécules car il est le seul niveau qui soit bien défini dans notre calcul. Ainsi, tous les niveaux, y compris le fondamental, sont déterminés avec une erreur indépendante.

Remarque:

Les tableaux contenant les comparaisons des énergies se trouvent dans l'Annexe I. Les courbes 1, ..., 6A, 1, ..., 5B qui représentent l'évolution de la matrice du défaut quantique μ_Λ , ainsi que les figures de 1, ..., 14E représentant les orbitales moléculaires et celles de 1,

..., 18F des fonctions variationnelles se trouvent dans l'Annexe II. Ces Annexes sont situés à la fin de ce chapitre.

5.4.1 La molécule BaF :

L'orbitale f de l'ion Ba^+ est pénétrante. Par conséquent, on prévoit une manifestation de cette propriété dans les propriétés moléculaires. Cela nous conduit à considérer, dans l'étude des états pénétrants, le complexe formé au moins par les quatre orbitales atomiques s , p , d et f .

Les orbitales moléculaires:

Les figures 1-14E montrent les orbitales moléculaires correspondant à $n = 5$. Les fonctions représentées sur ces figures représentent le carré du produit des fonctions de surfaces \tilde{Y}_l^λ avec les fonctions radiales \tilde{f}_l correspondantes en dehors de la zone de réaction. Elles sont calculées directement par intégration directe de l'équation différentielle radiale et angulaire elliptique qui décrivent le mouvement de l'électron solitaire dans le champ dipolaire créé par les deux charges effectives Z_1^{eff} et Z_2^{eff} de l'équation 4.13 du troisième chapitre. Elles ne tiennent donc pas compte des interactions à courte distance qui prévalent dans la zone de réaction.

Comme les orbitales atomiques familières, ces orbitales peuvent être classées selon le nombre de leurs plans nodaux radiaux $n_r = n - \tilde{l} - 1$ et angulaires $n_{ang} = \tilde{l} - \lambda$, où n est le nombre quantique principal (par exemple; la $\tilde{s}\sigma$ à $5s$, la $\tilde{p}\sigma$ à $5p, \dots$). Cette procédure nous permet d'observer l'effet de l'interaction dipolaire à longue portée sur les fonctions des orbitales moléculaires.

Dans chaque série $\tilde{l}\lambda$ ($\tilde{l} = \lambda, \dots, 5$; $\lambda = \text{constante}$) la première orbitale est la plus polarisée vers l'ion métallique. Lorsque \tilde{l} augmente, dans chaque série $\tilde{l}\lambda$ et également lorsque λ augmente, le nuage électronique commence à entourer l'anion progressivement dont l'influence s'estompe de plus en plus (voir fig: 1-14E).

Les solutions variationnelles de l'hamiltonien à courte distance:

Les figures 1-18F montrent les solutions variationnelles Ψ_β correspondantes à $n = 5$. Bien qu'elles représentent une étape intermédiaire du calcul des énergies et des fonctions d'onde, Les solutions Ψ_β du calcul de matrice- \mathcal{R} à courte portée peuvent nous donner une idée sur l'importance des interactions au voisinage du coeur.

En parcourant ces fonctions Ψ_β , nous remarquons, leur complexité qui dépasse de loin dans certains cas, celle des orbitales décrites précédemment. Nous pouvons généralement retrouver quelques caractéristiques de ces fonctions dans les fonctions propres d'état par exemple pour la symétrie Σ :

- La solution propre à $\nu = 5.76$ présente des particularités évidentes de la solution variationnelle de la fig 5F et celle de la fig 1F (ANNEXES).
- Dans la solution propre $\nu = 5,23$, on distingue bien la présence de la fonction de la fig 6F et celle de la fig 5F.
- Dans la solution à $\nu = 5.88$ on distingue la dominance du caractère de la fonction fig 1F.
- La dernière à $\nu = 5.08$ est pratiquement identique à la fonction (voir fig 4F).

1. Les séries pénétrantes de la symétrie $^2\Sigma^+$:

1.1-Spectre d'énergie:

Nous avons calculé les quatre séries de symétrie $^2\Sigma$, de l'état fondamental jusqu'aux états de Rydberg.

- **a.1.1-** L'accord devient très bon en montant en énergie(voir fig 1,2C). L'écart entre les valeurs d'énergie absolue théoriques et expérimentales passe pour la série $0.76\ ^2\Sigma$ d'environ 360 à 2 cm^{-1} , pour la série $0.88\ ^2\Sigma$, de 200 à 2 cm^{-1} , pour la série $0.09\ ^2\Sigma$ de 190 à 1 cm^{-1} et enfin pour la série $0.24\ ^2\Sigma$ de 400 à 6 cm^{-1}

Les quatre series Σ
de la molecule BaF

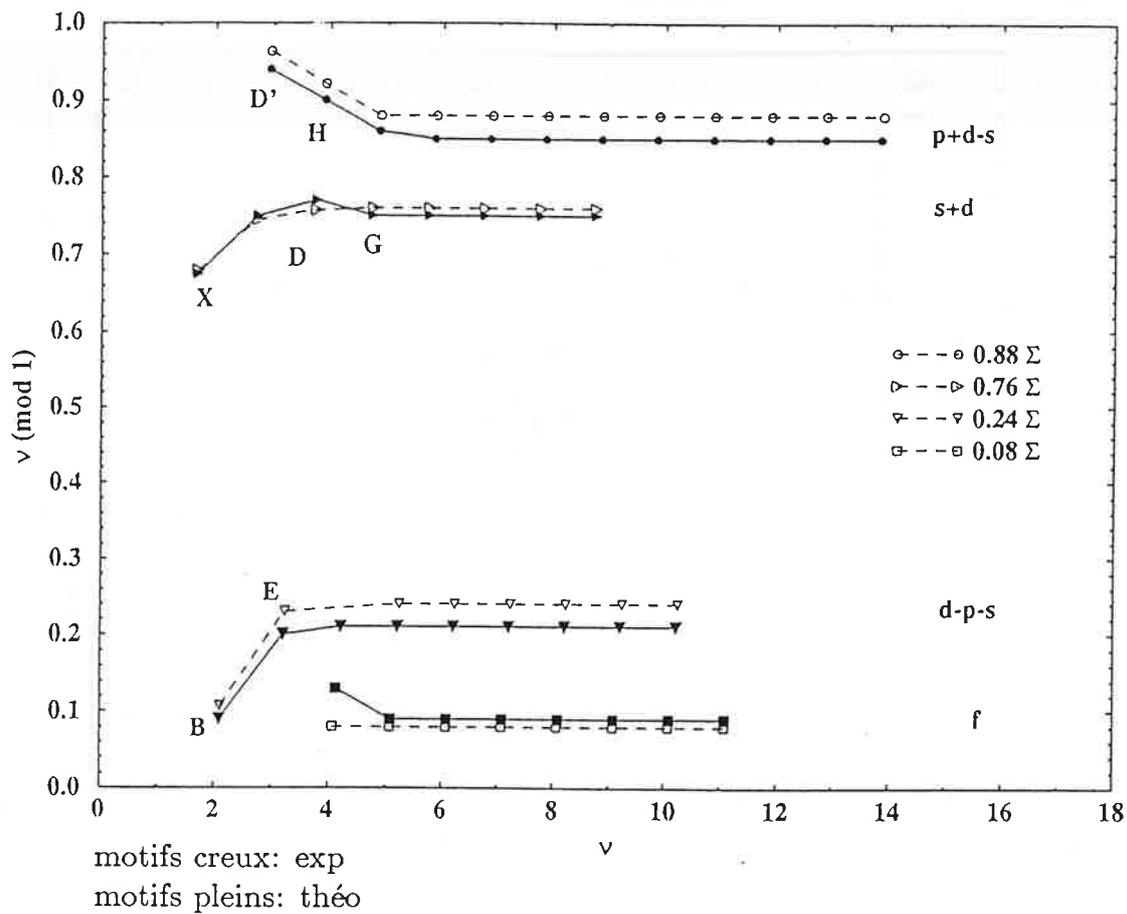


Fig:1C:

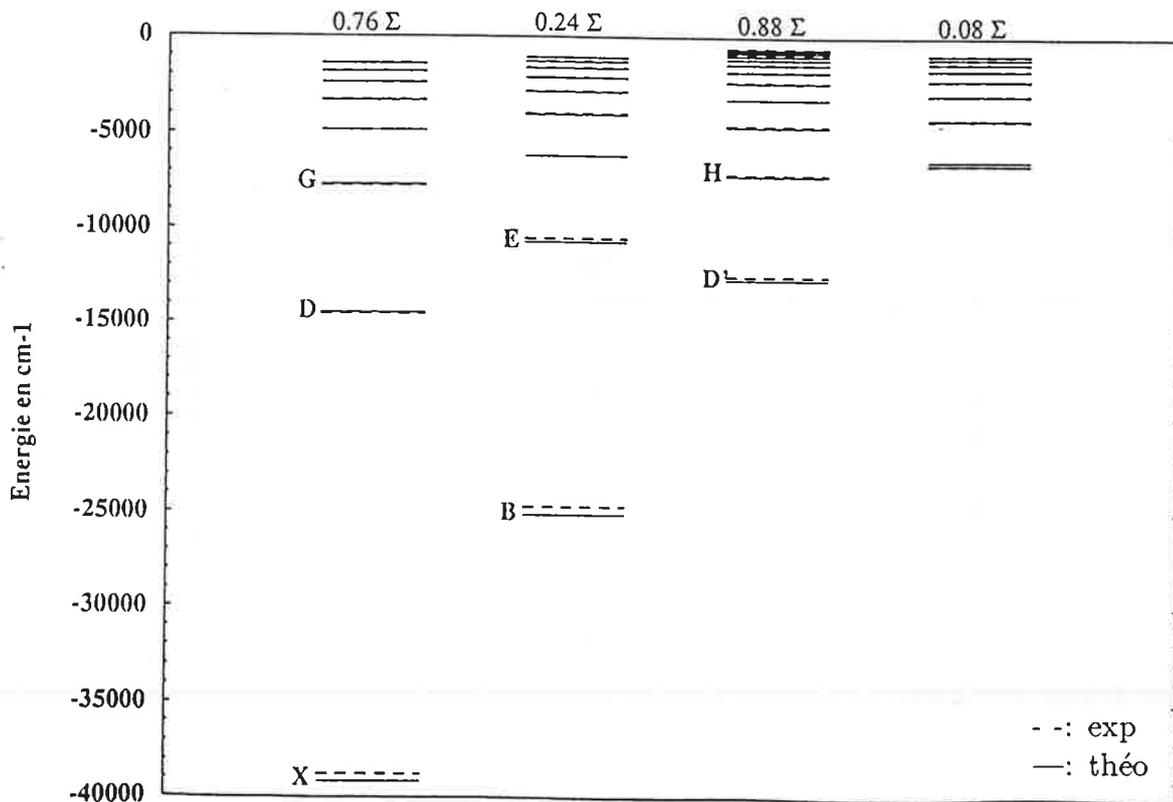


Fig:2C:

PROBABILITÉ DE PRÉSENCE DE L'ÉLECTRON DE VALENCE

Les séries $^2\Sigma$:

La série $0.75^2\Sigma$:

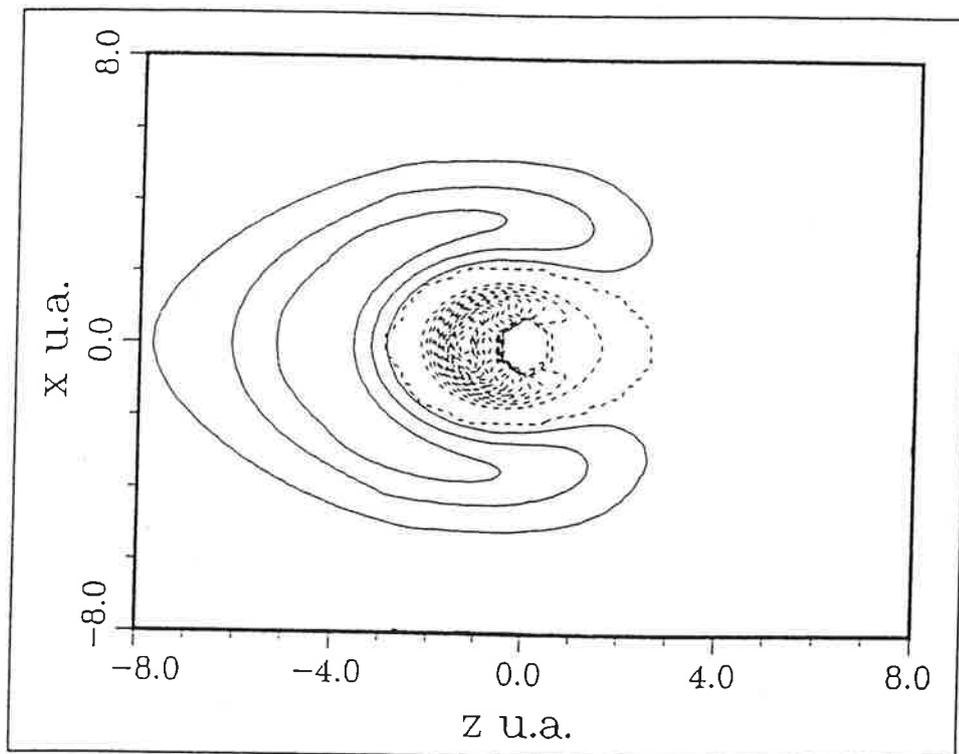


Fig:1G: L'état $\nu = 1.68$.

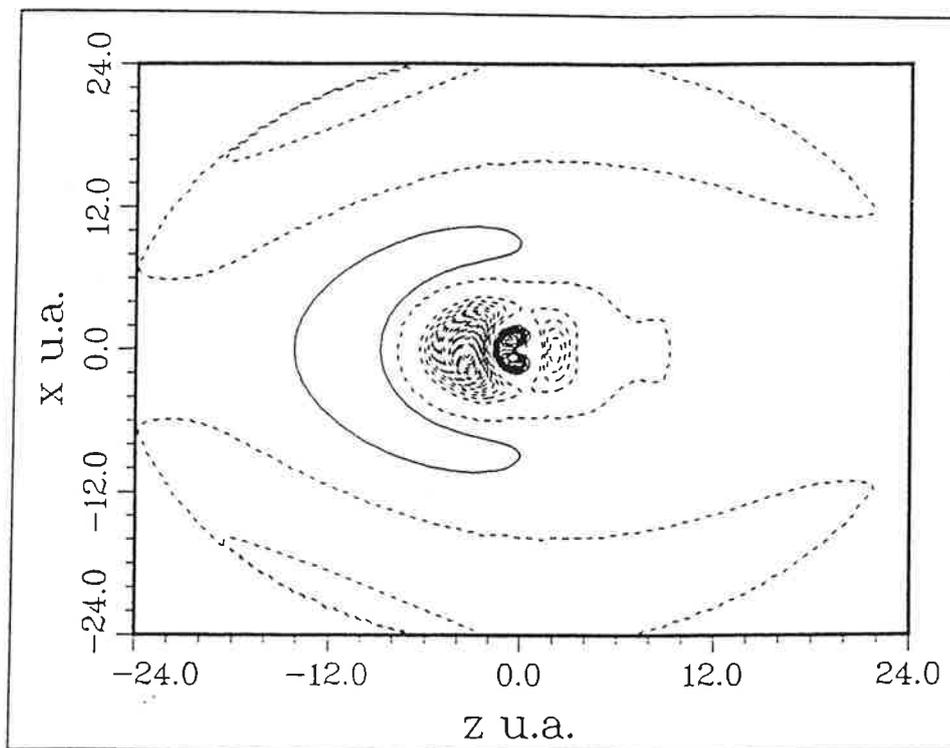


Fig:2G: L'état $\nu = 2.75$.

(voir tab: 1-4). Cette déviation correspond en erreur relative à moins de 3% dans le pire des cas.

Notons que pour la série $0.24^2\Sigma$, nous prévoyons l'existence d'un niveau non encore observé correspondant au nombre quantique principal effectif 4.23.

La comparaison de nos énergies d'excitation avec les résultats obtenus par les différents modèles montre que, même à basse et moyenne énergie nous reproduisons mieux les valeurs observées.

En effet, l'écart entre nos énergies d'excitation et les valeurs expérimentales est d'environ $439. \text{ cm}^{-1}$ pour l'état B , 88 cm^{-1} pour l'état D et 182 cm^{-1} pour l'état D' . Dans le cas du calcul *ab initio* [2], les écarts aux valeurs expérimentales est respectivement de l'ordre de $1399. \text{ cm}^{-1}$, 1652 cm^{-1} et 6518 cm^{-1} (voir tableau 11). Nous obtenons donc des résultats en excellent accord avec les valeurs expérimentales.

Notre détermination de l'état B , le seul à être déterminé par les deux modèles ioniques, est assez bonne. En effet l'écart entre la valeur calculée par le modèle du champ du ligand [3] et la valeur expérimentale est d'environ 681 cm^{-1} et celui de la valeur obtenue par le modèle de la polarisation électrostatique[4] est d'environ 188 cm^{-1} .

- **b.1.1-** L'accord est très satisfaisant pour toutes les séries de la symétrie $^2\Sigma$. De plus, la courbure aux basses énergies de la variation du défaut quantique μ en fonction du nombre quantique principal effectif ν est parfaitement reproduite dans chaque série (voir fig 1C). Cette propriété traduit le comportement de l'électron de valence quand il pénètre dans le coeur moléculaire ionique. Nous discuterons de cet aspect en détail dans le paragraphe 4.2.

Cette déviation s'accompagne d'un changement perceptible dans les coefficients du développement de la fonction d'onde de l'électron de valence sur les orbitales moléculaires (voir tableaux 1-4). On constate aussi une disparition progressive des éléments de la matrice du défaut quantique correspondant aux orbitales rela-

tivement élevées (voir fig 1,2A). En effet, d'une part nous pouvons remarquer sans difficulté la décroissance de tous les éléments diagonaux jusqu'à leur annulation à basse énergie, à l'exception de l'élément $\mu_{s\sigma-s\sigma}$ correspondant à l'orbitale $s\sigma$. D'autre part, les éléments de couplage entre les différentes orbitales s'annulent à basse énergie à l'exception de l'élément $\mu_{s\sigma-p\sigma}$. Les solutions du problème reflètent cette propriété dans leurs développements sur les orbitales moléculaires. En effet les coefficients correspondant à des orbitales élevées s'annulent vers les basses énergies. Les éléments correspondant aux orbitales non-pénétrantes \tilde{g} et \tilde{h} sont quasiment nuls ce qui indique une contribution négligeable à la formation du complexe.

Évolution de la fonction d'onde le long d'une série:

- *La série 0.75 $^2\Sigma^+$*

A basse énergie, la fonction d'onde est totalement polarisée vers l'ion M^{2+} , qui fuit ainsi l'ion négatif situé à l'abscisse $r=4.0 u.a$ (voir fig 1G). Au fur et à mesure qu'on monte en énergie, le nuage électronique s'étend sur la totalité du coeur moléculaire: D'abord il occupe l'espace entre les deux ions (état $2.7^2\Sigma^+$) jusqu'à recouvrir l'ion négatif dans l'état $5.7^2\Sigma^+$, tout en étant polarisé préférentiellement vers l'ion métallique situé à $r=0.0 u.a$ (voir fig 1-3G).

Nous pouvons constater que, dans l'état fondamental X , la fonction d'onde est essentiellement composée de l'orbitale $s\sigma$. L'augmentation de l'énergie de l'électron de valence s'accompagne d'une implication progressive de l'orbitale $p\sigma$, puis $d\sigma$. Cette contribution s'accroît et s'affirme avec l'augmentation de l'énergie électronique(voir tab:1). La contribution de l'orbitale $f\sigma$ est négligeable même pour des énergies plus élevées.

- *La série 0.2 $^2\Sigma^+$*

A basse énergie, la fonction d'onde présente un pic localisé entre les deux ions et une autre structure assez large du côté de l'ion positif. Cette dernière ne cesse de prendre de l'importance avec l'augmentation de l'énergie électronique (voir fig

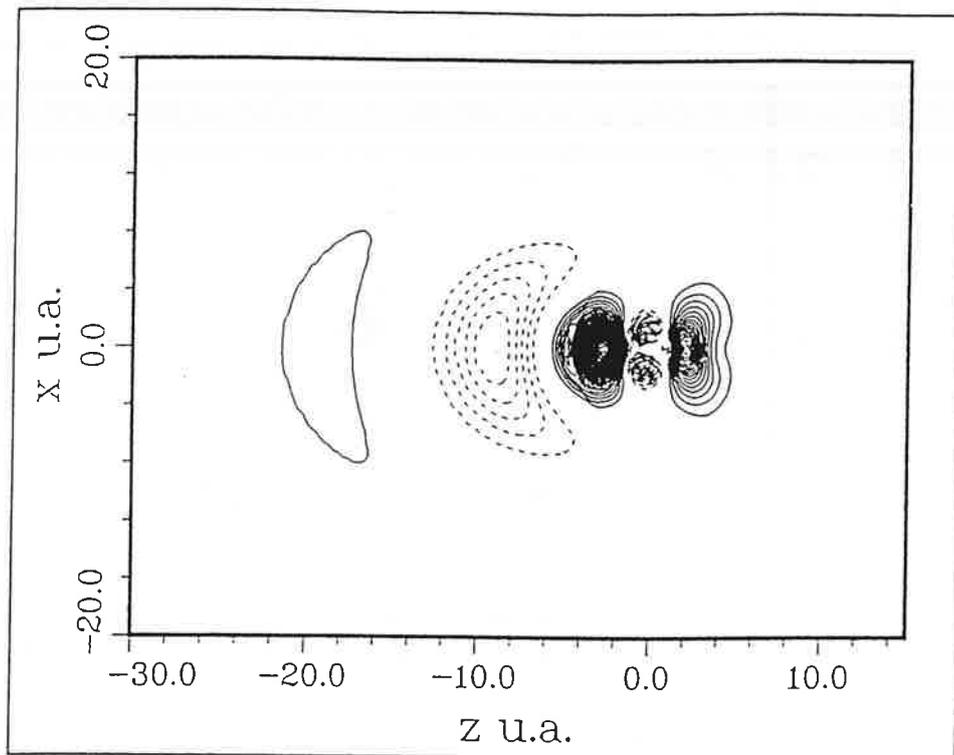


Fig:3G: L'état $\nu = 5.76$.

PROBABILITÉ DE PRÉSENCE DE L'ÉLECTRON DE VALENCE

La série $0.23^2\Sigma$:

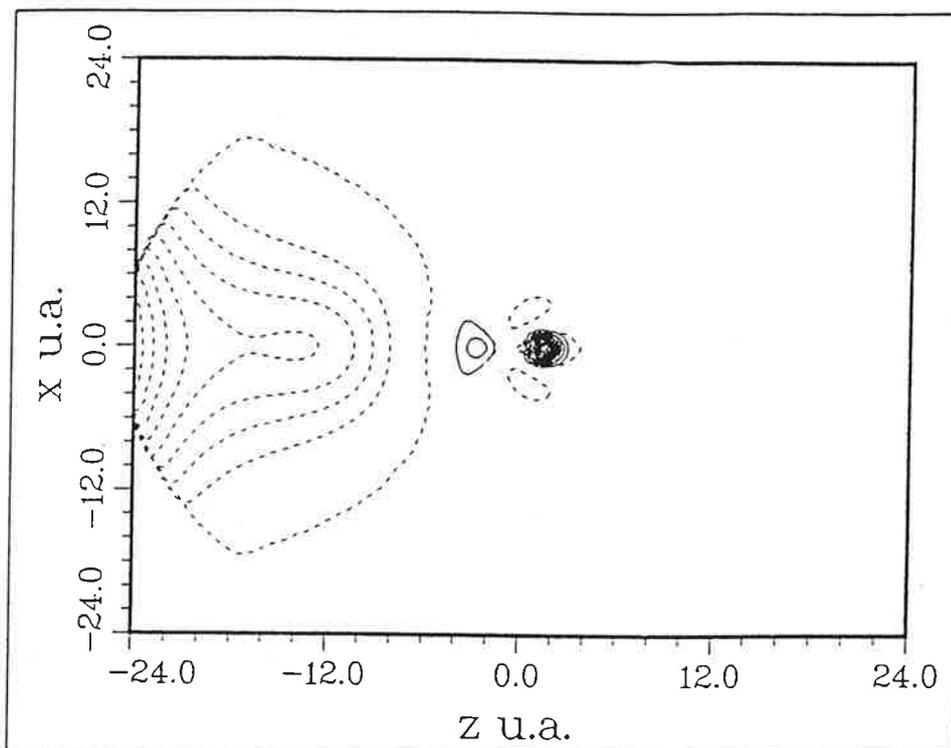


Fig:4G: L'état $\nu = 2.1$.

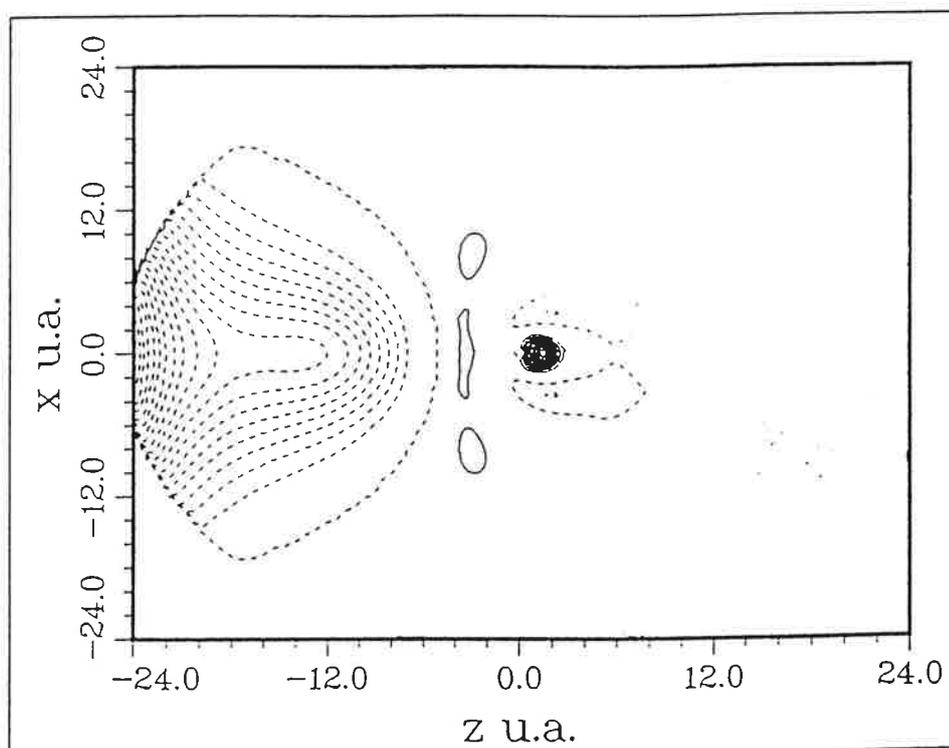


Fig:5G: L'état $\nu = 3.2$.

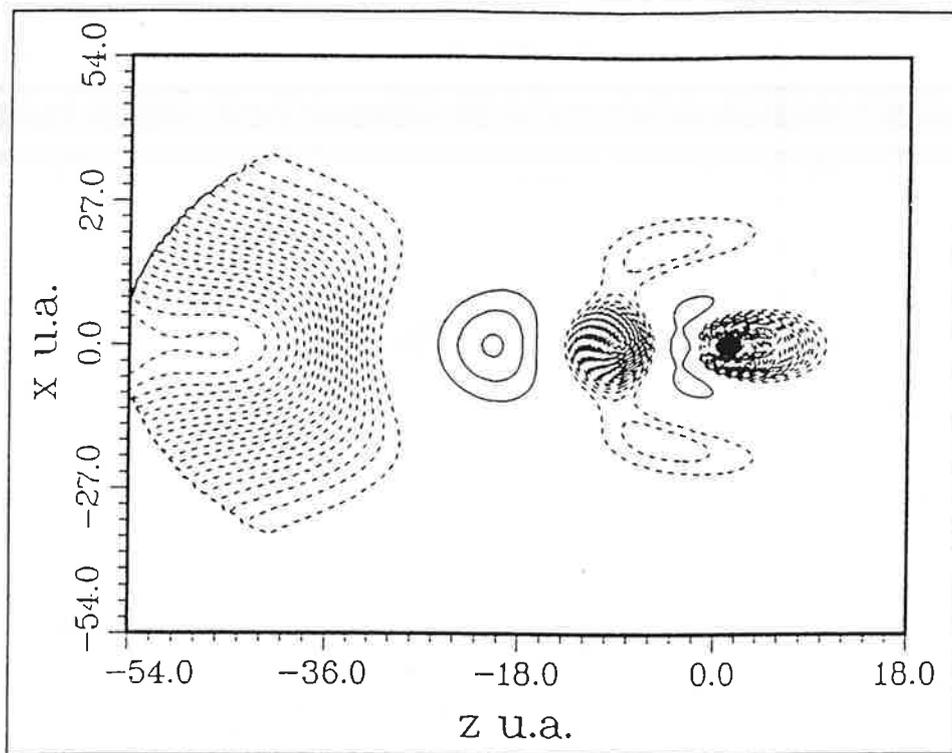


Fig:6G: L'état $\nu = 5.23$.

PROBABILITÉ DE PRÉSENCE DE L'ÉLECTRON DE VALENCE

La série $0.88^2\Sigma$:

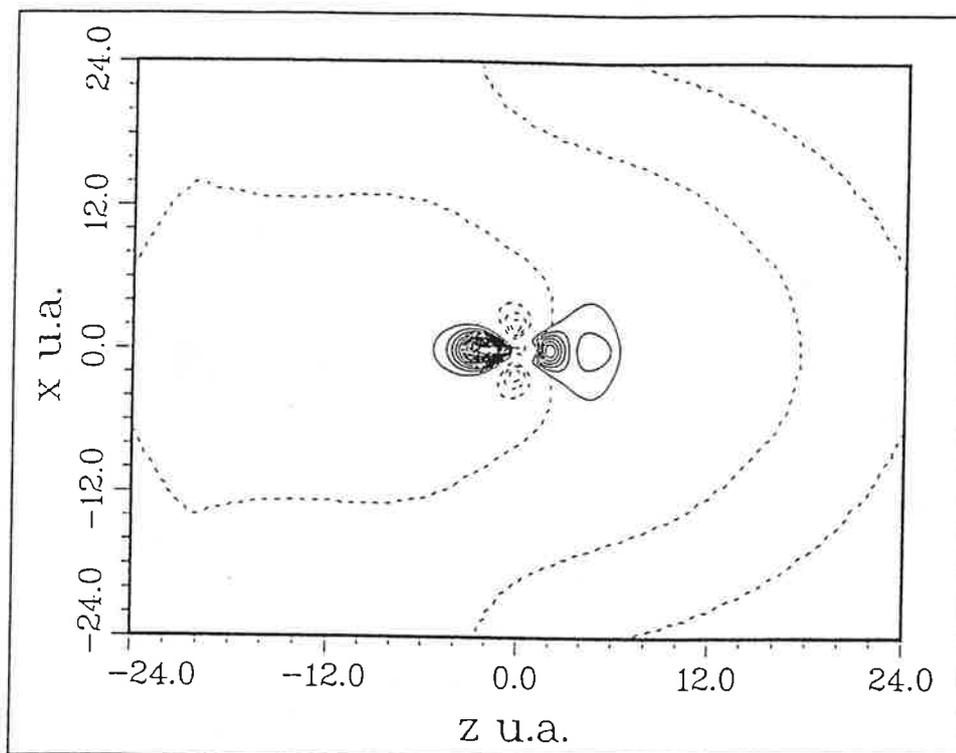


Fig:7G: L'état $\nu = 2.96$.

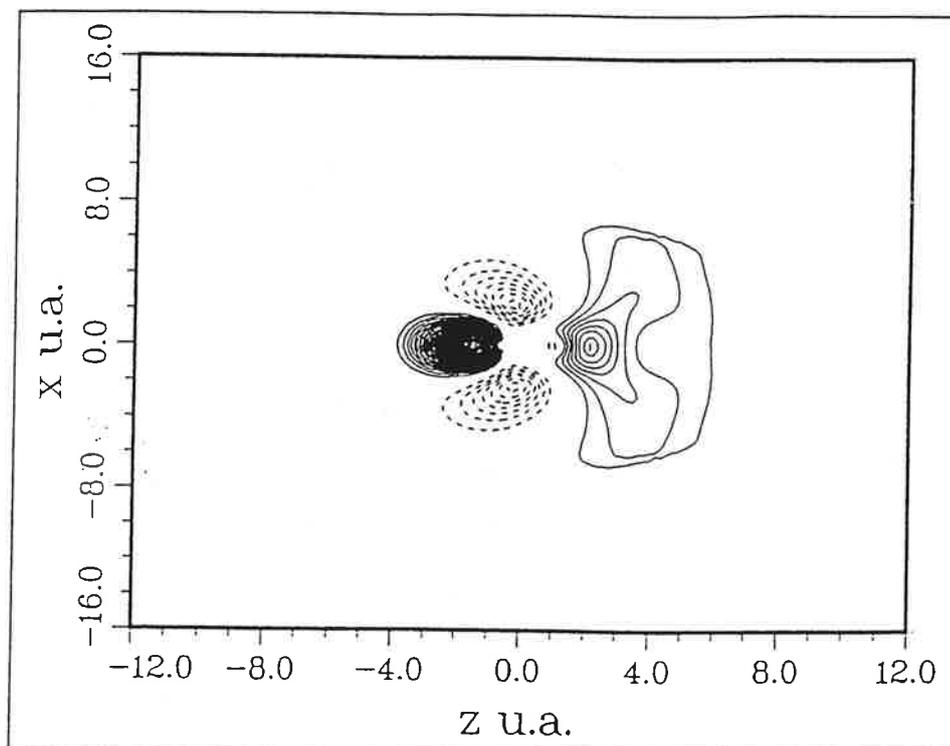


Fig:8G: L'état $\nu = 5.88$.

4-6G). Nous pouvons remarquer pour l'état 2.1 une légère polarisation du nuage électronique vers l'ion négatif. Celle-là s'accroît avec l'énergie jusqu'à ce que le nuage électronique de l'électron de valence entoure complètement le deuxième centre.

Un autre point qui retient l'attention est l'existence d'une distribution totalement perpendiculaire à l'axe internucléaire; elle s'incurve de plus en plus du côté de l'ion négatif quand l'énergie électronique augmente. Cet effet peut s'expliquer par les changements, bien que petits, dans la composition de la fonction d'onde et par le poids de chaque orbitale dans cette composition (voir tableau 3). Ainsi, l'apparition de la couronne, qui vient entourer progressivement le deuxième centre traduit l'augmentation du caractère de l'orbitale $\tilde{d}\sigma$.

L'incurvation de la distribution, initialement perpendiculaire à l'axe internucléaire, met en évidence une forte présence de l'orbitale $\tilde{p}\sigma$ dans le mélange. L'orbitale $\tilde{f}\sigma$ paraît être peu influente sur cette série bien que son poids, dans la composition du vecteur associé à la solution, soit faible.

La forte probabilité de présence de l'électron de valence entre les deux ions et autour de l'ion négatif nous pousse à penser que les constantes de force dans cette série sont affaiblies par cet effet d'écran sur les charges ioniques. Cela se traduit par une diminution relative des valeurs de la fréquence de vibration et de la constante rotationnelle.

Toutes ces raisons peuvent expliquer la difficulté du modèle de la polarisation électrostatique à reproduire l'état B puisque, dans ce modèle, l'électron est présumé fuir complètement l'anion.

- *La série $0.88 \ 2\Sigma^+$*

Notons que cette série présente la propriété unique d'avoir des fonctions très localisées autour du cœur moléculaire (voir fig 7-8G). En effet, l'étendue de la distribution du nuage électronique est limitée à une dizaine d'unités atomiques.

L'électron est totalement polarisé du côté de l'ion métallique. D'après la courbe de densité électronique l'état $\nu = 5.88$ se trouve très stabilisé par l'effet d'écran produit par l'ion positif sur la distribution de l'électron de valence.

- La série $0.08 \ ^2\Sigma^+$:

Cette série comprend des états essentiellement composés de l'orbitale $\tilde{f}\sigma$. A des énergies élevées, l'électron occupe une orbitale très élevée. Évoluant loin du coeur moléculaire, l'électron subit légèrement l'influence des ions atomiques qui se manifeste par une légère déformation de l'orbitale occupée. Elle est faiblement attirée vers le cation et repoussée par l'anion (voir fig 9G).

2. Les séries pénétrantes de la symétrie $^2\Pi$:

1.2- Spectre d'énergie :

Cette symétrie contient trois séries d'états pénétrants: les séries $0.45 \ ^2\Pi$, $0.13 \ ^2\Pi$ et la $0.04 \ ^2\Pi$. L'étude de cette symétrie nous a fourni le spectre énergétique complet de ces 3 séries.

- **a.1-2-** L'écart entre nos valeurs d'énergie absolue et les valeurs observées passe de 110cm^{-1} pour l'état C à 2cm^{-1} pour l'état 6.445 (voir fig: 4C et tab: 5). Cette concordance est parfaite au point que l'erreur relative sur toutes les énergies des états de cette série ne dépasse pas 2%. De plus, nos valeurs se prolongent au delà des valeurs expérimentales atteignant l'état $\nu = 10.45$.

Pour la série $0.13 \ ^2\Pi$, l'écart passe de 683cm^{-1} pour l'état A à 8cm^{-1} pour l'état $\nu = 11.08$. Pour la série $0.04 \ ^2\Pi$, l'écart passe de 225cm^{-1} pour l'état $\nu = 4.12$ à 3cm^{-1} pour l'état $\nu = 11.03$ (voir fig: 4C). L'erreur ne dépasse pas ainsi respectivement 3% et 4% (voir tableaux 6-7).

Nos valeurs des énergies d'excitation sont respectivement 12645cm^{-1} pour l'état A et 20200cm^{-1} pour l'état C pour des valeurs expérimentales respectives de 11962cm^{-1} et 20091cm^{-1} (voir tab: 11). Le calcul *ab initio*[1] a fourni pour

La série $0.08^2 \Sigma$:

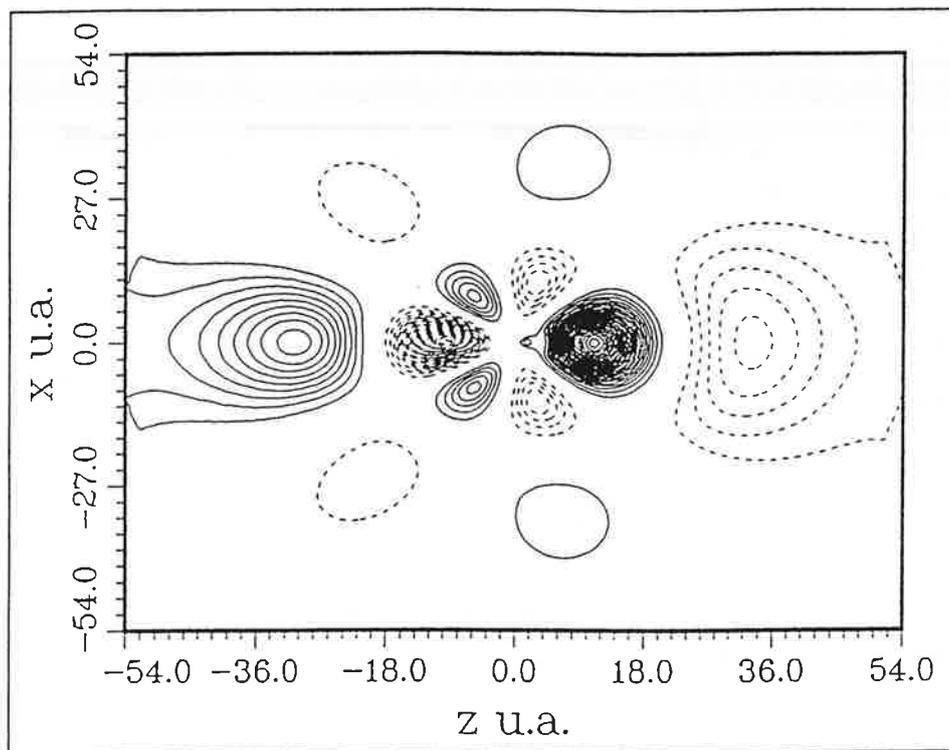


Fig:9G: L'état $\nu = 5.08$.

Les trois series Π
de la molecule BaF

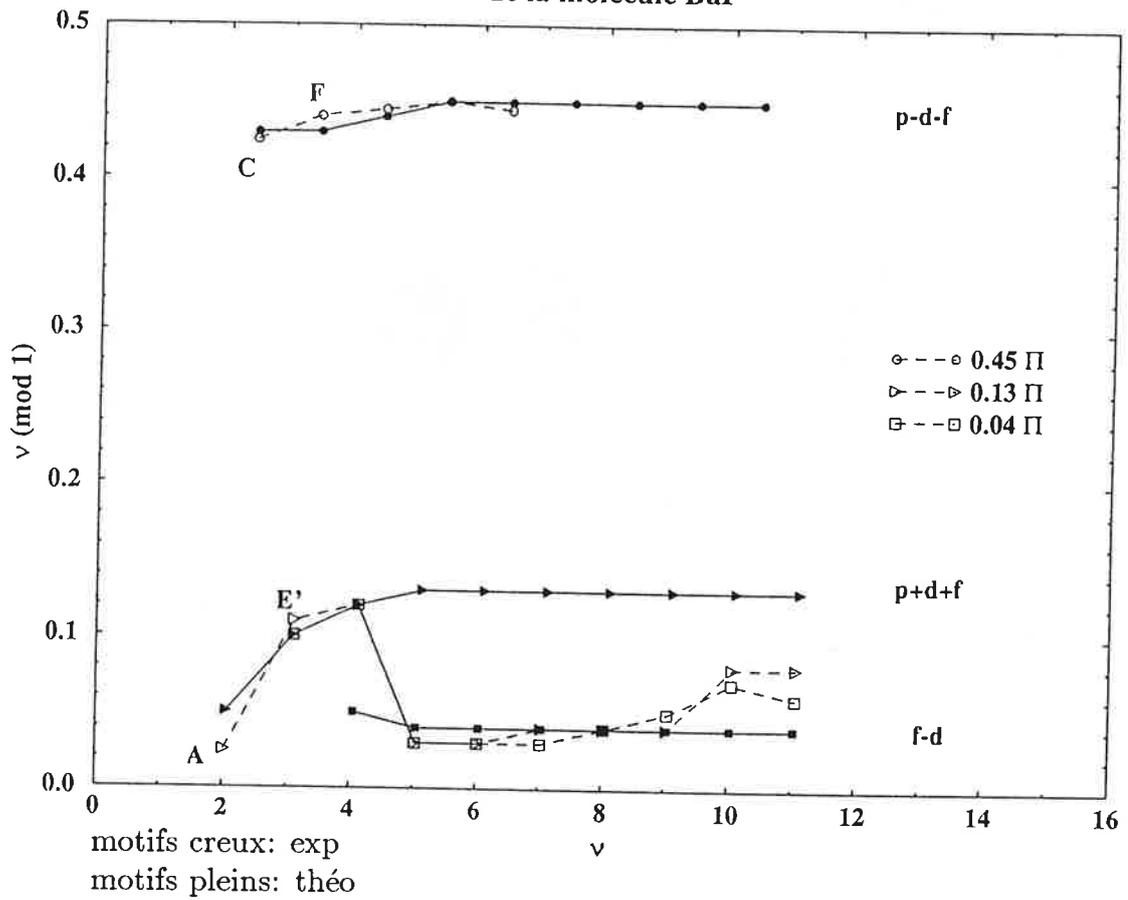


Fig:3C:

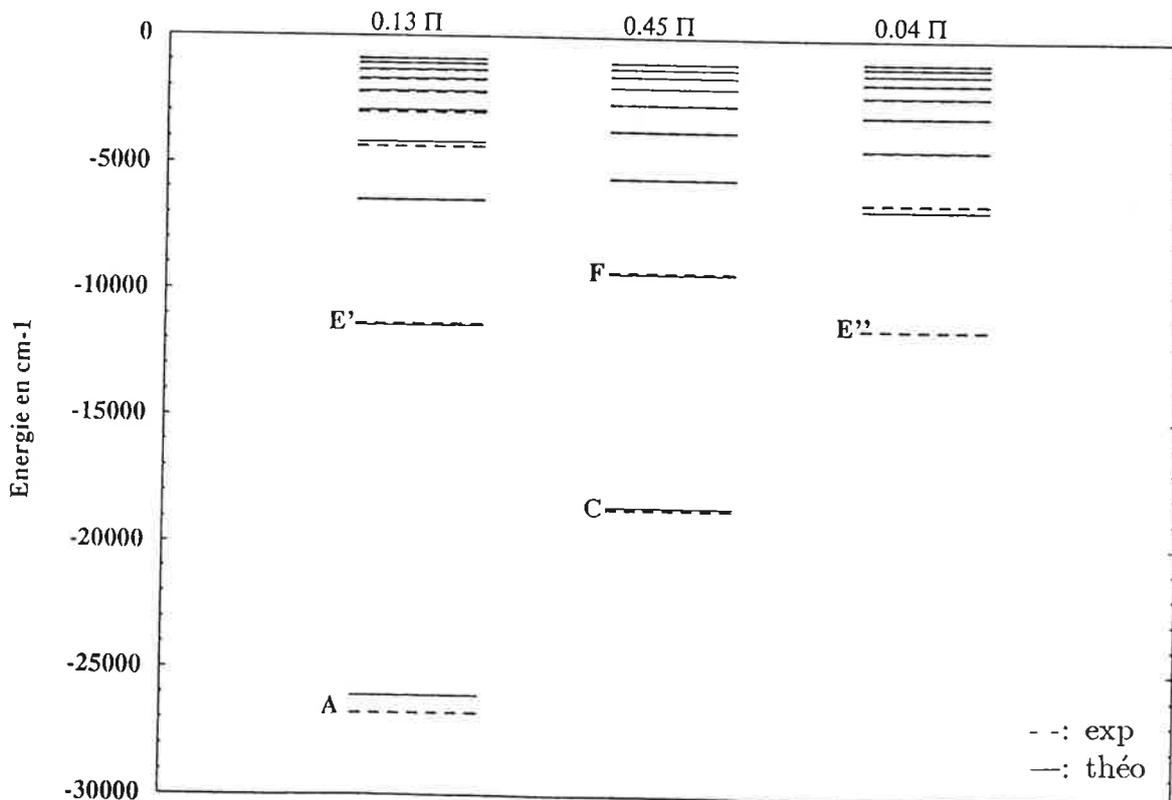


Fig:4C:

l'énergie d'excitation une valeur théorique d'environ 9437 cm^{-1} pour l'état A et de 16292 cm^{-1} pour l'état C (voir tab: 20). Par conséquent l'écart entre ces valeurs et les valeurs observées est estimé à 2525 cm^{-1} pour le premier état et à 3799 cm^{-1} pour le deuxième dépassant ainsi dans le meilleur des cas 16% d'erreur (voir tableau 11).

Les résultats de notre calcul sont donc excellents en comparaison de ceux obtenus par le calcul *ab initio*.

Cette performance ne se limite pas à une comparaison de calcul de même nature. En effet, la qualité de nos résultats est confirmée lorsqu'ils sont comparés à ceux obtenus par le modèle de *polarisation électrostatique* et par celui du *champ du ligand*. Le premier modèle reproduit l'énergie d'excitation du premier niveau avec une erreur relative d'environ 3% tandis que le deuxième la reproduit avec une erreur relative de 2.5%. Pour le deuxième niveau l'erreur relative est respectivement de moins de 1% et de 10% pour chacun des modèles (voir tableau 11).

Une remarque qui s'impose ici est l'absence de l'état E' dans notre étude. En effet, contrairement aux résultats expérimentaux, nous n'obtenons pas deux états E' et E'' de symétrie ${}^2\Pi$ à $n=3$. Nous trouvons un seul état E' appartenant à la série $0.13 {}^2\Pi$. La série $0.04 {}^2\Pi$, qui comprend un éventuel état E'' , commence à partir de $n=4$ (voir tab: 6-7). L'existence de deux états de même symétrie Π à environ 20 cm^{-1} d'écart nous paraît peu probable. Il s'agirait plutôt d'un état de symétrie Δ (L'assignement du groupe expérimental paraît incorrecte). Nous discuterons de ce problème au paragraphe 4.

- **b.2.2-**

La courbure de la fonction $\mu = \mu(\nu)$ (figure: 3C) nous renseigne sur la force de l'interaction entre l'électron de valence et le coeur ionique et sur la polarisation de sa distribution de charge. Cette incurvation traduit un changement dans les coefficients de couplage entre les différentes voies $\tilde{l}\pi$ et une modification de leurs poids respectifs dans la composition du vecteur associé à la fonction d'onde solution du problème (voir tableau 5-7, et fig 3-4A). Ce comportement est visible

sur les figures: 3 et 4A. La décroissance à basse énergie des termes diagonaux $\mu_{(\tilde{p},\tilde{p}) \neq (\tilde{p},\tilde{p})}$ de la matrice du défaut quantique μ_{Π} , associée à la symétrie ${}^2\Pi$, indique une décroissance de la contribution de ces orbitales à la formation des états pris en considération. La même observation est valable pour les termes non diagonaux indiquant un découplage progressif des orbitales les plus élevées à faible énergie. Cela se traduit par une disparition progressive des orbitales élevées dans la composition du vecteur solution.

Évolution de la fonction d'onde le long des séries de symétrie ${}^2\Pi$:

- *La série 0.45 ${}^2\Pi$*

Cette série a un caractère unique: l'orbitale $\tilde{f}\pi$ est fortement présent dans la composition du l'état le plus bas C (voir fig 10G), au point qu'elle imprègne le caractère de l'état en question. La distribution du nuage électronique s'étale dans tout l'espace. Cependant, elle subit une forte répulsion de la part de l'anion créant ainsi une zone vide autour de ce dernier. L'électron est pratiquement à l'extérieur du coeur moléculaire et possède une faible probabilité d'y pénétrer et donc de le perturber. Dans le cas de l'état F , le mélange devient plus complexe et le caractère des différentes orbitales apparait marquant l'allure de la solution (voir 11-12G). En effet, très près du coeur nous pouvons facilement distinguer le caractère de l'orbitale $\tilde{d}\pi$, plus loin celui de l'orbitale $\tilde{g}\pi$ identifiable par le nombre de plans nodaux et l'allure pointue de ses lobes fortement distordus par la présence de l'orbitale $\tilde{f}\pi$. Cette dernière est reconnaissable par la largeur de ces lobes secondaires. La contribution de l'orbitale $\tilde{p}\pi$ est difficilement discernable, malgré son poids important dans la composition du vecteur associé à la solution (voir tableau 5). Dans cet état F , nous remarquons une forte probabilité de présence de l'électron entre les deux ions. A une énergie plus élevée $\nu = 5.45$, l'influence de l'orbitale $\tilde{f}\pi$ diminue laissant la place à une dominance du caractère des orbitales $\tilde{p}\pi$ et $\tilde{d}\pi$. La fonction solution est beaucoup plus localisée que celle à basse énergie mettant en évidence une plus grande probabilité de présence de

PROBABILITÉ DE PRÉSENCE DE L'ÉLECTRON DE VALENCE

Les séries $^2\Pi$:

La série $0.45^2\Pi$:

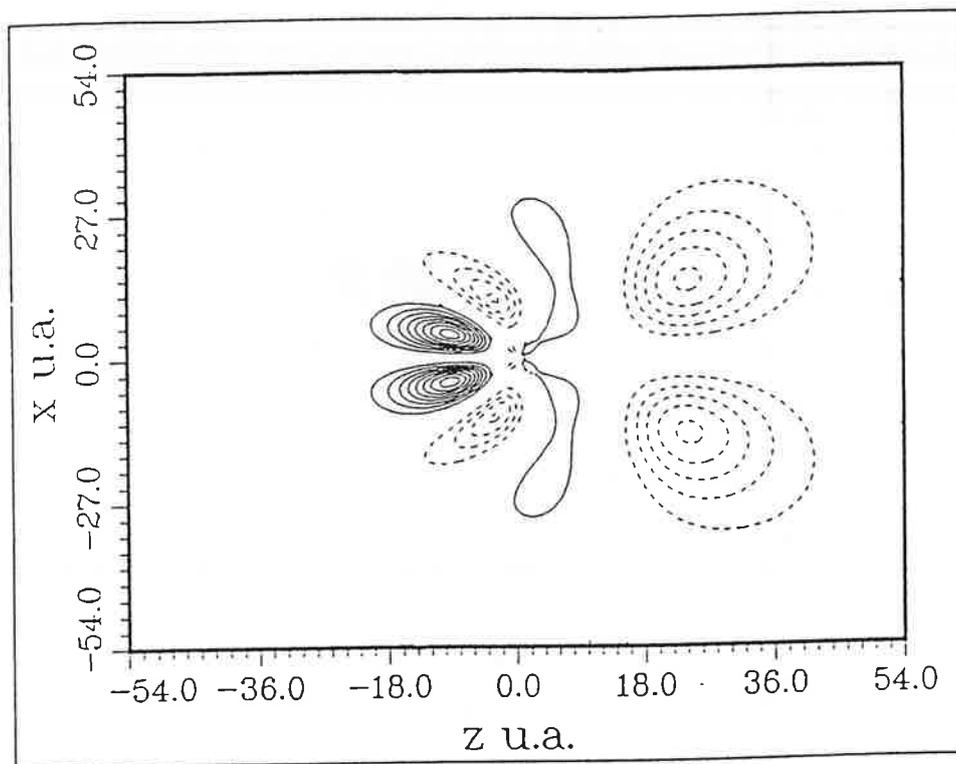


Fig:10G: L'état $\nu = 2.425$.

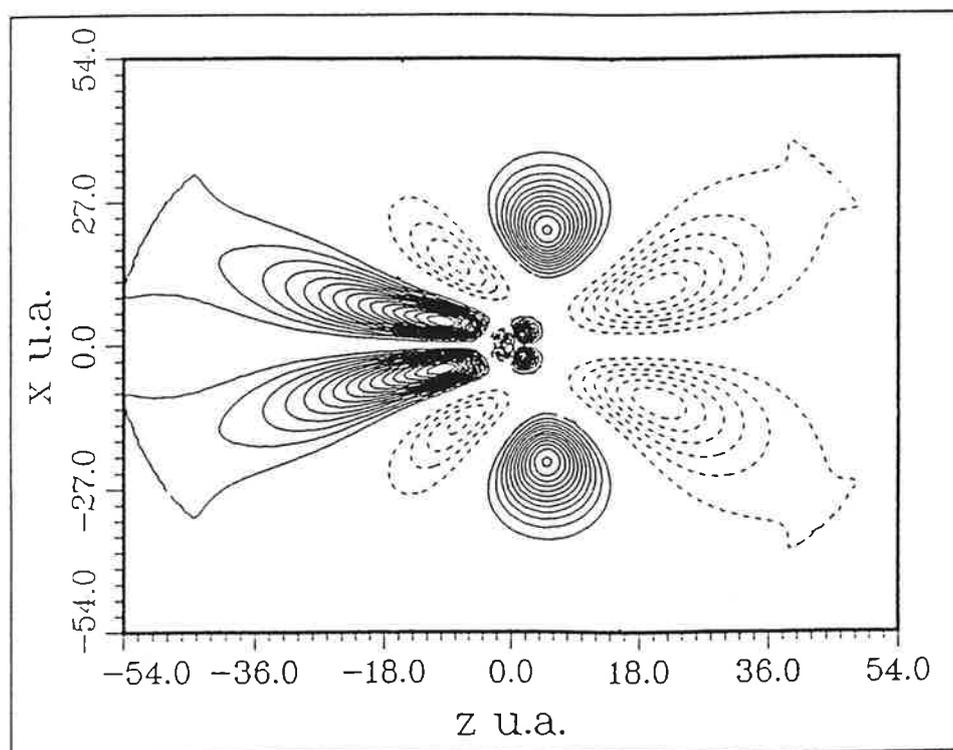


Fig:11G: L'état $\nu = 3.44$.

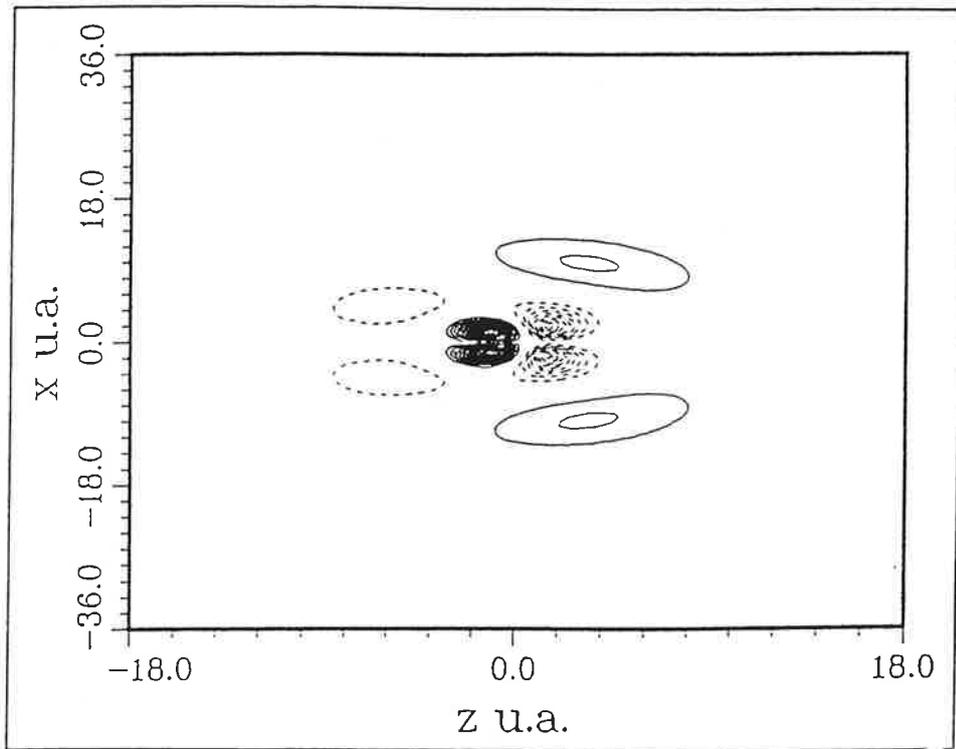


Fig:12G: L'état $\nu = 5.45$.

PROBABILITÉ DE PRÉSENCE DE L'ÉLECTRON DE VALENCE

La série $0.13^2\Pi$:

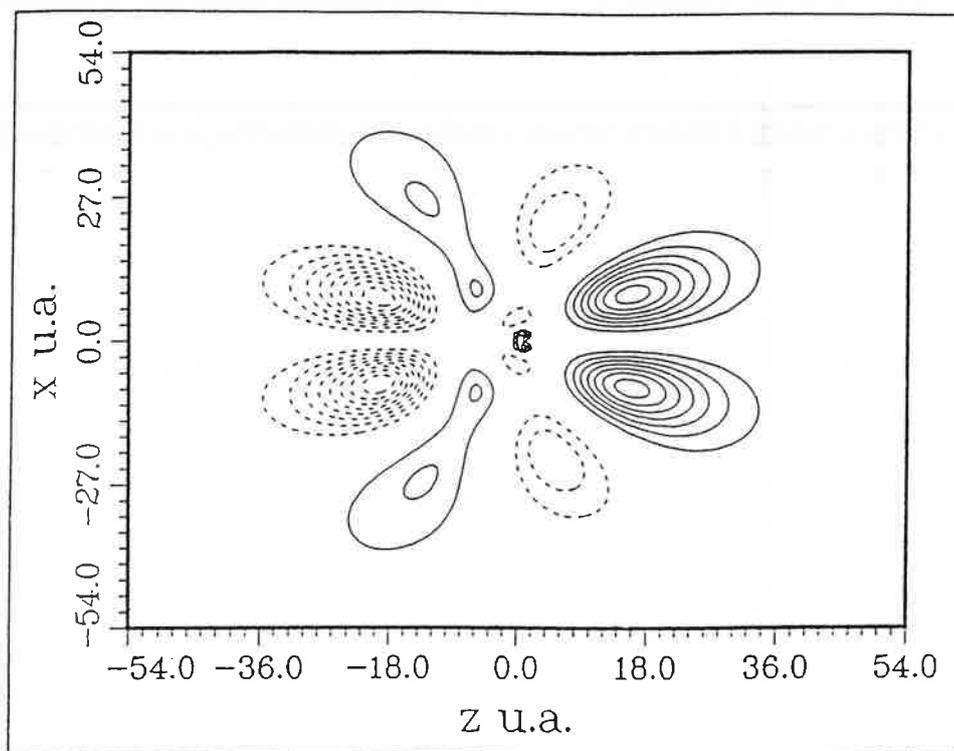


Fig:13G: L'état $\nu = 2.03$.

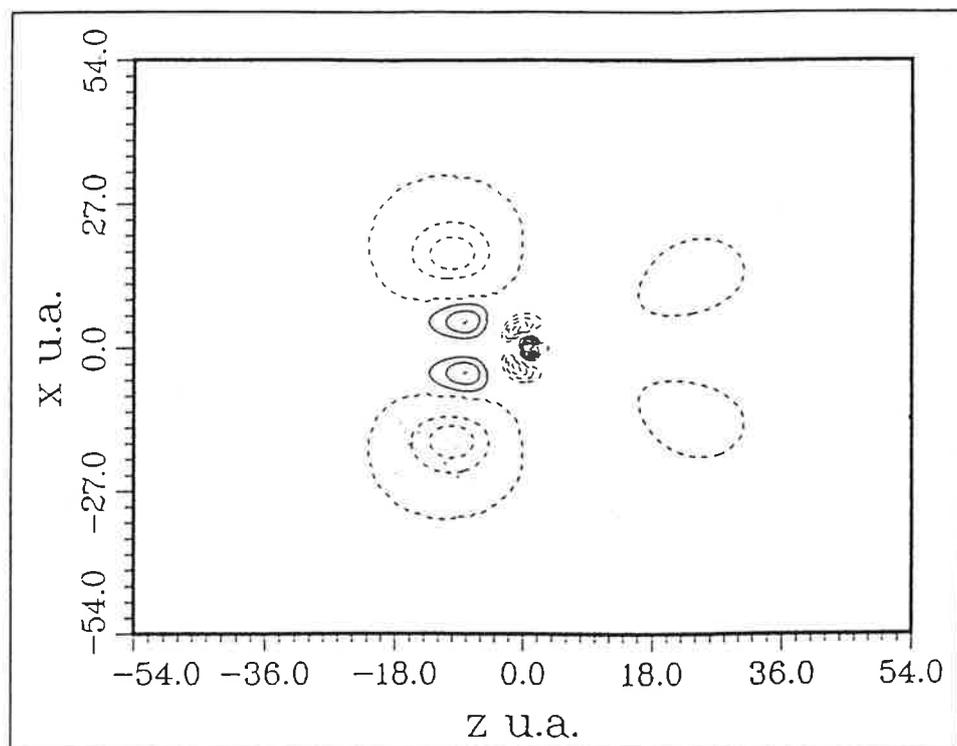


Fig:14G: L'état $\nu = 3.11$.

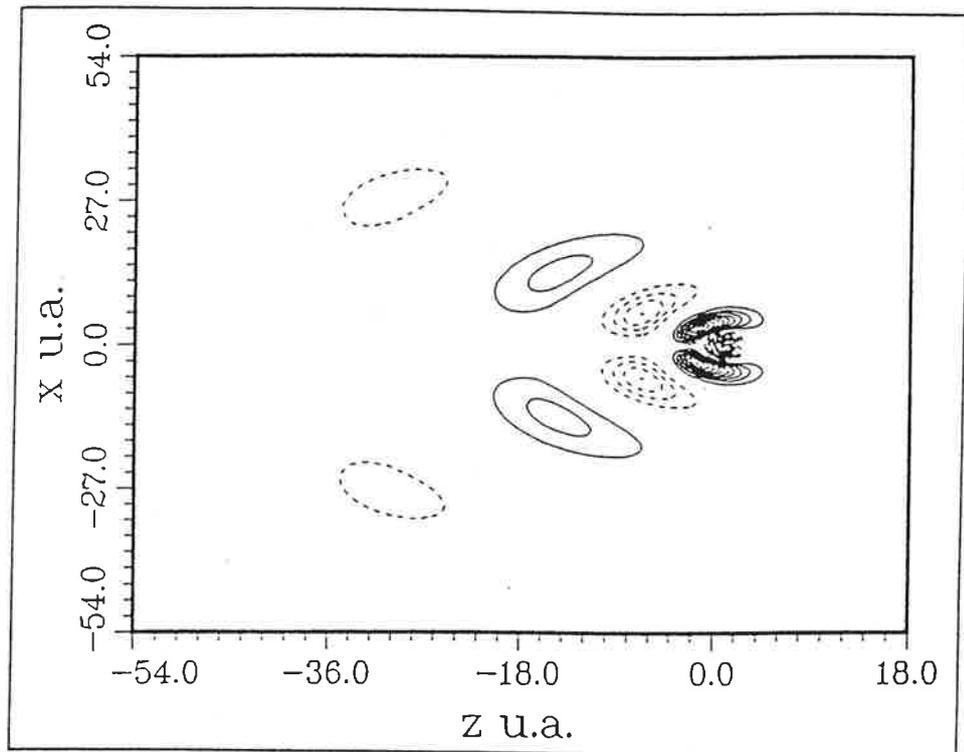


Fig:15G: L'état $\nu = 5.13$.

PROBABILITÉ DE PRÉSENCE DE L'ÉLECTRON DE VALENCE

La série $0.04^2\Pi$:

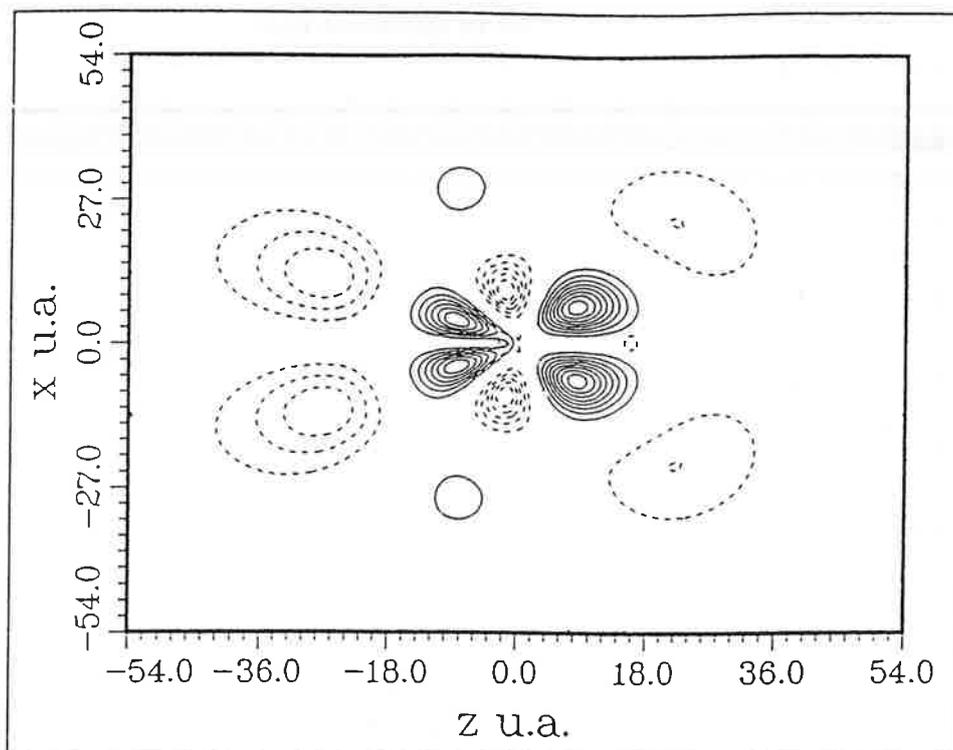


Fig:16G: L'état $\nu = 4.05$.

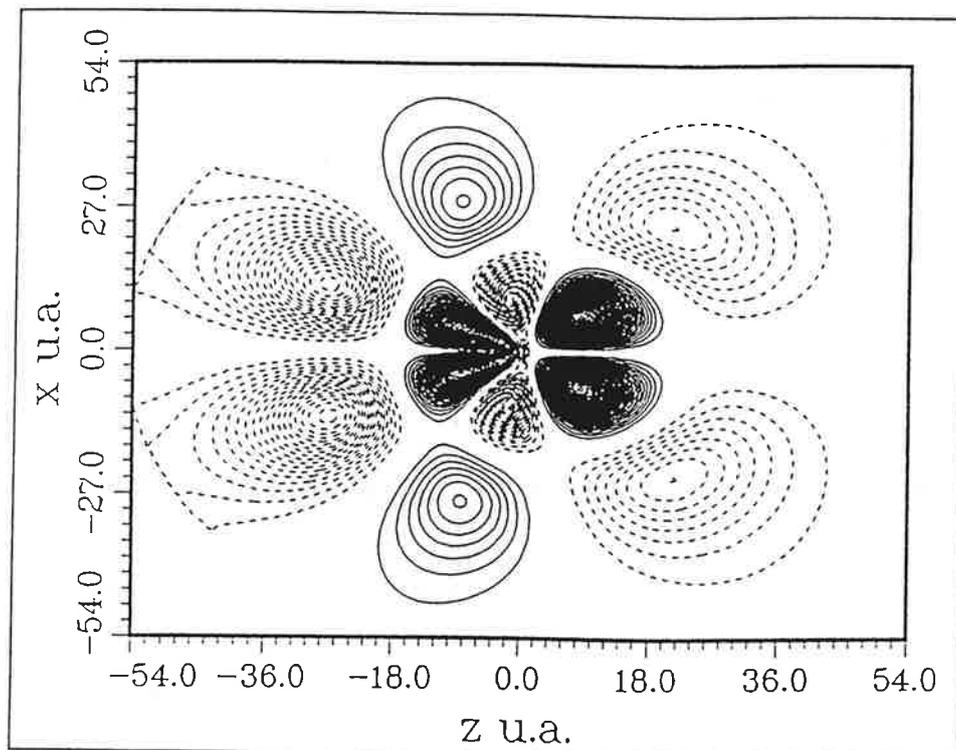


Fig:17G: L'état $\nu = 5.04$.

LA MOLÉCULE BAF

les deux series Δ
de la molecule BaF

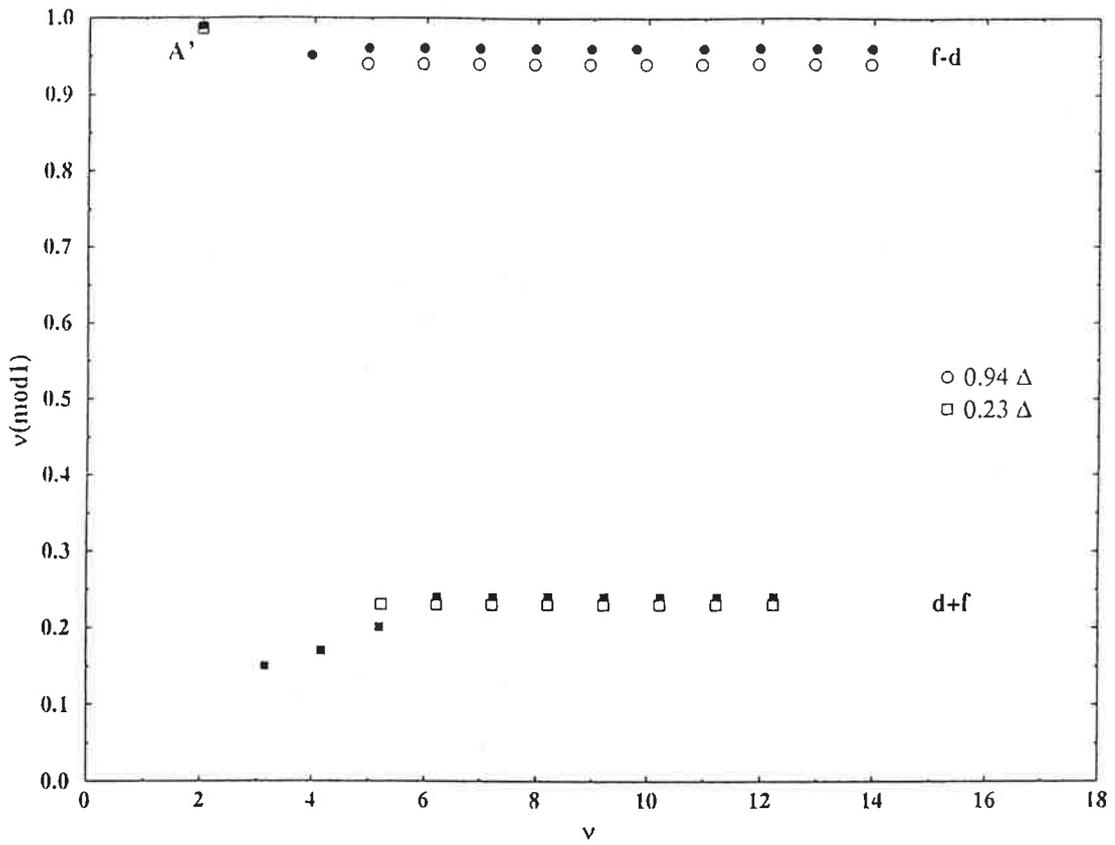


Fig:5C:

motifs creux: exp
motifs pleins: théo

La serie Φ
de la molecule BaF

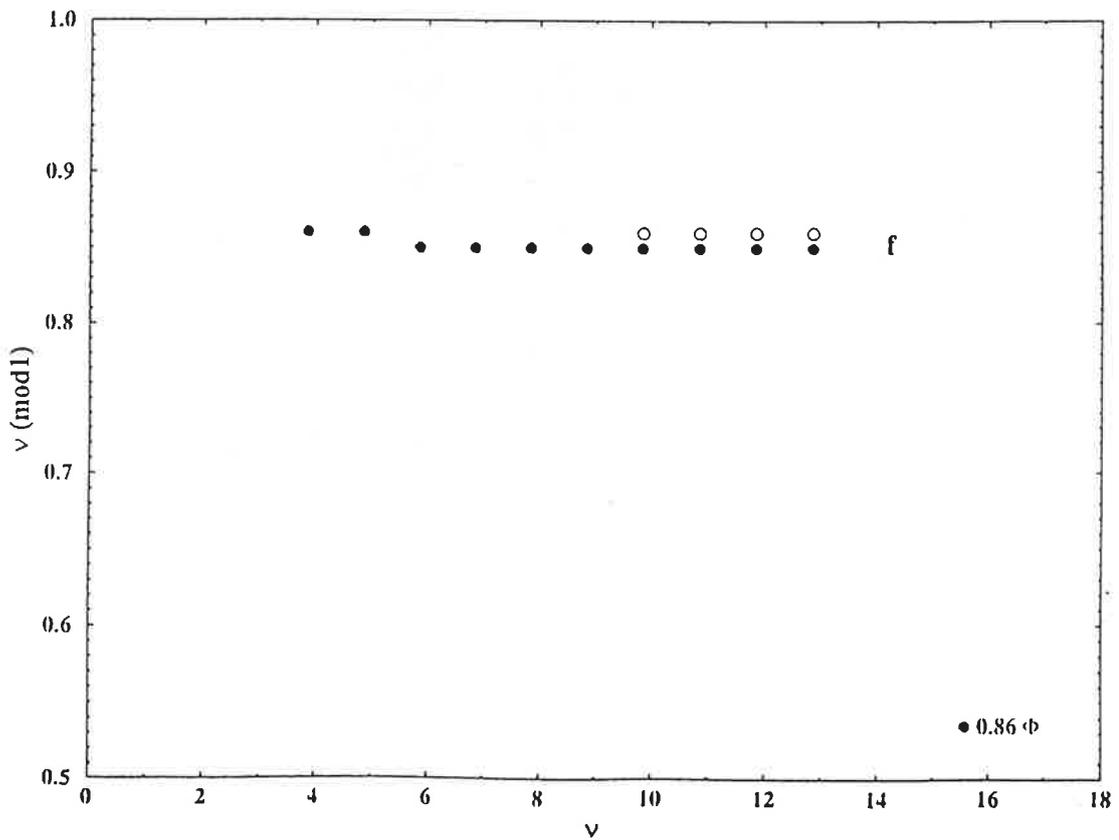


Fig:6C:

l'électron de valence entre les deux ions.

- *La série 0.13 $^2\Pi$*

A basse énergie l'état 2.08 de cette série présente une faible présence de l'électron de valence dans le coeur. L'électron se positionne d'une façon quasi symétrique de part et d'autre des deux ions (voir fig 13G). En s'élevant en énergie, ce dernier a tendance à évoluer plus près du cation. Cela s'accroît pour l'état $\nu = 5.13$ où l'électron se place à côté du cation à l'opposé de l'anion dont il ne ressent plus la présence (voir fig 14-15G).

- *La série 0.04 $^2\Pi$*

Cette série d'états est complètement imprégnée par le caractère de l'orbitale $\tilde{f}\pi$. Elle pénètre faiblement le coeur moléculaire (voir fig 16G).

3. Les séries pénétrantes de la symétrie $^2\Delta$:

Cette symétrie possède deux séries d'états pénétrants 0.23 $^2\Delta$ et 0.94 $^2\Delta$. Elles sont reproduites de l'état de plus basse énergie jusqu'à $n = 13$. Dans la deuxième série nous avons pu combler l'absence d'observation entre les deux états A' et $\nu = 5.23$.

La présence d'un état $^2\Delta$ à $\nu = 3.15$ non observé peut expliquer l'observation des deux états très proches dans les 0.04 et 0.13 $^2\Pi$. En fait tout laisse à croire à une mauvaise attribution de l'état observé à cette énergie. Nous pensons que l'état E'' est l'état 3.15 $^2\Delta$ identifié par erreur comme étant un élément de la plus basse série 0.04 $^2\Pi$ (Zygmunt J. Jakubek nous a informé récemment qu'il est arrivé à la même conclusion.).

Spectre d'énergie :

L'accord entre les énergies absolues calculées et observées est excellent. L'écart ne dépasse pas 110cm^{-1} pour l'état A' et décroît jusqu'à environ 2cm^{-1} pour l'état

$\nu = 12.23$. L'accord est encore meilleur pour la deuxième série car l'écart ne dépasse pas $29cm^{-1}$ (voir tableau 8 et fig 5C).

Le seul niveau déterminé dans les études antérieures est A' . Notre valeur de l'énergie d'excitation est de loin la meilleure. En effet, l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur des références [2],[3] et [4] est respectivement d'environ $3520cm^{-1}$, $370cm^{-1}$ et $160cm^{-1}$ (voir tableau 11).

La composition du vecteur associé au développement de la fonction d'onde reflète le comportement des éléments diagonaux et de couplages de la matrice du défaut quantique μ_{Δ} associée à la symétrie ${}^2\Delta$ (voir fig 5-6A).

Évolution de la fonction d'onde le long d'une série de symétrie ${}^2\Delta$:

Cette symétrie comprend deux séries d'états; la première à 0.23 et la deuxième à 0.96 . La première commence par l'état métastable A' à $\nu = 1.98$. La densité électronique de l'électron de valence est totalement concentrée sur l'ion métallique (voir fig 18G). L'effet de l'anion est presque inexistant. En effet la fonction d'onde de cette solution est pratiquement une orbitale $\tilde{d}\delta$. Cette pureté nous permet de dire qu'elle est fortement corrélée à la première orbitale excitée $5d$ de l'ion Ba^+ . Même à des énergies plus élevées ($\nu = 5.24$) cette fonction reste totalement dominée par l'orbitale $\tilde{d}\delta$ mais elle est maintenant légèrement polarisée vers le cation (voir fig 19G). La deuxième série commence à partir de $\nu = 3.95$. Les fonctions de ces états sont formées totalement de l'orbitale $\tilde{f}\delta$ (voir fig 20G).

4. Les séries pénétrantes de la symétrie ${}^2\Phi$:

Spectre d'énergie :

La concordance avec les valeurs des énergies absolues expérimentales disponibles est très satisfaisante. L'écart ne dépasse pas le $1.cm^{-1}$ (voir fig: 5, 6, 7C) cependant nous prévoyons une série débutant à $\nu = 3.86$ beaucoup plus profonde que l'observation qui se limite à 4 états depuis $\nu = 9.86$ (voir tab: 10, fig 7C). Les solutions de cette

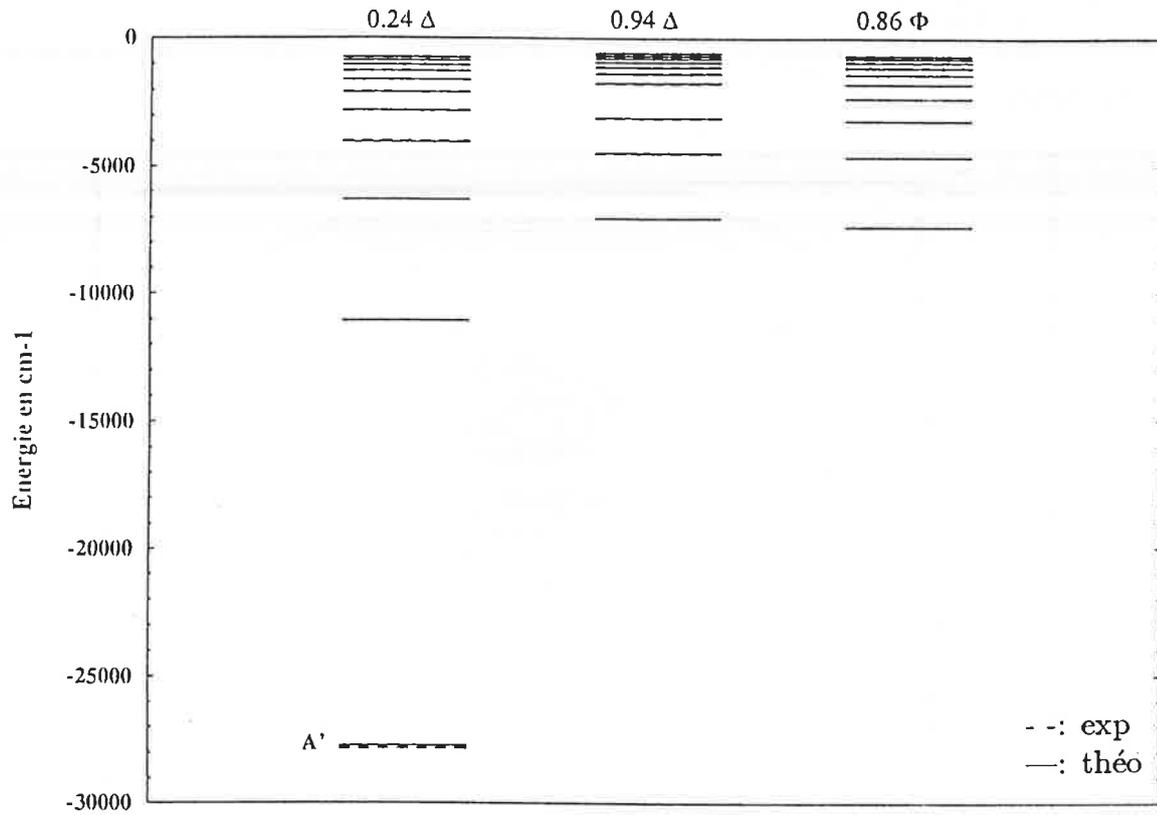


Fig:7C:

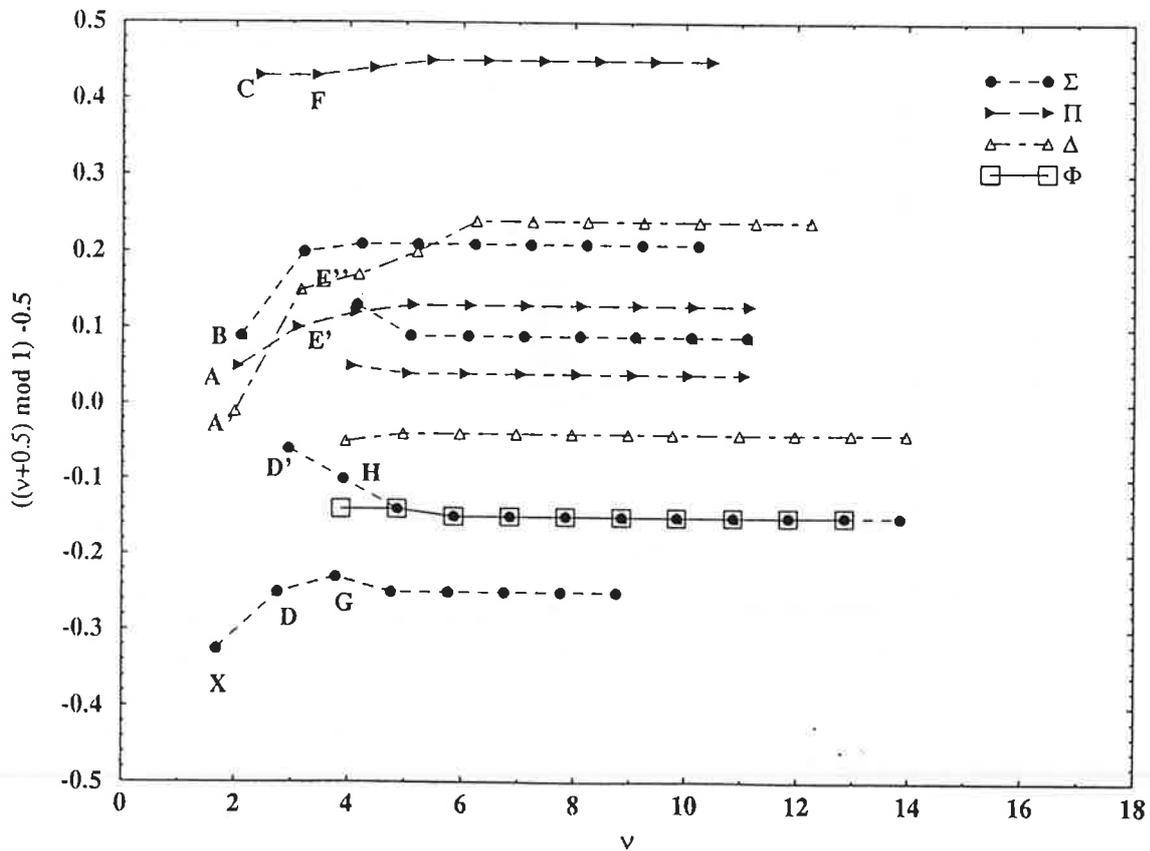


Fig:8C:

Les séries pénétrantes s'étendent à proximité de l'axe des abscisses

Les séries ${}^2\Delta$:

La série $0.23{}^2\Delta$:

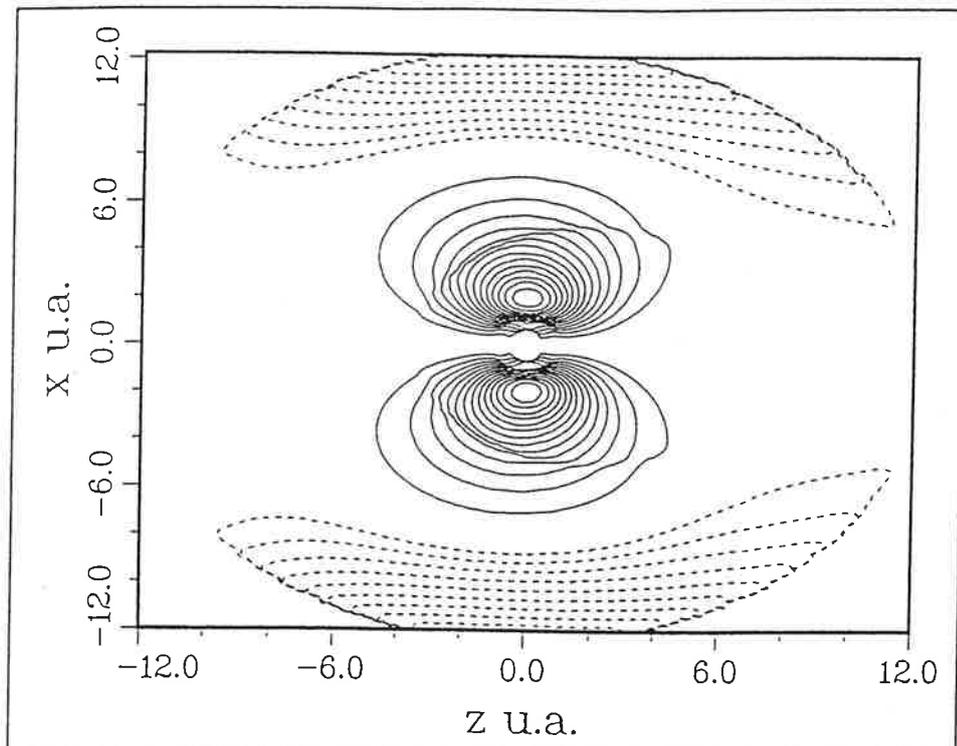


Fig:18G: L'état $\nu = 1.98$.

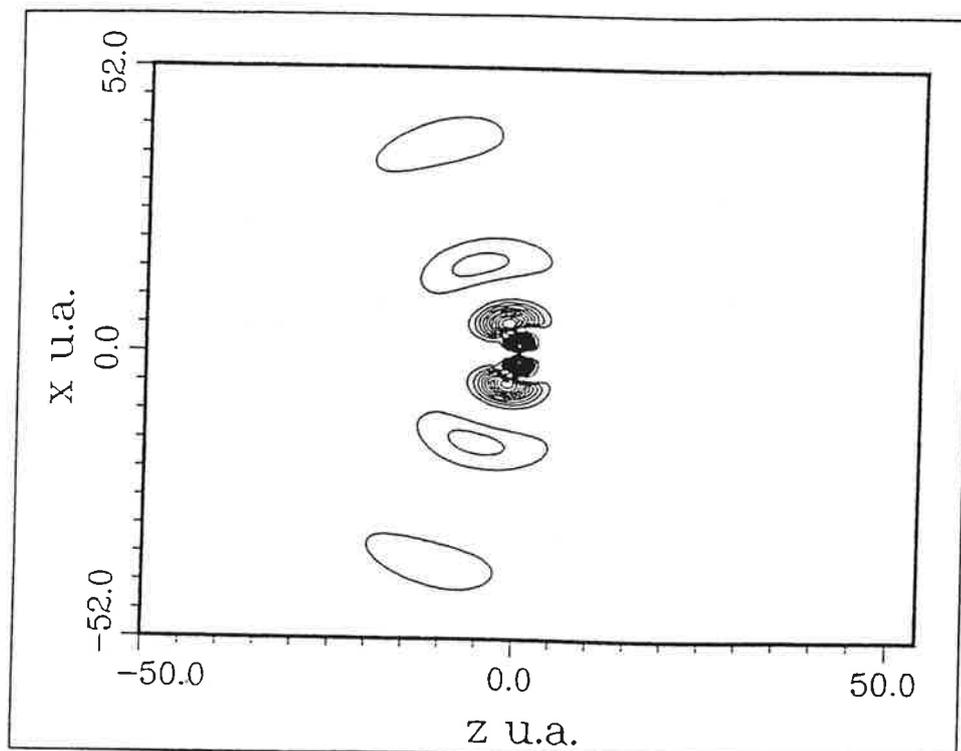


Fig:19G: L'état $\nu = 5.23$.

PROBABILITÉ DE PRÉSENCE DE L'ÉLECTRON DE VALENCE

La série $0.94^2 \Delta$:

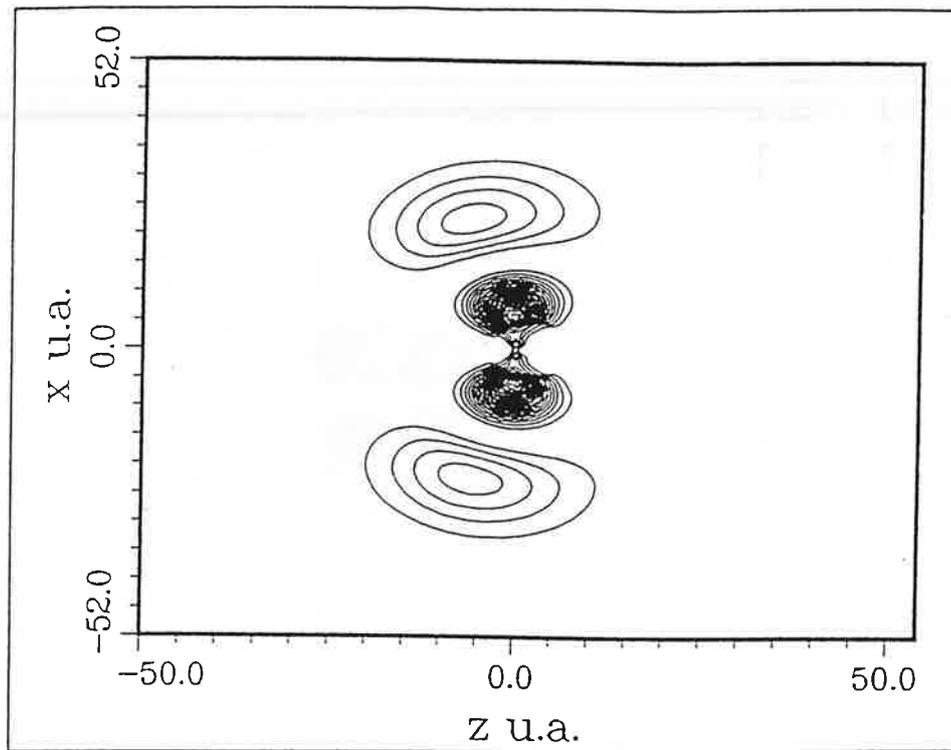


Fig:20G: L'état $\nu = 5.94$.

La série ${}^2\Phi$:

La série $0.85{}^2\Phi$:

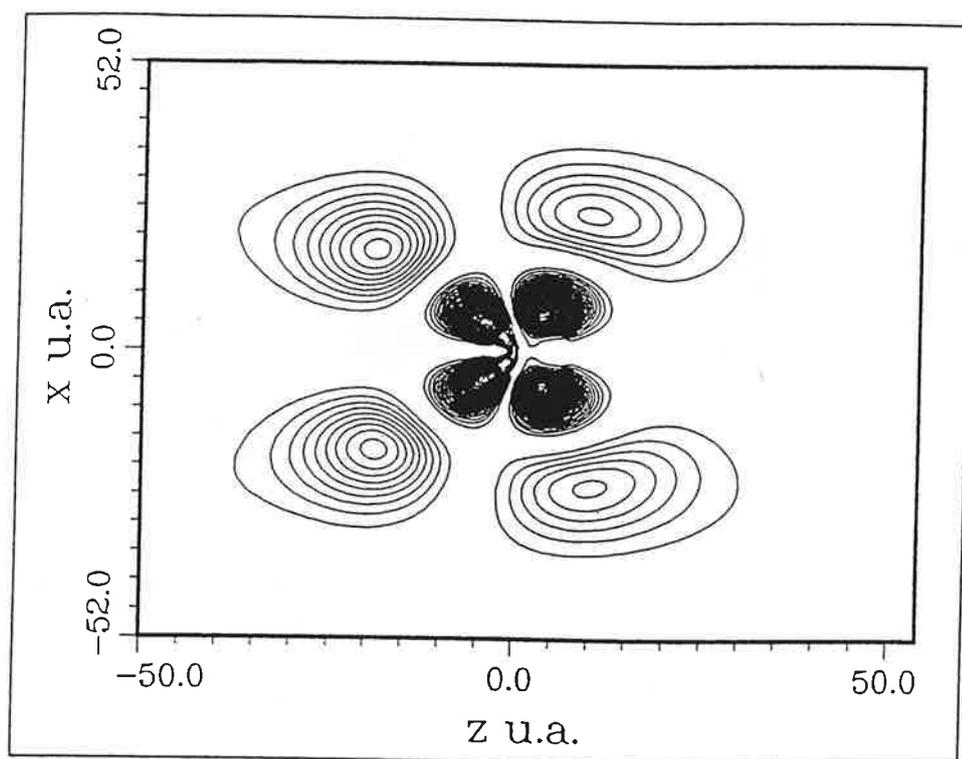


Fig:21G: L'état $\nu = 5.85$.

série sont pratiquement des orbitales $\tilde{f}\phi$ pures. L'influence des orbitales plus élevées est presque nulle (voir tableau 10).

Évolution de la fonction d'onde le long de la série de symétrie ${}^2\Phi$:

Cette série commence à $\nu = 3.86$ et ne contient que des solutions composées de l'orbitale $\tilde{f}\Phi$ qui est légèrement polarisée (voir fig 21G).

5.4.2 Interaction électron-coeur moléculaire:

Au cours de cette présentation des résultats nous avons été amené à tenir compte des interactions entre l'électron de valence et le coeur moléculaire. Nous avons abordé ce sujet par une présentation qualitative des effets et conséquences de la pénétration de l'électron sur les constantes moléculaires vibrationnelle et rotationnelle. Nous proposons dans cette partie de présenter les différents liens entre ces grandeurs et la fonction du défaut quantique.

L'électron moléculaire occupant un état de Rydberg non pénétrant évolue très loin du coeur moléculaire et passe la plupart du temps en dehors de ce dernier. Par conséquent toutes les grandeurs moléculaires se confondent avec celles du coeur ionique. Cette vision n'est plus exacte dans le cas d'un état pénétrant où l'électron vient de temps en temps heurter ou traverser la zone délimitant le coeur. Cette interaction périodique change la structure du coeur et influence ainsi la valeur de la distance internucléaire et des constantes, vibrationnelle ω et rotationnelle B . En effet l'électron de valence rentrant dans le coeur peut écranter les deux charges des ions affaiblissant ainsi l'interaction électrostatique. L'effet de ce changement se traduit par une augmentation de la distance internucléaire et une diminution des valeurs des deux constantes ω et B .

La dépendance en énergie de l'effet de cette interaction peut être décrite par un modèle simple qui se base sur l'approximation de l'oscillateur harmonique (voir appendice C). Nous pouvons décrire la correction apportée à l'énergie potentielle d'un électron dans un état de Rydberg par :

$$U(R_e) = U^+(R_e^+) - \left[\frac{Ryd}{\nu^2} \right]_{R=R_e^+} - k^+ \left[2\delta(\nu) \frac{d\mu}{dR} \right]_{R=R_e^+}^2 \left(k^+ + \left[\delta(\nu) \frac{d^2\mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} \right)^{-2} \quad (5.4)$$

où

$$\delta(\nu) = \frac{Ryd}{\nu^3} \quad (5.5)$$

La déviation de la valeur de la distance internucléaire R de la molécule neutre par rapport à celle de l'ion moléculaire est donnée par:

$$R_e = R_e^+ + \left[2\delta(\nu) \frac{d\mu(R)}{dR} \right]_{R=R_e^+} \left\{ k^+ + \left[\delta(\nu) \frac{d^2\mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} \right\}^{-1} \quad (5.6)$$

Celle de la constante de force est donnée par:

$$k - k^+ = - \left[\delta(\nu) \frac{d^2\mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} \quad (5.7)$$

Les deux grandeurs k et k^+ représentent respectivement les constantes de forces de la molécule et du coeur ionique.

Ces corrections se répercutent sur tous les paramètres dépendants de ces grandeurs d'une manière explicite ou implicite. Les plus importants changements concernent essentiellement la fréquence de vibration ω_e et la constante de rotation B_e .

Dans notre étude nous nous sommes limités à la valeur de la fonction du défaut quantique ainsi que sa dérivée au point $R = R_e$. Les valeurs obtenues pour la dérivée du défaut quantique tiennent compte de l'affaiblissement $\left(\frac{d\mu(R)}{dR} < 0 \right)$ ou le renforcement $\left(\frac{d\mu(R)}{dR} > 0 \right)$ de la liaison ionique sous l'effet de l'interaction avec l'électron solitaire.

La valeur de la dérivée de la fonction du défaut quantique indiquant la tendance de la variation de la fonction elle-même est en accord total avec le comportement de la variation de la fonction $\nu = f(\nu(mod1))$. Les déviations observées dans ces fonctions indiquent une forte

pénétration de l'électron. La présence de l'électron au sein du coeur affecte la liaison ionique. Nous remarquons que toutes les séries ayant des courbes $\nu = f(\nu(\text{mod}1))$ présentant une décroissance vers les basses énergies possèdent des valeurs positives de la dérivée du défaut quantique et vis versa. Cette corrélation peut être expliquée par les observations que nous avons fait sur les fonctions d'ondes des solutions. En effet nous avons noté une polarisation vers le cation pour le premier type des séries et légèrement vers l'anion pour le deuxième. La présence de l'électron au sein du coeur est aperçue d'après l'étude de la probabilité de présence de deux manières:

- Le nuage électronique polarisé vers le cation voit la charge du deuxième centre s'éloigner tend à s'étendre autour du cation. Elle tend à retrouver son expansion atomique. C'est ainsi qu'elle occupe de plus en plus la zone entre les deux ions au voisinage de l'ion positif augmentant ainsi la probabilité de présence de l'électron d'être dans le coeur. Cette expansion écranterait petit à petit la charge de l'anion affaiblissant ainsi l'attraction électrostatique entre les deux composants. La répercussion de cet effet sur les grandeurs moléculaires se manifeste par un accroissement de la distance internucléaire et de l'affaiblissement de la constante de force et de toutes les constantes qui en dépendent; fréquence de vibration, constante de rotation,
- Dans le cas d'une polarisation inverse l'électron voit le cation s'éloignant sent moins l'attraction de la charge positive dont l'effet dans ce cas est la stabilisation et le confinement de l'étendue de l'orbitale qui a tendance à s'étendre sous l'effet de la forte répulsion de la charge négative du deuxième centre. Cette situation induit un affaiblissement de l'effet du cation laissant la distribution électronique de l'électron solitaire subir la répulsion de l'anion. Le nuage électronique a tendance à s'étendre et fuir cette charge et du même coup le coeur moléculaire ce qui explique la diminution de la valeur du défaut quantique $\left(\frac{d\mu(R)}{dR} < 0\right)$.

L'expression 5.4 de l'énergie électronique ne tient compte que de la polarisation vers le cation.

5.4.3 La molécule CaF :

La molécule de CaF possède pratiquement les mêmes propriétés que la précédente, à la différence d'une orbitale atomique f de l'ion métallique Ca^+ non pénétrante. Cette propriété se répercute sur le spectre et les fonctions d'ondes associées aux énergies propres par une diminution du nombre de séries des états pénétrants qui se réduit à 6, réparties comme suivant: trois sur les séries de symétries $^2\Sigma$, deux de symétrie $^2\Pi$ et une sur celle de symétrie $^2\Delta$.

La contribution de l'orbitale moléculaire \tilde{f} dans ce cas est semblable à celle de l'orbitale \tilde{g} dans le cas de BaF . Cette constatation est confirmée par l'étude de l'évolution des différents éléments de la matrice du défaut quantique dans toutes les symétries (voir fig:1-6A). Notons aussi le faible poids de la contribution de cette orbitale dans la composition du vecteur solution sauf pour l'état C (voir tableaux 20-25).

Spectre d'énergie:

Nous avons déterminé toutes les séries d'états pénétrants des états le plus bas jusqu'à ceux de Rydberg, avec une précision générale excellente.

1. Les séries pénétrantes de symétrie $^2\Sigma^+$:

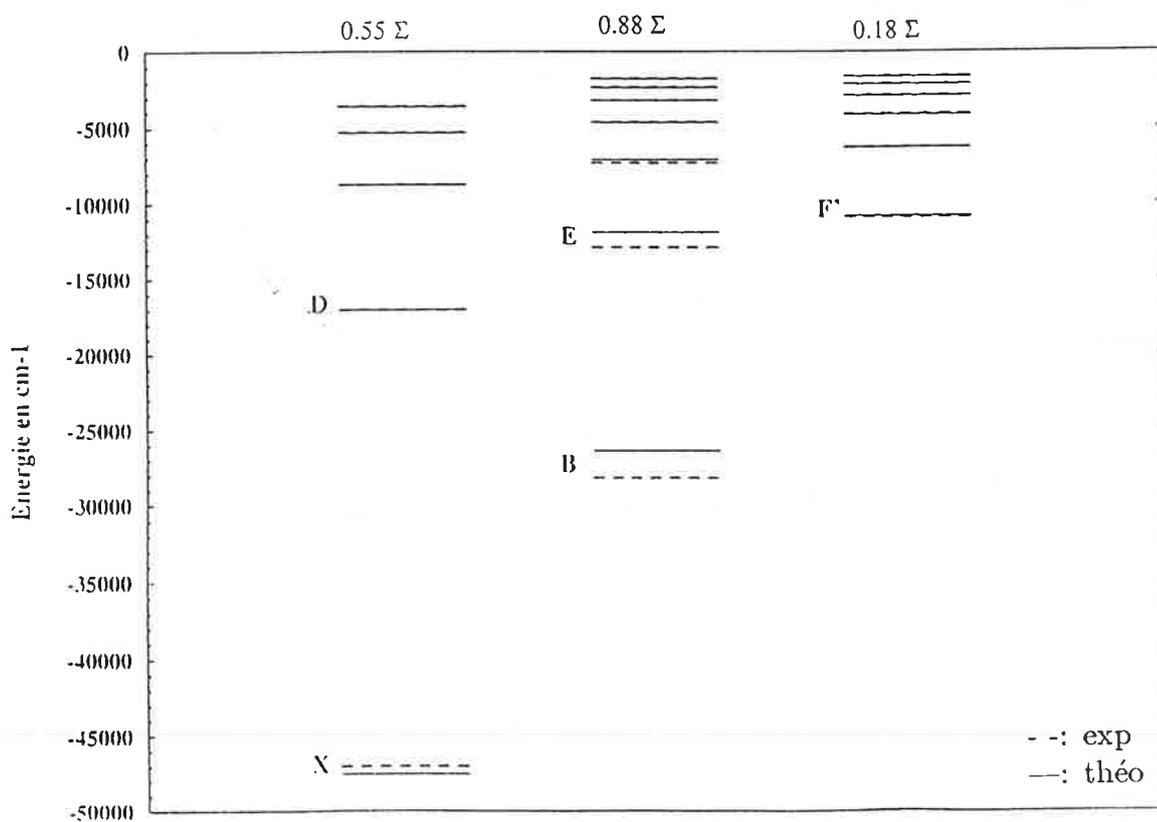
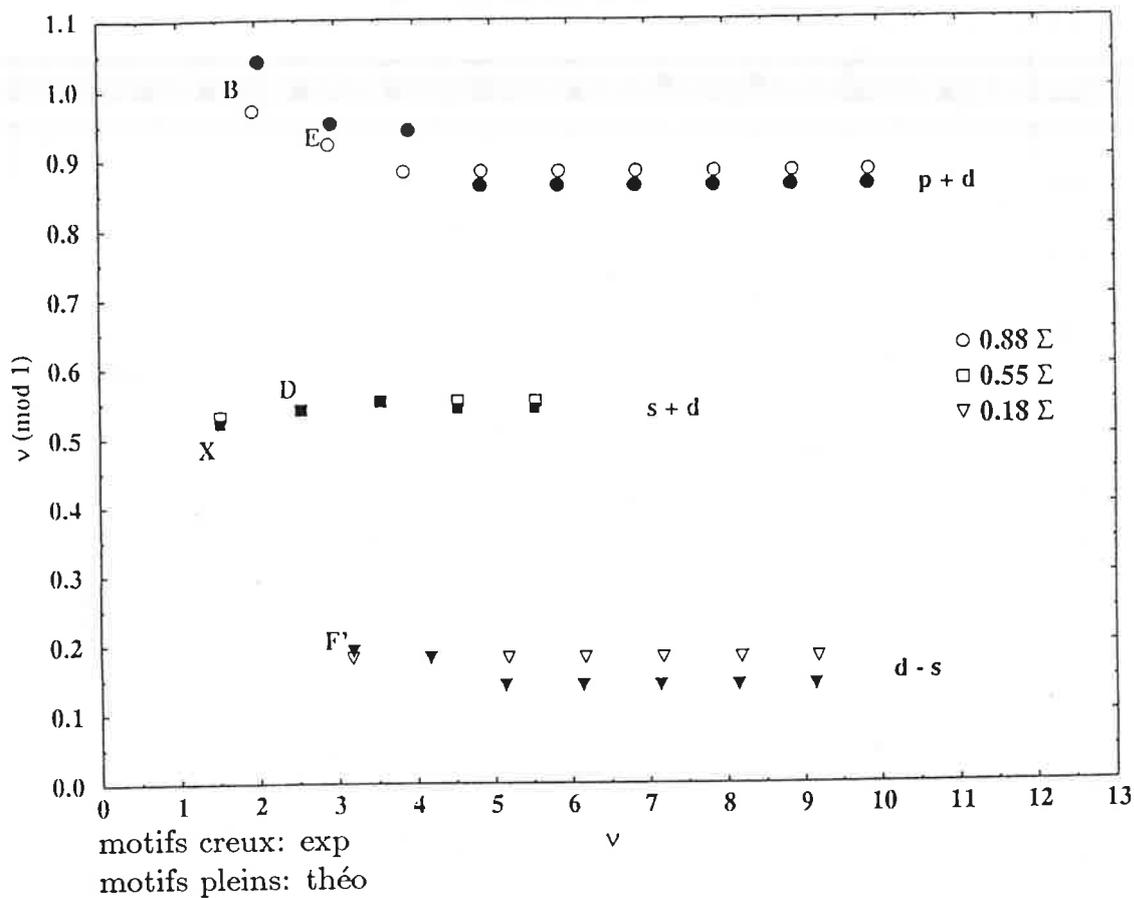
- La série $0.55^2\Sigma$:

Le tableau (20) récapitule les valeurs calculées et les valeurs des énergies absolues observées. L'accord est excellent. L'écart de nos valeurs à ceux observées ne dépasse pas dans le pire des cas les 128cm^{-1} . Cette valeur correspond à l'état fondamental de la molécule elle chute rapidement vers les moyennes et les hautes énergies pour ne jamais dépasser 40cm^{-1} . L'erreur relative maximale est estimée à moins de 0.3% (voir fig 3, 5D).

La comparaison de la seule valeur d'énergie d'excitation obtenue par la référence [1] montre une nette amélioration de la précision de la détermination de l'énergie de cet état D passant d'un écart de 2617cm^{-1} à 124cm^{-1} (voir tableau 26).

LA MOLECULE CAF

Les trois series Σ de la molecule CaF



Les deux series Π
de la molecule CaF

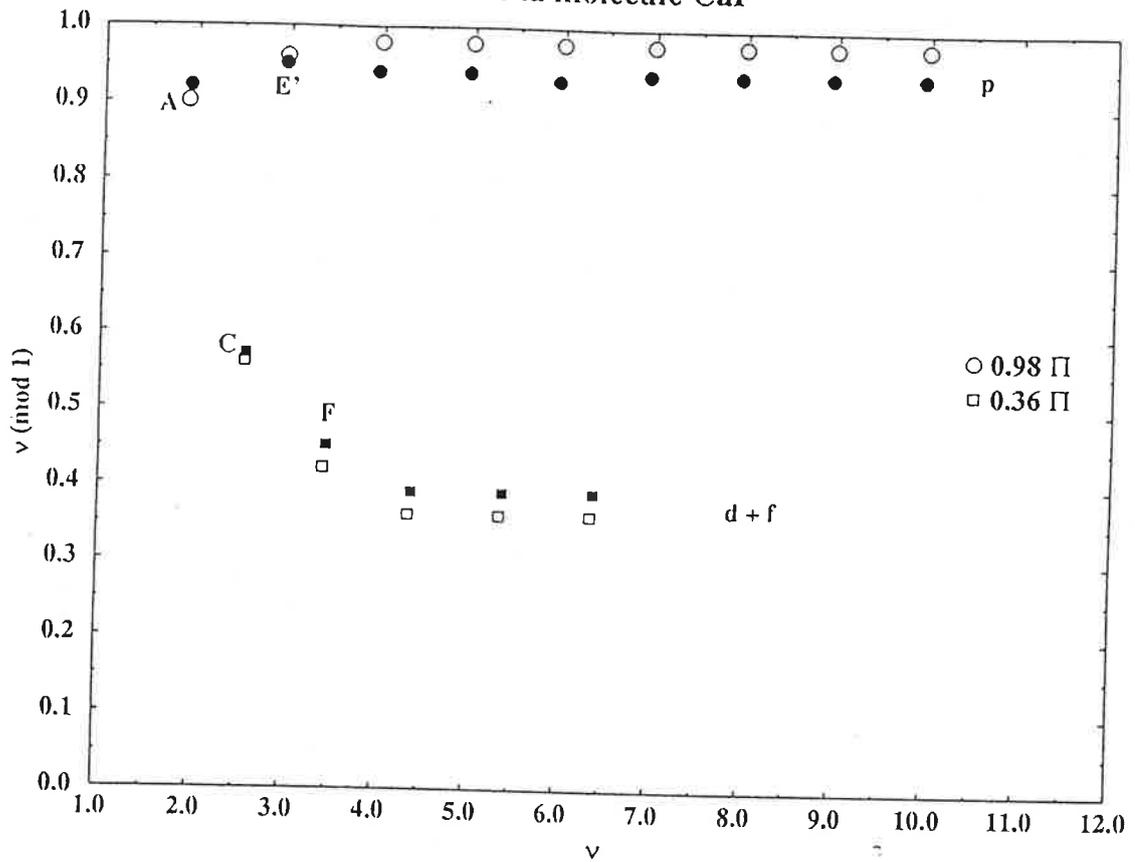


Fig:3D:

motifs creux: exp
 motifs pleins: théo

La serie Δ
de la molecule CaF

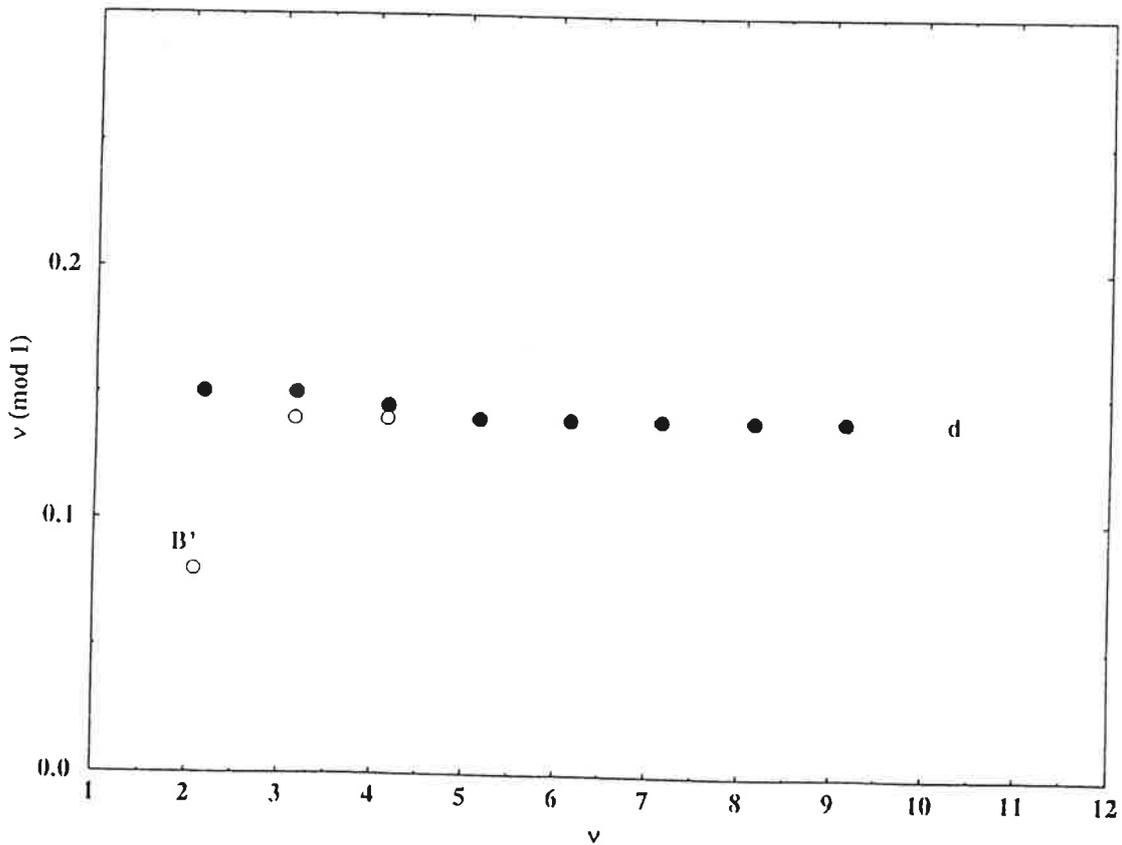


Fig:4D:

Les fonctions d'ondes des états de cette série sont fortement marquées par le caractère de l'orbitale moléculaire $\tilde{s}\sigma$. En montant en énergie le mélange des orbitales moléculaires s'élargit impliquant de plus en plus des orbitales de plus en plus élevées (voir tableaux 20).

- *La série 0.88²Σ:*

Cette série est bien reproduite à l'exception du premier état *B* dont l'écart de l'énergie absolue à la valeur expérimentale est d'environ 1789cm^{-1} (voir tableau 21). Cependant la valeur de l'énergie d'excitation associée reste comparable à celle obtenue par le calcul *ab initio* [1] dont l'erreur s'élève à 1228cm^{-1} (voir tableau 26) . Les états de cette série se composent globalement du mélange des orbitales moléculaires $\tilde{p}\sigma$ et $\tilde{d}\sigma$. Le vecteur solution associé au premier niveau est exclusivement répartie sur l'orbitale $\tilde{p}\sigma$. Au fur et à mesure que l'énergie augmente, l'orbitale $\tilde{d}\sigma$ apparaît et prend de l'envergure jusqu'à stabilisation à $\nu = 5.88$ (voir tableau 21).

- *La série 0.18²Σ:*

Aucune valeur théorique antérieure n'est disponible pour cette série. L'écart de ces valeurs aux valeurs observées ne dépasse pas pour l'état le plus bas les 1148cm^{-1} et décroît continuellement vers les énergies relativement élevées pour descendre à moins de 21cm^{-1} pour l'état $\nu = 9.14$ (voir tableau 22).

2. Les séries pénétrantes de symétrie ²Π:

- *La série 0.98²Π:*

Cette série présente un caractère très accentué de l'orbitale moléculaire $\tilde{p}\pi$ se qui se traduit généralement par la composition du vecteur solution sur les orbitales moléculaires. La valeur maximale de l'écart des énergies absolues aux valeurs observées est de l'ordre de 703cm^{-1} correspondant à l'état *A*. Cet écart ne cesse de décroître vers les énergies élevées jusqu'à atteindre la valeur de 36cm^{-1} pour l'état $\nu = 9.98$ (voir tableau 23).

Notre valeur calculée de l'énergie d'excitation de l'état A se place bien par rapport à celles calculées par les trois études antérieures. En effet la référence [1] fournit une valeur pour l'état A à 1200cm^{-1} de l'observation et celle de la référence [3] à 1276cm^{-1} . La valeur fournie par le modèle de *polarisation électrostatique* à $172.\text{cm}^{-1}$ de l'observation (voir tableau 26).

- *La série $0.36^2\Pi$:*

La deuxième série de cette symétrie est fidèlement reproduite puisque l'écart des énergies absolues calculées aux valeurs expérimentales est moins de 128cm^{-1} (voir tableau 24).

L'état le plus bas de cette série est généralement mal reproduit par les différentes études. L'erreur relative des valeurs des énergies d'excitation fournies pour l'état C par ces études est respectivement de l'ordre **9%** pour la référence [1], **22%** pour la référence [3] et **1%** pour la référence [4] qui est presque le double de l'erreur de notre valeur. Les états de cette série ont essentiellement un caractère $\tilde{d}\pi$. Le premier état, C , de cette série présente un mélange plus complexe impliquant les trois premières orbitales de cette symétrie (voir tableau 24).

3. La série de symétrie $^2\Delta$:

La dernière série de ces états pénétrants correspond à $0.14^2\Delta$. Elle débute avec l'état métastable B' à 25421cm^{-1} (voir tab: 25). Les états de cette série sont essentiellement composés par l'orbitale $\tilde{d}\delta$ avec un léger mélange avec l'orbitale $\tilde{f}\delta$ (voir tableau 25).

L'erreur relative de notre détermination de la valeur de l'énergie d'excitation de ce niveau est de l'ordre de **8%** qui est comparable à celle obtenue par la [4] qui est de l'ordre de **5%** et de loin meilleur que celle fournie par la référence [1] qui est de l'ordre de **15%** et la référence [3] de l'ordre de **18%** (voir tableau 26).

LA MOLÉCULE CAF

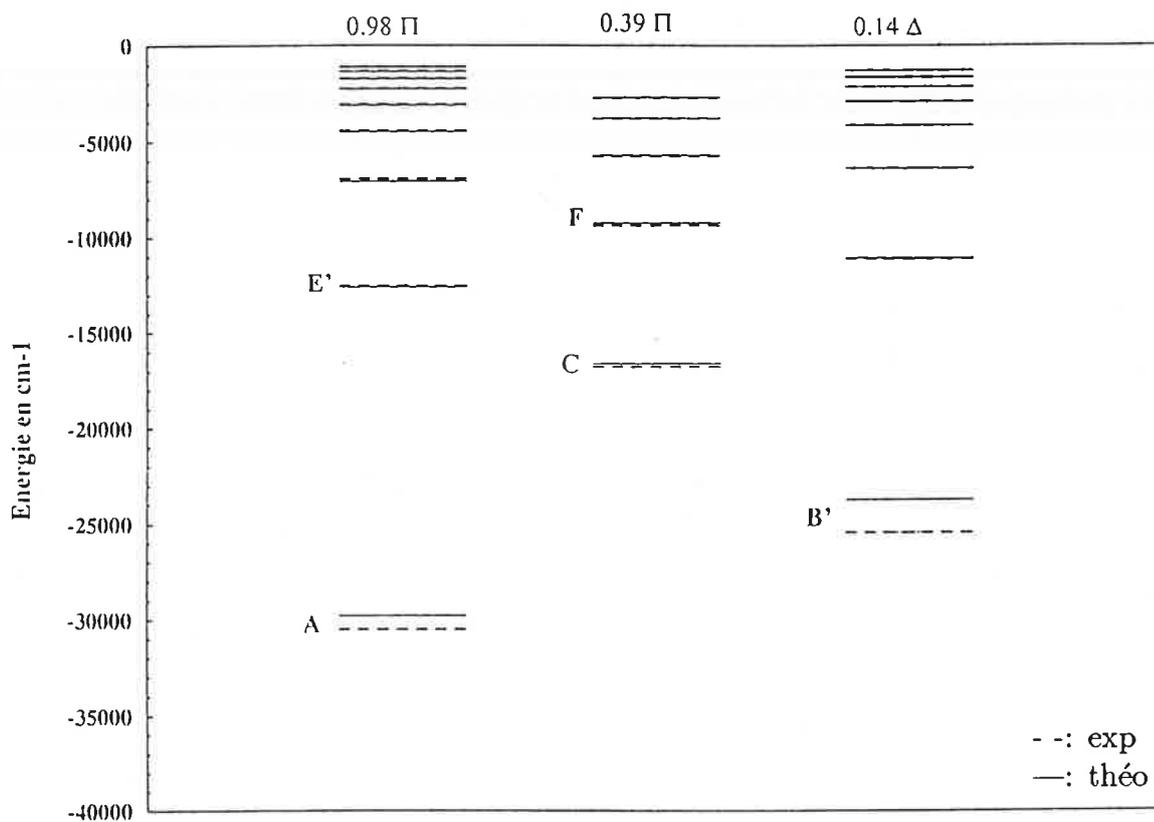


Fig:5D:

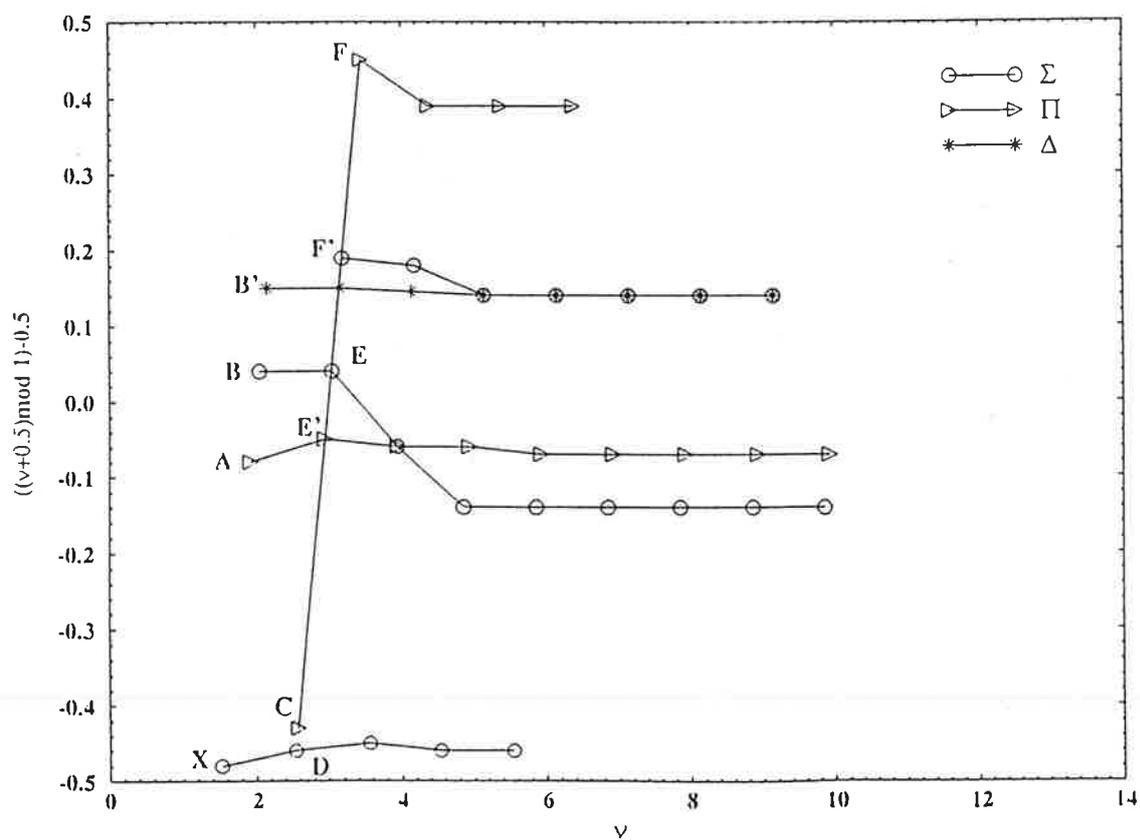


Fig:6D:

5.5 Les séries non pénétrantes:

Ces séries d'états forment une catégorie à part. Bien qu'elles ne participent pas à l'interaction à courte portée elles peuvent avoir un effet perturbateur sur les états pénétrants. D'autre part la confrontation des résultats théoriques et expérimentaux nous permet de déterminer la capacité de notre modèle à reproduire correctement l'effet dipolaire à longue portée. Ainsi nous avons calculé les énergies des plus bas des états non pénétrants. Ces états sont corrèles aux orbitales atomiques métalliques élevées non pénétrantes h et g pour BaF et incluant f pour le CaF .

Dans le cas de la molécule de BaF nous ne disposons pas de valeurs expérimentales. Nous nous contentons d'une comparaison avec des valeurs déduites des modèles théoriques destinés exclusivement à cet effet qui est le calcul du déphasage dû à l'interaction dipolaire à grande distance. Les résultats sont contenus dans le tableau 3 .

Notons que la concordance de nos valeurs avec celles calculées à l'aide du modèle à deux charges ponctuelles dans un système de coordonnées ellipsoïdales[11] sont assez bonnes.

Pour la molécule CaF nous disposons de valeurs expérimentales ainsi que de celles des deux modèles théoriques. Cette situation nous interesse plus, puisqu'elle nous offre l'occasion d'évaluer convenablement l'exactitude de nos valeurs et celle de notre représentation du potentiel à grande distance. Les résultats concernant la première composante \tilde{f} non pénétrante des différentes séries pour chaque symétrie sont contenus dans le tableau(4s).

Nous pouvons conclure en comparant les valeurs contenues dans les deux tableaux 3s et 4s que notre approche est capable de décrire assez bien les interactions dipolaires et de polarisation de longue portée.

Notons que le comportement de l'orbitale \tilde{f} ne diffère pas trop de la molécule BaF à la molécule CaF ce qui nous pousse à penser qu'elle est non ou très peu pénétrante dans la molécule BaF bien que l'orbitale f atomique de Ba^+ est pénétrante. Sur la figure 6D et 8C, les états des séries non pénétrantes sont celles qui sont proches de l'axe des abscisses.

<i>symétries</i>	<i>séries</i>	$\mu^{(a)}$	$\mu^{(b)}$
Σ	\tilde{f}	-0.11	-0.09
	\tilde{g}	-0.034	-0.093
	\tilde{h}	-0.032	-0.049
Π	\tilde{f}	-0.04	-0.04
	\tilde{g}	-0.035	-0.074
	\tilde{h}	-0.021	-0.043
Δ	\tilde{f}	+0.05	+0.05
	\tilde{g}	-0.011	-0.026
Φ	\tilde{f}	+0.15	+0.14
	\tilde{g}	-0.075	+0.041
	\tilde{h}	0.000	-0.002

^(a) Résultats de notre calcul.

^(b) référence [11], valeurs calculées à l'aide du modèle à deux charges ponctuelles dans un système de coordonnées ellipsoïdales.

tableau:(3s) : Les différentes composantes des premières séries non pénétrantes de BaF .

La composante \tilde{f} des différentes symétrie				
<i>symétries</i>	$\mu^{(c)}$	$\mu^{(a)}$	$\mu^{(e)}$	$\mu^{(d)}$
Σ	-0.09	-0.08	-0.10	-0.17
Π	-0.07	-0.05	-0.07	-0.07
Δ	+0.00	+0.03	0.00	0.00
Φ	+0.07	+0.11	+0.12	+0.07

(a) Résultats de notre calcul.

(c) Référence [14]. Valeurs observées.

(d) Référence [10]. Valeurs obtenues par le modèle de force de longue portée.

(e) Référence [10]. Valeurs obtenues par le modèle du dipôle ponctuel [9].

tableau:(4s): La composante f dans les premières séries non pénétrantes de CaF .

5.6 Effet du pouvoir de pénétration de l'orbitale f de Ba^+ dans BaF :

Une des motivations de l'étude simultanée des deux molécules BaF et CaF est l'observation et l'évaluation du rôle joué par l'orbitale f de l'ion métallique. En effet cette orbitale est non pénétrante dans Ca^+ [page 245 de la référence][17] et pénétrante dans Ba^+ [page 135 de la référence][17]. En plus de sa manifestation dans le spectre électronique par l'apparition d'une série d'états pénétrants supplémentaire dans les différentes symétries, elle contribue efficacement à la composition des mélanges formant les solutions. Cette interaction est perceptible dans l'évolution et les valeurs des couplages impliquant cette orbitale dans les différentes matrices du défaut quantiques (voir fig:1-6A et 1-5B). Les termes non diagonaux de la matrice du défaut quantique représentent les couplages entre les différentes orbitales moléculaires dus aux interactions à courte portée. Cette interaction est d'autant plus forte que les orbitales en question sont pénétrantes. D'autre part les termes diagonaux contiennent la contribution des interactions à courte portée et celles dipolaires de longue portée. Pour évaluer quantitativement le rôle joué par l'onde partielle f (ou \tilde{f}) nous avons arbitrairement mis à zéro tous les éléments $\mathcal{K}_{(\tilde{l},\tilde{l}')=(3,3)}$ dans la matrice de réactance. Ceci nous permet de séparer les effets des deux contributions de l'interaction à courte portée et l'interaction dipolaire à longue portée à la valeur du défaut quantique des différentes série. Les résultats sont présentés dans les tableaux: 13,14,15. On peut voir que l'effet de pénétration au défaut quantique est plus important dans les séries associées à l'orbitale \tilde{f} . Cependant elle reste très faible par rapport à la contribution dipolaire. Les défauts quantiques dans les séries considérées reflètent plus le caractère dipolaire qu'autre chose. La contribution de l'interaction à courte portée n'excède pas la valeur de 0.013 pour le défaut quantique et les $30.cm^{-1}$ pour les énergies (voir tableaux:13-15). Cependant la composante associée à l'orbitale \tilde{f} dans la symétrie ${}^2\Pi$ paraît la plus affectée. En effet la contribution de l'interaction à courte portée présente environ le $\frac{1}{4}$ de la valeur accumulée. Ces constatations ainsi que celles sur la valeur du défaut quantique dans la série ${}^2\Phi$ montrent une influence très faible de l'effet de pénétration de l'orbitale atomique f de l'ion Ba^+ sur le spectre moléculaire. En effet cette contribution

est diluée dans la plus part des états dans les différentes séries. Nous pouvons dire que cet effet est globalement conservé et se manifeste faiblement dans le spectre moléculaire à cause de la faible pénétration de l'orbitale atomique initiale et l'implication de cette orbitale vers des énergies un peu élevées dont les orbitales associées sont très larges est assez éloignées du coeur. Ces orbitales sont probablement poussées plus loin par la répulsion exercée par l'anion.

5.7 Interaction vibronique:

L'étude expérimentale approfondie effectuée par le groupe W. Field et al. a montré l'existence de plusieurs types de perturbations qui affectent plusieurs états pénétrants; perturbation par les états non pénétrants les plus proches et perturbation vibrationnelle au sein de la même série.

Nous avons calculé le paramètre principal intervenant dans l'interaction vibronique qui est la dérivée du défaut quantique par rapport à la distance internucléaire (voir tab:16-19). On sait qu'en général les interactions vibroniques et l'effet de liaison de l'électron de Rydberg sont liés à la variation du défaut quantique avec R . Au sein de la même série, les états très élevés possèdent des courbes de potentiel très semblables et quasiment parallèles à celle du coeur ionique moléculaire. Appartenant à la même série, les fonctions d'onde de ces états ne diffèrent que par leurs parties vibrationnelles. Ces fonctions vibrationnelles sont couplées par l'intermédiaire de l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux. Les courbes de potentiel $U(R)$ de ces états de Rydberg sont légèrement différentes de celle de l'ion moléculaire $U^+(R)$. Cette différence est introduite par l'intermédiaire d'une dépendance de la distance internucléaire R du défaut quantique dans l'expression de Herzberg and Jungen[12] qui lie les deux courbes de potentiel:

$$U_{n\Lambda}(R) = U^+(R) - \frac{Ryd}{(n - \mu_\lambda(R))^2} \quad (5.8)$$

La variation du défaut quantique $\mu_\lambda(R)$ avec R est lente. Ceci nous permet de développer

cette fonction en série de Taylor autour de sa valeur à la distance d'équilibre R_e^+ de l'ion moléculaire. En injectant cette série dans l'expression précédente nous obtenons:

$$U_{n\Lambda}(R) = U^+(R) - \delta(\nu) - 2\delta(\nu) \left[\frac{d\mu_\lambda}{dR} \right]_{(R=R_e^+)} (R - R_e^+) \quad (5.9)$$

$\nu = n - \mu_\lambda(R)$ est le nombre quantique effectif et la fonction $\delta(\nu)$ est donnée par l'expression 5.5.

L'élément de matrice de couplage entre deux états de Rydberg appartenant à la même série s'exprime ainsi:

$$\langle \Psi_{\alpha, n_1 v_1} | H_{int} | \Psi_{\alpha, n_2 v_2} \rangle = 2(\delta(\nu_1)\delta(\nu_2))^{1/2} \left[\frac{d\mu_\lambda}{dR} \right]_{(R=R_e^+)} \langle v_1 | R - R_e^+ | v_2 \rangle \quad (5.10)$$

La grandeur α représente toutes les autres degrés de liberté qui sont nécessaire à la définition complète de l'état.

Cette expression se transforme dans l'approximation de l'oscillateur harmonique en:

$$\langle \Psi_{\alpha, n_1 v} | H_{int} | \Psi_{\alpha, n_2 v-1} \rangle = 2(\delta(\nu_1)\delta(\nu_2))^{1/2} \left[\frac{d\mu_\lambda}{dR} \right]_{(R=R_e^+)} \left[\frac{h}{8\pi^2 m_r \omega_e c} \right]^{1/2} \sqrt{v} \quad (5.11)$$

du fait que l'opérateur $(R - R_e^+)$ ne couple que les éléments dont l'écart en nombre vibrationnel est $\Delta v = \pm 1$.

m_r et ω_e représentent respectivement la masse réduite du système et la fréquence vibrationnelle harmonique.

Notons que la variation du défaut quantique en fonction de la distance internucléaire joue un rôle principale dans la détermination de la puissance de cette interaction. En observant les tableaux:16-19 et 28-30 nous constatons que les valeurs de la dérivée du défaut quantique le long d'une série sont presque constantes si nous omettons le premier élément de basse énergie. Ces états possèdent une valeur de ce paramètre nettement différente du reste des

éléments de la série. Les valeurs contenues dans les tableaux:16-19 et 28-30 donnent une idée sur les séries dont les états peuvent interagir efficacement. Une comparaison entre les valeurs obtenues pour les deux molécules montre une dépendance plus importante du défaut quantique de la distance internucléaire dans le cas de la molécule CaF plus que dans celle de la molécule BaF .

Notons que la valeur de la dérivée du défaut quantique en fonction de la distance internucléaire est de même signe que celle de la même fonction par rapport à l'énergie pour les états de basse énergie (voir fig:8C, 1, 3, 4D). Cette remarque est valable pour les deux molécules étudiées.

Une observation très importante concerne la dépendance des séries de la symétrie $^2\Pi$ dans les deux molécules. Contrairement aux autres symétries la série à 0.36 dans CaF et 0.45 dans BaF semblent avoir un comportement différent dans les deux molécules. En effet dans la molécule BaF la série présente une décroissance de la valeur du défaut quantique quand l'énergie décroît mettant en évidence une polarisation de l'électron de valence vers le cation ce qui est l'opposé du cas de la molécule CaF . Cette différence du comportement de cette série dans les deux molécules est observable aussi dans la composition des fonctions d'ondes de ses états. Nous remarquons une dominance du caractère de l'orbitale $\tilde{p}\pi$ dans le cas de BaF et $\tilde{d}\pi$ dans le cas de CaF .

L'autoionisation peut être traitée dans ce contexte en la présentant comme une interaction entre un niveau vibrationnel v discret et le continuum de la voie $v-1$. La largeur de cet état autoionisant est donnée par l'expression suivante[13, 12]:

$$\Gamma(cm^{-1}) = 4\pi \frac{Ryd}{\nu^3} \left(\frac{d\mu_\lambda}{dR}(u.a^{-1}) \right)^2 \frac{4.717}{m_r(u.a)\omega^+(cm^{-1})} v \quad (5.12)$$

5.8 Résonance de forme dans la molécule BaF :

L'orbitale atomique f de l'ion Ba^+ possède une propriété particulière. On sait depuis longtemps que le premier état $4f$ de B^+ possède un caractère "orphelin" puisqu'il se situe

à $\nu = 3.68$ et possède un défaut quantique égale à $\mu = 0.32$ alors que le reste de la série correspond à un défaut quantique d'environ $\mu = 0.82$.

Ce caractère "orphelin" a été assimilé par Connerade [20] à une 'résonance de forme' situé dans le domaine discret. On peut se poser la question si cette résonance de forme existe aussi dans BaF , si oui où elle se trouve. Nous avons déjà vu que la série $n\tilde{f}$ de BaF est presque parfaitement non-pénétrante pour $\nu = 4, \dots, 10$ et que les défauts quantiques correspondent à l'effet du champ dipolaire. L'équation du chapitre précédent relie l'énergie locale de collision de l'électron de Rydberg avec le coeur Ba^{++} à l'énergie asymptotique de l'électron à grande distance du coeur BaF^+ .

Cette expression montre que la résonance de forme à $\nu = 3.68$ (donc $\epsilon_{sph} = -0.296Ryd$) de l'ion Ba^+ est déplacée dans la molécule de $0.55Ryd$ et devrait donc apparaître dans le continuum vers $E=+0.26 Ryd$. Nous avons effectué des calculs pour BaF pour les symétries σ et ϕ dans le continuum et nous trouvons effectivement que les défauts quantiques $\mu_{f\sigma}$ et $\mu_{f\phi}$ présentent respectivement un saut d'une unité vers 0.45 et 0.25 Ryd et coorespondent à une résonance avec une largeur de 0.16 Ryd environ. Les résultats de cette étude sont exposés dans les graphes (fig: 4,5).

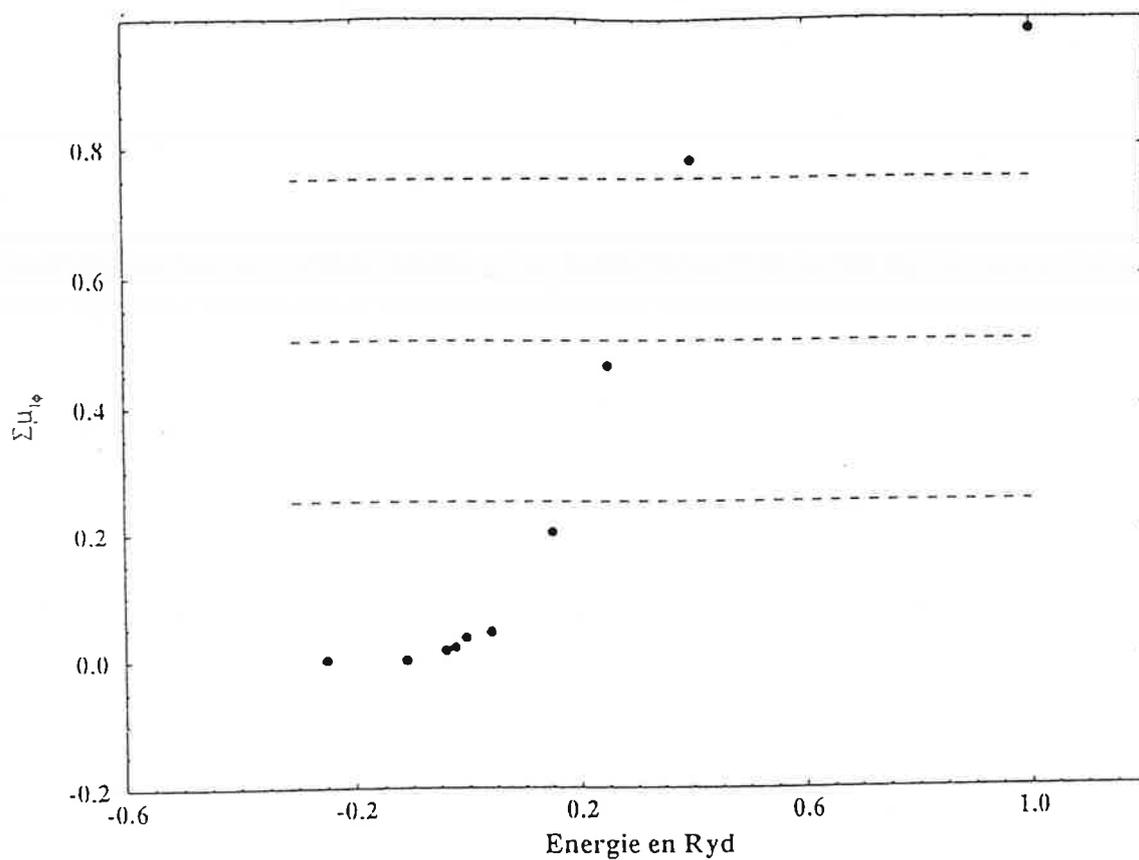
Cette prédiction n'a pas été confirmée par une expérience pour l'instant. Elle pouvait néanmoins correspondre à un phénomène assez général.

5.9 Interaction spin-orbite:

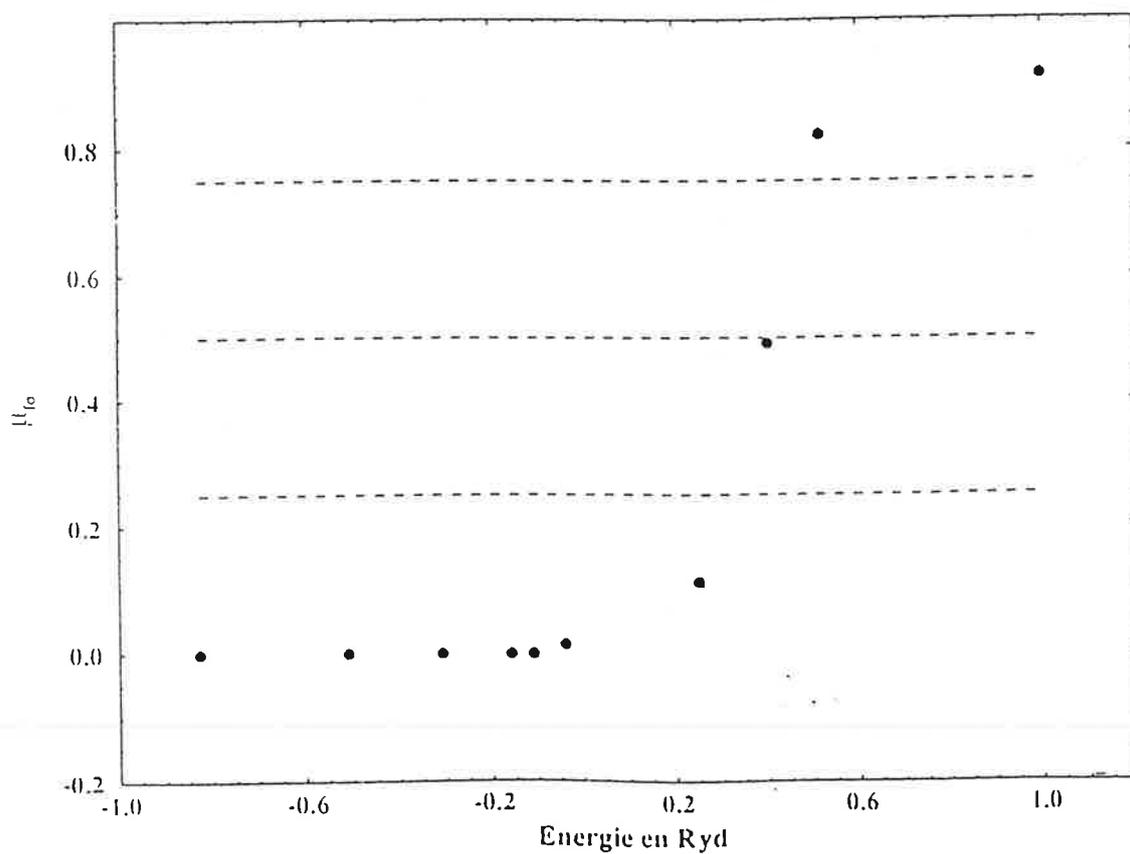
Une des différences fondamentales entre les deux molécules étudiées est la grande différence des constantes spin-orbite atomiques [page 135 et 245 de la référence [17]] des deux ions métalliques mis en jeu. En effet l'ion Ba^+ possède des constantes qui sont de l'ordre de $845.4 cm^{-1}$ pour la première orbitale $6p$, de $404.5 cm^{-1}$ pour l'orbitale $5d$ et de $112.5 cm^{-1}$ pour la première orbitale $4f$ tandis qu'elles ne dépassent pas dans le cas de Ca^+ respectivement les valeurs de $111.5 cm^{-1}$ et $30.5 cm^{-1}$ pour les deux premières orbitales $4p$ et $3d$.

Notons que l'ion Ba^+ possède des constantes plus importantes que celles de Ca^+ jusqu'à l'état excité $8p$. A l'aide de notre approche et malgré la petitesse des valeurs mises en jeu

Variation de la somme des défauts quantiques propres
en fonction de l'énergie : $f(E) = \sum \mu_{l\sigma}$



Variation du défaut quantique propre $\mu_{l\sigma}$
en fonction de l'énergie



nous avons pu reproduire d'une manière correcte les valeurs expérimentales disponibles des constantes spin-orbite moléculaire dans les deux cas de CaF et BaF . L'erreur relative dans le cas de BaF sur la valeur pour l'état $A^2\Pi$ est estimée à 26%, à moins de 6% pour l'état C et à moins de 8% pour l'état F . La valeur associée à l'état $A'^2\Delta$ est obtenue avec une erreur énorme de 48%.

Les valeurs de ce paramètre pour des états plus élevés ont été calculées, leurs valeurs sont présentées dans le tableau(12) ainsi que les valeurs observées. L'accord est plus que satisfaisant. Une étude semblable a été effectuée sur la molécule CaF (voir tableau 27). Elle a fourni une valeur excellente pour l'état A présentant une erreur relative de l'ordre 17%. Les valeurs obtenues pour les deux autres états de basse énergie présentent une estimation raisonnable de l'ordre de grandeur de ces paramètres.

On s'attend en général à ce que la constante spin-orbite A_{SO} le long d'une série diminue proportionnellement avec ν^3 . Dans la quatrième colonne des tableau 12 et 27 nous avons porté la quantité $\nu^3 A_{SO}$ qui devrait être une constante. On voit que cette quantité est en effet remarquablement constante pour certaines séries, mais pas pour d'autres, aussi bien dans les observations et dans les calculs.

5.10 La molécule KrH :

Dans cette partie nous présentons les résultats préliminaires qui concernent les premiers états de la molécule KrH des trois premières séries $^2\Sigma$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$. Ils sont exposés dans le tableau: 5s: ci-dessous:

L'accord entre les deux séries de valeurs est satisfaisant. L'écart diminue lorsqu'on s'élève en énergie jusqu'à atteindre la centaine de cm^{-1} . L'étude complète de ces complexes est en train de réalisation et fera l'objet d'une étude comparative concernant quelques molécules d'hydrures de gaz rares; KrH , ArH ,

<i>Symétrie</i>	$\nu_{obs}^{(f)}$	ν_{calc}	$E_{calc}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})^{(f)}$	$E_{calc} - E_{obs}$
${}^2\Sigma$	1.99	2.03	-1100	0	-1100
	2.27	2.23	5660	6430	-770
	2.85	2.89	14600	14220	+380
	3.14	3.14	16500	16600	-100
${}^2\Pi$	2.31	2.33	7500	7160	+340
	2.66	2.59	11400	12200	-800
	3.33	3.35	18000	17840	+160
${}^2\Delta$	2.86	2.87	14400	14300	+100

(f) référence [15].

tableau: 5s: Comparaison entre les premiers niveaux que nous avons déterminé et les niveaux observés correspondants de la molécule KrH .

5.11 Conclusion

L'étude du spectre électronique des molécules BaF et CaF a fourni la quasi-totalité du spectre énergétique des 10 séries d'états pénétrants dans les quatre symétries ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Pi$, ${}^2\Delta$ et ${}^2\Phi$ pour la première et 6 séries d'états pénétrants dans les trois symétries ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Pi$ et ${}^2\Delta$ pour la deuxième ainsi que celles des premiers états non pénétrants.

Cette étude a révélé l'existence de plusieurs états de moyenne énergie non observés par exemple dans la série 0.24 ${}^2\Delta$ de BaF , la série ${}^2\Phi$, ainsi que l'identification de l'état " E' " attribué à la série 0.04 ${}^2\Pi$.

Nous avons calculé la probabilité de présence de l'électron de valence pour les premiers états de chaque série ce qui nous a permis de suivre, qualitativement à travers les courbes et quantitativement à travers la composition de la fonction d'onde propre sur les orbitales moléculaire, l'évolution du nuage électronique en fonction de l'énergie.

La détermination de la dérivée de la fonction du défaut quantique par rapport à la distance

internucléaire et celle de la variation de l'énergie en fonction du défaut quantique nous ont permis de décrire convenablement l'interaction à courte distance de l'électron solitaire avec le coeur moléculaire. Nous avons pu ainsi lier la déviation à basse énergie du défaut quantique, sa dérivée en fonction de la distance internucléaire, la polarisation des fonctions d'onde propres et la variation des constantes moléculaires. L'approche utilisée consistant à décrire les courbes de potentiel des états de Rydberg à l'aide de celles de l'ion moléculaire, combinée à l'approximation d'oscillateur harmonique s'est avérée incapable de décrire la déviation de l'énergie pour les états à polarisation inverse.

L'étude simultanée des deux molécules d'halogénure d'alcalino-terreux BaF et CaF a permis d'évaluer l'importance de la contribution de l'orbitale atomique f pénétrante dans le cas de Ba^+ dans la formation du spectre énergétique de la molécule. La comparaison de la contribution relative du champ dipolaire et de l'interaction à courte distance dans toutes les composantes faisant intervenir cette orbitale a conduit à un résultat, observé, que nous n'attendons pas est que l'effet de pénétration de cette orbitale est quasiment négligeable. La particularité du comportement de la fonction du défaut quantique de l'orbitale f est retrouvée dans le continuum électronique moléculaire. Elle se manifeste par une résonance de forme¹. La détermination des premiers états non pénétrants dans différentes séries pour les deux molécules, nous a permis d'apprécier les capacités de notre modèle à tenir compte des effets dipolaires et de polarisation de longue portée.

L'obtention des constantes de spin-orbite pour les deux molécules avec une bonne concordance avec les valeurs observées montre la fiabilité de l'approche.

L'étude préliminaire des premiers éléments des quatre premières séries de KrH a donné de bons résultats.

¹Une résonance de forme est due à l'interaction d'un état discret et un continuum

Bibliographie

- [1] Peter Bündgen, Bernd Engels and Sigrid D. Peyerimhoff, Chem. Phys. Lett. Vol 176, Nø 5,: 407, 1991.
- [2] Erik Westin and Arne Rosén. Chem. Phys. Lett. Vol 149, Nø 3,: 239, 1988.
- [3] A. R. Allouche, G. Wannous and M. Aubert Frécon, J. Chem. Phys. Vol 170,: 11, 1993.
- [4] T. Törring, W. E. Ernst and J. Kändler, J. Chem. Phys. vol 90, Nø 9,: 4927, 1988.
- [5] P. Rosmus and E. A. Reinsch., Z. Naturforsch. 35a,: 1066-1070, 1980.
- [6] Pavel Rosmus. Theoret Chim Acta(Berl.), 51,: 359-362, 1979.
- [7] Z. J. Jakubek and. R. W. Field, J. Chem. Phys. 100,: 622, 1993.
- [8] H. W. De Wijn , J. Chem. Phys. 44, Nø 2,: 810, 1965.
- [9] J. K. G. Watson, Mol. Phys. vol 81. Nø 2,: 277, 1994
- [10] N. Harris, P.H.D, 1995 à Massachusetts Institute of Technology.
- [11] Zygmunt J. Jakubek, P.H.D, 1995 à Massachusetts Institute of Technology.
- [12] G. Herzberg. et .Ch. Jungen. J. Mol. Spec. vol. 41, : 425, 1972.
- [13] Hélène Lefebvre-Brion and Robert W. Field. Perturbations in the spectra of Diatomic Molecules. Academic Press, Inc. Harcourt Brace Jovanovich, Publishers.
- [14] N. A. Harris, Ch. Jungen and Robert W. Field. to be published.

- [15] I. Dabrowski and D. A. Sadvskii, *Mol. Phys* Vol. 81, Nø 2, : 291, 1994.
- [16] C. H. Greene and Longhuan Kim, *Phys. Rev. A*, 27,: 268, 1983.
- [17] C. E. Moore Atomic energy levels. Vol III, U. S. Department of commerce, National bureau of standards.
- [18] M. Aymar and M. Telmini, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* vol. 24,: 4935, 1991.
- [19] A. R. Allouche, Thèse de doctorat, 1993 à l'univ. Claude Bernard-Lyon I.
- [20] J. P. Connerade, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, Vol. 11 Nø 14,: L409, 1978.
- [21] R. P. Mc. Eachran and A. D. Stauffer, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, : 2507, 1984

Partie III

ANNEXES

ANNEXE I

Table des matières

I	Molécule BaF	5
0.1	Spectre d'énergie:	7
0.1.1	Les 4 séries d'états de symétrie $^2\Sigma^+$:	7
0.1.2	Les 3 séries d'états de symétrie $^2\Pi$	11
0.1.3	Les 2 séries d'états de symétrie $^2\Delta$	14
0.1.4	La série d'états de symétrie $^2\Phi$	16
0.2	Comparaison des résultats avec d'autres études théoriques:	17
0.3	Valeurs des constantes spin-orbite:	18
0.4	Effet de la pénétration de l'orbitale \tilde{f} sur les différentes séries:	19
0.5	Valeurs de la dérivée du défaut quantique dans les différentes séries:	20
II	Molécule CaF	23
0.6	spectre d'énergie:	25
0.6.1	Les 3 séries d'états de la symétrie $^2\Sigma^+$:	25
0.6.2	Les 2 séries d'états de la symétrie $^2\Pi$:	28
0.6.3	La série d'états de la symétrie $^2\Delta$:	29
0.7	Comparaison des résultats avec d'autres études théoriques:	30
0.8	Valeurs des constantes spin-orbite:	31
0.9	Valeurs de la dérivée du défaut quantique dans les différentes séries:	32

Partie I

Molécule BaF

0.1 Spectre d'énergie:

0.1.1 Les 4 séries d'états de symétrie $^2\Sigma^+$:

Série 0.75 $^2\Sigma^+$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
1.68	1.675	-39100.	-38745. ^(h)	$-0.948\tilde{s} - 0.318\tilde{p}$
2.745	2.75	-14500.	-14568.	$-0.879\tilde{s} + 0.317\tilde{p} + 0.346\tilde{d} + 0.082\tilde{f}$
3.75	3.77	-7700.	-7775.	$+0.922\tilde{s} + 0.073\tilde{p} + 0.372\tilde{d} + 0.082\tilde{f}$
4.76	4.75	-4860.	-4846.0	$+0.918\tilde{s} + 0.068\tilde{p} + 0.387\tilde{d} + 0.044\tilde{f}$
5.76	5.75	-3320.	-3304.	$+0.914\tilde{s} + 0.074\tilde{p} + 0.396\tilde{d} + 0.046\tilde{f}$
6.76	6.75	-2410.	-2397.	$+0.911\tilde{s} + 0.079\tilde{p} + 0.402\tilde{d} + 0.048\tilde{f}$
7.76	7.75	-1830.	-1822.	$+0.911\tilde{s} + 0.079\tilde{p} + 0.402\tilde{d} + 0.048\tilde{f}$
8.76	8.75	-1430.	-1428.	$+0.911\tilde{s} + 0.079\tilde{p} + 0.402\tilde{d} + 0.048\tilde{f}$

tableau(1): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[5] pour la série 0.75 $^2\Sigma$.

(h). L'opposé de la valeur du potentiel d'ionisation $IP = 38742 \mp 3$ de BaF selon la référence [11].

Série 0.88 $^2\Sigma^+$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
2.963	2.94	-12700.	-12500.	$+0.381\tilde{s} - 0.830\tilde{p} - 0.287\tilde{d} + 0.290\tilde{f}$
3.921	3.90	-7220.	-7139.	$-0.219\tilde{s} + 0.894\tilde{p} + 0.375\tilde{d} + 0.109\tilde{f}$
4.88	4.86	-4650.	-4582.	$-0.229\tilde{s} + 0.890\tilde{p} + 0.367\tilde{d} + 0.143\tilde{f}$
5.88	5.85	-3210..	-3170.	$-0.238\tilde{s} + 0.889\tilde{p} + 0.365\tilde{d} + 0.144\tilde{f}$
6.88	6.85	-2340.	-2320.	$-0.244\tilde{s} + 0.888\tilde{p} + 0.363\tilde{d} + 0.143\tilde{f}$
7.88	7.85	-1780.	-1768.	$-0.244\tilde{s} + 0.888\tilde{p} + 0.363\tilde{d} + 0.143\tilde{f}$
8.88	8.85	-1400.	-1394.	$-0.244\tilde{s} + 0.888\tilde{p} + 0.363\tilde{d} + 0.143\tilde{f}$
9.88	9.85	-1130.	-1125.	$-0.244\tilde{s} + 0.888\tilde{p} + 0.363\tilde{d} + 0.143\tilde{f}$
10.88	10.85	-932.	-928.255	$-0.244\tilde{s} + 0.888\tilde{p} + 0.363\tilde{d} + 0.143\tilde{f}$
11.88	11.85	-781.	-778.	$-0.244\tilde{s} + 0.888\tilde{p} + 0.363\tilde{d} + 0.143\tilde{f}$
12.88	12.85	-665.	-662.	$-0.244\tilde{s} + 0.888\tilde{p} + 0.363\tilde{d} + 0.143\tilde{f}$
13.88	13.85	-572.	-570.	$-0.244\tilde{s} + 0.888\tilde{p} + 0.363\tilde{d} + 0.143\tilde{f}$

tableau(2): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[5] pour la série 0.88 $^2\Sigma$.

Série 0.21 $^2\Sigma^+$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
2.107	2.09	-25100.	-24705.	$0.102\tilde{s} - 0.661\tilde{p} + 0.723\tilde{d}$
3.23	3.20	-10710.	-10518.	$0.299\tilde{s} + 0.440\tilde{p} - 0.822\tilde{d} - 0.202\tilde{f}$
—	4.21	-6190.	—	$0.316\tilde{s} + 0.446\tilde{p} - 0.821\tilde{d} - 0.167\tilde{f}$
5.24	5.21	-4040.	-3998.	$0.324\tilde{s} + 0.447\tilde{p} - 0.817\tilde{d} - 0.165\tilde{f}$
6.24	6.21	-2840.	-2821.	$0.329\tilde{s} + 0.448\tilde{p} - 0.815\tilde{d} - 0.164\tilde{f}$
7.24	7.21	-2110.	-2092.	$0.329\tilde{s} + 0.448\tilde{p} - 0.815\tilde{d} - 0.164\tilde{f}$
8.24	8.21	-1630.	-1615.	$0.329\tilde{s} + 0.448\tilde{p} - 0.815\tilde{d} - 0.164\tilde{f}$
9.24	9.21	-1294.	-1285.	$0.329\tilde{s} + 0.448\tilde{p} - 0.815\tilde{d} - 0.164\tilde{f}$
10.24	10.21	-1053.	-1047.	$0.329\tilde{s} + 0.448\tilde{p} - 0.815\tilde{d} - 0.164\tilde{f}$

tableau(3): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[5] pour la série 0.24 $^2\Sigma$.

Série 0.09 $^2\Sigma^+$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
4.08	4.13	-6434.	-6625.	$+0.211\tilde{d} - 0.975\tilde{f}$
5.08	5.09	-4236.	-4258.	$+0.211\tilde{d} - 0.975\tilde{f}$
6.08	6.09	-2959.	-2970.	$+0.211\tilde{d} - 0.975\tilde{f}$
7.08	7.09	-2183.	-2188.	$+0.211\tilde{d} - 0.975\tilde{f}$
8.08	8.09	-1677.	-1681.	$+0.211\tilde{d} - 0.975\tilde{f}$
9.08	9.09	-1328.	-1331.	$+0.211\tilde{d} - 0.975\tilde{f}$
10.08	10.09	-1078.	-1078.9	$+0.211\tilde{d} - 0.975\tilde{f}$
11.08	11.09	-892.	-893.	$+0.211\tilde{d} - 0.975\tilde{f}$

tableau(4): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[5] pour la série 0.08 $^2\Sigma$.

0.1.2 Les 3 séries d'états de symétrie ${}^2\Pi$

Série 0.45 ${}^2\Pi$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
2.425	2.43	-18550.	-18659.	$+0.175\tilde{p} - 0.014\tilde{d} - 0.985\tilde{f}$
3.44	3.43	-9330.	-9274.	$+0.828\tilde{p} - 0.446\tilde{d} - 0.340\tilde{f}$
4.445	4.44	-5570.	-5554.	$+0.865\tilde{p} - 0.488\tilde{d} - 0.116\tilde{f}$
5.45	5.45	-3690.	-3701.	$+0.865\tilde{p} - 0.484\tilde{d} - 0.128\tilde{f}$
6.445	6.45	-2640.	-2642.	$+0.865\tilde{p} - 0.485\tilde{d} - 0.128\tilde{f}$
—	7.45	-1977.	—	$+0.865\tilde{p} - 0.485\tilde{d} - 0.128\tilde{f}$
—	8.45	-1537.	—	$+0.865\tilde{p} - 0.485\tilde{d} - 0.128\tilde{f}$
—	9.45	-1229.	—	$+0.865\tilde{p} - 0.485\tilde{d} - 0.128\tilde{f}$
—	10.45	-1005.	—	$+0.865\tilde{p} - 0.485\tilde{d} - 0.128\tilde{f}$

tableau(5): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[5] pour la série 0.45 ${}^2\Pi$.

Série 0.13 ² Π				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
2.025	2.05	-26100.	-26775.	$-0.484\tilde{p} - 0.572\tilde{d} - 0.662\tilde{f}$
3.11	3.10	-11420.	-11356.	$-0.498\tilde{p} - 0.796\tilde{d} - 0.344\tilde{f}$
4.12	4.12	-6470.	-6465.	$+0.501\tilde{p} + 0.844\tilde{d} + 0.193\tilde{f}$
5.03	5.13	-4170.	-4337.	$+0.502\tilde{p} + 0.839\tilde{d} + 0.209\tilde{f}$
6.03	6.13	-2920.	-3018.	$+0.501\tilde{p} + 0.839\tilde{d} + 0.210\tilde{f}$
7.04	7.13	-2159.	-2214.152	$+0.501\tilde{p} + 0.839\tilde{d} + 0.210\tilde{f}$
8.04	8.13	-1660.	-1698.	$+0.501\tilde{p} + 0.839\tilde{d} + 0.210\tilde{f}$
9.05	9.13	-1316.	-1340.	$+0.501\tilde{p} + 0.839\tilde{d} + 0.210\tilde{f}$
10.08	10.13	-1069.	-1080.	$+0.501\tilde{p} + 0.839\tilde{d} + 0.210\tilde{f}$
11.08	11.13	-886.	-894.	$+0.501\tilde{p} + 0.839\tilde{d} + 0.210\tilde{f}$

tableau(6): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[5] pour la série 0.13 ²Π.

Série 0.04 $^2\Pi$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
3.10	—	—	- 11419.	$-0.498\tilde{p} - 0.796\tilde{d} - 0.344\tilde{f}$
4.12	4.05	-6690.	-6465.	$-0.003\tilde{p} + 0.225\tilde{d} - 0.974\tilde{f}$
5.03	5.04	-4320.	-4337.	$-0.005\tilde{p} + 0.245\tilde{d} - 0.969\tilde{f}$
6.03	6.04	-3010.	-3018.	$-0.006\tilde{p} + 0.246\tilde{d} - 0.969\tilde{f}$
7.03	7.04	-2200.	-2220.	$-0.006\tilde{p} + 0.246\tilde{d} - 0.969\tilde{f}$
8.03	8.04	-1700.	-1698.	$-0.006\tilde{p} + 0.246\tilde{d} - 0.969\tilde{f}$
9.03	9.04	-1345.	-1340.	$-0.006\tilde{p} + 0.246\tilde{d} - 0.969\tilde{f}$
10.03	10.04	-1089.	-1082.	$-0.006\tilde{p} + 0.246\tilde{d} - 0.969\tilde{f}$
11.03	11.04	-900.	-897.	$-0.006\tilde{p} + 0.246\tilde{d} - 0.969\tilde{f}$

tableau(7): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[5] pour la série 0.04 $^2\Pi$.

0.1.3 Les 2 séries d'états de symétrie ${}^2\Delta$

Série 0.23 ${}^2\Delta$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
1.98	1.99	-27711.	-27820.711	$+0.938\tilde{d} + 0.348\tilde{f}$
—	3.15	-11060.	—	$+0.853\tilde{d} + 0.522\tilde{f}$
—	4.17	-6310.	—	$+0.979\tilde{d} + 0.198\tilde{f}$
5.23	5.20	-4060.	-4020.	$+0.981\tilde{d} + 0.194\tilde{f}$
6.23	6.24	-2820.	-2826.	$+0.981\tilde{d} + 0.193\tilde{f}$
7.23	7.24	-2094.	-2095.	$+0.981\tilde{d} + 0.193\tilde{f}$
8.23	8.24	-1620.	-1617.	$+0.981\tilde{d} + 0.193\tilde{f}$
9.23	9.24	-1285.	-1284.	$+0.981\tilde{d} + 0.193\tilde{f}$
10.23	10.24	-1047.	-1047.	$+0.981\tilde{d} + 0.193\tilde{f}$
11.23	11.24	-869.	-870.	$+0.981\tilde{d} + 0.193\tilde{f}$
12.23	12.24	-732.	-734.	$+0.981\tilde{d} + 0.193\tilde{f}$

tableau(8): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[5] pour la série 0.23 ${}^2\Delta$.

Série $0.94 \ ^2\Delta$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
—	3.95	-7033.292	—	$+0.196\tilde{d} - 0.975\tilde{f} + 0.101\tilde{g}$
4.94	4.96	-4461.	-4490.	$+0.195\tilde{d} - 0.981\tilde{f} - 0.012\tilde{g}$
5.94	5.96	-3089.	-3110.332	$+0.193\tilde{d} - 0.981\tilde{f} - 0.012\tilde{g}$
6.94	6.96	-2265.	-2278.420	$+0.192\tilde{d} - 0.981\tilde{f} - 0.012\tilde{g}$
7.94	7.96	-1732.	-1740.651	$+0.192\tilde{d} - 0.981\tilde{f} - 0.012\tilde{g}$
8.94	8.96	-1367.	-1373.232	$+0.192\tilde{d} - 0.981\tilde{f} - 0.012\tilde{g}$
9.94	9.96	-1106.	-1110.298	$+0.192\tilde{d} - 0.981\tilde{f} - 0.012\tilde{g}$
10.94	10.96	-914.	-916.033	$+0.192\tilde{d} - 0.981\tilde{f} - 0.012\tilde{g}$
11.94	11.96	-767.	-768.57	$+0.192\tilde{d} - 0.981\tilde{f} - 0.012\tilde{g}$
12.94	12.96	-6533.	-654.4	$+0.192\tilde{d} - 0.981\tilde{f} - 0.012\tilde{g}$
13.94	13.96	-563.	-563.2	$+0.192\tilde{d} - 0.981\tilde{f} - 0.012\tilde{g}$

tableau(9): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[5] pour la série $0.94 \ ^2\Delta$.

0.1.4 La série d'états de symétrie ${}^2\Phi$

Série 0.86 ${}^2\Phi$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{exp}(cm^{-1})$	Composition
—	3.86	-7360.	—	$+0.991\tilde{f} - 0.135\tilde{g}$
—	4.86	-4640.	—	$+0.9999\tilde{f} - 0.005\tilde{g}$
—	5.85	-3200.	—	$+0.9999\tilde{f} - 0.006\tilde{g}$
—	6.85	-2340.	—	$+0.9999\tilde{f} - 0.006\tilde{g}$
—	7.85	-1780.	—	$+0.9999\tilde{f} - 0.006\tilde{g}$
—	8.85	1402.	—	$+0.9999\tilde{f} - 0.006\tilde{g}$
9.86	9.85	-1131.	-1130.266	$+0.9999\tilde{f} - 0.006\tilde{g}$
10.86	10.85	-932.	-931.182	$+0.9999\tilde{f} - 0.006\tilde{g}$
11.86	11.85	-781.	-780.341	$+0.9999\tilde{f} - 0.006\tilde{g}$
12.86	12.85	-665.	-663.438	$+0.9999\tilde{f} - 0.006\tilde{g}$

tableau(10): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[5] pour la série 0.86 ${}^2\Phi$.

0.2 Comparaison des résultats avec d'autres études théoriques:

Comparaison entre nos résultats et ceux des études théoriques antérieures							
états	$X^2\Sigma^+$	$B^2\Sigma^+$	$D^2\Sigma^+$	$D'^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$C^2\Pi$	$A'^2\Delta$
$E_{obs}(cm^{-1})^{(e)}$	0	14062.	24157.	26227.	11962.	20091.	10940.3
$E(cm^{-1})^{(a)}$	-355.	13645.	24245.	26045.	12645.	20200.	11030.
$E(cm^{-1})^{(b)}$	0	12663.	25809.	32745.	9437.	16292.	7420.
$E^{(a)} - E_{obs}$	-355.	-439.	+88.	-182.	+683.	+109.	+90.
$E^{(b)} - E_{obs}$	0	-1399.	1652.	6518.	-2525.	-3799.	-3520.
$E(cm^{-1})^{(c)}$	0	14250.	—	—	12330.	19970.	11100
$E(cm^{-1})^{(d)}$	0	13381.	—	—	11678.	22080.	11310.
$E^{(c)} - E_{obs}$	0	188..	—	—	368.	-121.	160.
$E^{(d)} - E_{obs}$	0	-681.	—	—	-284.	1989.	370.

tableau(11):

^a : Nos résultats.

^b : Les résultats de la référence [2].

^c : Les résultats de la référence [4].

^d : Les résultats de la référence [3].

^e : Valeur prise de la référence [7].

0.3 Valeurs des constantes spin-orbite:

état	$A_{SO_{th}}(cm^{-1})$	$A_{SO_{obs}}(cm^{-1})$	$\nu^3 A_{SO}$
$A \ ^2\Pi$	792.3	631.	7130.
3.1 $\ ^2\Pi$	250.2	—	7454.
4.1 $\ ^2\Pi$	109.74	—	7563.
$C \ ^2\Pi$	186.55	197.316	2579.
$F \ ^2\Pi$	61.45	57.001	2501.
4.44 $\ ^2\Pi$	28.53	—	2497.
5.45 $\ ^2\Pi$	15.36	14.3	2486.
6.45 $\ ^2\Pi$	10.97	8.6	2944.
$A' \ ^2\Delta$	306.	206.659	2411.
3.95 $\ ^2\Delta$	20.	—	1233.
4.95 $\ ^2\Delta$	2.19	0.30	266.
5.95 $\ ^2\Delta$	1.1	0.061	232.
3.15 $\ ^2\Delta$	28.56	—	891.
4.17 $\ ^2\Delta$	13.17	—	955.
5.23 $\ ^2\Delta$	7.68	6.487	1097.
6.23 $\ ^2\Delta$	4.39	3.841(v=1)	1062.

tableau(12): Comparaison entre nos valeurs des constantes spin-orbite avec les valeurs observées[5].

0.4 Effet de la pénétration de l'orbitale \tilde{f} sur les différentes séries:

Effet de la pénétration de l'orbitale \tilde{f} dans la Série ${}^2\Sigma^+$				
	$\nu_{\mu_{\tilde{f}} \neq 0}$	$\delta\nu = \nu_{\mu_{\tilde{f}} \neq 0} - \nu_{\mu_{\tilde{f}} = 0}$	$-E_{\mu_{\tilde{f}} \neq 0}(cm^{-1})$	$\delta E(cm^{-1})$
$\tilde{f}\sigma \longrightarrow$	4.13	$8.19 \cdot 10^{-3}$	6433.58	-26.29
	4.23	$-8.9 \cdot 10^{-4}$	6132.99	2.58
	4.75	$1.2 \cdot 10^{-3}$	4863.687	-2.47
	4.86	$6.59 \cdot 10^{-3}$	4646.011	-12.71

tableau(13):

Effet de la pénétration de l'orbitale \tilde{f} dans la Série ${}^2\Pi$				
	$\nu_{\mu_{\tilde{f}} \neq 0}$	$\delta\nu = \nu_{\mu_{\tilde{f}} \neq 0} - \nu_{\mu_{\tilde{f}} = 0}$	$-E_{\mu_{\tilde{f}} \neq 0}(cm^{-1})$	$\delta E(cm^{-1})$
$\tilde{f}\pi \longrightarrow$	4.05	$-9.1 \cdot 10^{-3}$	6690.256	-30.1
	4.12	$-1.11 \cdot 10^{-3}$	6464.849	+3.5
	4.44	$-1.82 \cdot 10^{-3}$	5566.56	-4.53

tableau(14):

Effet de la pénétration de l'orbitale \tilde{f} dans la Série ${}^2\Delta$				
	$\nu_{\mu_{\tilde{f}} \neq 0}$	$\delta\nu = \nu_{\mu_{\tilde{f}} \neq 0} - \nu_{\mu_{\tilde{f}} = 0}$	$-E_{\mu_{\tilde{f}} \neq 0}(cm^{-1})$	$\delta E(cm^{-1})$
$\tilde{f}\delta \longrightarrow$	4.96	$+12.69 \cdot 10^{-3}$	4460.561	-22.87
	4.17	$-3.69 \cdot 10^{-3}$	6310.746	+10.99

tableau(15):

0.5 Valeurs de la dérivée du défaut quantique dans les différentes séries:

Dérivée du défaut quantique pour les séries $^2\Sigma^+$ de BaF						
ν	1.675	2.09	2.78	2.94	3.20	3.77
$\frac{d\mu}{dR}$	0.275	0.5853	0.5376	-0.0811	0.4382	0.5994
ν	3.90	4.13	4.23	4.75	4.86	5.09
$\frac{d\mu}{dR}$	-0.0826	-0.2921	0.4295	0.5913	-0.1076	-0.2909
ν	5.21	5.75	5.85	6.09	6.21	
$\frac{d\mu}{dR}$	0.4353	0.6474	-0.0569	-0.3021	0.4223	

tableau(16):

Dérivée du défaut quantique pour les séries $^2\Pi$ de BaF					
ν	2.08	2.39	3.10	3.43	4.05
$\frac{d\mu}{dR}$	0.359	0.549	0.466	0.499	-0.13
ν	4.12	4.44	5.04	5.13	5.45
$\frac{d\mu}{dR}$	0.476	0.516	-0.13	0.478	0.521

tableau(17):

0.5. VALEURS DE LA DÉRIVÉE DU DÉFAUT QUANTIQUE DANS LES DIFFÉRENTES SÉRIES:2

Dérivée du défaut quantique pour les séries ${}^2\Delta$ de BaF								
ν	1.99	3.15	3.95	4.17	4.96	5.23	5.96	6.23
$\frac{d\mu}{dR}$	0.4047	0.3052	0.0472	0.3064	0.047	0.3055	0.0467	0.3053

tableau(18):

Dérivée du défaut quantique pour les séries ${}^2\Phi$ de BaF					
ν	3.86	4.86	5.85	6.85	7.85
$\frac{d\mu}{dR}$	0.1584	0.1566	0.1552	0.1549	0.1540

tableau(19):

Partie II

Molécule CaF

0.6 spectre d'énergie:

0.6.1 Les 3 séries d'états de la symétrie $^2\Sigma^+$:

Série 0.55 $^2\Sigma^+$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
1.53	1.53	-46870.	-46998. ^(h)	+0.990 \tilde{s} + 0.144 \tilde{p}
2.54	2.54	-17000.	-16874.	-0.993 \tilde{s} - 0.036 \tilde{p} - 0.115 \tilde{d}
3.55	3.55	-8700.	-8708.	+0.994 \tilde{s} - 0.005 \tilde{p} + 0.091 \tilde{d} + 0.064 \tilde{f}
4.55	4.54	-5320.	-5301.	+0.995 \tilde{s} - 0.012 \tilde{p} + 0.095 \tilde{d} + 0.019 \tilde{f}
5.55	5.54	-3575.	-3608.	+0.995 \tilde{s} - 0.015 \tilde{p} + 0.098 \tilde{d} + 0.019 \tilde{f}

tableau(20): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[8] pour la série 0.55 $^2\Sigma$.

^(h) L'opposé de la valeur du potentiel d'ionisation $IP = 46998 \mp 5$ de CaF selon la référence [11].

Série 0.88 $^2\Sigma^+$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{exp}(cm^{-1})$	Composition
1.97	2.04	-26370.	-28148.	$+0.023\tilde{s} - 0.9997\tilde{p}$
2.92	2.95	-12610.	-12856.	$-0.074\tilde{s} + 0.911\tilde{p} + 0.406\tilde{d}$
3.88	3.90	-7210.	-7289.36	$+0.043\tilde{s} - 0.847\tilde{p} - 0.523\tilde{d} - 0.091\tilde{f}$
4.88	4.86	-4640.	-4618.	$+0.041\tilde{s} - 0.845\tilde{p} - 0.521\tilde{d} - 0.114\tilde{f}$
5.88	5.86	-3200.	-3221.	$+0.040\tilde{s} - 0.846\tilde{p} - 0.519\tilde{d} - 0.114\tilde{f}$
6.88	6.86	-2330.	-2367.	$+0.040\tilde{s} - 0.846\tilde{p} - 0.519\tilde{d} - 0.114\tilde{f}$
7.88	7.86	-1776.	-1818.	$+0.040\tilde{s} - 0.846\tilde{p} - 0.519\tilde{d} - 0.114\tilde{f}$
8.88	8.86	-1398.	-1442.	$+0.040\tilde{s} - 0.846\tilde{p} - 0.519\tilde{d} - 0.114\tilde{f}$
9.88	9.86	-1129.	-1124.	$+0.040\tilde{s} - 0.846\tilde{p} - 0.519\tilde{d} - 0.114\tilde{f}$

tableau(21): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[8] pour la série 0.88 $^2\Sigma$.

Série 0.18 $^2\Sigma^+$				
ν_{th}	ν_{obs}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
3.19	3.18	-10780.	-11424.	$-0.080\tilde{s} - 0.529\tilde{p} - 0.840\tilde{d} + 0.087\tilde{f}$
4.18	4.18	-6281.	-6273.	$0.087\tilde{s} + 0.536\tilde{p} - 0.811\tilde{d} - 0.216\tilde{f}$
5.14	5.18	-4150.	-4129.	$-0.091\tilde{s} - 0.533\tilde{p} + 0.812\tilde{d} + 0.220\tilde{f}$
6.14	6.18	-2910.	-2914.	$-0.091\tilde{s} - 0.533\tilde{p} + 0.812\tilde{d} + 0.220\tilde{f}$
7.14	7.18	-2153.	-2170.	$-0.091\tilde{s} - 0.533\tilde{p} + 0.812\tilde{d} + 0.220\tilde{f}$
8.14	8.18	-1656.	-1684.	$-0.091\tilde{s} - 0.533\tilde{p} + 0.812\tilde{d} + 0.220\tilde{f}$
9.14	9.18	-1314.	-1345.	$-0.091\tilde{s} - 0.533\tilde{p} + 0.812\tilde{d} + 0.220\tilde{f}$

tableau(22): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[8] pour la série 0.18 $^2\Sigma$.

0.6.2 Les 2 séries d'états de la symétrie $^2\Pi$:

Série 0.98 $^2\Pi$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
1.90	1.92	-29770.	-30471.	$0.957\tilde{p} - 0.250\tilde{d} - 0.149\tilde{f}$
2.96	2.94	-12600.	-12564.	$+0.853\tilde{p} + 0.000\tilde{d} - 0.234\tilde{f} - 0.467\tilde{g}$
3.98	3.94	-6930.	-7069.04	$-0.724\tilde{p} + 0.034\tilde{d} - 0.025\tilde{f} - 0.689\tilde{g}$
4.98	4.94	-4500.	-4484.	$-0.998\tilde{p} + 0.042\tilde{d} - 0.039\tilde{f} + 0.000\tilde{g}$
5.98	5.93	-3120.	-3121.	$-0.998\tilde{p} + 0.042\tilde{d} - 0.039\tilde{f} + 0.000\tilde{g}$
6.98	6.93	-2285.	-2302.	$-0.998\tilde{p} + 0.042\tilde{d} - 0.039\tilde{f} + 0.000\tilde{g}$
7.98	7.93	-1745.	-1771.	$-0.998\tilde{p} + 0.042\tilde{d} - 0.039\tilde{f} + 0.000\tilde{g}$
8.98	8.93	-1376.	-1409.	$-0.998\tilde{p} + 0.042\tilde{d} - 0.039\tilde{f} + 0.000\tilde{g}$
9.98	9.93	-11123.	-1148.	$-0.998\tilde{p} + 0.042\tilde{d} - 0.039\tilde{f} + 0.000\tilde{g}$

tableau(23): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[8] pour la série 0.98 $^2\Pi$.

Série 0.36 $^2\Pi$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
2.56	2.57	-16600.	-16728.	$-0.486\tilde{p} - 0.348\tilde{d} - 0.797\tilde{f} - 0.082\tilde{g}$
3.42	3.45	-9200.	-9437.	$-0.007\tilde{p} - 0.233\tilde{d} - 0.132\tilde{f} - 0.963\tilde{g}$
4.37	4.39	-5690.	-5765.	$+0.035\tilde{p} + 0.984\tilde{d} - 0.173\tilde{f} + 0.036\tilde{g}$
5.36	5.39	-3777.	-3867.	$+0.035\tilde{p} + 0.985\tilde{d} + 0.171\tilde{f} + 0.008\tilde{g}$
6.36	6.39	-2687.	-2766.	$+0.035\tilde{p} + 0.985\tilde{d} + 0.171\tilde{f} + 0.008\tilde{g}$

tableau(24): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[8] pour la série 0.36 $^2\Pi$.

0.6.3 La série d'états de la symétrie ${}^2\Delta$:

Série 0.14 ${}^2\Delta$				
ν_{obs}	ν_{th}	$E_{th}(cm^{-1})$	$E_{obs}(cm^{-1})$	Composition
2.08	2.15	-23700.	-25421.	$+0.881\tilde{d} + 0.474\tilde{f}$
3.14	3.15	-11060.	-11130.	$+0.997\tilde{d} + 0.078\tilde{f}$
4.14	4.145	-6390.	-6403.	$+0.972\tilde{d} + 0.226\tilde{f} + 0.067\tilde{g}$
5.14	5.14	-4150.	-4215.	$+0.975\tilde{d} + 0.221\tilde{f} + 0.011\tilde{g}$
6.14	6.14	-2910.	-2967.	$+0.975\tilde{d} + 0.222\tilde{f} + 0.011\tilde{g}$
7.14	7.14	-2150.	-2168.	$+0.975\tilde{d} + 0.222\tilde{f} + 0.011\tilde{g}$
8.14	8.14	-1650.	-1706.	$+0.975\tilde{d} + 0.222\tilde{f} + 0.011\tilde{g}$
9.14	9.14	-1310.	-1363.	$+0.975\tilde{d} + 0.222\tilde{f} + 0.011\tilde{g}$

tableau(25): Comparaison entre nos résultats et les valeurs observées[8] pour la série 0.14 ${}^2\Delta$.

0.7 Comparaison des résultats avec d'autres études théoriques:

Comparaison entre nos résultats et ceux des études théoriques antérieures						
états	$X^2\Sigma^+$	$B^2\Sigma^+$	$D^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$C^2\Pi$	$B'^2\Delta$
$E_{obs}(cm^{-1})$	0	18841.31	30124. ^(f)	16512.	30270. ^(f)	21577. ^(g)
$E(cm^{-1})^{(a)}$	-120.	20630.	30000.	17230.	30400.	23300.
$E(cm^{-1})^{(e)}$	0	20069	32741.	17712.	32765.	24851.
$E^{(a)} - E_{obs}$	-120.	+1789.	+124.	+718.	+130.	+1723.
$E^{(e)} - E_{obs}$	0	1228.	2617.	1200.	2495.	3274.
$E(cm^{-1})^{(c)}$	0	18620.	—	16340.	29850.	17690.
$E(cm^{-1})^{(d)}$	0	21275.	—	17788.	36787.	22552
$E^{(c)} - E_{obs}$	0	-221.	—	-172.	-420.	-3887.
$E^{(d)} - E_{obs}$	0	2434.	—	1276.	6517.	975.

tableau(26):

^a : Nos résultats.

^e : Les résultats de la référence [1].

^c : Les résultats de la référence [4].

^d : Les résultats de la référence [3].

^f : Les résultats de la référence [10].

^g : Les résultats de la référence [9].

0.8 Valeurs des constantes spin-orbite:

état	$A_{SO_{th}}(cm^{-1})$	$A_{SO_{obs}}(cm^{-1})$	$\nu^3 A_{SO}$
$A^2\Pi$	83.40	71.	590.
$E'^2\Pi$	40.09	16.5	1183.
3.94 $^2\Pi$	19.75	—	1208.
4.94 $^2\Pi$	10.97	3.7	1322.
5.93 $^2\Pi$	4.34	2.1	905.
$C^2\Pi$	43.89	29.	745
$F^2\Pi$	24.14	9.2	991.
4.39 $^2\Pi$	8.78	—	743.
5.39 $^2\Pi$	4.34	2.	680.
$B'^2\Delta$	35.12	20.	349.
3.15 $^2\Delta$	5.5	3.	170.
4.145 $^2\Delta$	3.3	—	234.
5.14 $^2\Delta$	1.1	0.56	149.
6.14 $^2\Delta$	1.1	—	255.

tableau(27): Comparaison entre nos valeurs des constantes spin-orbite avec les valeurs observées.

0.9 Valeurs de la dérivée du défaut quantique dans les différentes séries:

Dérivée du défaut quantique pour les séries $^2\Sigma^+$ de CaF							
ν	1.52	1.97	2.54	2.92	3.19	3.55	3.88
$\frac{d\mu}{dR}$	1.0110	1.0108	1.2865	0.4074	0.4248	1.3445	0.5077
ν	4.18	4.54	4.88	5.14	4.54	5.88	
$\frac{d\mu}{dR}$	0.4270	1.3822	0.4918	0.4144	1.3973	0.4963	

tableau(28):

Dérivée du défaut quantique pour les séries $^2\Pi$ de CaF							
ν	1.92	2.95	3.45	3.94	4.39	4.94	5.39
$\frac{d\mu}{dR}$	-0.3457	1.1197	0.2137	0.5182	0.7184	0.5094	0.7329

tableau(29):

Dérivée du défaut quantique pour les séries $^2\Delta$ de CaF				
ν	2.15	3.15	4.145	5.14
$\frac{d\mu}{dR}$	0.5682	0.4624	0.4615	0.4577

tableau(30):

Bibliographie

- [1] P. Bündgen et al. Chem. Phys. Lett. Vol 176, Nø 5,: 407, 1991.
- [2] Erik. Westin. and Arne Rosén. Chem. Phys. Lett. Vol 149, Nø 3,: 239, 1988.
- [3] A. R. Allouche. et al. Chem. Phys. Vol 170,: 11, 1993.
- [4] T. Törring. et al. J. Chem. Phys. vol 90, Nø 9,: 4927, 1988.
- [5] Thèse de Zygmunt J. Jakubek. soutenue en février 1995 à Massachusetts Institute of Technology.
- [6] Zygmunt. J. Jakubek. and. al. J. Chem. Phys. 100,: 622, 1993.
- [7] A. Bernard, C. Effantin, E. Andrianavalona, J. Verges and R. F. Barrows., J. Mol. Spectr. Vol 152,: 174, 1992.
- [8] John M. Berg, James E. Murphy, Nicole A. Harris, and Robert W. Field., Phys. Rev. A, Vol 48, Nø 4,: 3012, 1993.
- [9] J. D'Incan, C. Effantin, A. Bernard, J. Verges and R. F. Barrow, J. Phys. B: At. Mol. . Opt. Phys. Vol. 24,: 171, 1991.

- [10] C. M. Gittins, N. A. Harris, R. W. Field, J. Verges, C. Effantin, A. Bernard, J. D'Incan, W. Ernst, P. Bündgen and B. Engels, *J. Mol. Spectr.* Vol. 161, : 303, 1993.
- [11] J. J. Zygmunt, N. A. Harris, R. W. Field, J. A. Gardner and E. Murad. *J. Chem. Phys.* Vol. 100, Nø 1, : 622, 1994.

ANNEXE II

Table des matières

I	Évolution de la matrice du défaut quantique	5
0.1	La molécule BaF	9
0.2	La molécule CaF	15
II	Orbitales et fonctions de voies du système BaF	21
0.3	Les orbitales moléculaires	26
0.3.1	La symétrie ${}^2\Sigma$:	27
0.3.2	La symétrie ${}^2\Pi$:	30
0.3.3	La symétrie ${}^2\Delta$:	32
0.3.4	La symétrie ${}^2\Phi$:	34
0.4	Les Solutions Ψ_β de l'Hamiltonien à courte-portée à $\nu = 5.0$	36
0.4.1	La symétrie ${}^2\Sigma$:	37
0.4.2	La symétrie ${}^2\Pi$:	40
0.4.3	La symétrie ${}^2\Delta$:	43
0.4.4	La symétrie ${}^2\Phi$:	45

Partie I

Évolution de la matrice du défaut quantique

La molécule BaF

0.1 La molécule BaF

Termes diagonaux de μ_Σ
de la molécule BaF

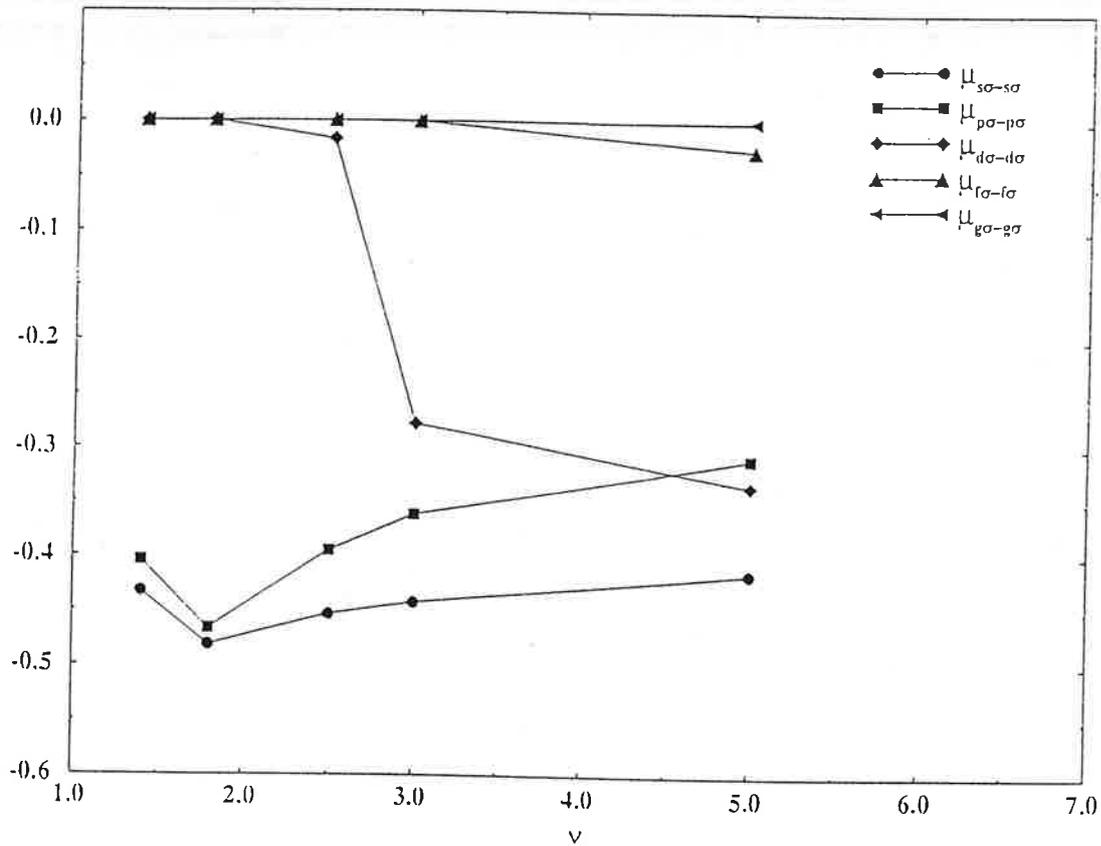


Fig:1A:

Termes de couplages dans μ_Σ
de la molécule BaF

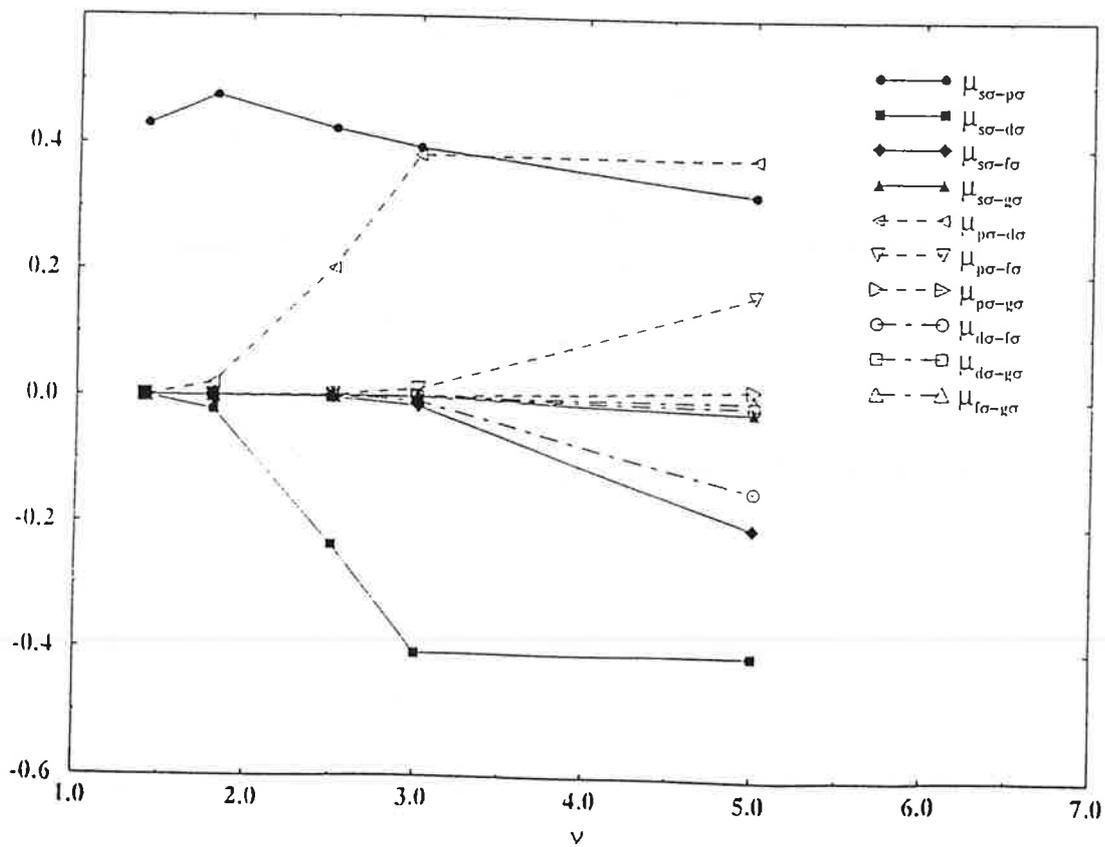


Fig:2A:

Termes diagonaux de μ_{π}
de la molecule BaF

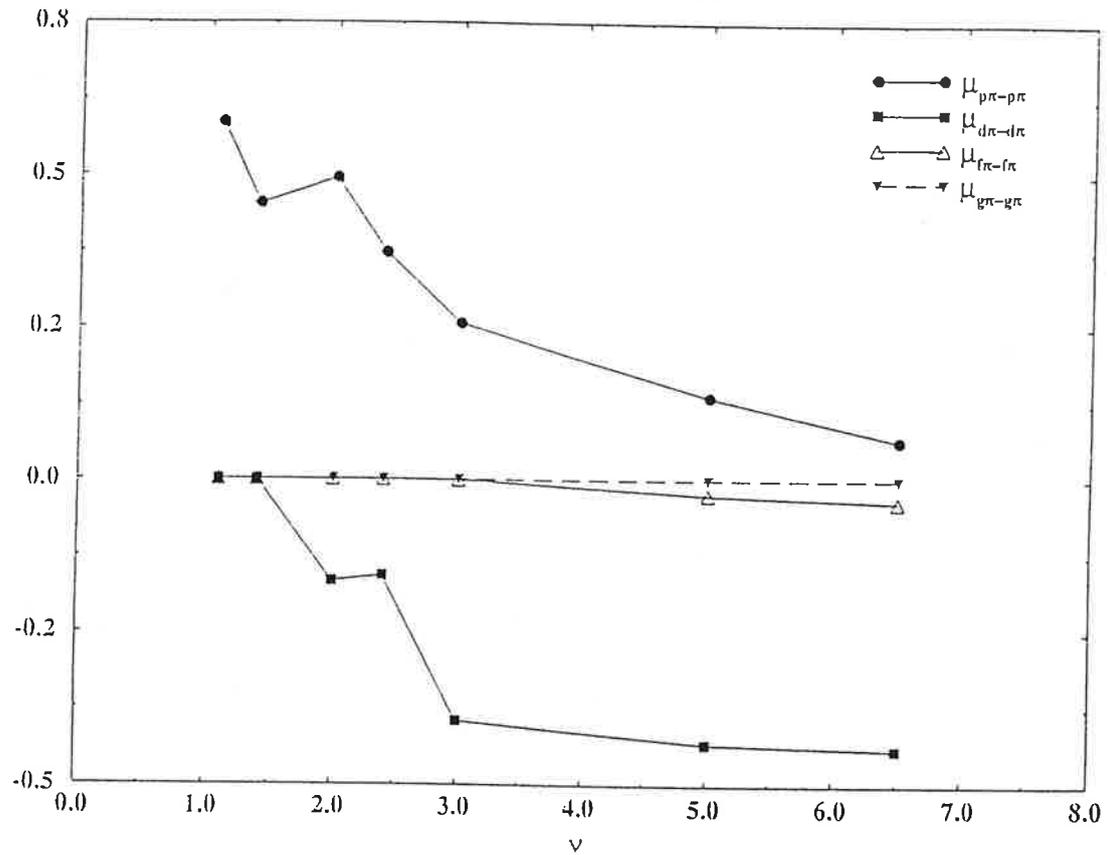


Fig:3A:

Termes de couplages dans μ_{π}
de la molecule BaF

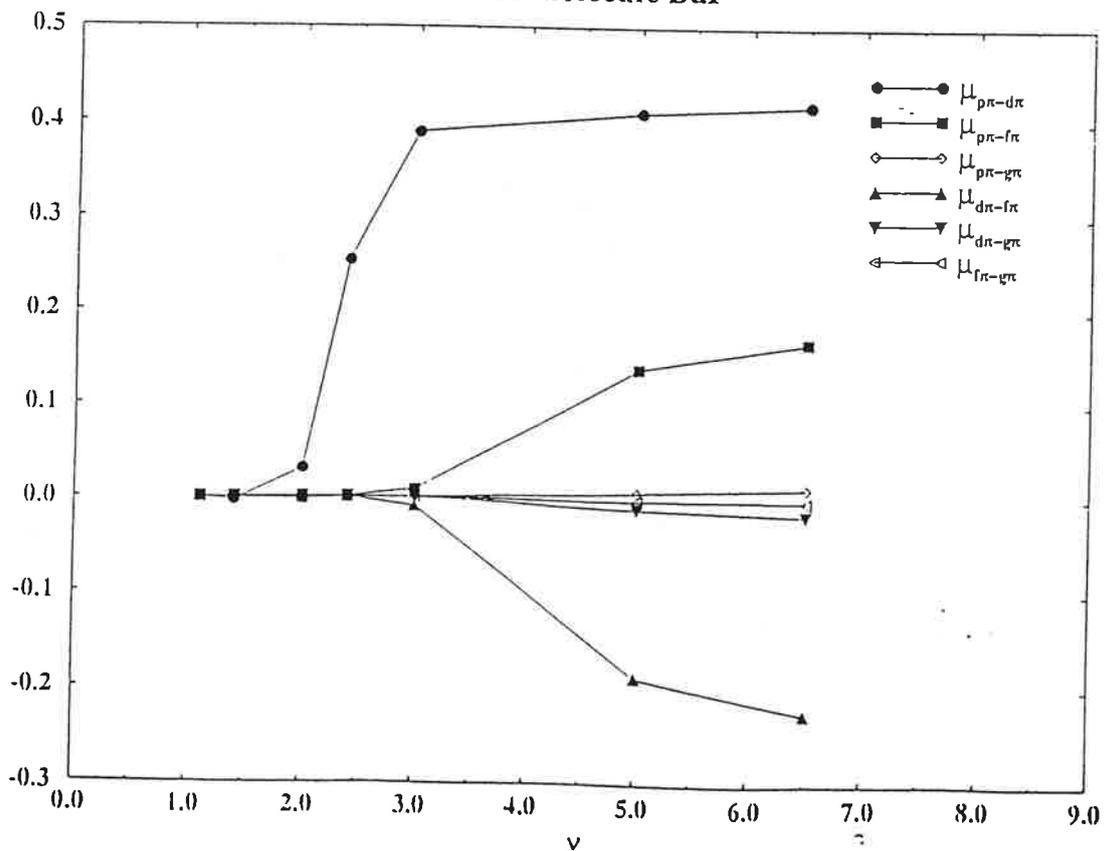


Fig:4A:

Termes diagonaux de μ_Δ
de la molécule BaF

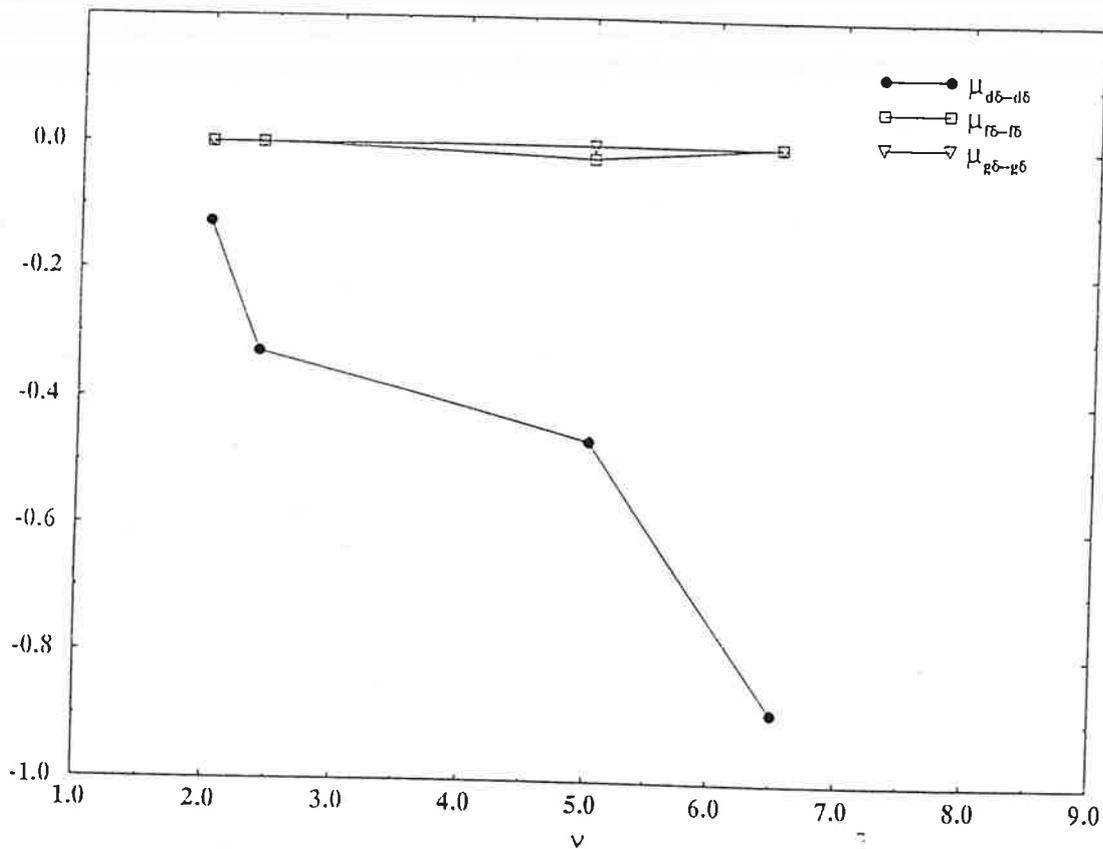


Fig:5A:

Termes de couplages dans μ_Δ
de la molécule BaF

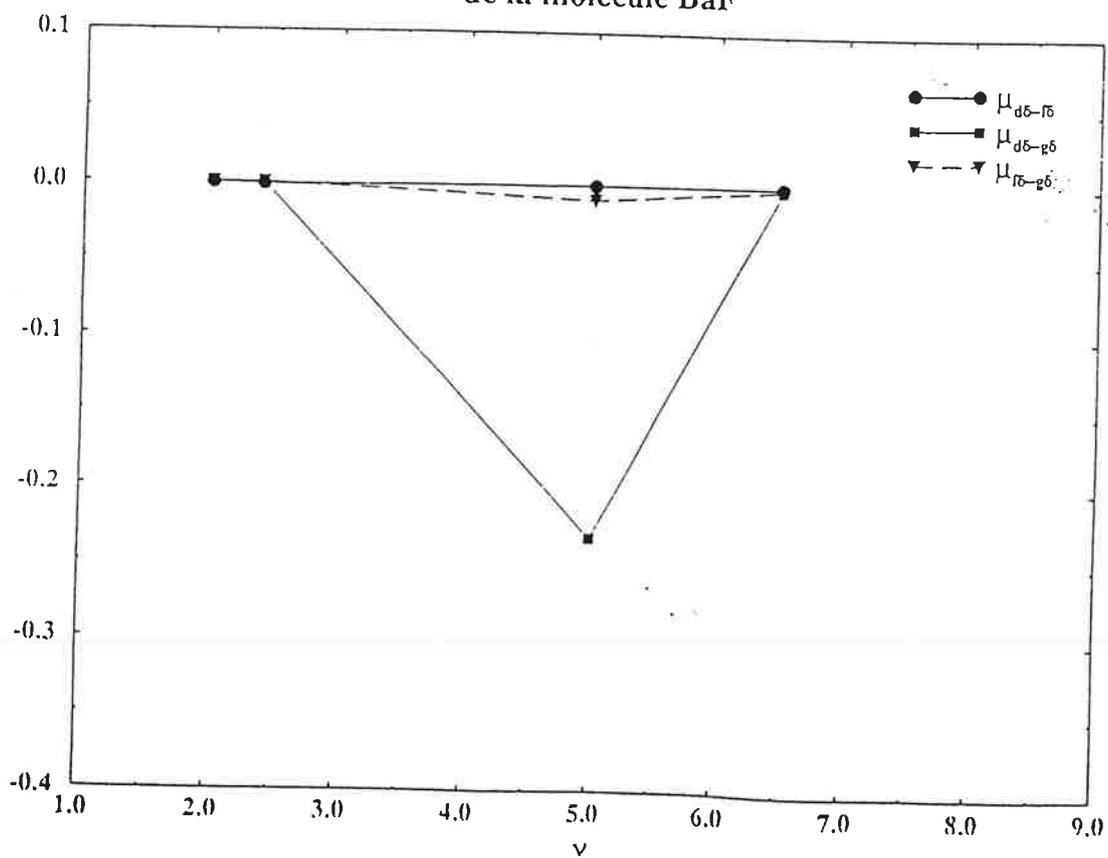


Fig:6A:

La molécule CaF

Termes diagonaux de μ_z
de la molecule CaF

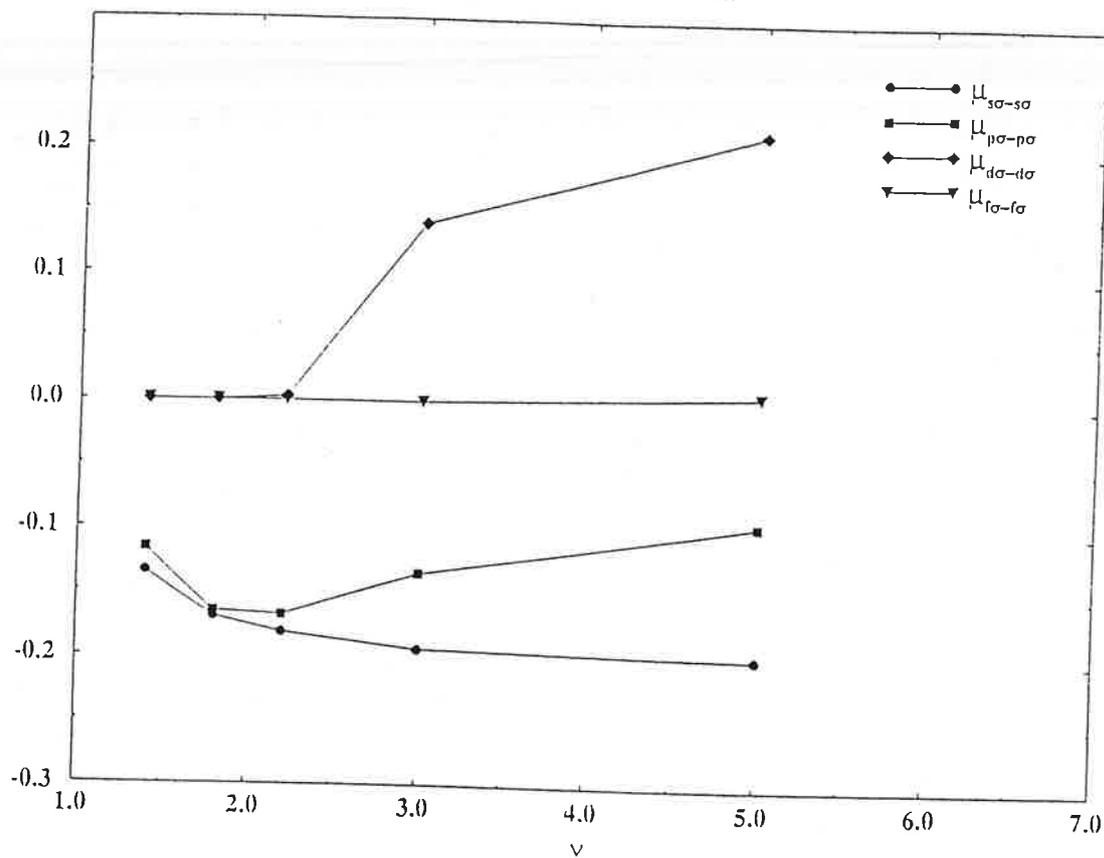


Fig:1B:

Termes de couplages dans μ_z
de la molecule CaF

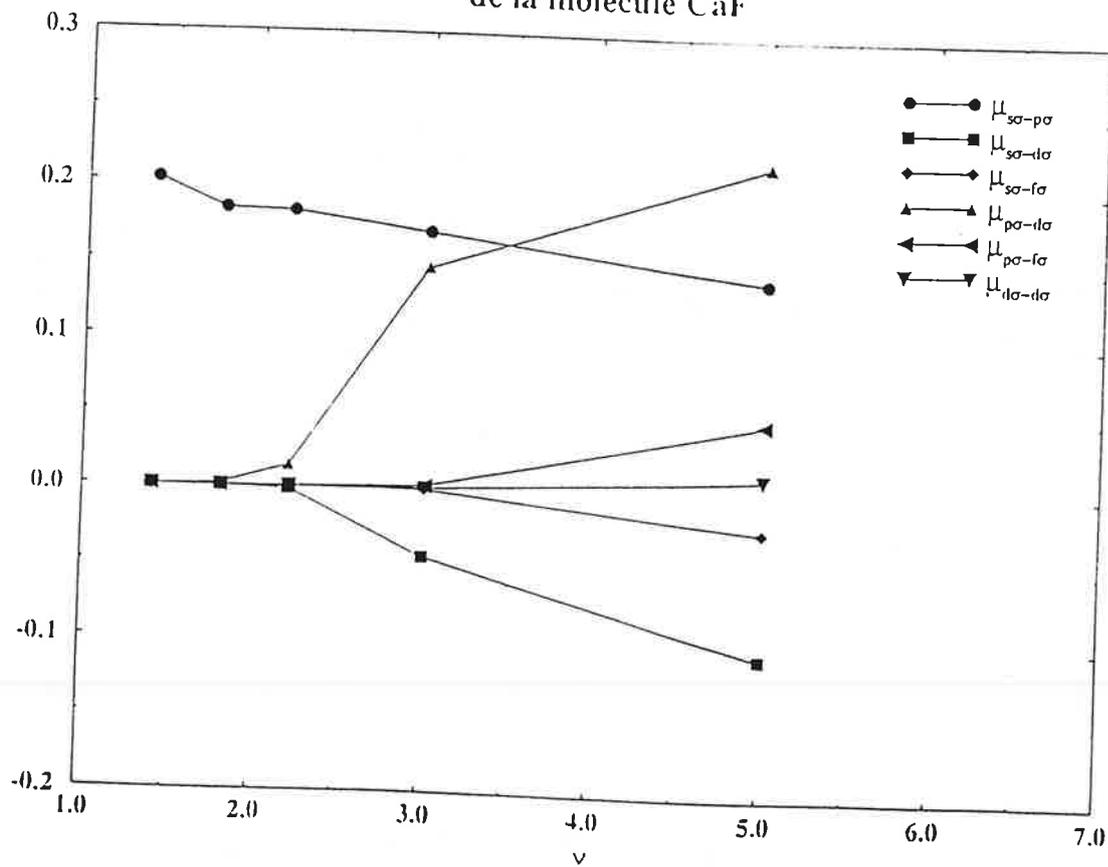


Fig:2B:

Termes de diagonaux de μ_{π}
de la molecule CaF

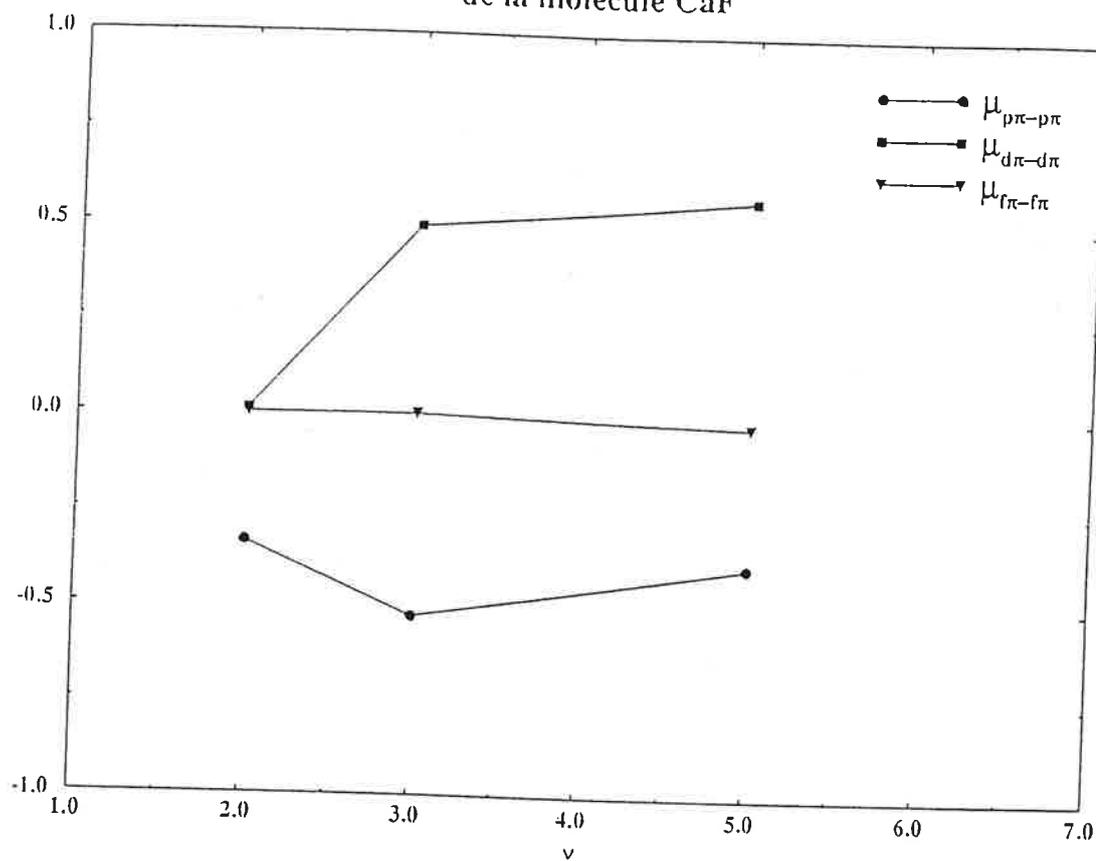


Fig:3B:

Termes de couplages dans μ_{π}
de la molecule CaF

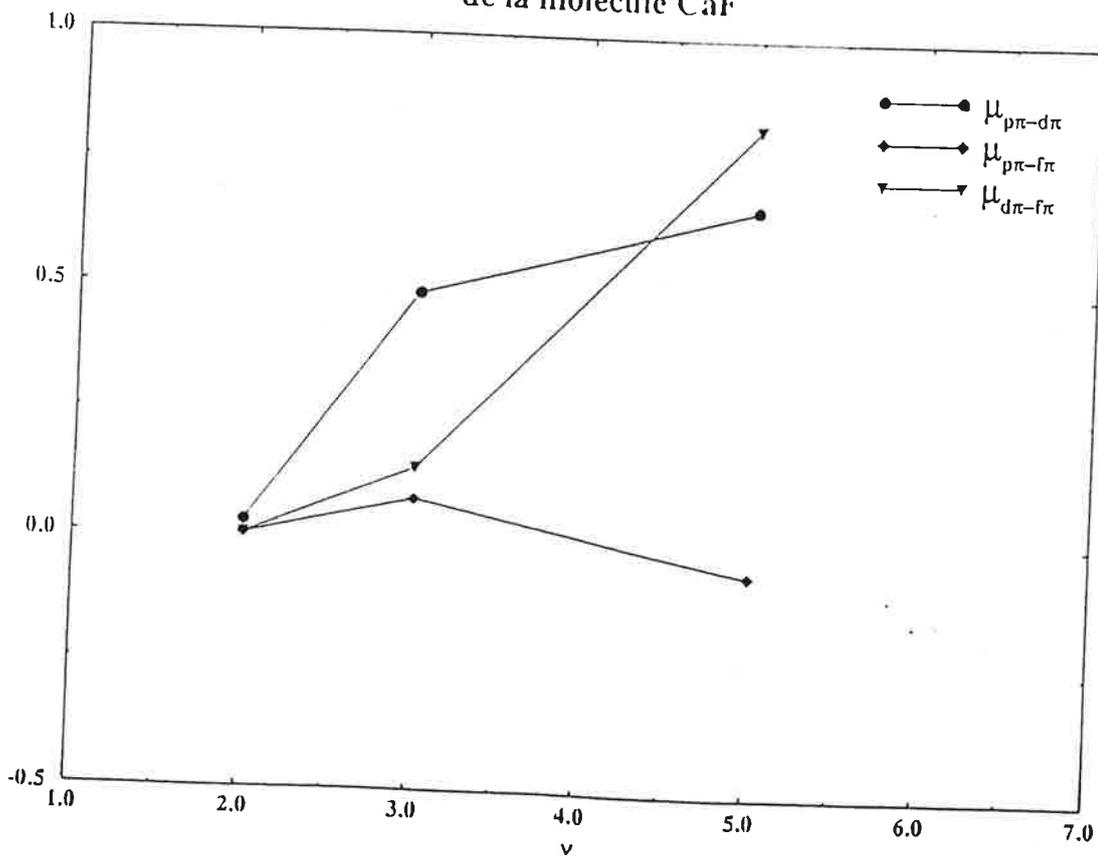


Fig:4B:

0.2. LA MOLÉCULE CaF

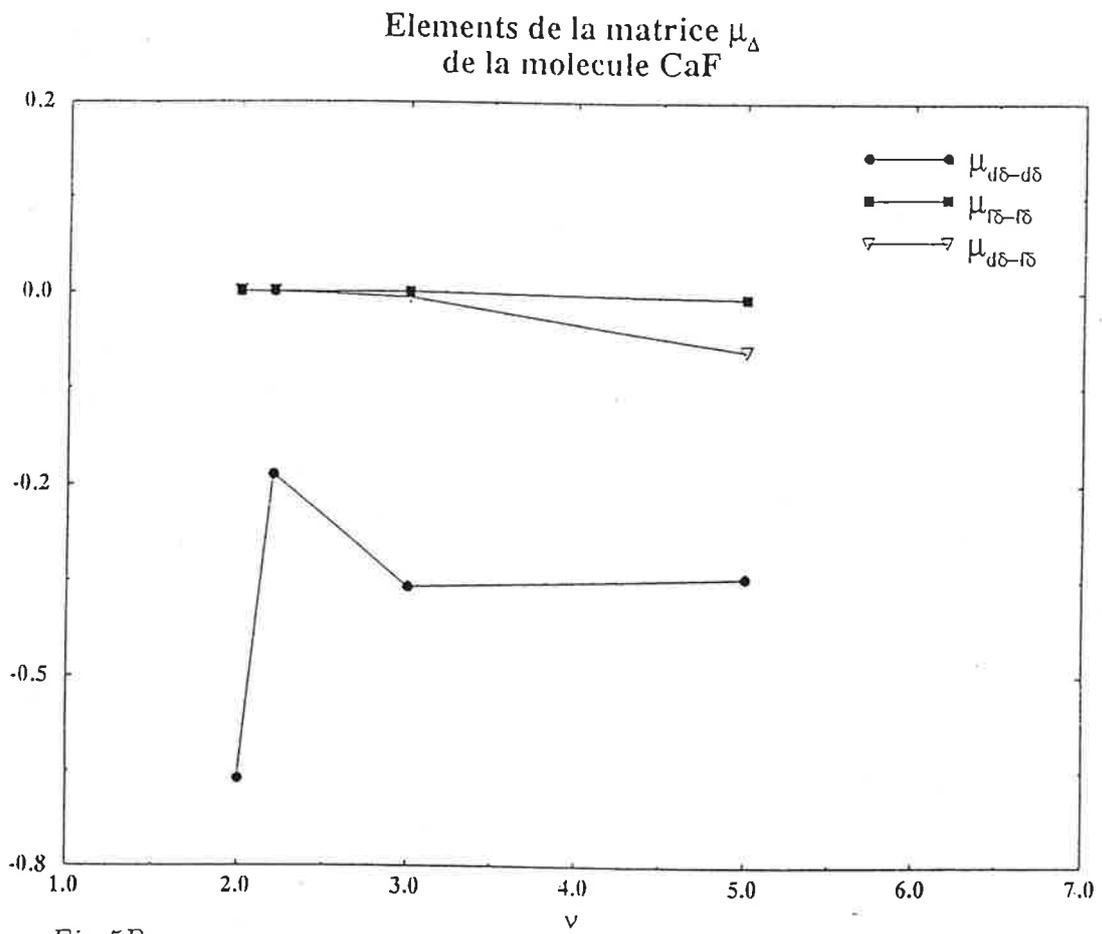


Fig:5B:

Partie II

Orbitales et fonctions de voies du système BaF

Dans cette partie consacrée à la présentation des différentes courbes, orbitales moléculaires et solutions de l'Hamiltonien à courte-portée du système BaF , les deux centres Ba^{++} et F^- ne sont pas représentés sur les courbes pour ne pas encombrer les graphes. La position du premier coïncide avec l'origine du référentiel $z = r_1 \cos(\theta_1) = 0$, $x = r_1 \sin(\theta_1) = 0$ et celle du deuxième avec le point $(x, z) = (0, 4.) u.a.$

La taille du coeur atomique de Ba^{++} est égale à $r_1 = r_{A1} = 1.0 u.a.$

Le rayon $r_1 = r_{A2}$ de la zone du calcul variationnel est de l'ordre de $10. u.a.$

La zone de réaction s'étend sur le volume de l'ellipsoïde $\xi_0 \cong 3.0$ ce qui correspond à une étendue en coordonnées sphériques centrées sur l'ion métallique de :

$$\begin{aligned} r_1(\xi, \eta) &= \frac{R}{2}(\xi + \eta) \\ \text{arctg}(\theta_1) &= \frac{\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}}{1 + \xi\eta} \quad r_1 \neq 0 \\ \phi_1 &= \phi \\ (\xi, \eta, \phi) &\in [1, \xi_0] \times [-1, +1] \times [0, 2\pi] \end{aligned}$$

et en coordonnées cartésiennes repérées par rapport à la même origine à:

$$\begin{aligned} Z &= r_1 \cos(\theta_1) \\ x &= r_1 \sin(\theta_1) \\ y &= r_1 \sin(\phi_1) \quad \phi_1 \in [0, 2\pi] \end{aligned}$$

où r_1 et θ_1 sont fonctions de ξ et η .

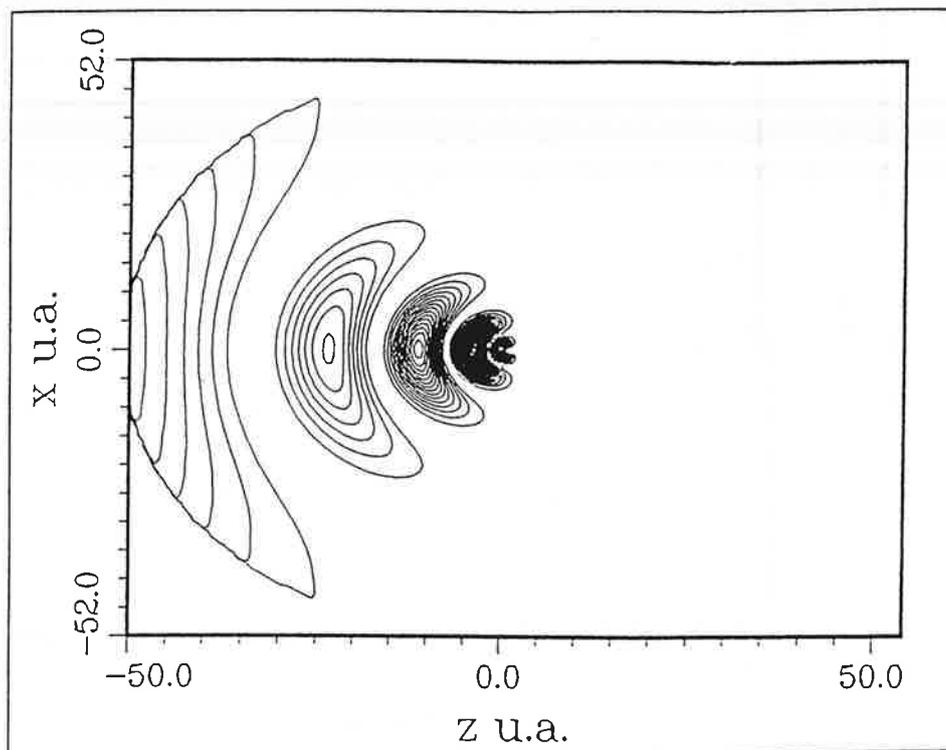
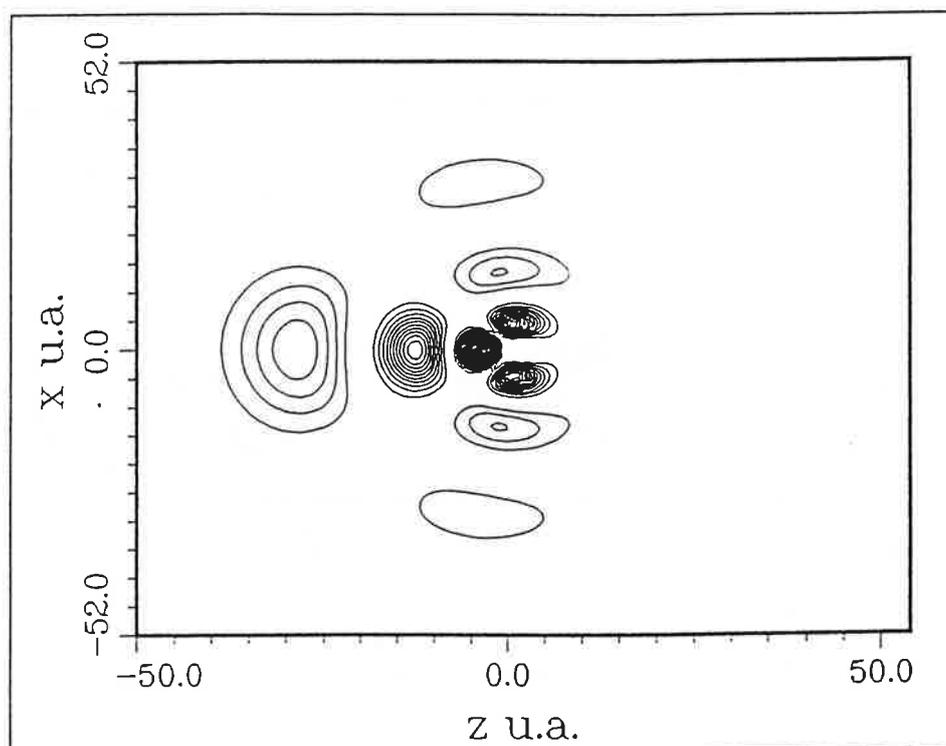
Lorsque le point (x, y, z) décrit l'ellipsoïde $\xi_0 \cong 3.0$, l'ordonnée z parcourt l'intervalle $[z_{min}, z_{max}]$ défini par:

$$\begin{aligned} z_{min} &= -r_{1min} = -r_1(3.0, -1.0) \cong -4.0 u.a \\ z_{max} &= +r_{1max} = +r_1(3.0, +1.0) \cong +8.0 u.a \end{aligned}$$

Les courbes d'*orbitales moléculaires* représentent le carré du produit $\tilde{f}_{\tilde{l}}\tilde{Y}_{\Lambda}^{\tilde{l}}$ de la fonction radiale et de surface pour $\tilde{l} = \Lambda, \dots, n - 1$, où $\Lambda = 0, 1, 2, 3$ définit la symétrie étudiée. Ces deux fonctions sont des solutions de l'équation de Schrödinger qui décrit le mouvement d'un électron dans un champ dipolaire.

Pour les solutions Ψ_{β} de l'Hamiltonien à courte-portée, nous avons tracé les fonctions d'ondes. Elles sont représentées par deux motifs qui correspondent aux signes de la fonction.

Les orbitales moléculaires calculées à
 $\nu = 5.0$

0.3.1 La symétrie $^2\Sigma$:Fig:1E: Orbitale moléculaire $\tilde{5}\sigma$.Fig:2E: Orbitale moléculaire $\tilde{p}\sigma$.

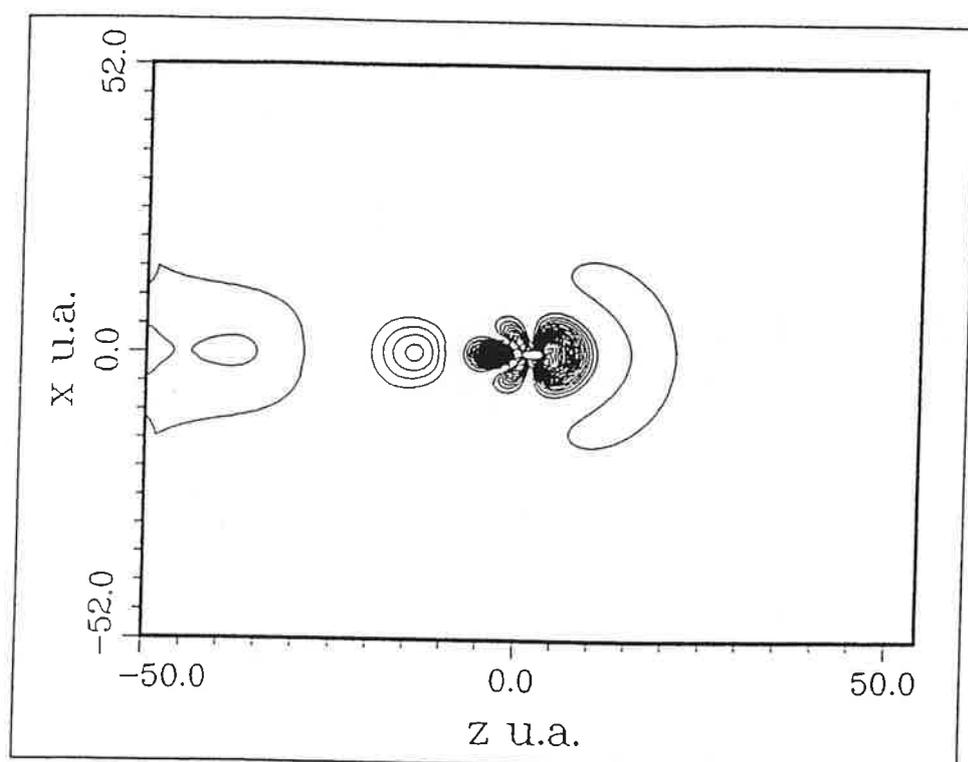


Fig:3E: Orbitale moléculaire $\tilde{d}\sigma$.

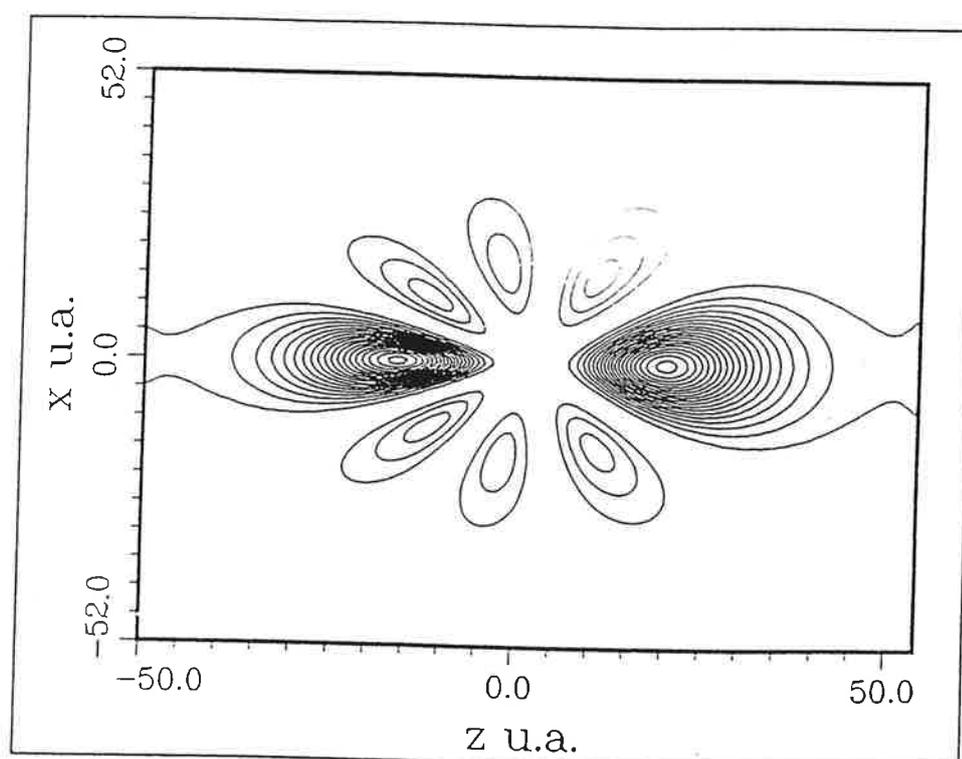


Fig:4E: Orbitale moléculaire $\tilde{f}\sigma$.

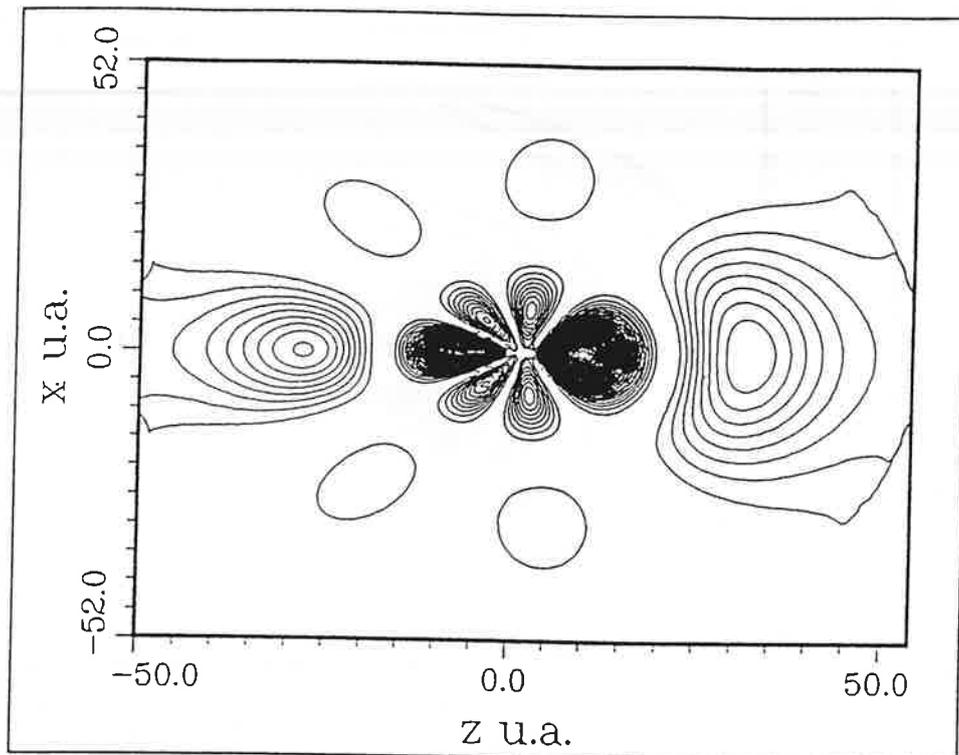


Fig:5E: Orbitale moléculaire $\tilde{g}\sigma$.

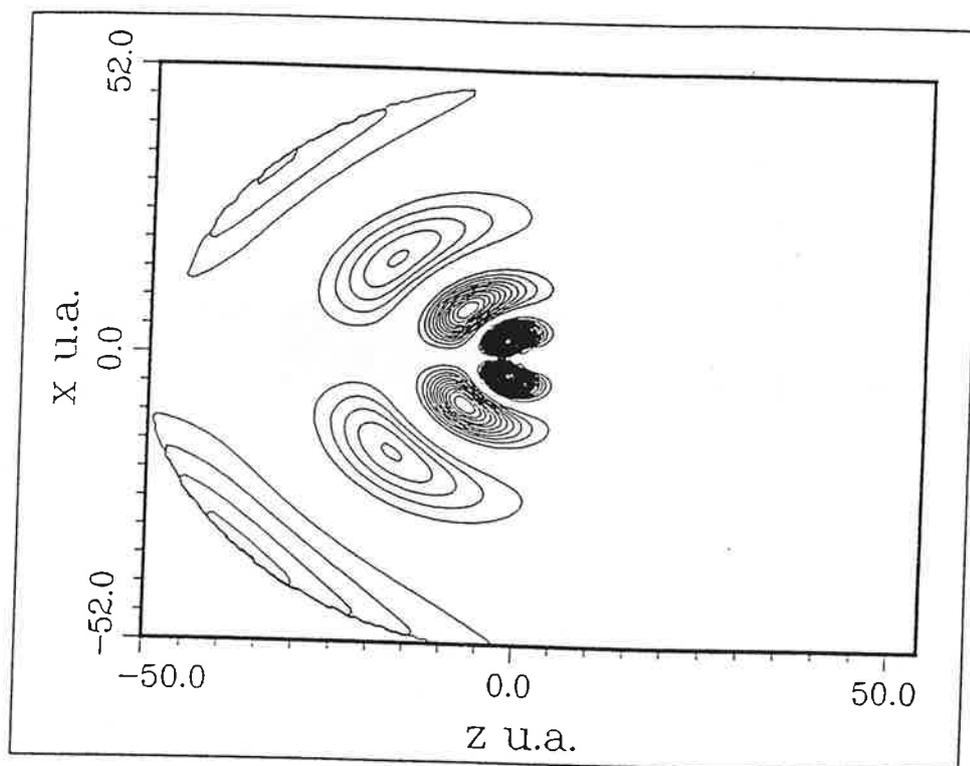
0.3.2 La symétrie $^2\Pi$:

Fig:6E: Orbitale moléculaire $\tilde{p}\pi$.

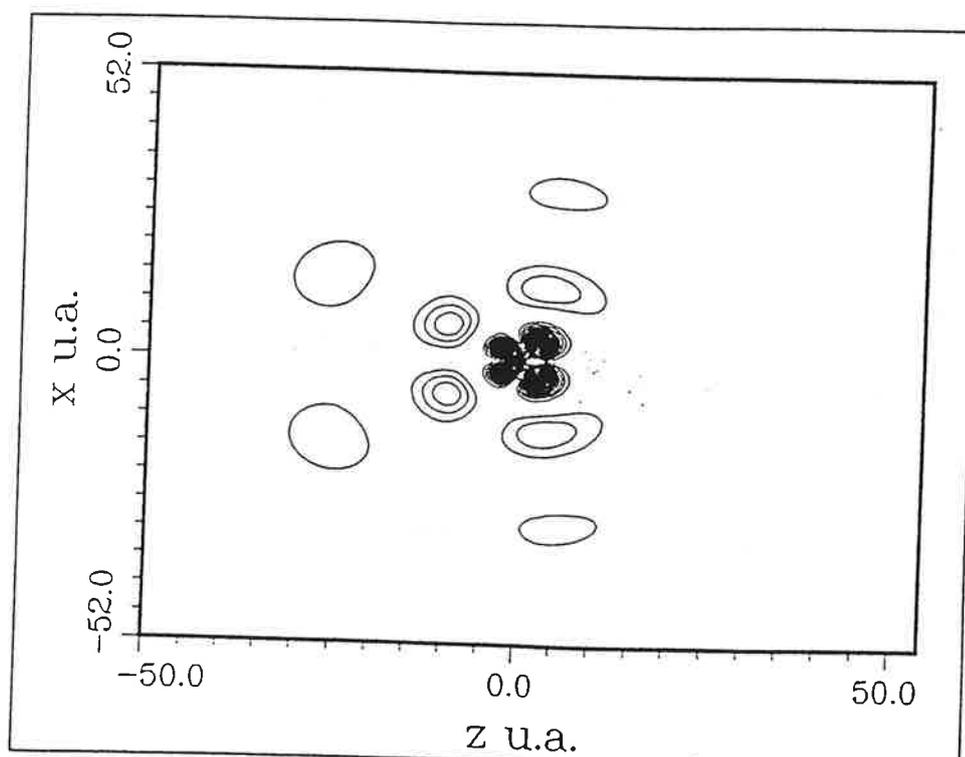


Fig:7E: Orbitale moléculaire $\tilde{d}\pi$.

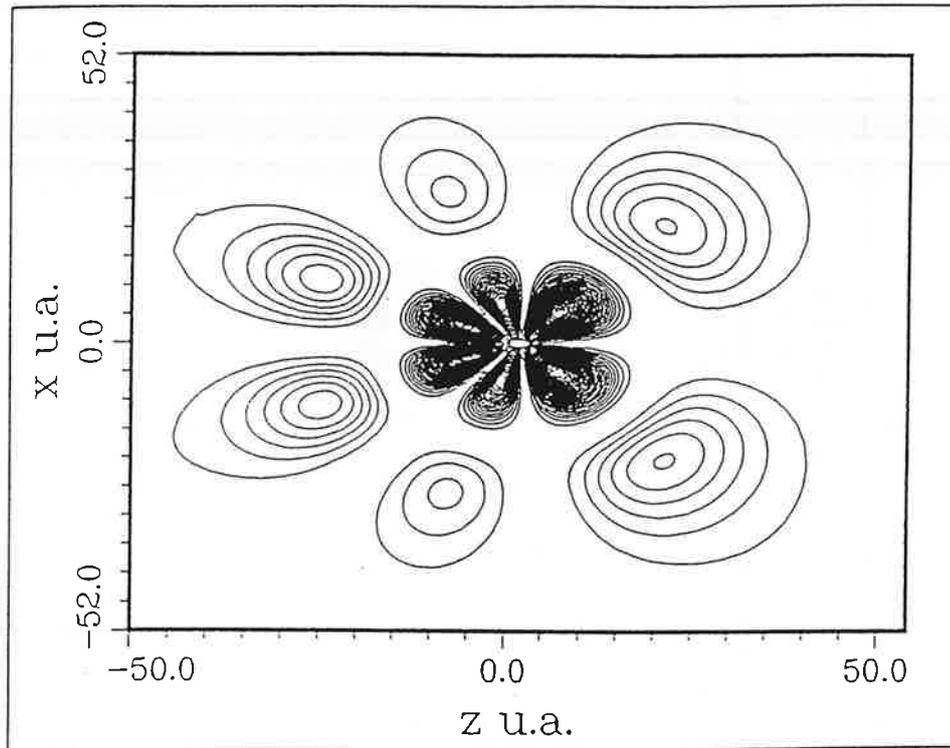


Fig:8E: Orbitale moléculaire $f\pi$.

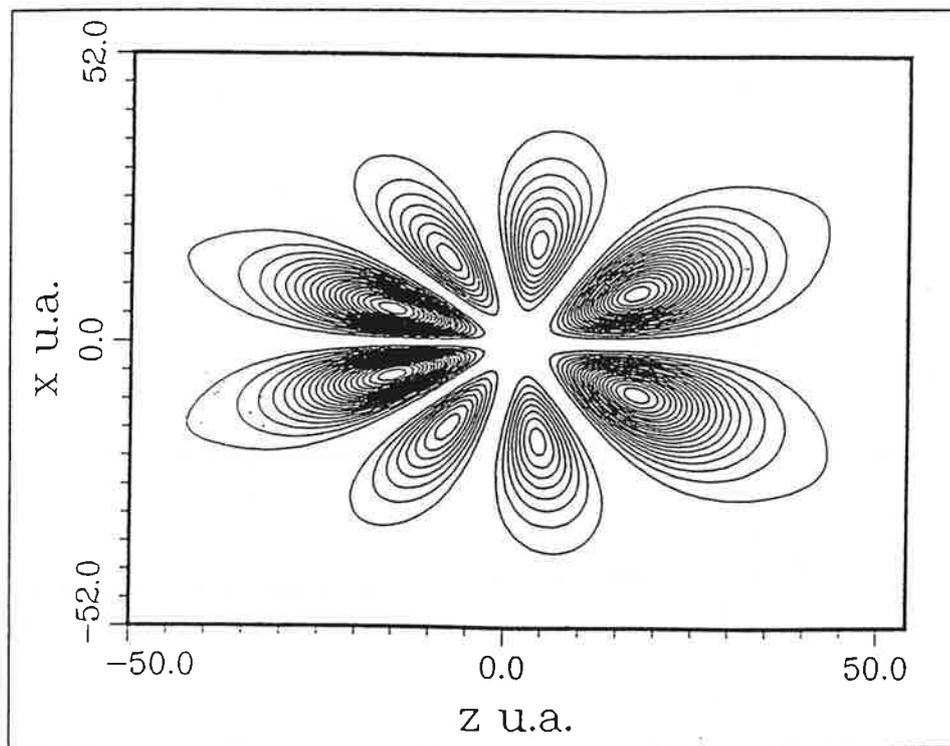


Fig:9E: Orbitale moléculaire $g\pi$.

0.3.3 La symétrie ${}^2\Delta$:

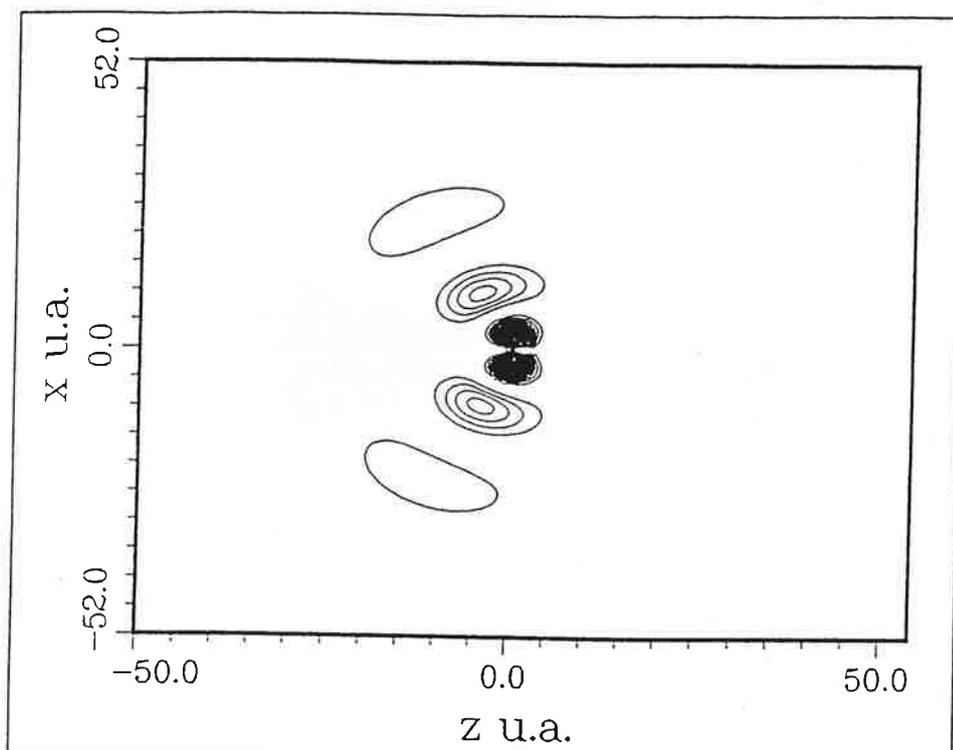


Fig:10E: Orbitale moléculaire $\tilde{d}\delta$.

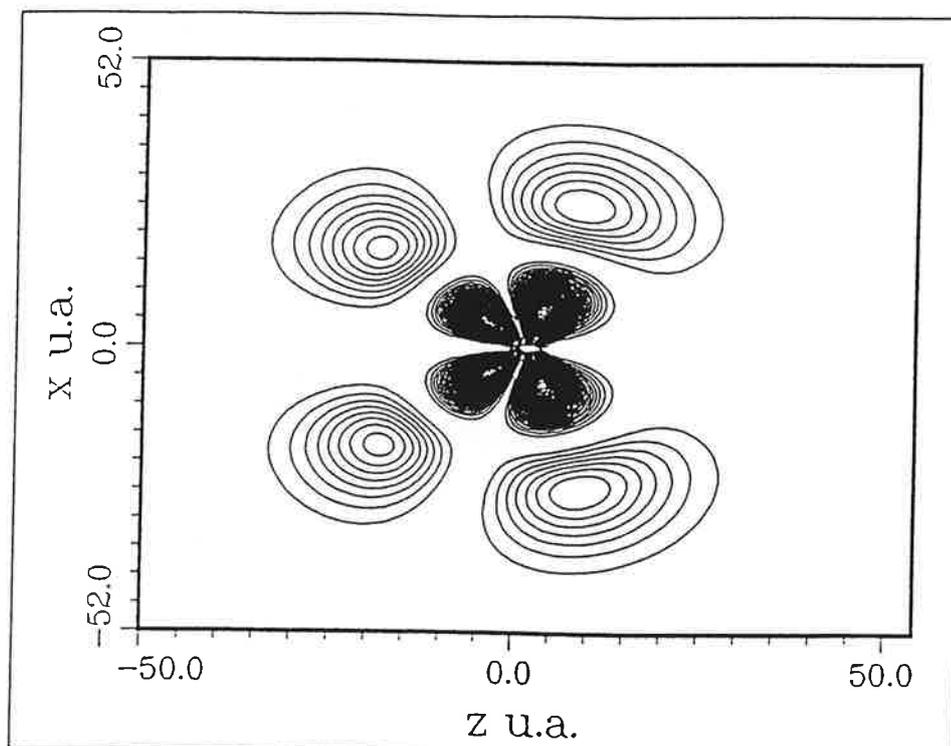


Fig:11E: Orbitale moléculaire $\tilde{f}\delta$.

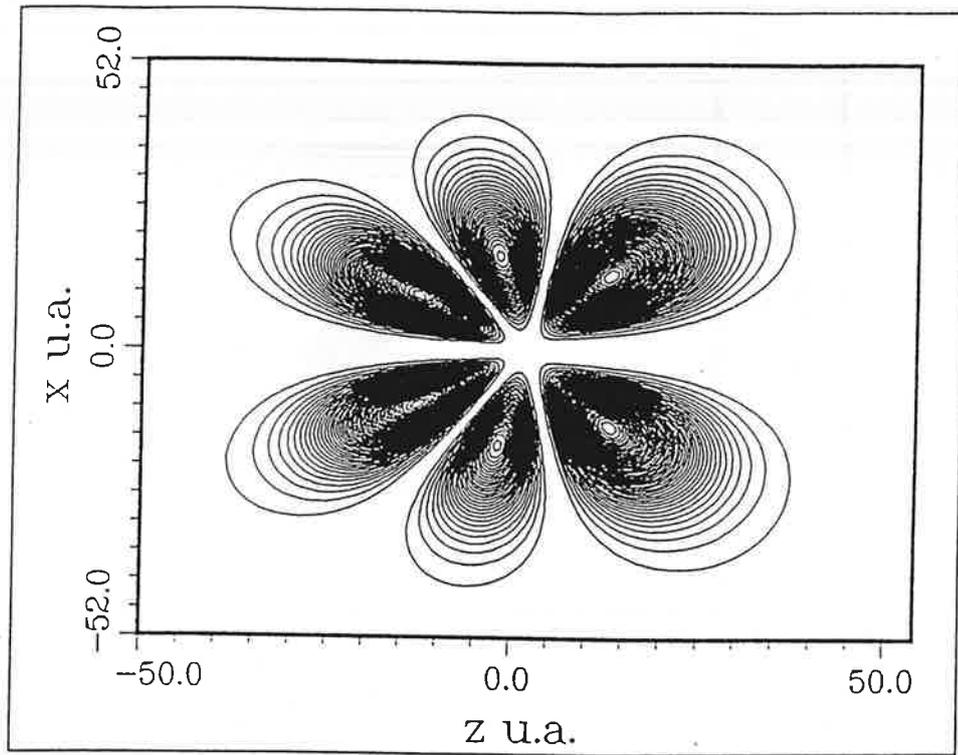
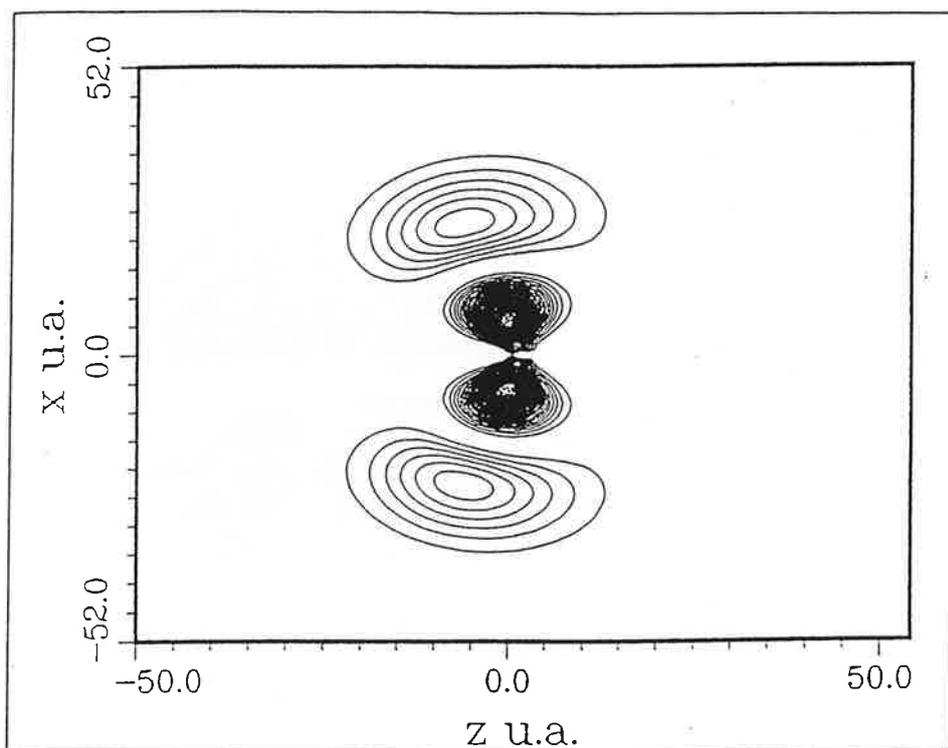
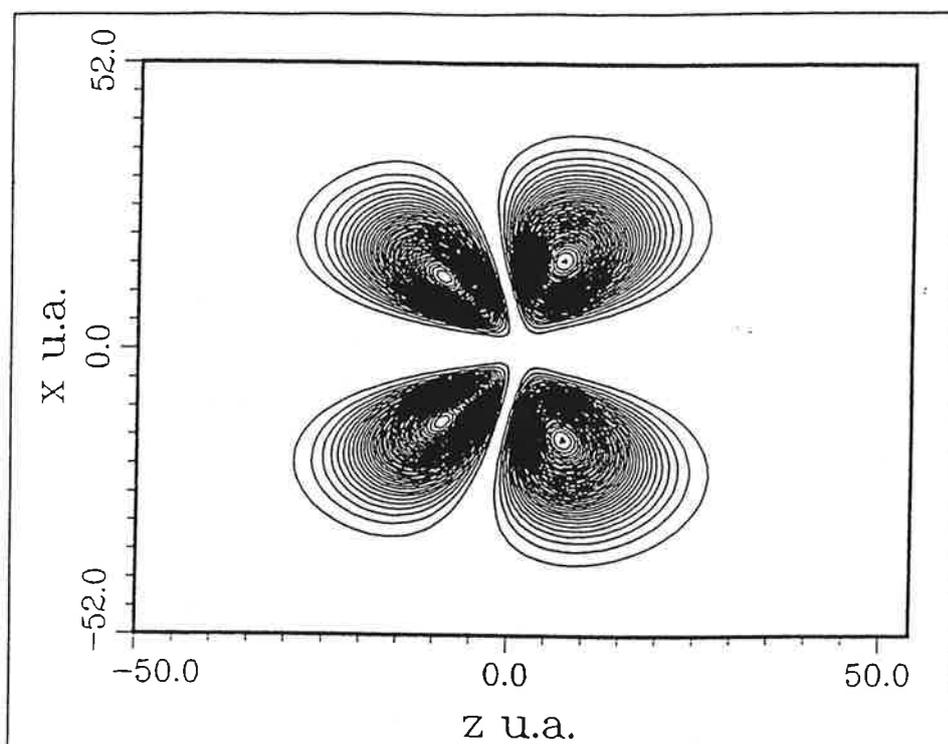


Fig:12E: Orbitale moléculaire $\tilde{g}\delta$.

0.3.4 La symétrie $^2\Phi$:*Fig:13E:* Orbitale moléculaire $\tilde{f}\phi$.*Fig:14E:* Orbitale moléculaire $\tilde{g}\phi$.

Les Solutions Ψ_β de l'Hamiltonien à
courte-portée à $\nu = 5.0$

0.4.1 La symétrie $^2\Sigma$:

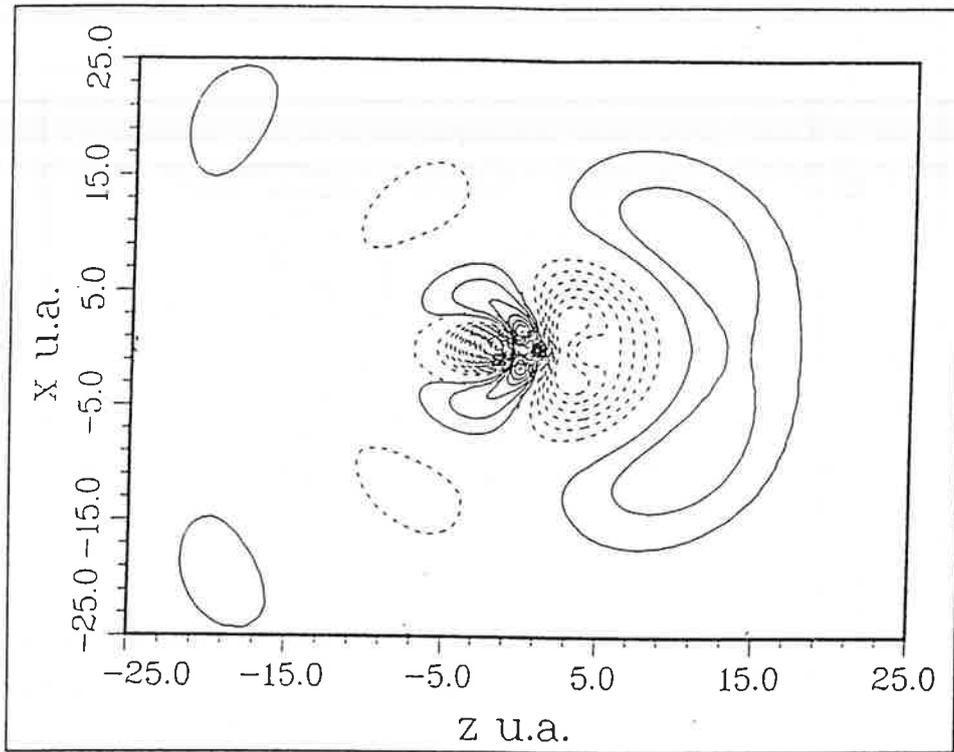


Fig:1F:

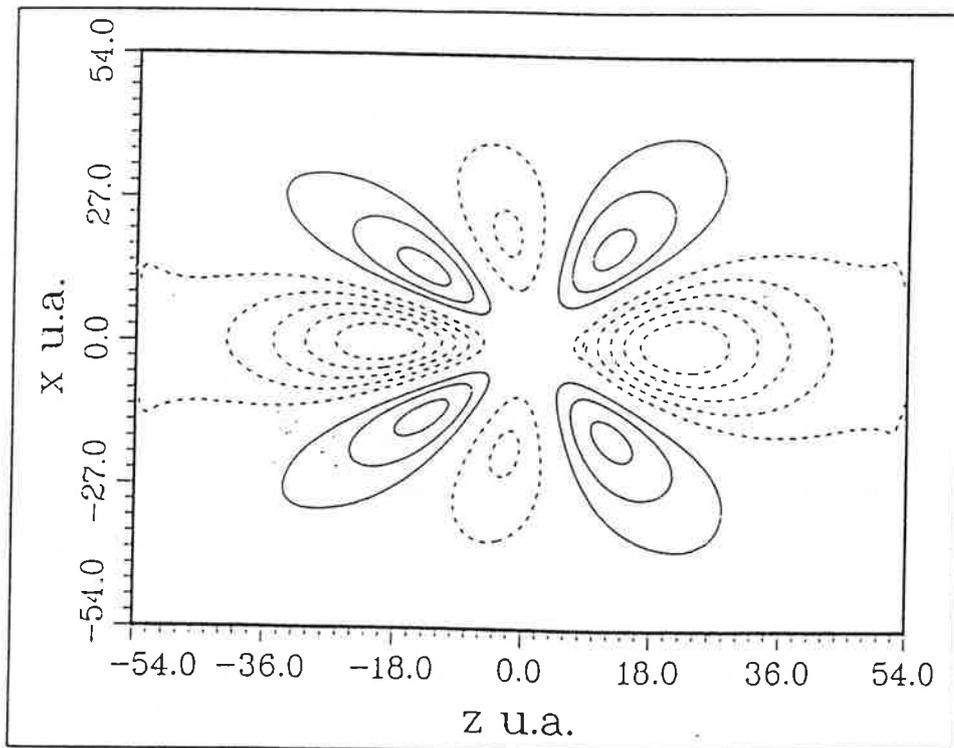
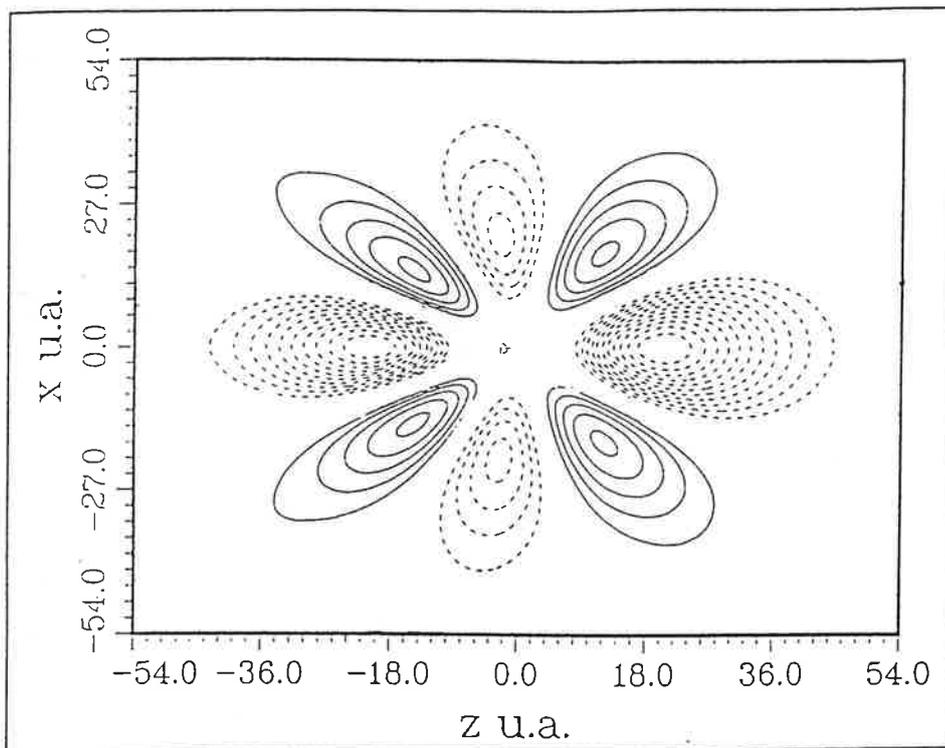
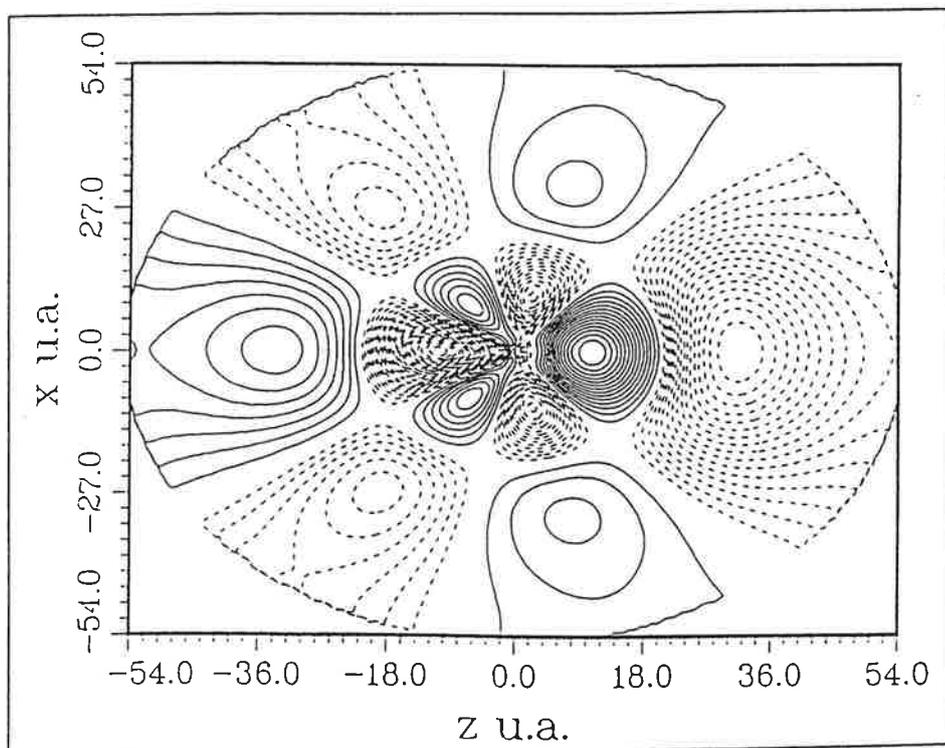


Fig:2F:

*Fig:3F:**Fig:4F:*

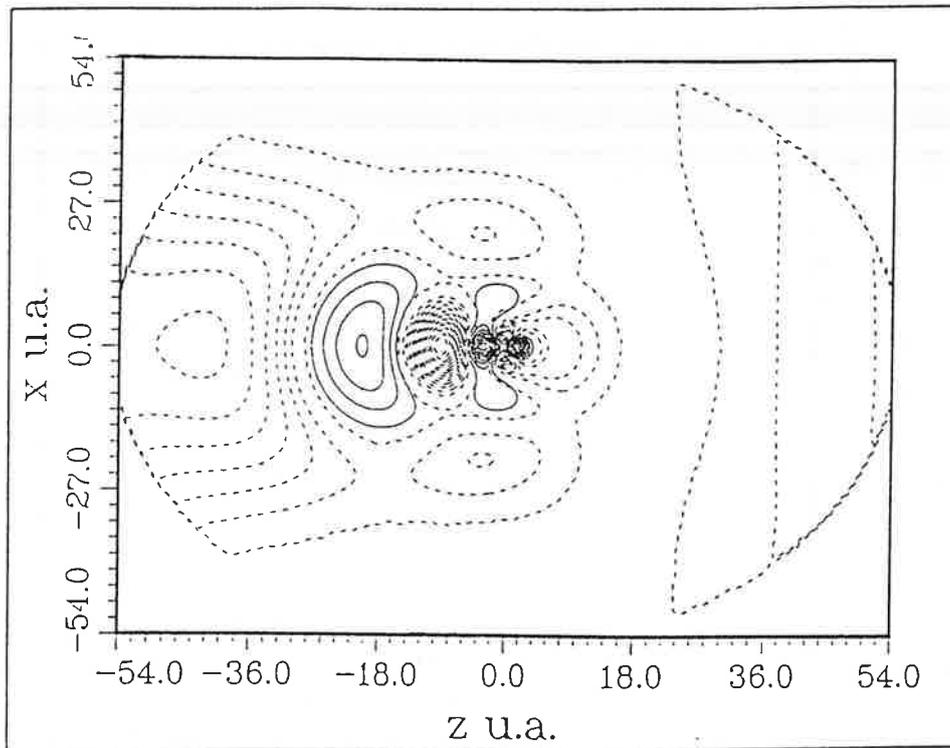


Fig:5F:

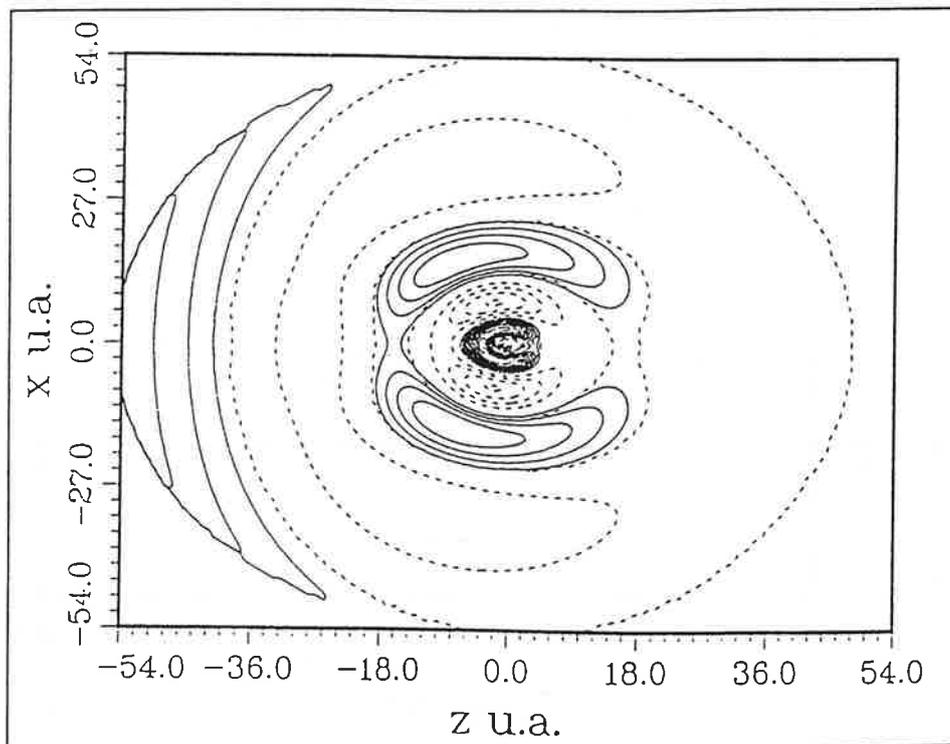


Fig:6F:

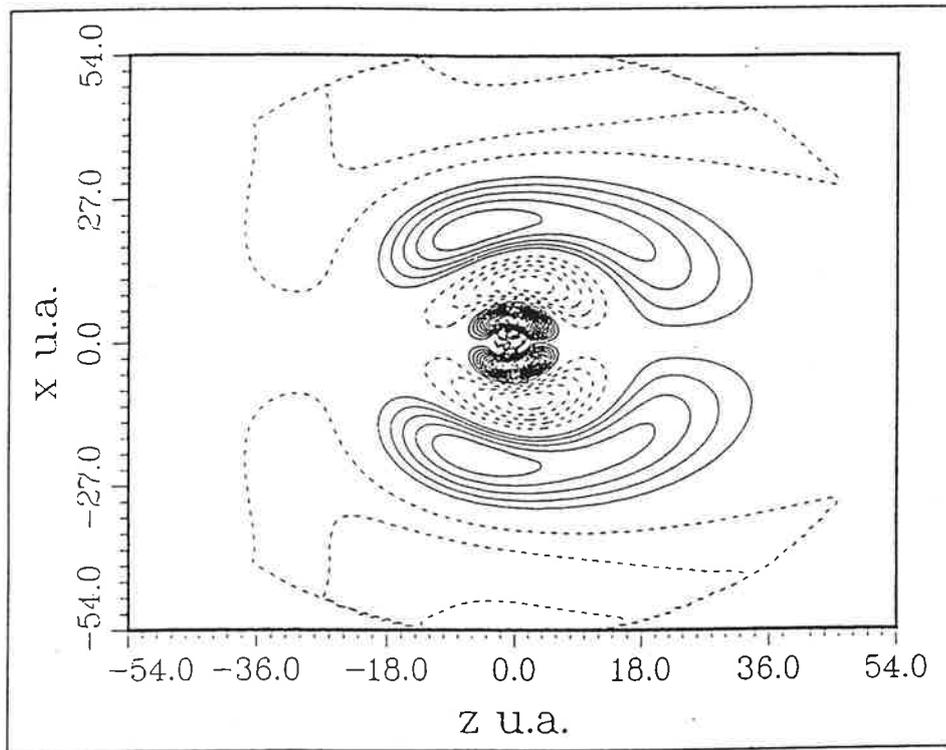
0.4.2 La symétrie $^2\Pi$:

Fig:7F:

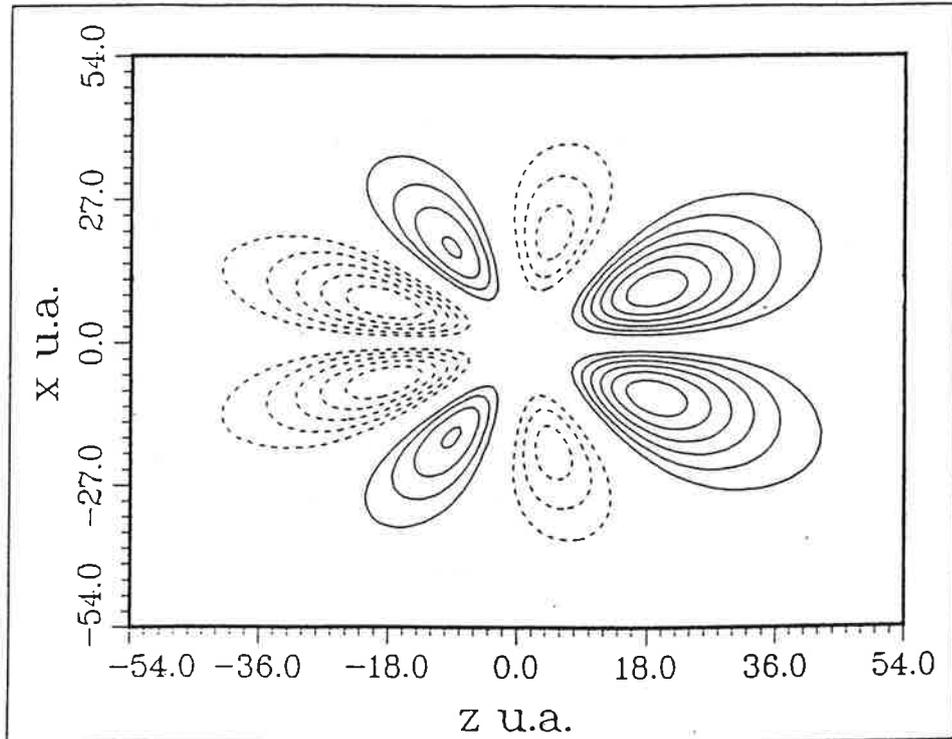


Fig:8F:

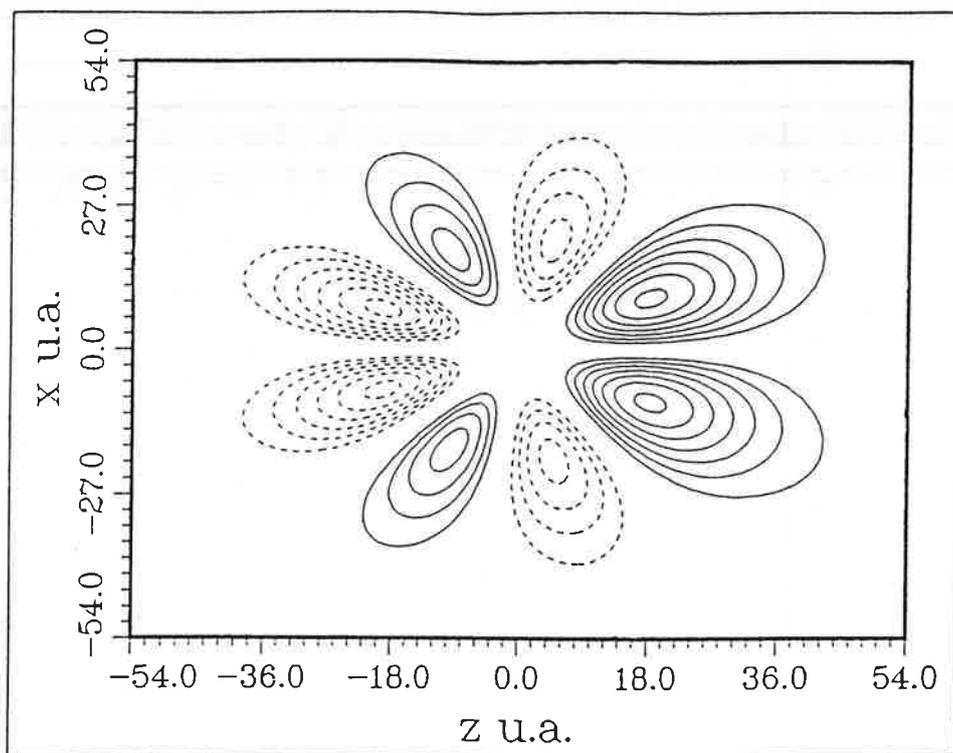


Fig:9F:

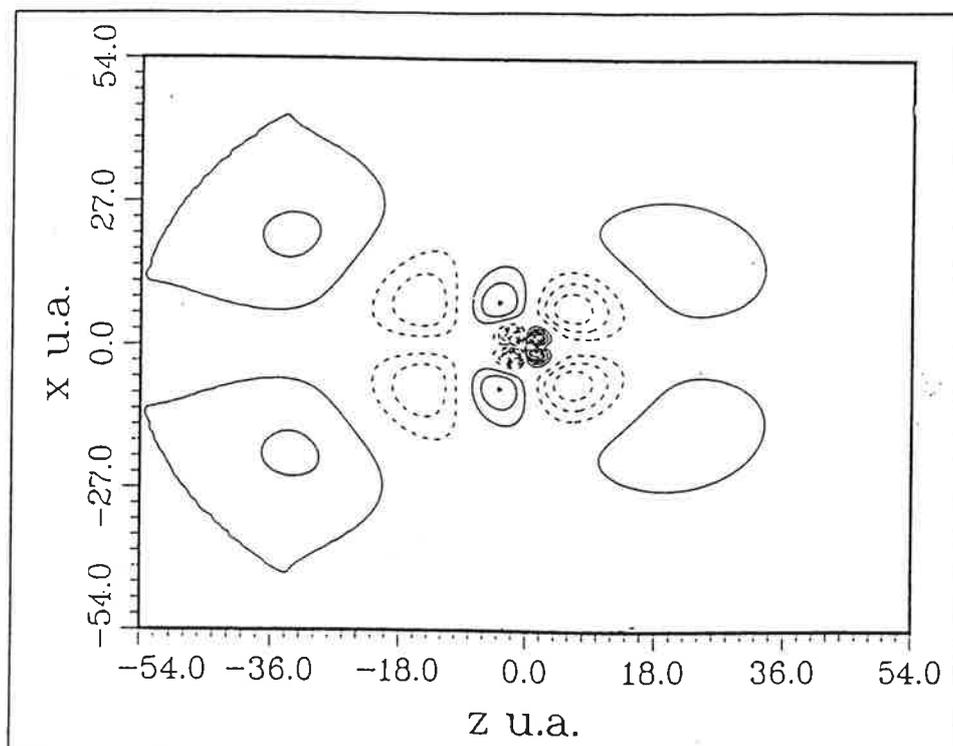


Fig:10F:

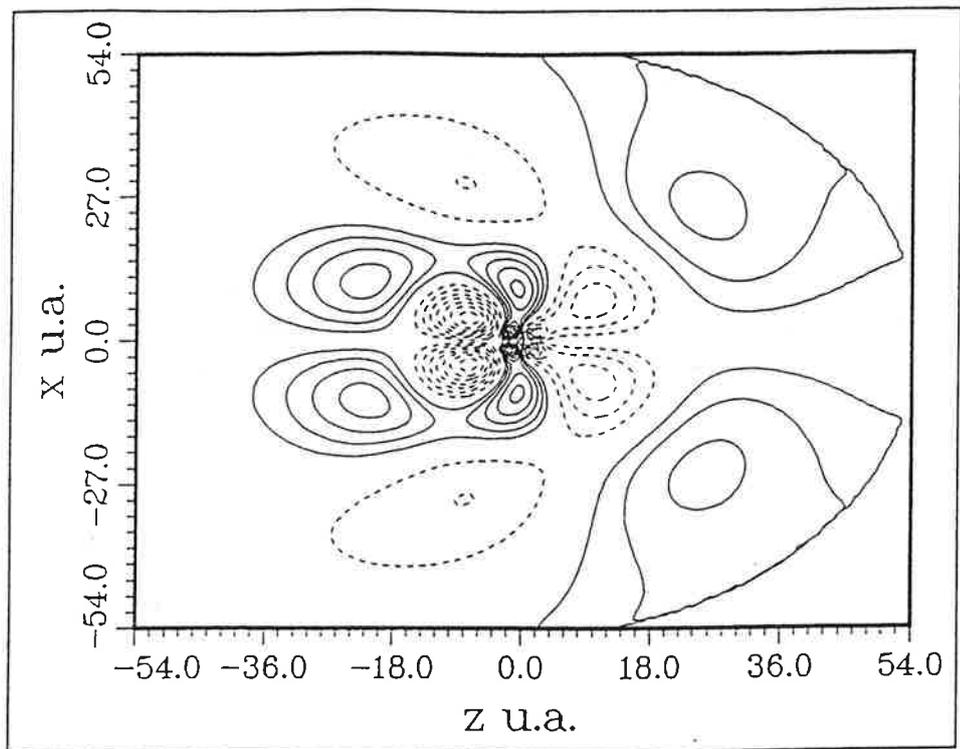


Fig:11F:

0.4.3 La symétrie $^2\Delta$:

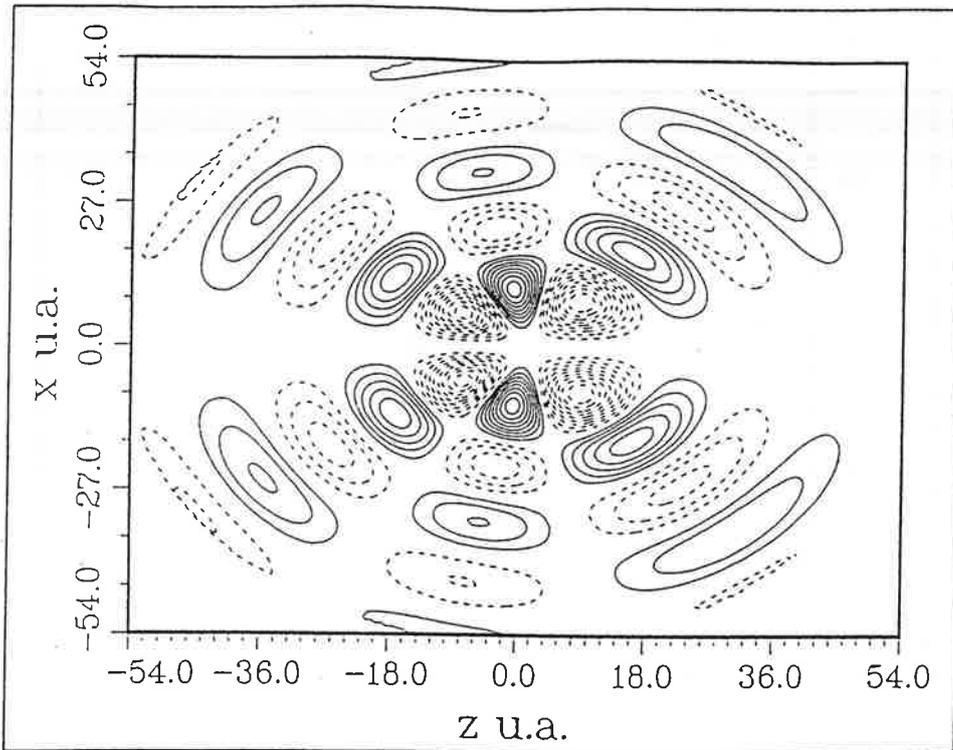


Fig:12F:

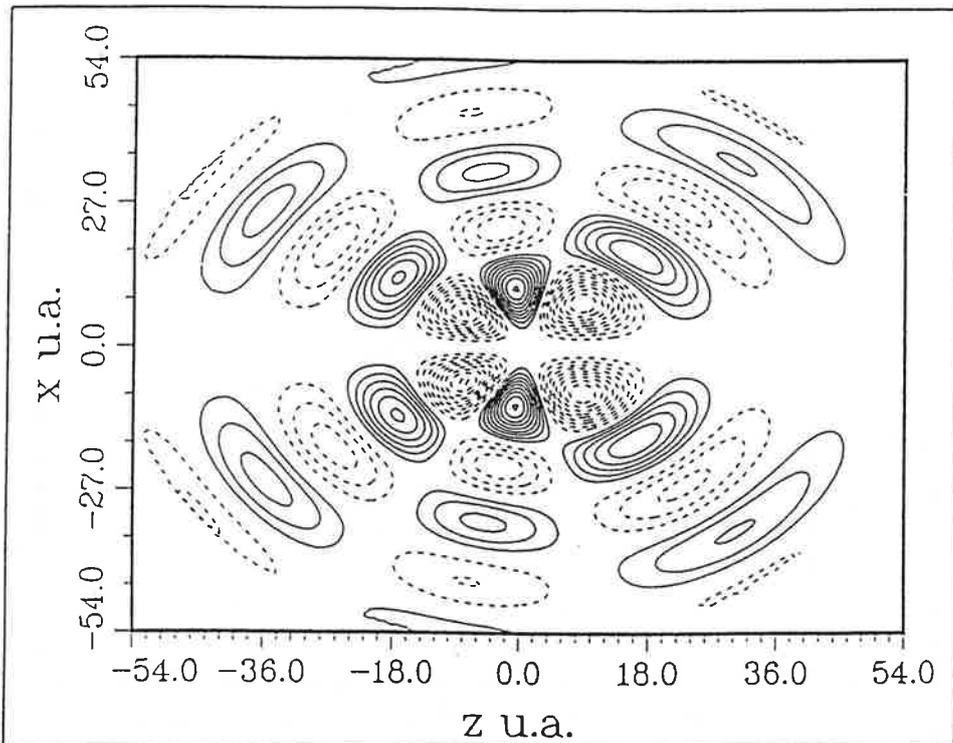


Fig:13F:

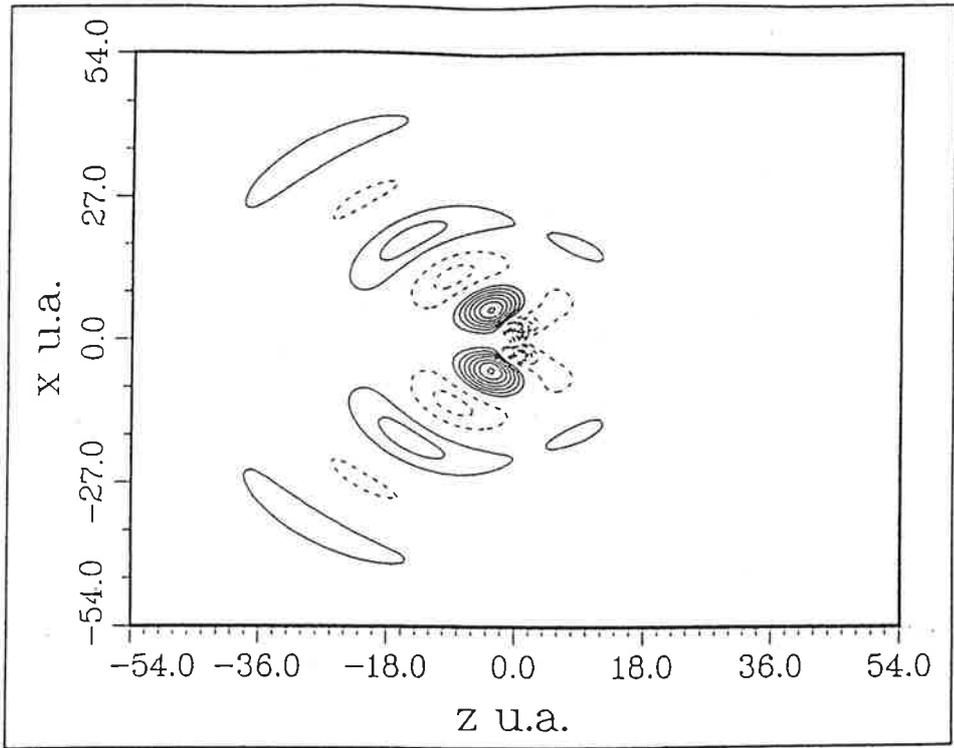


Fig:14F:

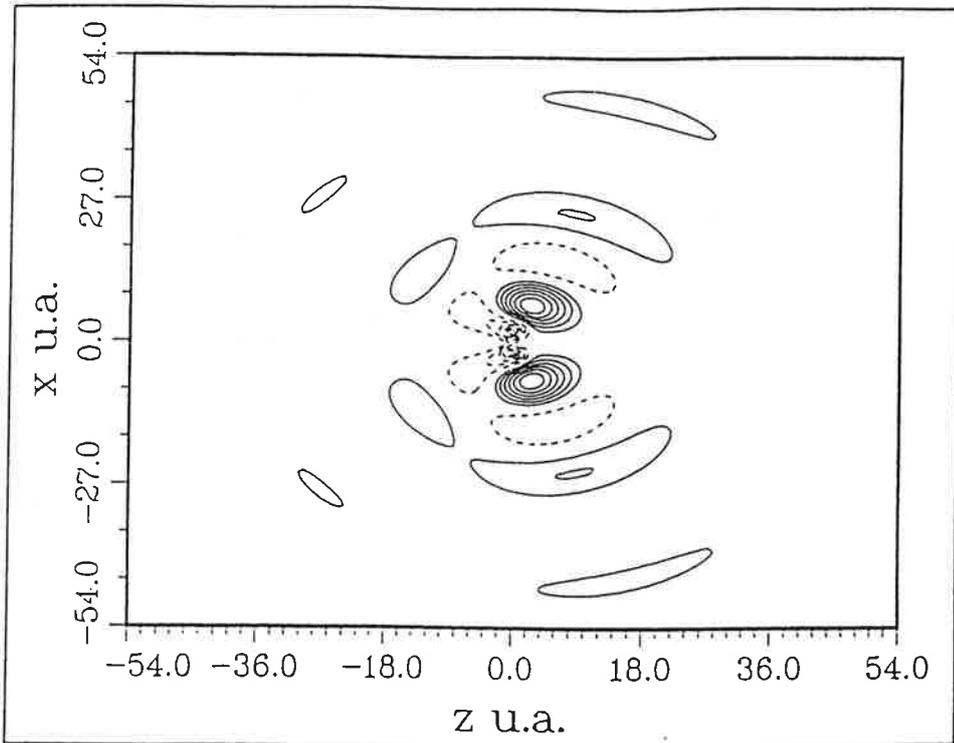


Fig:15F:

0.4.4 La symétrie $^2\Phi$:

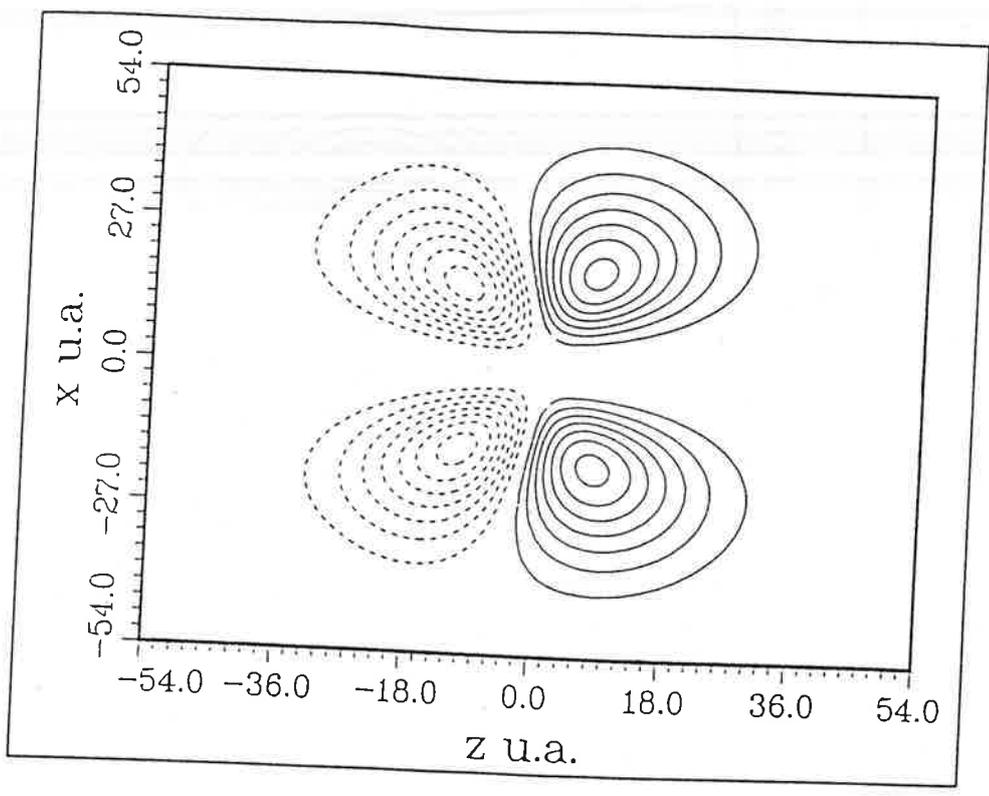


Fig:16F:

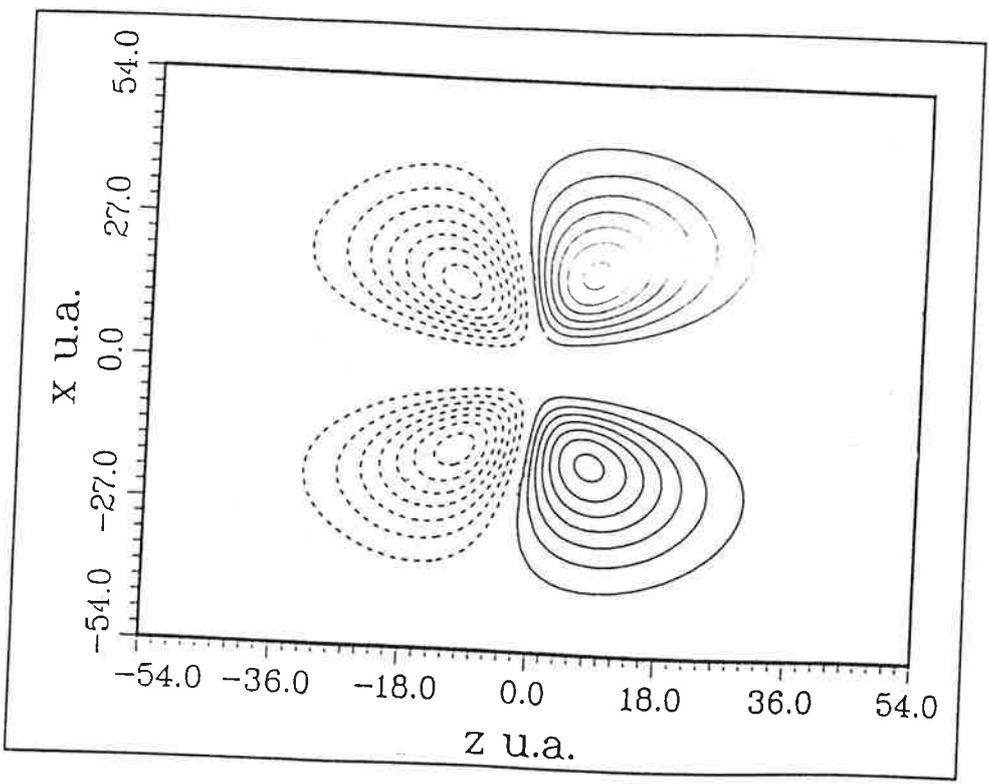


Fig:17F:

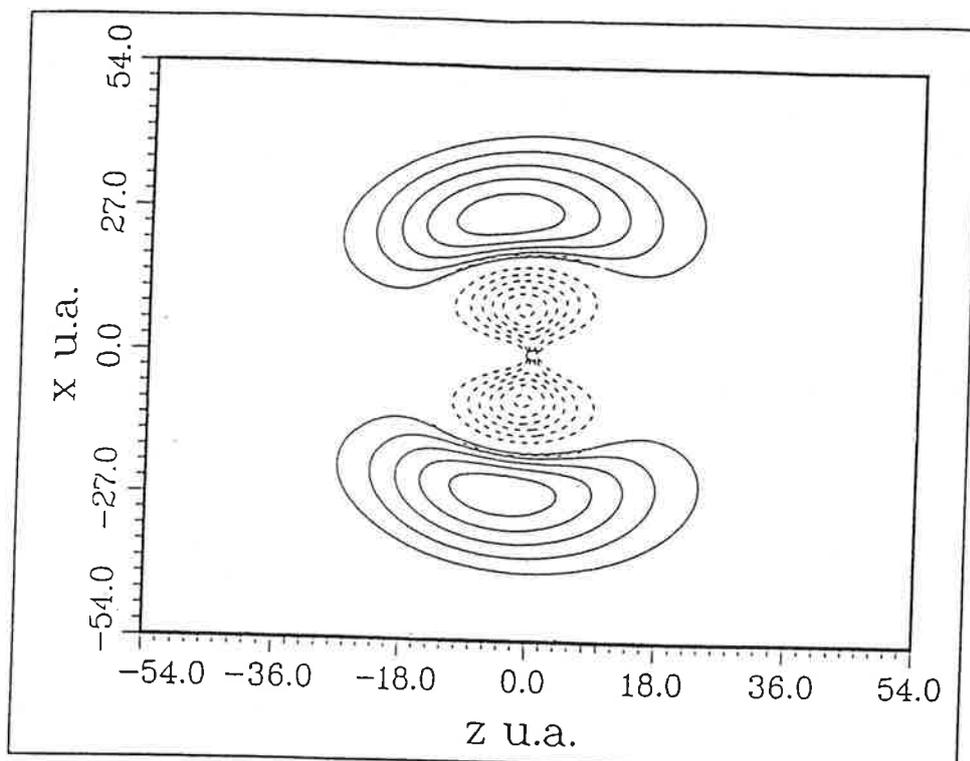


Fig:18F:

Chapitre 6

Conclusion générale

Orsay 1996

Dans ce mémoire nous avons présenté une étude théorique concernant trois molécules BaF , CaF et KrH . Elle a permis d'élargir le champ d'application de la théorie de la matrice- \mathcal{R} moléculaire, restreinte jusqu'à maintenant à l'étude de la molécule H_2 , aux systèmes plus complexes. La qualité des résultats obtenus et la largeur du domaine énergétique exploré placent l'approche, qui combine la matrice- \mathcal{R} et la M. Q. D. T, parmi les outils les plus performants appliqués à l'étude théorique des molécules diatomiques.

L'approche du problème par la théorie de diffusion s'est avérée très adaptée à la description de l'interaction complexe des trois particules: les deux centres atomiques et l'électron de valence.

L'étude du spectre électronique des molécules BaF et CaF a fourni la quasi-totalité du spectre énergétique des 10 séries d'états pénétrants dans les quatre symétries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ et $^2\Phi$ pour la première et 6 séries d'états pénétrants dans les trois symétries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$ pour la deuxième ainsi que les premiers états des séries non pénétrantes.

Nous avons calculé la probabilité de présence de l'électron de valence pour les premiers états de chaque série ce qui nous a permis de suivre, qualitativement à travers les courbes et quantitativement à travers la composition de la fonction d'onde propre sur les orbitales moléculaire, l'évolution du nuage électronique en fonction de l'énergie.

La détermination de la dérivée de la fonction du défaut quantique par rapport à la distance internucléaire et celle de la variation du défaut quantique en fonction de l'énergie nous ont permis de décrire convenablement l'interaction à courte distance de l'électron solitaire avec le coeur moléculaire. Nous avons pu ainsi lier la déviation à basse énergie du défaut quantique, sa dérivée en fonction de la distance internucléaire, la polarisation des fonctions d'onde propres et la variation des constantes moléculaires. L'approche utilisée consistant à décrire les courbes de potentiel des états de Rydberg à l'aide de la courbe de l'ion moléculaire combinée à l'approximation d'oscillateur harmonique s'est avérée incapable de décrire la déviation de l'énergie vers les états bas des séries à polarisation inverse.

L'étude simultanée des deux molécules d'*halogénures d'alcalino-terreux* BaF et CaF a permis d'évaluer l'importance de la contribution de l'orbitale atomique f , pénétrante dans le cas de Ba^+ , dans la formation du spectre énergétique de la molécule. La comparaison de la contribution relative du champ dipolaire et de l'interaction à courte distance dans

toutes les composantes faisant intervenir cette orbitale a conduit à un résultat, observé expérimentalement et inattendu théoriquement, à savoir que l'effet de pénétration de cette orbitale est quasiment négligeable. La particularité du comportement de la fonction de défaut quantique de l'orbitale f est retrouvée dans le continuum électronique moléculaire. Elle se manifeste par une résonance de forme. La détermination des premiers états non pénétrants dans différentes séries pour les deux molécules, nous a permis d'évaluer la capacité de notre modèle de tenir compte des effets dipolaires et de polarisation de longue portée.

L'obtention des constantes de spin-orbite pour les deux molécules avec une bonne concordance avec les valeurs observées montre la fiabilité de l'approche.

L'étude préliminaire des premiers éléments des quatre premières séries de KrH qui a donné de bons résultats, fait partie d'une étude comparative plus vaste de KrH et ArH .

Une bonne connaissance des fonctions d'onde électronique se répercutera sur la qualité de la détermination des moments dipolaires et de transitions.

Cette étude effectuée à une distance internucléaire fixe, peut être étendue afin d'obtenir les courbes de potentiel moléculaire, en traitant la distance internucléaire comme paramètre. Toutefois, cette étude ne peut être menée vers les grandes distances. En effet notre approche reposant sur l'approximation d'une liaison ionique entre les composants ne peut pas tenir compte des phénomènes intervenant à grande distance internucléaire qui conduisent à des produits neutres dans la dissociation de ces molécules.

Les études envisageables concernent l'extension de cette approche à l'étude des molécules triatomiques: HCO , ... etc.

Partie IV

APPENDICES

APPENDICE A

Nous considérons un système à un seul électron de valence. cet électron évolue dans un champ stationnaire crée par deux centres A et B sources de potentiels Coulombiens, ayant des charges respectives Z_A et Z_B et distants de R . Ce système possède une symétrie de révolution autour de l'axe joignant les deux centres.

Dans l'approximation d'un mouvement non-relativiste; la masse de la particule en mouvement est extrêmement faible par rapport à celles des entités sources de potentiel, l'équation de Schrödinger qui décrit le mouvement de l'électron est donnée par:

$$H\Psi(\xi, \eta, \phi) = E\Psi(\xi, \eta, \phi) \quad (6.1)$$

où

$$H = \frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \left[\frac{Z_A}{r_A} + \frac{Z_B}{r_B} \right] \quad \text{en u.a.} \quad (6.2)$$

Développée dans le système de coordonnées ellipsoïdales, elle prend la forme suivante:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1)\frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta}(1 - \eta^2)\frac{\partial}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - V(r_A, r_B) \right] \Psi = 0 \quad (u.a.) \quad (6.3)$$

où

$$V(r_1, r_2) = \frac{R^2(\xi^2 - \eta^2)}{2}E + R(Z_A + Z_B)\xi + R(Z_A - Z_B)\eta \quad (6.4)$$

$$= -p^2\xi^2 + R(Z_A + Z_B)\xi + p^2\eta^2 + R(Z_B - Z_A)\eta \quad (6.5)$$

$$\text{où } p^2 = -\frac{1}{2}ER^2 \quad (6.6)$$

La séparation totale des variables est réalisée par l'écriture de la fonction d'onde sous la forme d'un produit de trois fonctions dépendantes chacune d'une seule variable:

$$\Psi(\xi, \eta, \phi) = \Xi(\xi)\tilde{Y}(\eta)\tilde{F}(\phi) \quad (6.7)$$

Ce qui nous mène au système d'équations différentielles suivant:

$$\left(\frac{d^2}{d\phi^2} + \Lambda^2\right)\tilde{F}(\phi) = 0 \quad (6.8)$$

$$\left[\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1)\frac{d}{d\xi} + A - \frac{\Lambda^2}{\xi^2 - 1} - p^2\xi^2 + R(Z_A + Z_B)\xi\right]\Xi(\xi) = 0 \quad (6.9)$$

$$\left[\frac{d}{d\eta}(1 - \eta^2)\frac{d}{d\eta} - A - \frac{\Lambda^2}{1 - \eta^2} + p^2\eta^2 - R(Z_A - Z_B)\eta\right]\tilde{Y}(\eta) = 0 \quad (6.10)$$

L'équation 6.8 possède une solution analytique simple:

$$\tilde{F}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i\Lambda\phi) \quad (6.11)$$

Λ est la projection du moment angulaire électronique sur l'axe internucléaire.

Les deux dernières équations sont couplées par l'intermédiaire de la constante de séparation A . Dans ce qui suit nous proposons de résoudre cette partie couplée du système précédent. Les solutions de ce système dépendent de l'énergie à travers p^2 et la constante A . Pour résoudre ce système nous commençons par résoudre l'équation 6.10 perturbativement sur la base des harmoniques sphériques ce qui nous permet d'avoir une première matrice d'essai \underline{A} qui nous servira pour évaluer les fonctions \tilde{Y} ainsi que la matrice exacte de constante de séparation. L'injection de cette dernière matrice dans l'équation 6.9 nous permet d'obtenir les fonctions Ξ .

Nous commençons par écrire l'équation 6.10 sous la forme matricielle d'un système aux valeurs propres suivant:

$$\underline{L}\tilde{Y}(\eta) = \underline{A}\tilde{Y}(\eta) \quad (6.12)$$

avec

$$\underline{L} = \underbrace{\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\frac{d}{d\eta} - A - \frac{\Lambda^2}{1-\eta^2}}_{\underline{L}_0} + \underbrace{p^2\eta^2 - R(Z_A - Z_B)\eta}_{\underline{L}_1}$$

\underline{L}_0 est l'opérateur de Légendre associé et \underline{L}_1 représente l'opérateur de perturbation.

Les polynômes de Legendre associés $P_l^\Lambda = |l\Lambda\rangle$ (avec $l(l+1) = -A$) solutions de la partie principale de l'équation forment une base complète sur laquelle nous pouvons développer les solutions de l'équation complète. La résolution de ce système aux valeurs propres nous fournit une matrice \underline{A} d'essai des constantes de séparation qui nous servira à évaluer de nouveau les solutions exactes de l'équation 6.10 qui elles mêmes serviront pour définir par intégration directe des nouvelles constantes de séparations.

La résolution du système initial s'achève par l'injection de ces constantes dans l'équation 6.9 permettant ainsi de calculer numériquement les fonctions Ξ .

La base formée par les polynômes de Légendre associés est de dimension infinie par contre l'opérateur de perturbation ne couple que celles présentant un différence $\Delta l = 0, 1, 2$.

$$\langle l\Lambda/\underline{L}_1/l\Lambda \rangle = -p^2 \left[\frac{(l-\Lambda+1)(l+\Lambda+1)}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{(l+\Lambda)(l-\Lambda)}{(2l-1)(2l+1)} \right]$$

$$\langle (l-1)\Lambda/\underline{L}_1/l\Lambda \rangle = R(Z_A - Z_b) \sqrt{\frac{(l-\Lambda)(l+\Lambda)}{(2l-1)(2l+1)}}$$

$$\langle (l-2)\Lambda/\underline{L}_1/l\Lambda \rangle = -p^2 \frac{1}{2l-1} \sqrt{\frac{(l+\Lambda)(l+\Lambda+1)(l-\Lambda)(l-\Lambda-1)}{(2l+1)(2l-3)}}$$

$$\langle (l+2)\Lambda/\underline{L}_1/l\Lambda \rangle = -p^2 \frac{1}{2l+3} \sqrt{\frac{(l+\Lambda+2)(l+\Lambda+1)(l-\Lambda+2)(l-\Lambda+1)}{(2l+1)(2l+5)}}$$

APPENDICE B

Reprenons les expressions 6.13 et 4.48 à l'extérieur de la zone de réaction moléculaire $\xi \leq \xi_0$ des fonctions Ψ_β et Ψ_α définies dans le troisième chapitre et celle 2.24 du système obtenu dans le premier chapitre:

$$\Psi_\beta^\Lambda(E, \eta, \xi, \phi) = \sum_{\tilde{i}} \tilde{Y}_{\tilde{i}}^\Lambda(\eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} [\tilde{f}_{\tilde{i}}(E, \xi) I_{\tilde{i}\beta} - \tilde{g}_{\tilde{i}}(E, \xi) J_{\tilde{i}\beta}]. \quad (6.13)$$

et

$$\Psi_\alpha^\Lambda = \sum_{\tilde{i}} U_{\alpha\tilde{i}} \tilde{Y}_{\tilde{i}}^\Lambda(\eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} [\tilde{f}_{\tilde{i}}(E, \xi) \cos(\pi\mu_{\tilde{i}}) - \tilde{g}_{\tilde{i}}(E, \xi) \sin(\pi\mu_{\tilde{i}})] \quad (6.14)$$

Nous réveloppons ces fonctions sur celles des voies de fragmentation:

$$\Psi_\alpha^\Lambda = \sum_{\beta} \Upsilon_{\beta\alpha} \Psi_\beta^\Lambda \quad (6.15)$$

$$= \sum_{\tilde{i}} \tilde{Y}_{\tilde{i}}^\Lambda(\eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \left[\tilde{f}_{\tilde{i}}(E, \xi) \left(\sum_{\beta} \Upsilon_{\beta\alpha} I_{\tilde{i}\beta} \right) - \tilde{g}_{\tilde{i}}(E, \xi) \left(\sum_{\beta} \Upsilon_{\beta\alpha} J_{\tilde{i}\beta} \right) \right] \quad (6.16)$$

Maintenant en identifiant les deux expressions des fonctions Ψ_α nous tirons les relations ci-dessous reliant les éléments de la matrice de passage Υ et ceux des matrices I , J , \underline{C} et \underline{S} :

$$\begin{cases} C_{\tilde{i}\alpha} = U_{\alpha\tilde{i}} \cos(\pi\mu_{\tilde{i}}) = \sum_{\beta} \Upsilon_{\beta\alpha} I_{\tilde{i}\beta} \\ S_{\tilde{i}\alpha} = U_{\alpha\tilde{i}} \sin(\pi\mu_{\tilde{i}}) = \sum_{\beta} \Upsilon_{\beta\alpha} J_{\tilde{i}\beta} \end{cases}$$

qui se transforme en notation matricielle:

$$\begin{cases} \underline{C} = I\Upsilon \iff \Upsilon = I^{-1}\underline{C} \\ \underline{S} = J\Upsilon \end{cases}$$

Ainsi nous pouvons exprimer la relation entre les deux types de fonctions:

$$\begin{bmatrix} \Psi_{\alpha_1} \\ \vdots \\ \Psi_{\alpha_{N_0}} \end{bmatrix} = I^{-1}\underline{C} \begin{bmatrix} \Psi_{\beta_1} \\ \vdots \\ \Psi_{\beta_{N_0}} \end{bmatrix} \quad (6.17)$$

Ainsi nous pouvons développer indifféremment la solution du problème sur l'une ou l'autre des deux familles de fonctions puisque nous disposons de la matrice de passage de l'une vers l'autre:

$$\Psi_{sol} = \sum_{\beta} B_{\beta} \Psi_{\beta} \quad (6.18)$$

$$= \sum_{\alpha} A_{\alpha} \Psi_{\alpha} \quad (6.19)$$

Les coefficients B_{β} et A_{α} sont reliés par la matrice Υ :

$$B_{\beta} = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \Upsilon_{\beta\alpha} \quad (6.20)$$

Dans ce qui suit nous allons omettre les fonctions de surface $\tilde{Y}_l^\Lambda(\eta, \phi)$ ainsi que le facteur multiplicatif $\sqrt{\xi^2 - 1}$ qui peuvent être introduit facilement en remplaçant les fonctions radiales par leurs produits avec les fonctions de surface, et la différentiation par le "˜" des grandeurs elliptiques du fait que dans cette partie le risque de confusion avec leurs analogues sphériques n'existe plus. Prenons l'expression d'une solution du problème:

$$\begin{aligned}
\Psi_{sol} &= \sum_{\beta} B_{\beta} \Psi_{\beta} \\
&= \sum_{\beta} B_{\beta} \left(\sum_{\alpha} A_{\alpha} \Upsilon_{\beta\alpha} \right) \left\{ \sum_l [f_l I_{l\beta} - g_l J_{l\beta}] \right\} \\
&= \sum_{\alpha} A_{\alpha} \left\{ \sum_{\beta} \left[\sum_{l_1} (I^{-1})_{\beta l_1} C_{l_1\alpha} \right] [f_l I_{l\beta} - g_l J_{l\beta}] \right\} \\
&= \sum_{\alpha} A_{\alpha} \left\{ \sum_{l_1, l} C_{l_1\alpha} \left[f_l \left(\sum_{\beta} (I_{l\beta} (I^{-1})_{\beta l_1}) \right) - g_l \left(\sum_{\beta} (J_{l\beta} (I^{-1})_{\beta l_1}) \right) \right] \right\} \\
&= \sum_{\alpha} A_{\alpha} \left\{ \sum_{l_1, l} C_{l_1\alpha} \left[f_l \delta_{l, l_1} - g_l \underbrace{\left(\sum_{\beta} (J_{l\beta} (I^{-1})_{\beta l_1}) \right)}_{\mathcal{K}_{ll_1}} \right] \right\} \tag{6.21}
\end{aligned}$$

ainsi nous arrivons au résultat que nous avons annoncé avant à la fin du troisième chapitre concernant l'expression des éléments de la matrice de réactance \mathcal{K} :

$$\mathcal{K}_{ll_1} = \sum_{\beta} J_{l\beta} (I^{-1})_{\beta l_1} \tag{6.22}$$

Pour se convaincre totalement de l'exactitude de cette formulation nous proposons de continuer de transformer l'expression finale de Ψ_{sol} à fin de rejoindre son développement familier sur les fonctions de voies propres Ψ_{α} . Nous reprenons la dernière expression 6.21 dans

laquelle nous injectons l'expression des éléments $C_{l_1\alpha}$ en fonction des défauts quantiques propres μ_α ainsi nous obtenons:

$$\Psi_{sol} = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \cos(\pi\mu_{\alpha}) \sum_l \left\{ f_l \left(\sum_{l_1} \delta_{l,l_1} U_{l_1\alpha} \right) - g_l \left(\sum_{l_1} \mathcal{K}_{ll_1} U_{l_1\alpha} \right) \right\} \quad (6.23)$$

A ce stade nous utilisons le fait que la matrice unitaire U diagonalise K :

$$\mathcal{K} = U \mathbf{tg}(\pi\mu) U^t \iff \mathcal{K}U = U \mathbf{tg}(\pi\mu). \quad (6.24)$$

où $\mathbf{tg}(\pi\mu)$ est une matrice diagonale dont les éléments diagonaux sont égaux aux tangentes des défauts quantiques propres μ_α .

L'évaluation de l'élément (l, α) de la matrice résultante du produit 6.24 donne l'égalité suivante:

$$[\mathcal{K}U]_{l\alpha} = \sum_{l_1} \mathcal{K}_{ll_1} U_{l_1\alpha} \quad (6.25)$$

$$= [U \mathbf{tg}(\pi\mu)]_{l\alpha} = \sum_{l_2} U_{ll_2} \mathbf{tg}(\pi\mu_{l_2}) \delta_{l_2\alpha} \quad (6.26)$$

$$= U_{l\alpha} \mathbf{tg}(\pi\mu_{\alpha}) \quad (6.27)$$

Ainsi nous retrouvons le développement de la solution Ψ_{sol} sur les fonctions de voies

propres Ψ_α :

$$\Psi_{sol} = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \cos(\pi \mu_{\alpha}) \sum_l U_{l\alpha} \{f_l - g_l \operatorname{tg}(\pi \mu_{\alpha})\} \quad (6.28)$$

$$= \sum_{\alpha} A_{\alpha} \Psi_{\alpha} \quad (6.29)$$

Reformulation de l'expression du système généralisé: Les fonctions radiales f_l et g_l peuvent être écrites sous la forme *phase-amplitude* :

$$f_l(E, \xi) = a(E, \xi) \sin(\phi(E, \xi)) \quad (6.30)$$

$$g_l(E, \xi) = -a(E, \xi) \cos(\phi(E, \xi)) \quad (6.31)$$

$$(6.32)$$

La phase a et l'amplitude ϕ satisfont à la condition suivante:

$$\frac{d\phi}{d\xi} = a^{-2} \quad (6.33)$$

A grande distance $\xi \rightarrow \infty$:

$$\begin{cases} \phi(E, \xi) = \beta(E, \xi) & E \leq 0 \\ \phi(E, \xi) = \pi \tau & E \geq 0 \end{cases} \quad (6.34)$$

Nous récrivons l'équation 6.21 en introduisant des nouveaux coefficients de développement définies par : $D_l = \sum_{\alpha} C_{l\alpha} A_{\alpha}$.

$$\Psi_{sol} = \sum_{l_1 l} \left\{ f_l \delta_{l_1 l} \left(\sum_{\alpha} A_{\alpha} C_{l_1 \alpha} \right) - g_l \left(\sum_{\alpha} A_{\alpha} C_{l_1 \alpha} \right) \mathcal{K}_{l_1 l} \right\} \quad (6.35)$$

$$= \sum_{l_1 l} \{ f_l \delta_{l_1 l} - g_l \mathcal{K}_{l_1 l} \} D_{l_1} \quad (6.36)$$

En imposant à l'équation 6.21 les conditions aux limites à grande distance du coeur nous obtenons le système suivant:

$$\sum_{l_1} \{ f_l \delta_{l_1 l} - g_l \mathcal{K}_{l_1 l} \} D_{l_1} = 0 \quad \text{dans chaque voie } l \quad (6.37)$$

et en incluant le comportement asymptotique des deux fonctions f_l et g_l :

$$\sum_{l_1} \left\{ tg \left(\begin{array}{c} \beta_l \\ -\pi\tau \end{array} \right) \delta_{l_1 l} - \mathcal{K}_{l_1 l} \right\} D_{l_1} = 0 \quad \text{dans chaque voie } l \quad (6.38)$$

APPENDICE C

La dépendance en énergie de l'effet de cette interaction peut être décrite par un modèle simple qui se base sur l'approximation de l'oscillateur harmonique. Nous pouvons décrire les courbes de potentiel électronique d'un état de Rydberg à l'aide de celle du l'ion moléculaire:

$$U(R) = U^+(R) - \frac{Ryd}{(n - \mu(R))^2} \quad (6.39)$$

Dans l'approximation harmonique les deux fonctions d'énergie potentiel peuvent être développées autour de leurs positions d'équilibre R_e et R_e^+ respectives pour donner:

$$\begin{aligned} U(R) &= U(R_e) + k(R - R_e)^2 \\ &= U^+(R_e^+) + k^+(R - R_e^+)^2 - \frac{Ryd}{\nu^2} \end{aligned} \quad (6.40)$$

où $\nu = n - \mu(R)$ représente le nombre quantique principale effectif. Nous développons maintenant la deuxième partie du second terme en introduisant un développement en second ordre de la fonction de défaut quantique autour de la position d'équilibre R_e^+ de l'ion moléculaire. Cette opération est rendue possible par la variation très lente de cette grandeur en fonction de la distance R . Ce terme se transforme ainsi à:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(n - \mu(R))^2} &= \left(n - [\mu(R)]_{R=R_e^+} - (R - R_e^+) \left[\frac{d\mu(R)}{dR} \right]_{R=R_e^+} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2}(R - R_e^+)^2 \left[\frac{d^2\mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} - \dots \right)^{-2} \\ &= \left[\frac{1}{\nu^2} \right]_{R=R_e^+} \left(1 + (R - R_e^+) \left[\frac{2 d\mu(R)}{\nu dR} \right]_{R=R_e^+} \right. \\ &\quad \left. + (R - R_e^+)^2 \left[\frac{1 d^2\mu(R)}{\nu dR^2} \right]_{R=R_e^+} + \dots \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left[\frac{1}{\nu^2} \right]_{R=R_e^+} + (R - R_e^+) \left[\frac{2}{\nu^3} \frac{d\mu(R)}{dR} \right]_{R=R_e^+} \\
&+ (R - R_e^+)^2 \left[\frac{1}{\nu^3} \frac{d^2\mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} + \dots \quad (6.41)
\end{aligned}$$

Nous injectons cette expression dans l'équation 6.40 qui prend la forme suivante:

$$\begin{aligned}
U(R_e) + k(R - R_e)^2 &= U^+(R_e^+) + k^+(R - R_e^+)^2 - \left[\frac{Ryd}{\nu^2} \right]_{R=R_e^+} \\
&+ (R - R_e^+) \left[2\beta(\nu) \frac{d\mu(R)}{dR} \right]_{R=R_e^+} \quad (6.42) \\
&+ (R - R_e^+)^2 \left[\beta(\nu) \frac{d^2\mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} + \dots
\end{aligned}$$

où

$$\beta(\nu) = \frac{2Ryd}{\nu^3} \quad (6.43)$$

La différentiation de cette dernière égalité fournit l'équation en R suivante:

$$\begin{aligned}
R \left\{ k - k^+ + \left[\beta(\nu) \frac{d^2\mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} \right\} + (k^+ R_e^+ - k R_e) \\
+ R_e^+ \left[\beta(\nu) \frac{d^2\mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} + \left[2\beta(\nu) \frac{d\mu(R)}{dR} \right]_{R=R_e^+} = 0 \quad (6.44)
\end{aligned}$$

L'expression précédente est continue et valable pour toutes les valeurs de R au voisinage de R_e^+ . Elle ne peut s'annuler sur tout un domaine sauf si elle est identiquement nulle. Les deux coefficients de ce polynôme doivent être nuls. Ils nous fournissent le système d'équation suivant:

$$k - k^+ + \left[\beta(\nu) \frac{d^2 \mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} = 0$$

$$(k^+ R_e^+ - k R_e) - \left[\beta(\nu) \frac{d^2 \mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} R_e^+ + \left[2\beta(\nu) \frac{d\mu(R)}{dR} \right]_{R=R_e^+} = 0 \quad (6.45)$$

Les équations de ce système ne sont autres que les relations qui régissent la dépendance de la constante de force dans l'état considéré et la distance internucléaire de la fonction de défaut quantique. La deuxième équation se transforme à l'expression ci-dessous:

$$R_e = R_e^+ + \left[2\beta(\nu) \frac{d\mu(R)}{dR} \right]_{R=R_e^+} \left\{ k^+ + \left[\frac{d^2 \mu(R)}{dR^2} \beta(\nu) \right]_{R=R_e^+} \right\}^{-1} \quad (6.46)$$

En négligeant le terme de second ordre dans le développement de la fonction de défaut quantique nous pouvons simplifier la relation entre les deux distances internucléaire. Cependant nous perdons l'information sur la déviation de la constante de force moléculaire par rapport à celle du coeur ionique. En remplaçant l'expression obtenue pour R_e dans l'expression 6.43 nous obtenons l'expression corrigée de l'énergie potentielle d'un état de Rydberg:

$$U(R_e) = U^+(R_e^+) - \left[\frac{Ryd}{\nu^2} \right]_{R=R_e^+} - k^+ \left[2\beta(\nu) \frac{d\mu}{dR} \right]_{R=R_e^+}^2 \left(k^+ + \left[\beta(\nu) \frac{d^2 \mu(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e^+} \right)^{-2} \quad (6.47)$$

Il est possible alors de prévoir en partie le comportement des paramètres moléculaire si on connaît assez bien la fonction de défaut quantique. La constante de rotation B_e est reliée à la distance internucléaire à l'équilibre par:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2m_r R_e^2} \quad (6.48)$$

la fréquence de vibration à la constante de force par:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (6.49)$$

m_r représente la masse réduite du système.

Nom: Arif.
Prénom: Mehrez.
Titre: Étude théorique des molécules polaires:
Structure électronique des molécules BaF, CaF et KrH
calculée par la théorie de diffusion.

Résumé:

Ce mémoire présente une approche théorique pour décrire la structure électronique des molécules fortement polaires, comme les halogénures d'alcalino-terreux et les hydrides de gaz rares, et l'analyse des différentes interactions mises en jeu dans ces systèmes, comme e^- -coeur moléculaire interaction, interaction au sein de la même série,

Basée sur une méthode de diffusion à plusieurs centres et combinant la théorie de la matrice- \mathcal{R} non itérative aux voies propres et la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT), cette approche s'est avérée capable de décrire la totalité du spectre des états liés, des plus bas à ceux de Rydberg très excités, des molécules BaF, CaF et KrH.

L'étude simultanée des deux molécules BaF et CaF a montré que le caractère pénétrant de l'orbitale atomique f dans le cas de l'ion Ba^+ ne se manifeste pas dans le spectre moléculaire. Cependant il se manifeste par une résonance de forme due à la particularité de la valeur du défaut quantique du niveau $4f$ dans la série atomique $4n$.

L'étude des séries non-pénétrantes des molécules BaF et CaF a présenté un bon test de la capacité de notre modèle de prendre en compte les effets des interactions, dipolaire et de polarisation de longue portée. Nous avons calculé les constantes de spin-orbite pour la plupart des états des molécules BaF et CaF.

L'étude de la probabilité de présence de l'électron de valence moléculaire a montré l'existence deux types de polarisation, directe et inverse, du nuage électronique.

Cette approche présente un outil très puissant pour l'étude des molécules fortement polaire et les complexes de Van Der Waals. Son application aux molécules polyatomiques, comme HCO, ..., est envisageable.

Mots Clés:

Molécules polaires.

Hydride de gaz rare: KrH.

Résonance de forme.

Séries de Rydberg pénétrantes

Séries non pénétrantes.

Halogénures d'alcalino-terreux: BaF, CaF.

Méthode de diffusion à plusieurs centres: MSM.

Théorie de défaut quantique à plusieurs voies.

Théorie de la matrice- \mathcal{R} aux voies propres.

Probabilité de présence.

