

Orsay

N° d'ordre: 6482

UNIVERSITE PARIS XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

par

Saïd RAOUAFI

Sujet:

**Méthodes théoriques pour le calcul des déphasages et défauts
quantiques de systèmes moléculaires polaires.**

Soutenue le 28 mars 2001 devant la Commission d'examen:

Mme. Zohra BEN LAKHDAR	Rapporteur
M. Christian JUNGEN	Directeur de thèse
Mme. Eliane LUC-KOENIG	Examineur
M. Ronald McCARROLL	Rapporteur
Mme. Annick SUZOR-WEINER	Président

Orsay

N° d'ordre: 6482

UNIVERSITE PARIS XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

par

Saïd RAOUAFI

Sujet:

**Méthodes théoriques pour le calcul des déphasages et défauts
quantiques de systèmes moléculaires polaires.**

Soutenue le 28 mars 2001 devant la Commission d'examen:

Mme. Zohra BEN LAKHDAR	Rapporteur
M. Christian JUNGEN	Directeur de thèse
Mme. Eliane LUC-KOENIG	Examineur
M. Ronald McCARROLL	Rapporteur
Mme. Annick SUZOR-WEINER	Président

A mes parents

A toute ma famille

A tous ceux que j'aime

Remerciements

Je tiens en premier lieu à exprimer ma sincère reconnaissance envers Monsieur Christian COLLIEX, Directeur du Laboratoire Aimé Cotton, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour son soutien, qui m'a permis de travailler dans de bonnes conditions durant les trois ans de ma thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers mon directeur de thèse Christian JUNGEN, sa constante disponibilité, sa grande compétence et sa profonde rigueur, sont des qualités que j'ai pu apprécier à tout instant (toujours assorties d'une remarquable bonne humeur).

J'exprime ma gratitude à Madame Eliane LUC-KOENIG, pour sa disponibilité et en raison des nombreuses et fructueuses discussions que j'ai eues avec elle pendant la préparation de ce manuscrit. Je la remercie également de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur dans le Jury de ma soutenance.

Je tiens à remercier Monsieur Ronald McCARROLL et Madame Zohra BEN LAKHDAR pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse.

Je remercie Madame Annick SUZOR-WEINER, d'avoir bien voulu accepter d'être examinateur de ma thèse, mais également d'avoir présidé le Jury de ma soutenance.

Mes très sincères remerciements vont aussi à Maurice RAOULT, pour de nombreuses discussions, qui m'ont toujours permis de me changer les idées, surtout pendant la préparation de ma soutenance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Gwang-Hi JEUNG, en raison de sa collaboration dans les calculs *ab initio*, utilisés dans différentes parties de ma thèse. Je remercie aussi Jason CLEVINGER du M.I.T pour son aimable collaboration aux travaux de cette thèse.

Je remercie Jocelyne SINZELLE et Annick BACHELIER pour m'avoir aidé à résoudre mes problèmes d'informatique et à réaliser mes calculs dans les meilleures conditions.

Merci également à Anne Lise ROCHE, pour sa gentillesse, pour avoir relu ce manuscrit et pour y avoir traqué les fautes d'orthographe.

Merci aussi à Roger LEROUX, Monique DURAND et Marie-Henriette CARROLL.

Enfin, je souhaite remercier et exprimer ma reconnaissance envers ma famille et je leur dédie cette thèse.

Table des matières

I	INTRODUCTION GENERALE	9
II	APPROCHES THEORIQUES	17
1	Théorie de la matrice-\mathcal{R}	19
1.1	Introduction	19
1.2	Définition de la matrice \mathcal{R}	21
1.3	Formalisme de Wigner-Eisenbud	22
1.3.1	Fonction $\mathcal{R}(E)$ de Wigner	22
1.3.2	Convergence du calcul	25
1.3.3	Correction de Buttle	27
1.4	Formalisme de la matrice \mathcal{R} aux voies propres	28
1.4.1	Calcul variationnel de la dérivée logarithmique	29
1.4.2	Choix de la base variationnelle	33
1.4.3	Orthogonalité des vecteurs propres \vec{C}	35
1.4.4	Nombre de solutions du système généralisé	35
1.4.5	Procédure de résolution du système propre généralisé	38
1.5	Expression de la matrice \mathcal{R}	40
2	Théorie du défaut quantique	43
2.1	Introduction	43
2.2	Théorie du défaut quantique à une seule voie	44

2.2.1	Fonctions de Coulomb	44
2.2.2	Expression de la phase accumulée	46
2.3	Théorie du défaut quantique à plusieurs voies	53
2.3.1	Matrice de diffusion \mathcal{S}	53
2.3.2	Système à plusieurs voies	54
2.3.3	Relation entre \mathcal{R} et \mathcal{K} à $r = r_0$	56
2.3.4	Réduction de la matrice de réactance aux voies ouvertes	57
3	Les halogénures des alcalino-terreux	61
3.1	Introduction	61
3.2	Modèles théoriques	62
3.2.1	Modèle de polarisation	62
3.2.2	Modèle du champ de ligand	66
3.2.3	Calcul ab initio (<i>all electron calculation</i>)	69
3.3	Modèle du potentiel moléculaire	70
3.3.1	Potentiel de polarisation	71
3.3.2	Partition de l'espace du champ de potentiel moléculaire	73
4	Calcul des polarisabilités effectives	83
4.1	Introduction	83
4.2	Modèle de potentiel moléculaire	84
4.3	Autres méthodes de calcul de α_1 et α_2	85
4.3.1	Modèle de polarisation de Törring et al.	85
4.3.2	Modèle de polarisation de Field et Gittins	85
4.3.3	Modèle ionique de Brumer et Karplus	87
4.3.4	Application à la molécule $CaCl$	89
III	RESULTATS	91
5	Spectre électronique de $CaCl$	93

5.1	Introduction	93
5.2	Article: Raouafi et al (1999), J. Molec. Spect. Vol. 196, p. 248	97
5.3	Mesures obtenues après nos calculs	108
6	Les états excités de BaI	109
6.1	Introduction	109
6.2	Article: Raouafi and Jungen (2000), Physics Essays. Vol. 13, p. 272	111
7	Moments dipolaires de CaF et CaCl	119
7.1	Introduction	119
7.2	Fonctions d'onde	120
7.2.1	Fonction de diffusion ψ_β dans les trois parties de l'espace	120
7.2.2	Evaluation de la fonction d'onde totale $\psi(\epsilon)$ à partir des solutions ψ_β	121
7.3	Moments dipolaires	123
7.3.1	Opérateur effectif du moment dipolaire	123
7.3.2	Application aux halogénures des alcalino-terreux	127
7.4	Résultats de l'application à <i>CaF</i> et <i>CaCl</i>	129
7.5	Preprint: Raouafi et al (2001)	140
IV	CONCLUSION GENERALE	167
A	Solution de l'équation de Schrödinger en coordonnées elliptiques	173
B	Moments dipolaire et quadrupolaire de l'ion MX^+	177
C	Intégration du terme azimutal des moments dipolaires	179

Liste des tableaux

4.1	Constantes moléculaires de $CaCl^+$	89
4.2	Polarisabilités effectives de $CaCl^+$ calculées par différents modèles.	90
5.1	Correction des énergies des états de basse énergie de $CaCl$	94
5.2	Nombres quantiques effectifs des états non pénétrants de $CaCl$	96
5.3	Mesures récentes d'états excités de $CaCl$	108
7.1	Valeurs des distances internucléaires et des moments dipolaires du coeur moléculaire ionique des états bas de CaF et $CaCl$	132
7.2	Moments dipolaires permanents et de transition des états bas de CaF . . .	132
7.3	Moments dipolaires permanents et de transition des états bas de $CaCl$. .	133

Table des figures

2.1	<i>Potentiel radial des états liés et fortement liés. Cas de deux voies couplées par l'interaction avec le coeur.</i>	50
2.2	<i>Comportement de la phase accumulée β en fonction du nombre quantique effectif principal ν pour les basses énergies dans le cas d'un potentiel coulombien.</i>	51
2.3	<i>Comportement de la phase accumulée β calculée en coordonnées elliptiques en fonction du nombre quantique effectif principal ν pour les basses énergies dans le cas d'un potentiel dipolaire superposé aux termes de polarisation ($BaF^+ \dots e^-$).</i>	52
3.1	<i>Distribution des charges du système $(M^{++}X^-)e^-$ dans le modèle de polarisation</i>	64
3.2	<i>Représentation géométrique de la partition de l'espace du champ de potentiel moléculaire du système $(MX^+ + e^-)$</i>	74
5.1	<i>Potentiel d'interaction d'une molécule dipolaire pour ℓ élevé</i>	96
7.1	<i>Fonctions d'onde de l'état $F'^2\Sigma^+$ de $CaCl$.</i>	129
7.2	<i>Représentations qualitatives des orbitales des états électroniques $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ et $C^2\Pi$ des halogénures des alcalino-terreux MX.</i>	131
7.3	<i>Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $X^2\Sigma^+$ de CaF.</i>	134
7.4	<i>Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $A^2\Pi$ de CaF.</i>	135
7.5	<i>Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $B^2\Sigma^+$ de CaF.</i>	136

7.6	<i>Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $C^2\Pi$ de CaF.</i>	137
7.7	<i>Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $4.55^2\Sigma^+$ de CaF.</i>	138
7.8	<i>Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $5.39^2\Pi$ de CaF.</i>	139

Première partie

INTRODUCTION GENERALE

Les travaux de recherche concernant les halogénures des alcalino-terreux ont connu une évolution rapide à partir des années 1980. Les états excités de ces systèmes moléculaires ont récemment suscité un grand intérêt de plusieurs groupes. Le groupe de J. Vergès et C. Amiot au laboratoire Aimé Cotton, a étudié expérimentalement les états profonds ($\nu \approx 1-3$, ν : le nombre quantique principal) de certaines molécules fortement polaires par la spectroscopie de transformée de Fourier (STF) [2, 52]. Le groupe de W. E. Ernst [37, 38] a étudié par la spectroscopie Stark, les moments dipolaires permanents des états de basse énergie ($\nu \approx 1-3$). Le groupe de R. N. Zare [31] a étudié par la spectroscopie laser pulsé les moments dipolaires de transition entre les états de basse énergie ($\nu \approx 2$). Le groupe de R. W. Field [58, 75] au M.I.T a étudié les états très excités ($\nu \approx 4-20$) de ces systèmes par une méthode de double résonance optique-optique (DROO). Ce groupe a observé de nombreux niveaux rovibroniques qu'il a classés selon leur nombre quantique effectif et la valeur $N = \lambda$ du niveau rotationnel le plus bas (λ : la projection de N sur l'axe internucléaire). Par contre ce groupe n'a pas été en mesure de donner une interprétation de ses observations en termes de valeurs de ℓ de l'électron excité ainsi que du mélange de ℓ provoqué par la forte polarité du système.

Le travail présenté dans cette thèse est une étude théorique descriptive et aussi qualitative de la dynamique de systèmes moléculaires diatomiques fortement polaires du type des halogénures des alcalino-terreux MX (métal-halogène), formés par les alcalino-terreux et les halogènes. Notre étude est décrite par un modèle simple, qui traite l'interaction de l'électron de Rydberg avec le coeur moléculaire formé par les deux centres atomiques à couches fermées (métallique M^{++} et halogène X^-). Dans notre étude, nous avons commencé par la description de la forme complète du potentiel d'interaction de l'électron de Rydberg, et nous avons divisé l'espace en trois zones différentes: atomique, moléculaire, et asymptotique. La zone atomique est la région dominée par le potentiel atomique du centre métallique, alors que la zone de moléculaire (ou réaction) est l'espace qui englobe toutes les interactions fortes et dans lequel le potentiel moléculaire prend sa forme complète. La zone asymptotique est la région où le potentiel d'interaction devient coulombien. Dans chaque région, on traite séparément l'interaction entre l'électron de Rydberg et le coeur.

Nous avons construit la fonction d'onde totale (dans tout l'espace) à partir des solutions de l'équation de Schrödinger déterminées dans les trois zones citées plus haut, en appliquant les conditions aux limites (continuité de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde sur les deux frontières séparant les zones de l'espace). Nous avons utilisé ces fonctions d'onde pour déterminer les séries de Rydberg et les moments dipolaires permanents et de transition des deux molécules CaF et $CaCl$.

Les halogénures des alcalino-terreux sont caractérisés par leurs moments dipolaires forts (exemple: $Q_1(CaF^+) = 3.46$ a.u., $Q_1(CaCl^+) = 4.61$ a.u.). Le moment dipolaire du coeur a pour effet de mélanger les ondes partielles pour les états de basse énergie (mélange des moments cinétiques). Ce qui est un phénomène analogue à l'effet Stark. Le traitement de l'interaction électron-coeur revient à la résolution d'un système d'équations couplées dans la région proche du coeur moléculaire. De ce fait, nous avons fait appel aux principes de la théorie de la matrice \mathcal{R} variationnelle pour traiter les interactions à courte portée. Pour les grandes distances où le potentiel d'interaction devient coulombien, nous avons utilisé la théorie du défaut quantique généralisée à plusieurs voies: la M.Q.D.T (**M**ultichannel **Q**uantum **D**efect **T**heory), pour résoudre le problème électronique.

La méthode de la matrice \mathcal{R} est utilisée généralement pour traiter des problèmes atomiques ou moléculaires à courte portée, dans la région où le potentiel tient compte de toutes les interactions fortes. Cette méthode permet de résoudre le problème de la structure électronique de manière variationnelle dans un volume fini (volume de réaction) en imposant des conditions sur la dérivée logarithmique à la surface de réaction (surface qui englobe le volume de réaction) et sans faire appel aux conditions asymptotiques qui sont nécessaires à la construction des fonctions d'onde et des énergies du système par la théorie du défaut quantique. La théorie de la matrice \mathcal{R} a été développée pour la première fois en 1936 par Breit et Wigner [19] pour étudier autour d'une résonance d'énergie isolée la section efficace des collisions et des réactions nucléaires. Cette méthode est inspirée de la théorie de perturbation de Weisskopf et Wigner [109] développée en 1930. Kapur et Peierls [68], ont proposé en 1938 une théorie non perturbative, basée sur la définition dans un volume fini (appelé volume de réaction et qui contient toutes les interactions fortes)

d'un ensemble complet d'états du système formé par le coeur et la particule externe. Ces états sont obtenus en imposant la continuité de la valeur de la dérivée logarithmique des fonctions d'onde à la surface de réaction avec les solutions asymptotiques obtenues par la M.Q.D.T. Normalement, ces conditions aux limites sont définies à l'infini. Le fait d'imposer ces conditions à une distance finie a pour effet de discrétiser le spectre. Ce traitement introduit un nouveau paramètre, défini par le rayon de réaction r_0 . Le choix de ce paramètre est arbitraire mais il est lié à la convergence du calcul. Dans le développement de Kapur et Peierls [68], les conditions aux limites (ondes sortantes) sont complexes et dépendantes de l'énergie, et les différentes quantités physiques sont des fonctions implicites de l'énergie.

En 1940 Breit [18] a étudié la matrice des collisions nucléaires, ainsi que les sections efficaces des collisions à l'aide de la théorie de la matrice \mathcal{R} (ou la matrice \mathcal{S}). Quelques années plus tard, en 1946 et 1947, Wigner [112, 113, 114] a montré qu'on peut imposer aux fonctions d'onde sur la surface de réaction de rayon r_0 , des dérivées logarithmiques réelles indépendantes de l'énergie, et identiques pour toutes les fonctions d'onde. Ces auteurs ont introduit dans l'expression de la matrice de collision \mathcal{S} (qu'on va voir dans le Chap. 1), la nouvelle matrice nommée \mathcal{R} , déterminée dans le volume de réaction et dépendant explicitement de l'énergie.

En 1951, en partant du formalisme variationnel de Kohn [71] développé en 1948, Jakson [63] a montré que la matrice \mathcal{R} peut être calculée par une approche variationnelle. En 1960, Danos et Greiner [33], ont développé une méthode itérative de la matrice \mathcal{R} aux voies propres, basée sur la définition des voies propres de \mathcal{S} , et l'ont appliquée en physique nucléaire. L'application de cette méthode dans le domaine de la physique atomique, est faite par Burke [23, 24], et Fano et Lee [41, 74] dans les années 1970, et en physique moléculaire par Raseev [93], en 1983.

La nouvelle méthode non itérative "la méthode directe aux voies propres", qui combine la méthode aux voies propres au principe variationnel de Kohn [71], a été développée dans les années 1980, par Greene [45] en physique atomique, et par Le Rouzo et Raseev [98] en physique moléculaire (cas de H_2). Cette méthode permet de construire la matrice \mathcal{R} et

donc de déterminer les défauts quantiques et ainsi d'éliminer les paramètres ajustés dans la M.Q.D.T habituelle (défauts quantiques). De façon, on peut dépasser les difficultés reliées à l'accroissement du nombre de paramètres utilisés et à la complexité du potentiel d'interaction à courte portée, la où ce dernier prend une forme non coulombienne tenant compte de toutes les interactions fortes. Yoo et Greene [115] ont appliqué cette méthode à l'étude des états doublement excités de l'hydrogène moléculaire. Jungen [5] a utilisé cette méthode dans les années 1990, pour étudier des systèmes moléculaires fortement polaires, et calculer les séries de Rydberg complètes des molécules CaF , BaF et KrH . Nous avons utilisé cette dernière méthode dans les travaux de cette thèse, pour déterminer les états de Rydberg, ainsi que les moments dipolaires des halogénures des alcalino-terreux.

La M.Q.D.T basée sur une approche collisionnelle et sur la notion de voie, permet d'étudier à longue distance l'interaction entre l'électron de Rydberg et le coeur, dans un domaine où le potentiel atomique ou moléculaire prend une forme coulombienne. Elle décrit en dehors du coeur, tous les états de Rydberg, ainsi que les états du continuum d'ionisation. La théorie du défaut quantique a été développée par Jungen et Texier [67, 103] pour décrire les états de plus basse énergie, où les fonctions d'onde radiales sont décrites par la méthode phase-amplitude. Dans ce dernier cas, les fonctions obtenues numériquement sont normalisées à l'aide du développement WKB. La théorie du défaut quantique permet d'exprimer plusieurs grandeurs physiques (section efficace, largeurs d'autoionisation,etc.) à l'aide d'un petit nombre de paramètres physiques. La QDT a été introduite pour la première fois en 1955 par Ham [55] pour étudier des atomes. Elle a été améliorée par la suite par Damburg et Peterkop [32] en 1962, Gailitis [44] en 1963, et a été développée et appliquée à partir de 1966, par Seaton, [99, 100]. Cette dernière méthode est basée sur la connaissance des fonctions analytiques d'énergie soit positive ou négative décrivant un électron dans le champ de potentiel d'interaction d'une charge positive, ce qui a permis de déterminer les probabilités de transition atomique et la section efficace de photoionisation, dans la collision électron-ion. Ce n'est qu'en 1970 que cette théorie a été adaptée et appliquée dans le domaine de la physique moléculaire par Fano [40], qui a introduit la notion du découplage du moment orbital électronique dans son application à

la molécule d'hydrogène. Mies [80] et Mies et Julienne [82] ont appliqué la M.Q.D.T en physique moléculaire dans les années 1980. La M.Q.D.T est la généralisation de la Q.D.T à plusieurs voies.

Notre application combine les deux théories: la théorie de la matrice \mathcal{R} et la M.Q.D.T pour traiter l'interaction électron-coeur pour des systèmes moléculaires fortement polaires, et déterminer les fonctions d'onde et les énergies des états internes du système, ce qui permet de décrire l'interaction entre ces états et la probabilité de transition d'un état à un autre. Nous avons introduit le potentiel paramétrique atomique (potentiel de Klapisch [69]) de l'ion alcalino-terreux. Les paramètres de ce pseudo-potentiel sont déterminés par Aymar [11], par ajustement des énergies théoriques aux valeurs obtenues par l'expérience. Nous avons assimilé l'ion halogène à une charge ponctuelle polarisée, car la probabilité de présence de l'électron de Rydberg autour de X^- est très inférieure à celle autour de l'ion métallique M^{++} doublement chargé positif.

Les polarisabilités effectives de M^{++} et X^- sont deux paramètres importants dans notre calcul et interviennent dans les expressions du potentiel d'interaction dans les trois zones de l'espace. Le calcul de ces deux paramètres fait l'objet du Chapitre 4.

Dans le cadre de cette thèse nous décrivons de façon détaillée:

- La théorie de la matrice \mathcal{R} (Chap. 1).
- La théorie du défaut quantique (M.Q.D.T) (Chap. 2).
- L'application des formalismes de la matrice \mathcal{R} et de la M.Q.D.T aux molécules fortement polaires (Chap. 3).
- Le calcul des polarisabilités effectives des ions M^{++} et X^- (Chap. 4).
- Le spectre électronique complet de la molécule $CaCl$ (Chap. 5).
- La structure électronique de la molécule BaI (Chap. 6).
- Les moments dipolaires des molécules CaF et $CaCl$ (Chap. 7).

Deuxième partie

APPROCHES THEORIQUES

Chapitre 1

Théorie de la matrice- \mathcal{R}

1.1 Introduction

Dans le cas des molécules fortement polaires qui font le sujet de notre étude, le moment dipolaire fort du coeur moléculaire est à l'origine du mélange des ondes partielles de moments cinétiques différents. Cet effet est en général pris en compte dans la zone de réaction par un système d'équations couplées. Dans cette zone l'interaction électron-coeur est plus compliquée que dans la zone asymptotique où le potentiel d'interaction prend une forme coulombienne. Asymptotiquement, le problème électronique est traité dans ce travail par le formalisme de la M.Q.D.T que nous allons voir dans le chapitre suivant (Chap. 2). A courte portée on utilise les principes du calcul matrice \mathcal{R} variationnel. La formule semi-empirique de Breit et Wigner [19, 109, 110] décrivant la section efficace d'une réaction au voisinage d'une résonance isolée est donnée par:

$$\sigma(E) = \frac{4\pi}{k^2} \frac{\Gamma^2}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2}, \quad (1.1)$$

E_r est l'énergie du niveau de résonance. Γ est la demi-largeur de résonance, où la section efficace est réduite à moitié. k est le vecteur d'onde.

La formule de Breit et Wigner de la dépendance de la section efficace en énergie, constitue la première formulation de la théorie de la matrice \mathcal{R} , développée plus tard par Wigner et Eisenbud [114], ces auteurs ont exprimé la matrice de collision \mathcal{S} en fonction de

la nouvelle matrice \mathcal{R} , d'où l'appellation "théorie de la matrice \mathcal{R} ". Ce formalisme permet de définir l'ensemble complet des états propres du système dans un volume de réaction fini et de déterminer les sections efficaces de collision ou de photoionisation. Nous allons présenter ce formalisme en détail dans § 1.3. D'autres auteurs ont développé et adapté la théorie de la matrice \mathcal{R} à d'autres problèmes physiques. Une approche variationnelle des formalismes de cette théorie a été donnée en 1948 par Kohn [71], cette approche a été développée en 1951 par Jackson [63]. Danos et Greiner [33], ont présenté en 1966 une méthode de calcul itératif des voies propres de la matrice \mathcal{R} , en se basant sur les voies propres de collision.

La méthode de la matrice \mathcal{R} est adaptée et appliquée à la physique atomique et moléculaire par Fano [40], Fano et Lee [41], Burke et Robb [24], Burke et Taylor [25], Burke et Berrington [22] et Aymar [8]. Cette théorie a été appliquée par Telmini [102] aux états doublement excités des alcalino-terreux.

Dans les années 1990, Jungen [4, 5, 59, 90] a proposé une méthode basée sur un calcul variationnel de la matrice \mathcal{R} combiné à la M.Q.D.T pour traiter l'interaction entre l'électron et un coeur moléculaire constitué dans le cas des halogénures des alcalino-terreux $(M^{++}X^-)e^-$ de deux centres de diffusion formant un coeur moléculaire caractérisé par un moment dipolaire fort. Cette méthode permet de calculer les fonctions d'onde électroniques et de déterminer les structures électroniques, ainsi que d'évaluer des moments dipolaires permanents et de transition entre les états de Rydberg.

Cette théorie permet de déterminer les solutions Ψ de l'équation de Schrödinger dans le volume de réaction et de les relier aux solutions asymptotiques, et donc, de déterminer les matrices de diffusion et de réaction \mathcal{S} et \mathcal{K} . Dans nos calculs, le volume de réaction qui est l'espace englobant toutes les interactions de courte portée, est donné par une sphère de rayon r_o . Le volume de réaction est défini tel que au voisinage de r_o , la forme complète du potentiel d'interaction dans le volume de réaction et la forme asymptotique donnent des valeurs numériques proches. Nous allons voir dans ce chapitre la méthode de Wigner-Eisenbud et le formalisme général de la matrice \mathcal{R} associé aux voies propres.

1.2 Définition de la matrice \mathcal{R}

Prenons le cas d'un système mettant en jeu N voies de fragmentation (cas d'un processus de collision ou photoionisation). Sur la surface de réaction Σ ($r = r_0$), toute solution de l'équation de Schrödinger déterminée à l'intérieur du volume de réaction qui est limité par la surface Σ , est donnée par la somme sur toutes les N voies de fragmentation i . Elle est exprimée comme:

$$\Psi(E, r_0) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_0} \phi_i(\omega) F_i(r_0), \quad (1.2)$$

où $F_i(r_0)$ et $\phi_i(\omega)$ sont respectivement la fonction radiale et l'harmonique de surface de l'électron externe dans la voie i .

La forme générale de la fonction d'onde du système total, solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, est donnée pour $r \geq r_0$, par la superposition suivante:

$$\Psi_\gamma(E, r) = \sum_i \frac{1}{r} \phi_i(\omega) F_{i\gamma}(E, r), \quad (1.3)$$

où γ est un indice lié au nombre de solutions indépendantes Ψ_γ de l'équation de Schrödinger dégénérées en énergie, en moments angulaires, en parité, ...etc. $F_{i\gamma}(E, r)$ est la composante radiale dans la i^{eme} voie ($i = 1 \dots N$) de la γ^{eme} solution Ψ_γ . Nous pouvons ainsi écrire:

$$r\Psi_\gamma(E, r) = \sum_i \phi_i(\omega) F_{i\gamma}(E, r) \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial[r\Psi_\gamma(E, r)]}{\partial r} = \sum_i \phi_i(\omega) F'_{i\gamma}(E, r), \quad (1.5)$$

où $F'_{i\gamma}(E, r) = \frac{\partial F_{i\gamma}(E, r)}{\partial r}$.

Les solutions $\Psi_\gamma(E, r)$ peuvent être calculées dans le volume de réaction.

Si la décomposition donnée par l'équation 1.2 est régulière à $r \rightarrow 0$, en introduisant tous les termes associés à toutes les voies de fragmentation i , ($i = 1, \dots, N$), on s'attend à avoir dans le volume de réaction N solutions linéaires indépendantes $\gamma = 1, \dots, N$. Les solutions radiales $F_{i\gamma}$ sont représentées par une matrice carrée réelle ($N \times N$), chaque

colonne de cette matrice donne une solution indépendante représentée dans l'équation 1.4. Le i^{eme} rang donne la projection de la solution radiale sur l'harmonique $\phi_i(\omega)$.

Toute combinaison linéaire non singulière des solutions dégénérées Ψ_γ est aussi solution de l'équation de Schrödinger, nous pouvons également utiliser la transformation linéaire $X_{\gamma\lambda}$ ci-dessous:

$$\Psi_\lambda(E, r) = \sum_\gamma \Psi_\gamma(E, r) X_{\gamma\lambda} = \sum_i \frac{1}{r} \phi_i(\omega) M_{i\lambda}(E, r), \quad (1.6)$$

où

$$M_{i\lambda}(E, r) = \sum_\gamma F_{i\gamma}(E, r) X_{\gamma\lambda}. \quad (1.7)$$

Le minimum d'information caractérisant les solutions à courte distance ($r \leq r_0$), est donné par la matrice de diffusion \mathcal{R} calculée dans la zone de réaction:

$$\mathcal{R}(r) = F(r)[F'(r)]^{-1} = M(r)[M'(r)]^{-1}. \quad (1.8)$$

Cette matrice est utilisée pour la première fois par Wigner [112] en 1946, c'est une quantité invariante lors de toute transformation linéaire non singulière de la solution de l'équation radiale de Schrödinger. $\mathcal{R}(r)$ est une matrice réelle et symétrique. A la surface de réaction, $\mathcal{R}(r_0)$ coïncide avec la matrice de réactance \mathcal{K} (voir Equ. 2.44 plus loin).

1.3 Formalisme de Wigner-Eisenbud

Dans cette section, on va définir les principes du formalisme du W-E [114], qui se base sur la définition d'un ensemble complet d'états propres du système dans le volume fini de réaction, à partir duquel on peut définir les sections efficaces de collision et de photoionisation. Nous allons traiter par un cas simple la diffusion d'une onde partielle $\ell = 0$ par un potentiel central $V(r)$ pour donner une idée sur les principes de ce formalisme.

1.3.1 Fonction $\mathcal{R}(E)$ de Wigner

Prenons le cas d'un électron situé dans un potentiel $V(r)$ à une énergie $E \geq 0$, ($V(r) \rightarrow 0$ si $r \rightarrow \infty$). On se limite au cas où $\ell = 0$, l'équation de Schrödinger se

réduit à une équation radiale à une seule dimension, définie par (unité d'énergie le Rydberg):

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2(r)\right]\psi(r) = 0, \quad (1.9)$$

où k est le vecteur d'onde, donné en fonction de l'énergie et du potentiel par la formule suivante:

$$k^2(r) = E - V(r), \quad (1.10)$$

avec $V(r)$ est le potentiel d'interaction effectif qui tient compte du terme de distorsion centrifuge (nul pour $\ell = 0$) et de la dépendance en masse dans certains problèmes.

Pour simplifier le problème, supposons que le potentiel est tel que:

$$V(r) = 0, \text{ pour } r \geq r_0 \quad (1.11)$$

La forme générale de la solution de l'équation radiale de Schrödinger peut s'exprimer à l'extérieur du volume de réaction ($r \geq r_0$) par:

$$\Psi(r) = A[\sin(kr) + K \cos(kr)], \quad (1.12)$$

où A est une constante de normalisation et $K = \tan \delta$, (δ : déphasage), est une constante qui peut être déterminée par le raccordement en $r = r_0$ des dérivées logarithmiques de Ψ pour $r \leq r_0$ et $r \geq r_0$.

Dans le cas où $V(r)$ est coulombien pour $r \geq r_0$, la fonction $\Psi(r)$ sera donnée par une combinaison linéaire des fonctions radiales de Coulomb (voir § 2.2.2).

La solution déterminée à l'intérieur du volume de réaction doit vérifier la condition de régularité à l'origine ($\Psi(0) = 0$).

Pour décrire les solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur du volume de réaction ($r \leq r_0$), on choisit une base de fonctions $\Psi_\lambda(r)$ satisfaisant la condition de régularité à l'origine $\Psi_\lambda(0) = 0$.

On impose aux fonctions $\Psi_\lambda(r)$ d'avoir la même dérivée logarithmique b_0 en $r = r_0$:

$$b_0 = \left[\frac{d \ln(\Psi_\lambda)}{dr}\right]_{r=r_0}, \quad (1.13)$$

ce qui quantifie l'énergie E_λ de ces fonctions de base. De plus les fonctions Ψ_λ vérifient la condition d'orthogonalité dans le volume de réaction; $\int_0^{r_0} \Psi_\lambda(r)\Psi_{\lambda'}(r)dr = \delta_{\lambda\lambda'}$.

Les fonctions $\Psi_\lambda(r)$ forment une base complète sur l'intervalle $[0, r_0]$. Ainsi toute solution Ψ de l'équation radiale de Schrödinger à une énergie E peut être développée sur la base $\{\Psi_\lambda\}$:

$$\Psi = \sum_{\lambda=1}^{\infty} a_\lambda \Psi_\lambda, \quad (1.14)$$

où $a_\lambda = \int_0^{r_0} \Psi \Psi_\lambda dr$. A partir de l'équation radiale de Schrödinger, nous pouvons écrire les deux équations:

$$\Psi_\lambda \left[\frac{d^2}{dr^2} + E - V(r) \right] \Psi(r) = 0, \quad (1.15)$$

et

$$\Psi \left[\frac{d^2}{dr^2} + E_\lambda - V(r) \right] \Psi_\lambda(r) = 0. \quad (1.16)$$

L'intégration de la différence de ces deux équations entre $r = 0$ et $r = r_0$, donne:

$$\int_0^{r_0} \left[\Psi_\lambda \frac{d^2 \Psi}{dr^2} - \Psi \frac{d^2 \Psi_\lambda}{dr^2} \right] dr = (E_\lambda - E) a_\lambda. \quad (1.17)$$

En intégrant par parties le premier membre de cette équation, en utilisant la condition (1.13), on obtient:

$$a_\lambda = \frac{\Psi_\lambda(r_0)}{(E_\lambda - E)} \left[\frac{d\Psi}{dr} - b_0 \Psi \right]_{r=r_0}. \quad (1.18)$$

Par la suite, la fonction Ψ (Equ. 1.14), sera donnée à $r = r_0$ par:

$$\Psi(r_0) = \mathcal{R}(E) \left[\frac{d\Psi}{dr} - b_0 \Psi \right]_{r=r_0}, \quad (1.19)$$

où $\mathcal{R}(E)$ est la fonction de Wigner, donnée par l'expression:

$$\mathcal{R}(E) = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{[\Psi_\lambda(r_0)]^2}{(E_\lambda - E)}. \quad (1.20)$$

Si on note:

$$b(E) = \left[\frac{d \ln(\Psi)}{dr} \right]_{r=r_0}, \quad (1.21)$$

on obtient à partir de l'équation 1.19, la relation:

$$b(E) = b_0 + \frac{1}{\mathcal{R}(E)}. \quad (1.22)$$

Dans le cas où $b_0 = 0$, $\mathcal{R}(E)$ est proportionnelle à l'inverse de la dérivée logarithmique de Ψ en $r = r_0$. Pour cette raison, la fonction $\mathcal{R}(E)$ est appelée souvent "fonction de dérivée logarithmique".

On peut déduire la constante K (Equ. 1.12) à partir de la fonction $\mathcal{R}(E)$. A partir des équations 1.12 et 1.21, nous pouvons obtenir la relation suivante:

$$b(E) = \frac{k \cos(kr_0) - K(E)k \sin(kr_0)}{\sin(kr_0) + K(E) \cos(kr_0)}. \quad (1.23)$$

Nous pouvons obtenir l'expression de $K(E)$ en fonction de la fonction $\mathcal{R}(E)$, à partir de cette dernière équation et de 1.22:

$$K(E) = \frac{-\sin(kr_0) - \mathcal{R}(E)[k \cos(kr_0) - b_0 \sin(kr_0)]}{\cos(kr_0) + \mathcal{R}(E)[k \sin(kr_0) + b_0 \cos(kr_0)]}. \quad (1.24)$$

Cette expression peut se généraliser au cas où $\ell \neq 0$, en remplaçant les fonctions trigonométriques par les fonctions de Bessel sphériques.

1.3.2 Convergence du calcul

Le calcul de la fonction $\mathcal{R}(E)$ fait intervenir plusieurs paramètres tels que: le rayon de la zone de réaction r_0 , la dérivée logarithmique b_0 imposée aux fonctions de base (voir Equ. 1.13), et le nombre n de fonctions de base. Nous allons discuter dans cette section la convergence du calcul en fonction de ces paramètres dans le cas d'un problème à une seule voie. Les arguments de cette discussion restent valables dans le cas général d'un problème à plusieurs voies.

Si n est infini, $\mathcal{R}(E)$ ne dépend ni de r_0 ni de b_0 . Dans ce cas, b_0 n'intervient que dans la construction des fonctions de base et n'a aucun effet sur la convergence du calcul. Mahaux et Weidenmüller [78] ont recommandé d'éviter les très grandes valeurs positives dans le choix de b_0 . Pour cette raison on prend généralement $b_0 = 0$. Il reste à discuter la

convergence en fonction n et r_0 . On va parler tout d'abord de n en fixant la valeur de r_0 , puis discuter l'influence du choix de ce dernier paramètre.

La non uniformité de la convergence de la série (1.14) en $r = r_0$ fait ralentir la convergence du calcul de la matrice \mathcal{R} par la méthode de Wigner-Eisenbud pour des raisons que nous allons voir par la suite. La fonction Ψ vérifie:

$$\left[\frac{d \ln(\Psi)}{dr} \right]_{r=r_0} = b_0 + \frac{1}{\mathcal{R}}. \quad (1.25)$$

Pour que la dérivée logarithmique de Ψ soit égale à b_0 , il faut que $\mathcal{R} = \infty$. Cette condition est satisfaite dans le cas où E coïncide avec l'un des pôles E_{λ_0} de la fonction \mathcal{R} . Dans ce cas $b(E) = b_0$ et la fonction K devient:

$$K(E) = \frac{-k \cos(kr_0) + b_0 \sin(kr_0)}{k \sin(kr_0) + b_0 \cos(kr_0)}. \quad (1.26)$$

Dans le cas général E est différent des pôles E_λ de la fonction \mathcal{R} ; cette dernière ne peut être construite qu'avec une base infinie de fonctions Ψ_λ , elle est approchée par la somme finie:

$$\mathcal{R}^{(n)}(E) = \sum_{\lambda=1}^n \frac{[\Psi_\lambda(r_0)]^2}{E_\lambda - E}. \quad (1.27)$$

On note:

$$\Psi^{(n)} = \sum_{\lambda=1}^n a_\lambda \Psi_\lambda. \quad (1.28)$$

La somme $\mathcal{R}^{(n)} \rightarrow \mathcal{R}$ quand $n \rightarrow \infty$. L'opération (1.27) n'est pas équivalente à celle de Ψ (Equ. 1.5), car on a pour tout n :

$$\left[\frac{d \ln(\Psi^{(n)})}{dr} \right]_{r=r_0} \neq \left(b_0 + \frac{1}{\mathcal{R}^{(n)}} \right). \quad (1.29)$$

Mais pour chaque valeur de n , nous pouvons trouver une fonction $\phi^{(n)}$ qui vérifie une relation analogue à (1.25) avec $\mathcal{R}^{(n)}$, mais en général ne correspond pas à l'énergie E . Donc, on ne peut pas imposer en même temps l'énergie et la dérivée logarithmique en $r = r_0$.

Regardons maintenant la convergence de la somme $\mathcal{R}^{(n)}$ vers \mathcal{R} . on a:

$$\mathcal{R}^{(n+1)} = \mathcal{R}^{(n)} + \frac{[\Psi_{n+1}(r_0)]^2}{E_{n+1} - E}. \quad (1.30)$$

L'écart entre $\mathcal{R}^{(n+1)}$ et $\mathcal{R}^{(n)}$ est d'autant plus faible que l'écart $|E_{n+1} - E|$ est plus grand. Si on ordonne les fonctions Ψ_λ par valeur de E_λ croissante, l'accumulation des contributions $(\mathcal{R}^{(\lambda+1)} - \mathcal{R}^{(\lambda)})$, $\lambda = 1, \dots, \infty$, (qui deviennent positives à partir d'un certain rang λ_0 tel que $(E_{\lambda_0} - E) > 0$), altère le résultat d'autant plus qu'elles sont en nombre infini. Dans une boîte, l'espacement des niveaux d'énergie est inversement proportionnel aux dimensions de celle-ci. Donc, plus r_0 est petit, plus les énergies E_λ sont espacées. La valeur de $(\mathcal{R}^{(n+1)} - \mathcal{R}^{(n)})$ peut être rendue inférieure à une quantité donnée, ceci est vérifié pour une valeur n d'autant plus faible que r_0 est plus petit. Cependant, nous ne pouvons pas décroître le rayon r_0 indéfiniment, sachant que la zone de réaction doit contenir toutes les interactions de courte portée et n'exclure que la partie asymptotique du potentiel.

La principale difficulté de cette méthode est la lenteur de la convergence du calcul. Buttle [26], a proposé en 1967 une procédure satisfaisante pour l'amélioration de la convergence de la fonction \mathcal{R} calculée par la méthode de W-E.

1.3.3 Correction de Buttle

La fonction Ψ est développée généralement sur une base de dimension finie n , ce qui induit des problèmes de précision et une convergence lente dans le calcul de la matrice \mathcal{R} . Buttle a donné une procédure qui permet d'évaluer la partie de la somme (1.20) pour $\lambda = n + 1, \infty$, sans avoir à la calculer explicitement.

La proposition de Buttle est de chercher la solution exacte de l'équation radiale de Schrödinger (Equ. 1.9), en remplaçant le potentiel réel $V(r)$ par un potentiel plus simple $V^{(d)}(r)$, choisi tel qu'on puisse déterminer la solution $\Psi^{(d)}$ pour toute énergie E . La matrice $\mathcal{R}_d(E)$ associée à $\Psi^{(d)}$ est:

$$\mathcal{R}_d(E) = [b_d - b_0]_{r=r_0}^{-1}, \quad (1.31)$$

où

$$b_d = \left[\frac{d \ln(\Psi^{(d)})}{dr} \right]_{r=r_o}. \quad (1.32)$$

Avec les solutions $\Psi_\lambda^{(d)}$ (calculées avec la même condition sur la dérivée logarithmique en $r = r_o$) et les énergies $E_\lambda^{(d)}$, nous pouvons écrire $\mathcal{R}_d(E)$ sous la forme:

$$\mathcal{R}_d(E) = \sum_{\lambda=1}^n \frac{[\Psi_\lambda^{(d)}(r_o)]^2}{E_\lambda^{(d)} - E} + \sum_{\lambda=n+1}^{\infty} \frac{[\Psi_\lambda^{(d)}(r_o)]^2}{E_\lambda^{(d)} - E}. \quad (1.33)$$

La procédure de Buttle consiste à ajouter à la somme finie $\mathcal{R}^{(n)}(E)$ (Equ. 1.27), la partie restante $\left(\sum_{\lambda=n+1}^{\infty} \frac{[\Psi_\lambda^{(d)}(r_o)]^2}{E_\lambda - E} \right)$. La matrice $\mathcal{R}(E)$ corrigée s'écrit:

$$\mathcal{R}(E) = \mathcal{R}_d(E) + \sum_{\lambda=1}^n \left\{ \frac{[\Psi_\lambda(r_o)]^2}{E_\lambda - E} - \frac{[\Psi_\lambda^{(d)}(r_o)]^2}{E_\lambda^{(d)} - E} \right\}. \quad (1.34)$$

Cette correction améliore bien la convergence du calcul avec un choix judicieux et simple du potentiel $V^{(d)}(r)$.

1.4 Formalisme de la matrice \mathcal{R} aux voies propres

Dans la méthode W-E, la matrice \mathcal{R} construite sur les voies de fragmentation est obtenue sous une forme non diagonale. La méthode aux voies propres consiste à déterminer directement les vecteurs propres de la matrice \mathcal{R} à une énergie donnée (voies propres) et permet donc d'obtenir \mathcal{R} sous sa forme diagonale.

La méthode de la matrice \mathcal{R} aux voies propres que nous avons utilisée, est une approche variationnelle. Elle permet de déterminer les états propres et les fonctions propres de l'équation de Schrödinger à une énergie E dans le volume de réaction limité τ , en calculant variationnellement la dérivée logarithmique de la fonction d'onde dans chaque voie propre γ . Les fonctions de base de cette approche, sont définies en tenant compte des considérations physiques du système, nous allons discuter dans § 1.4.2, le choix de cette base.

1.4.1 Calcul variationnel de la dérivée logarithmique

Le volume de réaction est l'espace entouré par la sphère Σ de rayon r_o qui englobe toutes les interactions de courte portée. Les conditions aux limites de la fonction d'onde Ψ_γ solution exacte de l'équation de Schrödinger dans un volume fini à une énergie E (γ : indice lié au nombre de solutions dégénérées de l'équation de Schrödinger, $\gamma = 1, \dots, N$), sont telles que sa dérivée logarithmique est constante en tout point de la surface de réaction Σ :

$$-b_\gamma = \frac{\partial \ln(r\Psi_\gamma)}{\partial r}, \quad r = r_o. \quad (1.35)$$

Nous allons voir dans la suite les détails du calcul matrice \mathcal{R} variationnel qui aboutissent à cette relation.

L'expression variationnelle de Ritz [30] pour l'énergie dans le volume de réaction τ est :

$$\delta(\langle \Psi | H - E | \Psi \rangle_\tau) = 0, \quad (1.36)$$

où H est l'hamiltonien du système défini par (en unité atomique) :

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + U, \quad (1.37)$$

avec $-\frac{1}{2} \nabla^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$ est l'opérateur de l'énergie cinétique, et U est l'opérateur hermitique de l'énergie potentielle.

L'équation de Ritz (1.36) doit être stationnaire lors d'une variation infiniment petite $\delta\Psi$ de la solution de l'équation de Schrödinger Ψ .

En tenant compte que U est un opérateur hermitique, le développement du premier membre de l'équation 1.36 donne la relation suivante :

$$\delta(\langle \Psi | H - E | \Psi \rangle_\tau) = \langle \delta\Psi | -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi \rangle_\tau + \langle \Psi | -\frac{1}{2} \nabla^2 \delta\Psi \rangle_\tau + 2\langle \delta\Psi | (U - E) \Psi \rangle_\tau. \quad (1.38)$$

Par application du théorème de Green¹ à l'opérateur de l'énergie cinétique, nous pou-

1. **Théorème de Green:** $\int_\Sigma \vec{u} \cdot d\vec{\Sigma} = \int_\tau (\nabla \cdot \vec{u}) d\tau$, où Σ est la surface fermée qui englobe le volume τ et \vec{u} est un champ de vecteur quelconque.

vons écrire:

$$\langle \Psi | -\frac{1}{2} \nabla^2 \delta \Psi \rangle_\tau = \langle \delta \Psi | -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi \rangle_\tau - \frac{1}{2} \int_\Sigma \left[\Psi^* \frac{\partial(\delta \Psi)}{\partial n} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial n} \delta \Psi \right] d\Sigma \quad (1.39)$$

$$= \langle \delta \Psi | -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi \rangle_\tau - \frac{1}{2} \int_\Sigma |\Psi|^2 \delta \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial n} \right) d\Sigma, \quad (1.40)$$

où $d\Sigma = r_0^2 d\omega = r_0^2 \sin \theta d\theta d\phi$, et n est la coordonnée normale à la surface sphérique Σ .

Par la substitution de l'équation 1.40 dans 1.38, sachant que Ψ est une solution exacte de l'équation de Schrödinger, on obtient:

$$\delta(\langle \Psi | H - E | \Psi \rangle_\tau) = -\frac{1}{2} \int_\Sigma |\Psi|^2 \delta \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial n} \right) d\Sigma. \quad (1.41)$$

L'équation de Ritz est stationnaire lors d'une variation infiniment petite $\delta \Psi$ de la fonction Ψ , ainsi d'après les équations 1.36 et 1.41, nous arrivons à la relation:

$$\delta \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial n} \right) = 0 \Leftrightarrow \delta \left(\frac{1}{r\Psi} \frac{\partial(r\Psi)}{\partial r} \right) = 0. \quad (1.42)$$

Le principe de Ritz montre que si Ψ est une solution exacte de l'équation de Schrödinger à l'énergie E , sa dérivée logarithmique est stationnaire en tout point de la surface Σ . Ce formalisme est la base du principe du calcul variationnel de la dérivée logarithmique de Ψ à $r = r_0$.

La solution exacte de l'équation de Schrödinger correspond à l'énergie:

$$E = \frac{\int_\tau \Psi^* H \Psi d\tau}{\int_\tau \Psi^* \Psi d\tau}, \quad (1.43)$$

où $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$, est l'élément de volume. L'intégration s'étend seulement sur le volume de réaction τ .

L'application du théorème de Green au numérateur de l'équation 1.43 en remplaçant l'hamiltonien H par son expression (Equ. 1.37), fait apparaître dans l'expression de E l'intégrale sur la surface Σ . Ainsi, l'expression de E devient:

$$E = \frac{\int_\tau \left[\frac{1}{2} \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi + \Psi^* U \Psi \right] d\tau - \frac{1}{2} \int_\Sigma \Psi^* \frac{1}{r} \frac{\partial(r\Psi)}{\partial r} d\Sigma}{\int_\tau \Psi^* \Psi d\tau}. \quad (1.44)$$

A partir des équations 1.42 et 1.44, on peut écrire la dérivée logarithmique de Ψ sous la forme:

$$b = \frac{\int_\tau \left[-\nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi + 2\Psi^*(E - U)\Psi \right] d\tau}{\int_\Sigma \Psi^* \Psi d\Sigma}. \quad (1.45)$$

Ainsi sous la forme simplifiée [71]:

$$b = 2 \frac{\int_{\tau} \Psi^*(E - \hat{H})\Psi d\tau}{\int_{\tau} \Psi^* \delta(r - r_o) \Psi d\tau}, \quad (1.46)$$

où $\delta(r - r_o)$ est la fonction de Dirac. \hat{H} est l'hamiltonien du système, qui doit être hermitique pour avoir des valeurs propres réelles et des fonctions d'onde orthogonales sur la surface de réaction. Nous allons voir dans la suite l'expression de \hat{H} dans le volume limité de réaction τ , en fonction de l'hamiltonien non hermitique H (Equ. 1.37).

Prenons le cas de deux états différents du système dont les fonctions d'onde correspondantes sont Ψ_1 et Ψ_2 . Après de simples manipulations et en utilisant une intégration par parties pour calculer sur le volume de réaction l'intégrale $\mathcal{I} = \int_{\tau} (\Psi_1^* H \Psi_2 - \Psi_2^* H \Psi_1) d\tau$, en tenant compte de l'expression analytique de l'hamiltonien du système ($H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\vec{L}^2}{2r^2} + U + \dots$), on obtient:

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= -\frac{1}{2} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left[(r\Psi_1^*) \left(\frac{d(r\Psi_2)}{dr} \right) \Big|_{r=r_o} - (r\Psi_2^*) \left(\frac{d(r\Psi_1)}{dr} \right) \Big|_{r=r_o} \right] \sin \theta d\theta d\phi \\ &= -\frac{1}{2} \int_{\tau} \left[\frac{\Psi_1^*}{r} \delta(r - r_o) \frac{d(r\Psi_2)}{dr} - \frac{\Psi_2^*}{r} \delta(r - r_o) \frac{d(r\Psi_1)}{dr} \right] d\tau, \end{aligned} \quad (1.47)$$

L'hamiltonien du système est hermitique si et seulement si l'intégrale \mathcal{I} est nulle pour tout couple de fonctions d'onde Ψ_1 et Ψ_2 solutions de l'équation de Schrödinger. Pour cette raison, nous devons ajouter à l'hamiltonien H l'opérateur de Bloch [17], donné par:

$$\mathcal{B} = \frac{1}{2r} \delta(r - r_o) \frac{\partial}{\partial r} r. \quad (1.48)$$

L'opérateur de Bloch vient de l'intégrale de surface $\left[\frac{1}{2} \int_{\Sigma} \Psi^* \frac{1}{r} \frac{\partial(r\Psi)}{\partial r} d\Sigma \right]$ pour l'énergie E donnée par l'équation 1.44. Donc l'hamiltonien hermitique \hat{H} du système représenté par l'équation 1.46 est donné par la somme de l'hamiltonien H et de l'opérateur de Bloch:

$$\hat{H} = H + \mathcal{B}. \quad (1.49)$$

L'expression 1.46 est utilisée dans les formalismes de la matrice \mathcal{R} de Greene [45, 46, 47] et Hamacher et Hinze [56], pour déterminer l'ensemble complet des valeurs propres b_{γ} et des fonctions propres Ψ_{γ} pour une valeur fixée de l'énergie E .

Dans le calcul variationnel, la fonction d'onde Ψ doit être une solution exacte de l'équation de Schrödinger pour avoir une valeur de b stationnaire par rapport à des petites variations $\delta\Psi$ de Ψ en tout point de la surface de réaction Σ .

Dans le calcul variationnel, nous développons la fonction Ψ solution exacte de l'équation de Schrödinger sur une base arbitraire de n fonctions réelles y_k :

$$\Psi = \sum_{k=1}^n y_k C_k. \quad (1.50)$$

Le calcul des coefficients de superposition C_k est lié au calcul variationnel de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde (Equ. 1.46), nous allons voir par la suite les détails de ce lien. Du fait que b est stationnaire par rapport à des petites variations de Ψ , on obtient pour une valeur fixée de l'énergie, la relation suivante:

$$\frac{\partial b}{\partial C_k} = 0, \quad k = 1, \dots, n. \quad (1.51)$$

Cette condition peut s'écrire sous la forme matricielle d'un système aux valeurs propres généralisé:

$$(\Gamma - b\Lambda)\vec{C} = \vec{0}, \quad (1.52)$$

où \vec{C} est le vecteur de dimension n , dont les composantes sont les coefficients de superposition C_k associés à la fonction Ψ (Equ.1.50). b est la dérivée logarithmique de Ψ sur la surface de réaction.

Γ est une matrice $n \times n$, où n est le nombre de fonctions de base y_k , dont les éléments sont exprimés par:

$$\Gamma_{k\ell} = \int_{\tau} [-\vec{\nabla} y_k \cdot \vec{\nabla} y_{\ell} + 2y_k(E - U)y_{\ell}] d\tau \quad (1.53)$$

$$= 2 \int_{\tau} y_k(E - H)y_{\ell} d\tau - \int_{\Sigma} y_k \frac{1}{r} \frac{\partial(r y_{\ell})}{\partial r} d\Sigma, \quad (1.54)$$

ou encore:

$$\Gamma_{k\ell} = 2(EO_{k\ell} - H_{k\ell} - \mathcal{B}_{k\ell}) \quad (1.55)$$

$$= 2(EO_{k\ell} - \hat{H}_{k\ell}), \quad (1.56)$$

où \mathcal{B} est la matrice associée à l'opérateur de Bloch (Equ. 1.48). \hat{H} est l'hamiltonien hermitique dans le volume de réaction τ (Equ. 1.49). O est la matrice de recouvrement des fonctions de base y_k dans le volume de réaction τ .

$$O_{k\ell} = \int_{\tau} y_k y_{\ell} d\tau. \quad (1.57)$$

O est une matrice réelle et symétrique donc hermitique.

La matrice Λ est donnée par l'intégrale de recouvrement des fonctions y_k sur la surface de réaction Σ :

$$\Lambda_{k\ell} = \int_{\Sigma} y_k y_{\ell} d\Sigma. \quad (1.58)$$

$(\Gamma - b\Lambda)$ est une matrice carrée ($n \times n$) hermitique. Cette matrice doit avoir un déterminant nul pour que le système (1.52) ait des solutions, ainsi on a:

$$\det(\Gamma - b\Lambda) = 0. \quad (1.59)$$

Sachant que O et \hat{H} sont deux matrices hermitiques dans le volume fini τ et que la base de fonctions y_k est réelle. D'après les équations 1.56 et 1.58, les matrices Γ et Λ sont hermitiques. Par conséquent les valeurs propres b_{γ} et les vecteurs propres \vec{C} du système propre généralisé sont réels. Donc, les fonctions propres Ψ_{γ} qui sont liées directement aux composantes du vecteur \vec{C} dans la base réelle y_k par la relation 1.50, sont réelles aussi.

1.4.2 Choix de la base variationnelle

Dans le volume de réaction, qui rassemble toutes les interactions fortes, les particules sont confinées. Dans la méthode de la matrice \mathcal{R} , on choisit une famille de fonctions $\{y_k^c\}$ capable de décrire les états profonds traités dans le volume de réaction, mais cette base ne peut pas décrire un processus mettant en jeu des voies ouvertes. Pour cette raison, nous devons ajouter à cette base une famille de fonctions ouvertes $\{y_k^o\}$.

Avec la base de fonctions $\{y_k^c\}$, qui sont toutes nulles à la surface de réaction, la matrice Λ (Equ. 1.58) est nulle et le système aux valeurs propres généralisé (Equ. 1.52) se ramène à une simple diagonalisation de l'hamiltonien sur une base finie et dans un volume fini.

Cette insuffisance est évitée par l'ajout à la base $\{y_k^c\}$ d'un petit nombre de fonctions y_k^o non nulles sur la surface Σ , associées aux voies ouvertes. Le nombre des éléments de la base $\{y_k^o\}$ associée aux voies ouvertes est plus petit que celui de la base $\{y_k^c\}$ associée aux voies fermées, c'est parce que dans le volume de réaction τ , les états sont profonds et sont caractérisés majoritairement par des voies fermées.

Dans le calcul variationnel de la matrice \mathcal{R} associé aux voies propres, nous devons choisir une base avec laquelle nous pouvons calculer variationnellement des fonctions d'onde ayant des valeurs finies de la dérivée logarithmique à la surface de réaction, ce qui permet de joindre les solutions du calcul matrice \mathcal{R} aux solutions données par la M.Q.D.T dans la zone asymptotique (la région externe de la zone réaction). On choisit la même base $\{y_k\}$ pour toutes les énergies (généralement une base de grande taille qui peut contenir des centaines de fonctions). On divise la base $\{y_k\}$ en deux parties de fonctions $\{y_k^c\}$ et $\{y_k^o\}$ de dimensions différentes n_c et n_o , chaque famille de fonctions de base est caractérisée par une dérivée logarithmique indépendante à la surface de réaction Σ . Généralement on prend le couple de dérivées logarithmiques $(b_c, b_o) = (\infty, 0)$, qui est lié au choix des deux familles de la base de fonctions. On utilise d'habitude une famille de fonctions nulles à la surface Σ dont la dérivée logarithmique correspondante est $(b_c = \infty)$, qui est associée aux voies fermées. La dérivée logarithmique choisie pour la base associée aux voies ouvertes est $(b_o = 0)$.

Dans notre application, nous avons suivi le choix de base de fonctions indiqué dans l'application du calcul matrice \mathcal{R} variationnel développé par Greene et Aymar [48] en 1991. Nous considérons un problème à N voies, chacune étant caractérisée par une valeur différente de ℓ . Nous avons utilisé pour chacune des voies ℓ , ~ 13 fonctions radiales de type fermé avec une dérivée logarithmique à la surface de réaction $b_c(r_{1b}) \sim 10^9$, (r_{1b} est le rayon de la surface extérieur du volume de réaction), et ~ 2 fonctions radiales de type ouvert avec une dérivée logarithmique $b_o(r_{1b}) = 0$.

Les fonctions y_k^c sont orthonormalisées pour des raisons pratiques. Avec ce choix la restriction de la matrice de recouvrement O (Equ. 1.57) au sous espace des fonctions y_k^c dans le volume de réaction, se réduit à la matrice unité. Nous allons voir l'utilité de ce

choix dans § 1.4.5. Les fonctions y_k^o ne sont pas orthogonales ni entre elles ni aux fonctions y_k^c .

1.4.3 Orthogonalité des vecteurs propres \vec{C}

Deux vecteurs propres \vec{C}_γ et $\vec{C}'_{\gamma'}$ correspondants à deux valeurs propres b_γ et $b'_{\gamma'}$ du système aux valeurs propres généralisé, sont orthogonaux sur la surface de réaction Σ .

A partir des relations suivantes:

$$\Gamma \vec{C}_\gamma = b_\gamma \Lambda \vec{C}_\gamma \quad (1.60)$$

$$\Gamma \vec{C}'_{\gamma'} = b'_{\gamma'} \Lambda \vec{C}'_{\gamma'}. \quad (1.61)$$

On peut écrire en tenant compte du fait que les matrices Γ et Λ sont hermitiques et en multipliant l'équation 1.61 par C_γ ,

$$(b_\gamma - b'_{\gamma'}) \vec{C}_\gamma^t \cdot \Lambda \vec{C}'_{\gamma'} = 0, \quad (1.62)$$

où \vec{C}^t est le vecteur transposé de \vec{C} . On arrive à la relation générale suivante entre les vecteurs propres \vec{C} :

$$\vec{C}_\gamma^t \cdot \Lambda \vec{C}'_{\gamma'} = \mathcal{N}_\gamma^2 \delta_{\gamma\gamma'}, \quad (1.63)$$

avec \mathcal{N}_γ est un facteur de normalisation.

D'autre part nous pouvons montrer facilement l'orthogonalité des fonctions propres Ψ_γ à la surface de réaction en utilisant l'équation 1.63:

$$\langle \Psi_\gamma | \Psi_{\gamma'} \rangle_\Sigma = \mathcal{N}_\gamma^2 \delta_{\gamma\gamma'}. \quad (1.64)$$

1.4.4 Nombre de solutions du système généralisé

Avant de parler du nombre de solutions du système généralisé (Equ. 1.52), on va discuter l'inversibilité de la matrice Γ .

La base des harmoniques sphériques $\phi_i(\omega)$ est orthonormée. Ainsi nous pouvons écrire les fonctions $y_k(r, \omega)$ dans base $\phi_i(\omega)$ sous la forme:

$$y_k(r, \omega) = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^N \phi_i(\omega) u_{ik}(r), \quad (1.65)$$

où $u_{ik}(r)$ est la projection de $y_k(r, \omega)$ sur la fonction $\phi_i(\omega)$ dans le volume de réaction.

Les fonctions $\phi_i(\omega)$ vérifiant la condition d'orthonormalisation:

$$\int_{\tau} \phi_i(\omega) \phi_j(\omega) d\omega = \delta_{ij}, \quad (1.66)$$

avec $d\omega = \sin \theta d\theta d\phi$.

Si nous insérons la relation 1.65 dans l'expression des éléments de la matrice O (Equ. 1.57), qui seront exprimés par:

$$\begin{aligned} O_{k\ell} &= \int_{\tau} y_k(r, \omega) y_{\ell}(r, \omega) r^2 dr d\omega \\ &= \sum_i \sum_j \left[\int_{\tau} u_{ik}(r) u_{i\ell}(r) dr \cdot \int_{\tau} \phi_i(\omega) \phi_j(\omega) d\omega \right] \\ &= \sum_i \left[\int_0^{r_0} u_{ik}(r) u_{i\ell}(r) dr \right], \end{aligned} \quad (1.67)$$

autrement:

$$O = \mathfrak{R}^t \cdot \mathfrak{R}, \quad (1.68)$$

où \mathfrak{R} est la matrice dont les éléments sont donnés par:

$$\mathfrak{R}_{i\ell} = \int_{\tau} y_{\ell}(r, \omega) \phi_i(\omega) d\tau. \quad (1.69)$$

Il n'y a pas de dépendance linéaire entre les éléments de la base $\{y_k\}$, donc le déterminant de la matrice \mathfrak{R} est différent de zéro. Par conséquent on a:

$$\det(O) = \det(\mathfrak{R}^t) \cdot \det(\mathfrak{R}) = [\det(\mathfrak{R})]^2 \neq 0. \quad (1.70)$$

De cette relation, on déduit que O est inversible, ce qui permet d'écrire la matrice Γ sous la forme:

$$\Gamma = 2(EId - \hat{H}O^{-1})O, \quad (1.71)$$

où Id est la matrice unité.

A partir de la relation (1.71), on déduit que la matrice Γ est inversible si et seulement si le déterminant de $(EId - \hat{H}O^{-1})$ est différent de zéro. Pour cette raison, l'énergie E doit être différente des valeurs propres de l'opérateur $\hat{H}O^{-1}$. Dans le cas où Γ est inversible, son rang est donné par:

$$rang(\Gamma) = rang(\Gamma^{-1}) = n. \quad (1.72)$$

Nous pouvons écrire Λ sous une forme analogue à celle de O (Equ. 1.68):

$$\Lambda = u^t \cdot u, \quad (1.73)$$

où u est une matrice $N \times n$, N est le nombre total des éléments intervenant dans la somme $\Lambda_{k\ell} = \frac{1}{r_0^2} \sum_i \langle y_k | \phi_i \rangle_{\Sigma} \langle \phi_i | y_{\ell} \rangle_{\Sigma}$ (N =nombre de voies propres du système et n =nombre d'éléments de la base $\{y_k\}$). Les n colonnes de u sont les projections des vecteurs y_k sur les harmoniques de surface² $\phi_i(\omega)$:

$$u_{ik}(r_0) = \frac{1}{r_0} \int_{\Sigma} y_k(r_0, \omega) \phi_i(\omega) d\Sigma. \quad (1.74)$$

Le nombre de fonctions y_k non nulles sur la surface de réaction est très petit par rapport au nombre total n des fonctions de base (voir § 1.4.2) donc $N \ll n$. Les matrices u et u^t sont $N \times n$ et $n \times N$, par conséquent on a [43]:

$$rang(\Lambda) = N. \quad (1.75)$$

On peut écrire le système aux valeurs propres généralisé (Equ. 1.52) sous la forme suivante:

$$(\Gamma^{-1}\Lambda)\vec{C} = b^{-1}\vec{C}. \quad (1.76)$$

Le nombre de solutions indépendantes du système (1.76) est donné par le rang de la matrice $(\Gamma^{-1}\Lambda)$ [88]. d'après le théorème général des rangs [85], on a la relation:

$$rang(\Gamma^{-1}\Lambda) \leq \min(rang(\Gamma^{-1}), rang(\Lambda)) \leq rang(\Lambda) = N. \quad (1.77)$$

2. Les harmoniques de surface $\phi_i(\omega)$ forment une base complète orthonormée.

Physiquement, le nombre de solutions indépendantes dégénérées Ψ_γ doit être égal au nombre N de voies de fragmentation. Ceci est possible avec un choix adéquat de la base de fonctions $\{y_k\}$, nous allons parler de ce choix de base dans l'application du formalisme de la matrice \mathcal{R} aux voies propres aux halogénures des alcalino-terreux (Chap. 3).

1.4.5 Procédure de résolution du système propre généralisé

En général, les dimensions des matrices du système aux valeurs propres généralisé (1.52) sont très grandes, ce qui pose des difficultés numériques et conduit à un calcul très lent. Pour éviter ces problèmes, Greene et Kim [49] ont proposé une procédure efficace en subdivisant les matrices Λ et Γ et le vecteur \vec{C} selon les fonctions de base ouvertes y_k^o ou fermées y_k^c :

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Lambda^{oo} \end{pmatrix} \quad (1.78)$$

$$\Gamma = \begin{pmatrix} \Gamma^{cc} & \Gamma^{co} \\ \Gamma^{oc} & \Gamma^{oo} \end{pmatrix} \quad (1.79)$$

$$\vec{C} = \begin{pmatrix} \vec{C}^c \\ \vec{C}^o \end{pmatrix}. \quad (1.80)$$

Avec cette décomposition le système (1.52) se transforme en deux systèmes couplés:

$$\Gamma^{cc}\vec{C}^c + \Gamma^{co}\vec{C}^o = \vec{0} \quad (1.81)$$

et

$$\Gamma^{oc}\vec{C}^c + \Gamma^{oo}\vec{C}^o = b\Lambda^{oo}\vec{C}^o. \quad (1.82)$$

En introduisant dans l'équation 1.82 l'expression de \vec{C}^c déduite à partir de la relation 1.81, on obtient le système suivant:

$$\Omega\vec{C}^o = b\Lambda^{oo}\vec{C}^o \quad (1.83)$$

$$\text{avec } \Omega = \Gamma^{oo} - \Gamma^{oc}(\Gamma^{cc})^{-1}\Gamma^{co}. \quad (1.84)$$

La transformation (1.83) est valable si Γ^{cc} est inversible. Sachant que $\mathcal{B}^{cc} = 0$ et O^{cc} est la matrice unité avec le choix de la base de fonctions $\{y_k^c\}$ orthonormée (voir § 1.4.2), la matrice Γ^{cc} se réduit à:

$$\Gamma^{cc} = 2(EId - H^{cc}). \quad (1.85)$$

Γ^{cc} est inversible lorsque l'énergie E choisie dans le calcul variationnel ne coïncide pas avec l'une des valeurs propres de H^{cc} .

A partir de l'équation 1.83, on déduit que Ω et Λ^{oo} ont la même dimension, qui est égale à n_o , nombre de fonctions de la base $\{y_k^o\}$. Le nombre de solutions indépendantes du système (1.83) est égal au nombre total des voies de fragmentation comme celui du système (1.52). Il fournit N valeurs propres b_γ associées aux vecteurs propres \vec{C}_γ^o . Une fois que nous avons calculé les vecteurs \vec{C}_γ^o , nous pouvons calculer les vecteurs \vec{C}_γ^c à partir de la formule déduite du système (1.81):

$$\vec{C}_\gamma^c = (\Gamma^{cc})^{-1} \Gamma^{co} \vec{C}_\gamma^o. \quad (1.86)$$

D'habitude, on utilise une base de fonctions $\{y_k^c\}$ de grande dimension, parfois quelques centaines, par conséquent, le calcul de la matrice $(\Gamma^{cc})^{-1}$ est une opération lente. Dans la pratique on commence par diagonaliser H^{cc} qui représente la grande partie de l'hamiltonien H . Cette étape est indépendante de l'énergie et une fois qu'elle est accomplie, on peut calculer Γ^{cc} et son inverse pour différentes valeurs de l'énergie.

Enfin nous pouvons obtenir les fonctions propres Ψ_γ , solutions du calcul variationnel, exprimées par:

$$\Psi_\gamma = \sum_{k=1}^{n_c} c_{\gamma k}^c y_k^c + \sum_{k=1}^{n_o} c_{\gamma k}^o y_k^o, \quad (1.87)$$

où $c_{\gamma k}^c$ et $c_{\gamma k}^o$ sont les composantes des vecteurs propres \vec{C}_γ^c et \vec{C}_γ^o dans les bases des fonctions $\{y_k^c\}$ et $\{y_k^o\}$.

Chaque fonction Ψ_γ est caractérisée par une dérivée logarithmique $(-b_\gamma)$ constante sur toute la surface de réaction Σ .

Dans la base dont la partie fermée est générée par les vecteurs propres associés aux valeurs propres E_λ de H^{cc} , les éléments de la matrice Ω s'écrivent:

$$\Omega_{kk'} = \Gamma_{kk'}^{oo} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \Gamma_{k\lambda}^{oc} \frac{1}{E - E_\lambda} \Gamma_{\lambda k'}^{co}, \quad (1.88)$$

où les éléments des matrices $\Gamma_{kk'}^{oo}$, $\Gamma_{k\lambda}^{oc}$ et $\Gamma_{\lambda k'}^{co}$ sont calculés par la formule (1.56) en tenant compte des indices correspondants. Ils sont aussi indépendants de l'énergie, et sont calculés une seule fois au début du calcul.

Cette procédure aboutit à une construction beaucoup plus rapide des éléments de matrice $H_{k\ell}$, ainsi que la résolution du système défini par l'équation 1.84 à une énergie arbitraire E .

1.5 Expression de la matrice \mathcal{R}

Une fois qu'on a résolu le système aux valeurs propres généralisé et qu'on a déterminé les fonctions propres Ψ_γ , on peut calculer les éléments de la matrice \mathcal{R} sur la surface de réaction Σ . Les fonctions de base $\{y_k\}$ peuvent être données sur la surface de réaction Σ par la combinaison linéaire des harmoniques de surface $\phi_i(\omega)$ suivant l'expression suivante (voir Equ. 1.65):

$$y_k(r_0, \omega) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_0} \phi_i(\omega) u_{ik}(r_0), \quad (1.89)$$

où $u_{ik}(r_0)$ (voir Equ. 1.74) est la projection de y_k sur la fonction $\phi_i(\omega)$ à la surface Σ , et $\phi_i(\omega)$ sont les harmoniques de surface.

Par la suite, les éléments de la matrice Λ (Equ. 1.73) sont donnés par:

$$\Lambda_{k\ell} = \sum_{i=1}^N u_{ki}^t(r_0) u_{i\ell}(r_0). \quad (1.90)$$

Les solutions Ψ_γ sont exprimées dans la base $\{y_k\}$ par:

$$\Psi_\gamma = \sum_{k=1}^n y_k C_{k\gamma}, \quad r \leq r_0. \quad (1.91)$$

Pour $r = r_0$, la projection de $r\Psi_\gamma$ sur l'harmonique de surface $\phi_i(\omega)$ est donnée par:

$$r_0\Psi_\gamma(r_0, \omega) = N_\gamma \sum_i \phi_i(\omega) Z_{i\gamma}(r_0) \quad (1.92)$$

$$\text{avec } Z_{i\gamma}(r_0) = \int_\Sigma \phi_i\left(\frac{r\Psi_\gamma}{N_\gamma}\right) d\omega = \sum_{k=1}^n u_{ik}(r_0) C_{k\gamma} / N_\gamma, \quad (1.93)$$

où N_γ est choisi de façon que la fonction $\left(\frac{r\Psi_\gamma}{N_\gamma}\right)$ soit normalisée sur la surface de réaction.

A partir de la formule d'orthogonalité des vecteurs \vec{C} (Equ. 1.63) et de l'expression de la matrice Λ (Equ. 1.90) et de celle de la matrice Z (Equ. 1.93), nous pouvons déduire facilement l'orthogonalité de la matrice Z :

$$Z^t Z = Id \iff Z^{-1} = Z^t, \quad (1.94)$$

où Id est la matrice unité.

Pour $r = r_0$, la dérivée de la projection de $(r\Psi_\gamma)$ sur l' i^{eme} harmonique de surface est donnée d'après (1.35) par une relation analogue à (1.93) où $Z'_{i\gamma}(r_0)$ vérifie:

$$Z'_{i\gamma}(r_0) = -b_\gamma Z_{i\gamma}(r_0). \quad (1.95)$$

La matrice d'éléments $Z_{i\gamma}(r_0)N_\gamma$ correspond à la matrice F définie dans l'équation 1.3 et calculée en $r = r_0$. D'après l'expression de la matrice \mathcal{R} (Equ. 1.8), de l'orthogonalité de Z (Equ. 1.94), et l'expression de sa dérivée (Equ. 1.95), nous pouvons exprimer la matrice \mathcal{R} en fonction des valeurs propres b_γ et des éléments de Z par:

$$\mathcal{R}_{ij} = - \sum_{\gamma=1}^N Z_{i\gamma} b_\gamma^{-1} Z_{j\gamma}, \quad (1.96)$$

de cette expression, on déduit que la matrice \mathcal{R} est bien symétrique.

A partir des équations 1.52, 1.63, 1.90 et 1.96 et en utilisant les propriétés que Λ , Γ et Γ^{-1} sont hermitiques, nous pouvons écrire \mathcal{R} sous la forme matricielle identique à celle donnée par Nesbet [87] et Robicheaux [96]:

$$\mathcal{R} = -u\Gamma^{-1}u^t, \quad (1.97)$$

où les éléments de la matrice u sont définis dans l'équation 1.74.

Dans la pratique, on utilise des matrices de grandes dimensions. Pour éviter les difficultés numériques qui viennent de l'inversion de la matrice Γ , Robicheaux [96] a exprimé les éléments de la matrice \mathcal{R} , en introduisant les valeurs propres de l'hamiltonien hermitique \hat{H} (Equ. 1.49).

La diagonalisation de \hat{H} revient à chercher ses fonctions propres Ψ_λ qui peuvent être développées sur la base $\{y_k\}$:

$$\Psi_\lambda = \sum_k W_{k\lambda} y_k, \quad (1.98)$$

où $W_{k\lambda}$ sont les coefficients du développement de Ψ_λ sur $\{y_k\}$.

Par définition nous pouvons écrire $\int_\tau \Psi_\lambda \Psi_{\lambda'} d\tau = \delta_{\lambda\lambda'}$. De cette expression nous déduisons la condition d'orthonormalisation des coefficients $W_{k\lambda}$:

$$\sum_{k,\ell} O_{k\ell} W_{k\lambda} W_{\ell\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (1.99)$$

Par la suite, en développant la relation $\int_\tau y_k \hat{H} \Psi_\lambda d\tau = \int_\tau y_k E_\lambda \Psi_\lambda d\tau$, la diagonalisation de \hat{H} sera donnée par la résolution du système:

$$\sum_\ell \hat{H}_{k\ell} W_{\ell\lambda} = \sum_\ell O_{k\ell} W_{\ell\lambda} E_\lambda. \quad (1.100)$$

A partir des relations 1.97 et 1.56, les éléments de la matrice \mathcal{R} déterminés par le calcul variationnel, peuvent être donnés par l'expression suivante:

$$\mathcal{R}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_\lambda \frac{Y_{i\lambda} Y_{j\lambda}}{E - E_\lambda} \quad (1.101)$$

$$\text{avec } Y_{i\lambda} = \sum_k u_{ik} W_{k\lambda}, \quad (1.102)$$

où E_λ sont les valeurs propres de \hat{H} . Les états propres correspondant sont ceux de H ayant des dérivées logarithmiques nulles en $r = r_0$, [17]. E_λ et Ψ_λ peuvent être obtenus par un calcul variationnel. $r_0 Y_{i\lambda}$ est la projection de la λ^{eme} fonction d'onde Ψ_λ sur l' i^{eme} harmonique de surface $\phi_i(\omega)$.

L'expression 1.101 est analogue à celle de la fonction $\mathcal{R}(E)$ de Wigner-Eisenbud [114] (voir § 1.3).

Chapitre 2

Théorie du défaut quantique

2.1 Introduction

La théorie du défaut quantique (QDT) étudie les propriétés à longue distance d'un électron en mouvement dans le champ coulombien d'un coeur ionique (charge ponctuelle). La notion du défaut quantique a été introduite en 1949 par Bates et Damgaard [12], ils ont donné une procédure simple pour estimer des forces d'oscillateur atomiques, c'est à dire pour calculer les intégrales de transition à partir des fonctions d'onde d'un électron en mouvement dans un champ coulombien. Kuhn et Van Vleck [72] ont utilisé cette notion en 1950 dans le physique des solides. La QDT a été développée en 1955 par Ham [55], puis par Seaton [99] en 1966. Le formalisme de la QDT a permis d'interpréter la célèbre formule de Rydberg qui donne l'expression de l'énergie E_n par rapport à la limite d'ionisation, d'un niveau $(n\ell)$ d'une série de Rydberg des états excités d'un atome alcalin:

$$E_{n\ell} = -\frac{Ryd}{(n - \mu_\ell)^2}, \quad (2.1)$$

Ryd est la constante de Rydberg. μ_ℓ est le défaut quantique, qui tient compte de l'écart en énergie par rapport au niveau n (nombre quantique principal) de l'hydrogène. ℓ : le moment orbital. Le défaut quantique tient compte des interactions non coulombiennes à courte portée dues à la présence des autres électrons. La variation du défaut quantique μ_ℓ le long d'une série de Rydberg, est souvent très lente. Pour cette raison un seul paramètre,

le défaut quantique, peut servir à représenter une série entière de façon très compacte.

Dans sa version multivoies, la M.Q.D.T (**M**ultichannel **Q**uantum **D**efect **T**heory) traite l'interaction d'un électron externe dans un champ coulombien à grande distance (comme dans le cas d'un électron moléculaire situé loin du coeur) dans une situation où le coeur est dans des états excités de basse énergie. Dans une molécule ce sont en premier lieu les états de vibration/rotation. Une généralisation récente de la M.Q.D.T est la G.M.Q.D.T, qui s'affranchit de la limitation où le champ asymptotique doit être purement coulombien. Nos applications sont de ce type puisque le champ asymptotique d'une molécule polaire correspond à un champ coulombien avec une composante dipolaire superposée.

Dans les concepts théoriques de la théorie du défaut quantique utilisée dans cette thèse, nous allons parler tout d'abord de la théorie du défaut quantique à une seule voie, puis de la généralisation de cette théorie à plusieurs voies. La M.Q.D.T a été développée par Greene, Rau et Fano [50] et aussi par Mies [80, 81]. Dans notre application aux halogénures des alcalino-terreux, nous nous sommes inspirés de la formulation de la G.M.Q.D.T liée à la méthode phase-amplitude de Milne [83, 84] présentée et discutée récemment par Texier [103] et Jungen et Texier [67].

Dans tout ce chapitre, nous utilisons l'unité de Rydberg (ou unité naturelle), $1 Ryd = \frac{1}{2} a.u. = 109737.31 cm^{-1}$, l'énergie est exprimée en unité de $\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}$, a_0 : rayon de Bohr.

2.2 Théorie du défaut quantique à une seule voie

2.2.1 Fonctions de Coulomb

La théorie du défaut quantique permet le traitement d'un système atomique ou moléculaire excité, c'est à dire d'un état de Rydberg, où l'électron gravite assez loin du coeur ionique de rayon $r = r_0$, dans le champ coulombien de ce dernier. Le traitement analytique de la fonction d'onde radiale de l'électron de Rydberg est défini à partir les fonctions radiales de l'atome d'hydrogène. Ainsi, toute solution de l'équation radiale de

Schrödinger à l'extérieur du coeur ($r \geq r_0$), s'écrit comme une combinaison linéaire des fonctions régulière f_ℓ et irrégulière g_ℓ , normalisées en énergie:

$$\psi_\ell(r \geq r_0) = f_\ell(\epsilon, r) \cos \pi\mu(\epsilon) - g_\ell(\epsilon, r) \sin \pi\mu(\epsilon), \quad (2.2)$$

où r est la distance de l'électron par rapport à l'origine de calcul. ℓ et ϵ désignent respectivement le moment orbital et l'énergie de l'électron. L'origine de l'énergie $\epsilon = 0$ étant choisie à la limite d'ionisation. $\mu(\epsilon)$ est le défaut quantique de l'état de Rydberg pour une énergie $\epsilon < 0$ de l'électron. f et g sont les fonctions radiales de Coulomb solutions de l'équation différentielle $f'' + k^2 f = 0$, avec,

$$k^2 = \epsilon - V(r), \quad (2.3)$$

où $V(r)$ est le potentiel d'interaction.

Le défaut quantique $\mu(\epsilon)$ est souvent presque indépendant de l'énergie ϵ de l'électron de Rydberg, puisqu'il est déterminé essentiellement par la physique à courte distance. Dans la région proche du coeur ($r < r_{min}$, où r_{min} est le minimum de potentiel), les fonctions f et g (à partir desquelles on détermine la matrice du défaut quantique [voir Equ. 2.37 plus bas]) varient respectivement en $r^{\ell+1}$ et $r^{-\ell}$, [100], le facteur de proportionnalité ne dépendant que de ℓ , est indépendant de l'énergie.

Dans le développement de Jungen et Texier [67], les fonctions f_ℓ et g_ℓ normalisées en énergie [50], sont écrites pour une énergie quelconque ϵ en forme phase-amplitude ($\alpha_\ell(\epsilon, r)$ est le facteur d'amplitude et $\varphi_\ell(\epsilon, r)$ est la phase) selon les deux expressions:

$$f_\ell(r) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha_\ell(\epsilon, r) \sin \varphi_\ell(\epsilon, r) \quad (2.4)$$

$$g_\ell(r) = -\sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha_\ell(\epsilon, r) \cos \varphi_\ell(\epsilon, r). \quad (2.5)$$

Nous allons maintenant discuter la construction, d'un autre paramètre clef, la phase accumulée $\beta(\epsilon)$. Cette méthode est liée à la méthode phase-amplitude de Milne [83, 84], qui permet de déterminer la phase et l'amplitude des fonctions f et g , qui varient très peu en fonction de l'énergie et de la distance de l'électron par rapport à l'origine de calcul

(le centre de l'ion métallique dans notre application). La M.Q.D.T a été utilisée avec un bon succès dans l'étude de l'interaction électron-coeur pour les voies fermées d'énergies élevées ($\epsilon < 0$, $\epsilon \sim 0$).

L'équation 2.2, s'écrit maintenant:

$$\psi_\ell(r \geq r_0) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha(\epsilon, r) \sin[\varphi(\epsilon, r) + \pi\mu]. \quad (2.6)$$

La phase accumulée est définie par:

$$\beta(\epsilon) = \varphi(\epsilon, r \rightarrow \infty). \quad (2.7)$$

Les états électroniques excités liés correspondent aux énergies propres $\epsilon_n < 0$ telles que $[\varphi(\epsilon, r \rightarrow \infty) + \pi\mu] = n\pi$, et ainsi la condition générale $\psi_\ell(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ associée à l'équation 2.6 est que la phase totale accumulée $(\beta(\epsilon)/\pi + \mu)$ soit un entier positif. Dans le cas d'un potentiel coulombien attractif, la phase accumulée est reliée analytiquement à l'énergie ϵ , au nombre quantique effectif principal ν et au moment orbital ℓ par l'équation analytique de Rydberg:

$$\beta(\epsilon)/\pi = \nu(\epsilon) - \ell = \epsilon^{-\frac{1}{2}} - \ell. \quad (2.8)$$

Par contre dans le cas d'un potentiel non coulombien, la relation entre β et ϵ , doit être déterminée numériquement par une procédure que nous allons discuter dans le paragraphe suivant.

2.2.2 Expression de la phase accumulée

Reprenons l'équation de Schrödinger radiale donnée dans l'équation 1.9 pour un état d'énergie négative. Par intégration sortante (r croit) de cette équation en partant de $r = 0$, avec la condition de régularité à l'origine (fonction d'onde nulle à $r = 0$), nous obtenons une fonction $\chi(r)$ qui est proportionnelle à la solution régulière $f(r)$:

$$\chi(r) = cf(r). \quad (2.9)$$

L'intégration entrante (r décroît) partant d'une valeur de r grande vérifiant $\psi(r \rightarrow \infty) = \psi'(r \rightarrow \infty) = 0$, donne une solution $\psi(r)$ asymptotique proportionnelle à la superposition (équation 2.2) des fonctions régulière et irrégulière. Ceci donne avec le cas particulier $\pi\mu = -\beta$ le comportement asymptotique correct de la fonction d'onde, représenté par:

$$\psi_\ell(r) = d[f_\ell(\epsilon, r) \cos \beta + g_\ell(\epsilon, r) \sin \beta]. \quad (2.10)$$

Nous allons maintenant examiner la détermination des trois inconnues c , d et β qui sont nécessaires à la construction de f , g et l'évaluation de β .

Les fonctions régulière et irrégulière f et g étant deux solutions de l'équation de Schrödinger à la même valeur de l'énergie ϵ , leur Wronskien W est une constante indépendante de r . Pour démontrer cette propriété, nous écrivons les équations de Schrödinger associées aux fonctions f et g :

$$f'' + k^2 f = 0 \quad (2.11)$$

$$g'' + k^2 g = 0, \quad (2.12)$$

où $k(\epsilon)$ est le vecteur d'onde. Nous multiplions respectivement les équations 2.11 et 2.12 par g par f , et nous retranchons membre à membre, on obtient:

$$gf''' - fg''' = 0. \quad (2.13)$$

Cette équation représente la dérivée à un signe près de la fonction $W(f, g) = g'f - f'g$. Par conséquent nous pouvons dire que le Wronskien des fonctions f et g est une constante indépendante de r , ce qui est l'une des propriétés de l'équation de Schrödinger.

On impose aux fonctions f et g la condition de normalisation par rapport à l'énergie, qui est exprimée par:

$$\int_0^\infty f(\epsilon, r)f(\epsilon', r)dr = \int_0^\infty g(\epsilon, r)g(\epsilon', r)dr = \delta(\epsilon - \epsilon'), \quad (2.14)$$

où δ est la fonction de Dirac.

Nous avons pris dans les travaux de cette thèse $W(f, g) = 1/\pi$, qui résulte de la condition de normalisation donnée par l'équation 2.14 (voir [67]), qui est une condition

appropriée aux fonctions d'onde normalisées à l'énergie en unité de Rydberg (ou unité naturelle).

$$W(f, g) = g'f - f'g = \frac{1}{\pi}. \quad (2.15)$$

En utilisant les expressions de f et g (Eqs. 2.4 et 2.5) et leurs dérivées, nous pouvons relier la dérivée de la phase φ' et le Wronskien $W(f, g)$, suivant la relation:

$$W(f, g) = \frac{1}{\pi} \alpha^2 \cdot \varphi'. \quad (2.16)$$

A l'aide de la condition imposée au Wronskien $W(f, g)$ dans l'équation 2.15 et en tenant compte de l'équation 2.16, nous déduisons la relation phase-amplitude suivante:

$$\varphi' = \frac{1}{\alpha^2}. \quad (2.17)$$

$\varphi_\ell(\epsilon, r)$ est la phase d'amplitude dans la voie ℓ :

$$\varphi_\ell(\epsilon, r) = \int_0^r \frac{dr'}{[\alpha_\ell(\epsilon, r')]^2}. \quad (2.18)$$

L'équation 2.18 conduit à deux conclusions importantes. Pour une énergie positive l'amplitude α reste finie et donc la phase accumulée diverge (ce qui veut dire que f et g continuent à osciller jusqu'à l'infini). Pour une énergie négative, par contre, l'amplitude diverge exponentiellement, et 2.18 nous montre que $\beta_\ell(\epsilon) = \varphi(\epsilon, r \rightarrow \infty)$ converge vers une valeur finie. A partir de 2.4, 2.5, 2.9 et 2.16, on déduit que:

$$\alpha(r)^2 \left[\frac{\chi(r)'}{\chi(r)} - \frac{\alpha(r)'}{\alpha(r)} \right] = \frac{1}{\tan \varphi(r)}. \quad (2.19)$$

où les primes indiquent la dérivée par rapport à r . Après quelques manipulations on arrive au résultat suivant:

$$c = \sqrt{\pi} \frac{\chi}{\alpha} \sqrt{1 + \alpha^4 \left(\frac{\chi'}{\chi} - \frac{\alpha'}{\alpha} \right)^2} \quad (2.20)$$

$$d = \sqrt{\pi} \frac{\psi}{\alpha} \sqrt{1 + \alpha^4 \left(\frac{\psi'}{\psi} - \frac{\alpha'}{\alpha} \right)^2} \quad (2.21)$$

$$\tan \beta = - \frac{\alpha^2 \left(\frac{\chi'}{\chi} - \frac{\psi'}{\psi} \right)}{1 + \alpha^4 \left(\frac{\chi'}{\chi} - \frac{\alpha'}{\alpha} \right) \left(\frac{\psi'}{\psi} - \frac{\alpha'}{\alpha} \right)}, \quad (2.22)$$

qui est valable pour n'importe quelle valeur de r .

Nous connaissons χ , χ' , ψ et ψ' en tout point par intégration numérique. Il suffit donc de spécifier α et α/α' pour un seul point, a priori arbitraire, pour déterminer c , d et β , et par conséquent $f(r)$, $g(r)$ et β .

Jungen et Texier [67] montrent que pour une voie fermée (voir Fig. 2.1), il convient de prendre à $r = r_c$:

$$\alpha = \frac{k^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{1 + \frac{3k'^2}{8k^4} - \frac{1k''}{4k^3}}} \quad (2.23)$$

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = -\frac{1k'}{2k}. \quad (2.24)$$

Pour la valeur particulière $r = r_c$, où $k(r)$ est défini par 2.3, le "point de connexion" r_c est choisi tel que la valeur absolue de $\frac{3k'^2}{8k^4} - \frac{1k''}{4k^3}$ soit minimale.

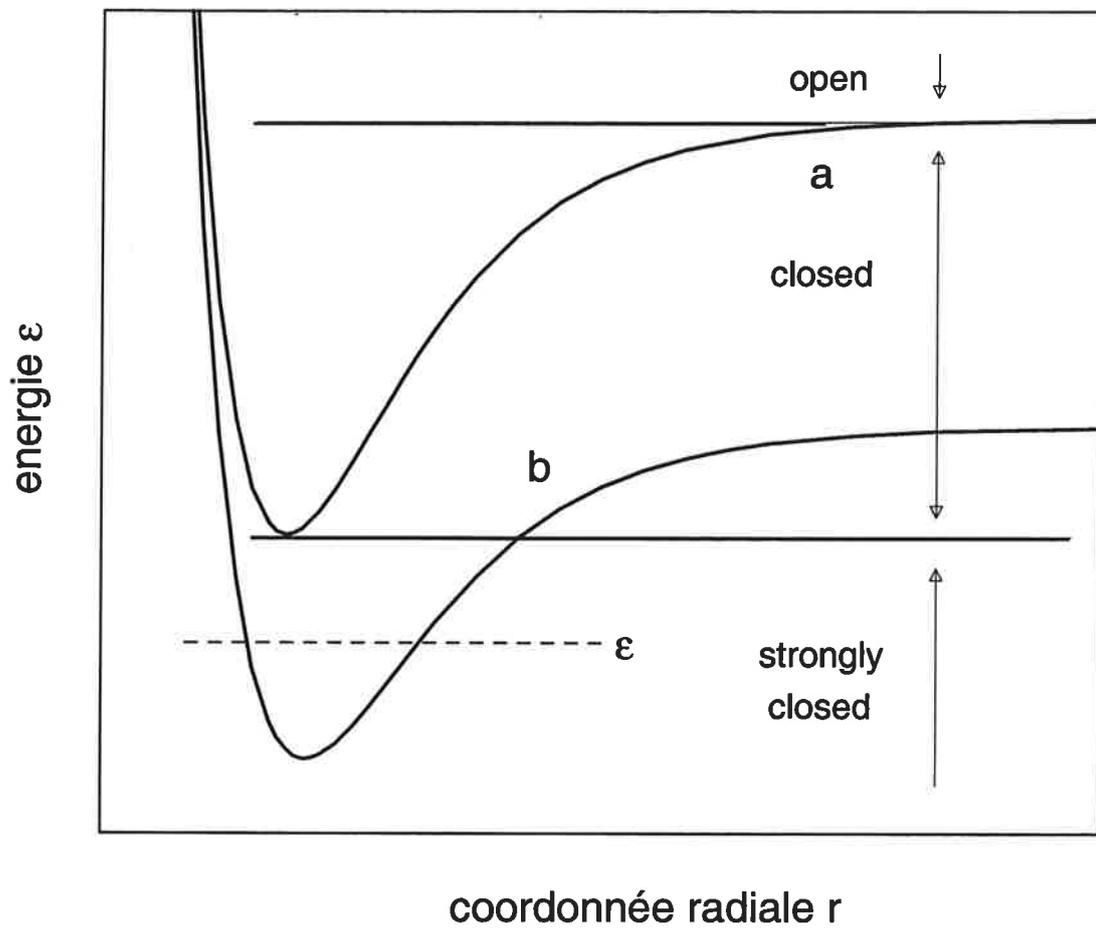


FIG. 2.1 – Potentiel radial des états liés et fortement liés. Cas de deux voies couplées par l'interaction avec le cœur.

Pour une voie fortement fermée telle que $k^2(r) = -\kappa^2(r)$ pour tout r , Jungen et Texier recommandent que pour $r = r_c$ (minimum de potentiel):

$$\alpha = \kappa^{-\frac{1}{2}} e^{\kappa r} \quad (2.25)$$

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = -\frac{1}{2} \frac{\kappa'}{\kappa}. \quad (2.26)$$

La figure 2.2 montre comment $\beta(\epsilon)$ calculée numériquement pour un champ coulombien varie en fonction de l'énergie et de ℓ . La figure 2.3 montre le comportement analogue pour BaF où un champ dipolaire et les termes de polarisation du champ moléculaire effectif (voir chapitre 3) se superposent au champ coulombien.

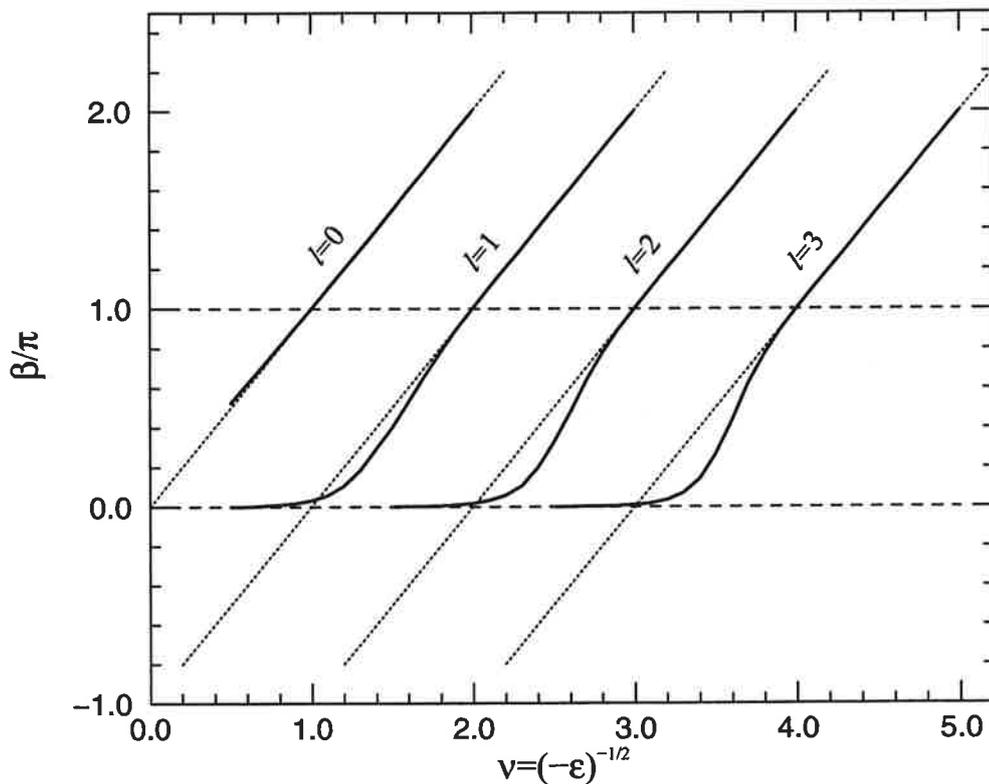


FIG. 2.2 – Comportement de la phase accumulée β en fonction du nombre quantique effectif principal ν pour les basses énergies dans le cas d'un potentiel coulombien. Les lignes pointillées diagonales correspondent à l'expression analytique de Rydberg $\beta/\pi = \nu - \ell$.

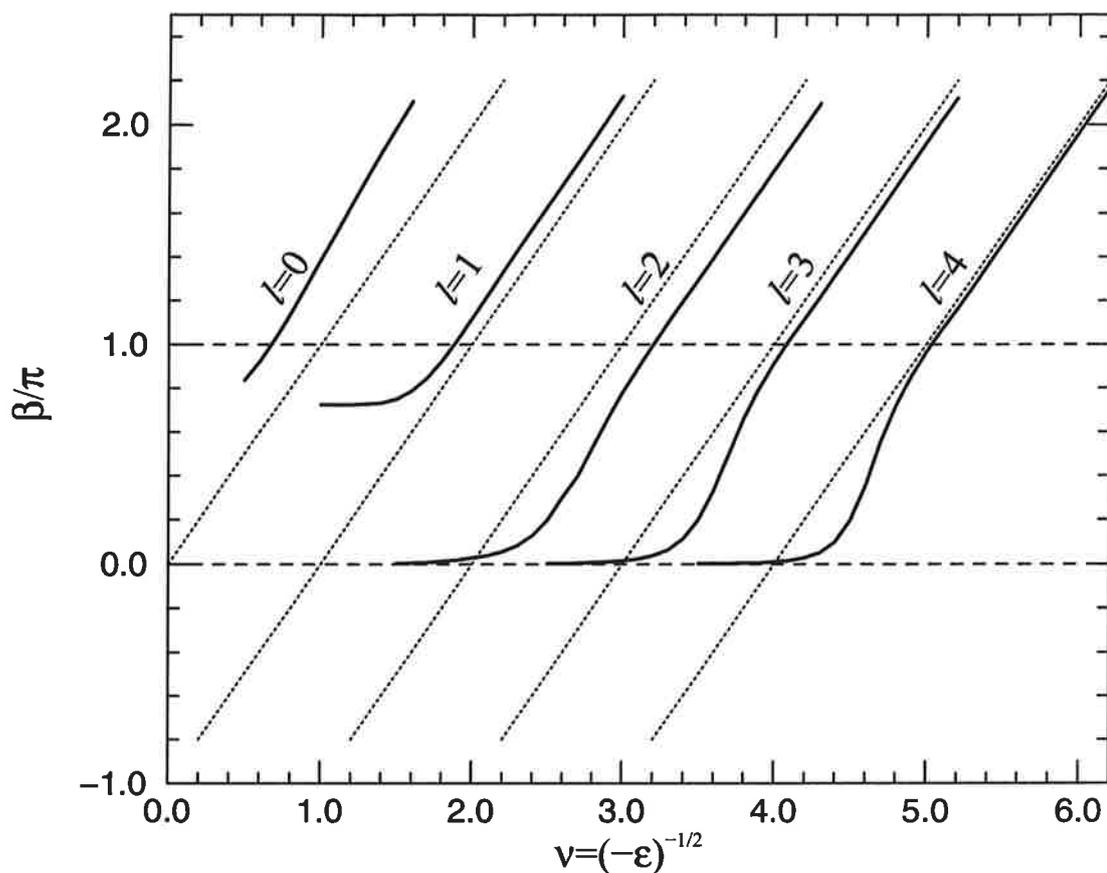


FIG. 2.3 – Comportement de la phase accumulée β calculée en coordonnées elliptiques en fonction du nombre quantique effectif principal ν pour les basses énergies dans le cas d'un potentiel dipolaire superposé aux termes de polarisation ($BaF^+ \dots e^-$). Les lignes pointillées diagonales correspondent à l'expression analytique de Rydberg $\beta/\pi = \nu - \ell$.

2.3 Théorie du défaut quantique à plusieurs voies

2.3.1 Matrice de diffusion \mathcal{S}

Les processus de collision, où les particules entrent par une seule voie j , sont décrits par l'onde entrante $\phi_\gamma(\omega)f_\gamma^-(r)$, ($1 \leq \gamma \leq N$), en rajoutant des ondes diffusées $\phi_i(\omega)\mathcal{S}_{i\gamma}f_i^+(r)$ dans toutes les autres voies de fragmentation i , (N est le nombre total de voies). Les N solutions indépendantes de l'équation de Schrödinger à une énergie ϵ , associées aux voies ouvertes dans un tel processus, sont données pour $r \rightarrow \infty$ par:

$$\Psi_\gamma(\epsilon, r) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{r} \phi_i(\omega) [\mathcal{S}_{i\gamma} f_i^+(r) - \delta_{i\gamma} f_i^-(r)], \quad (2.27)$$

où $\phi_i(\omega)$ représente la fonction d'onde qui tient compte de la dépendance du spin et du mouvement angulaire de la particule dans la voie i . $f_i^+(r)$ et $f_i^-(r)$ sont les fonctions complexes de Coulomb, solutions de l'équation radiale de Schrödinger et sont données en fonction de la paire de fonctions réelles f et g (Eqs. 2.4 et 2.5) par:

$$f^\pm(r) = \frac{(-g(r) \pm if(r))}{\sqrt{2}}. \quad (2.28)$$

Les formes asymptotiques de $f^\pm(r)$ s'écrivent:

$$f^\pm(r) = i^{\ell+1} \frac{\sqrt{\pi(2\ell+1)}}{kr} e^{[\pm i(kr - \frac{\ell\pi}{2})]}, \quad (2.29)$$

où k est le vecteur de l'onde incidente et $\mathcal{S}_{i\gamma}$ est la probabilité du passage de la voie γ à la voie i lors de la diffusion.

Dans un processus de photoionisation, la forme asymptotique de la fonction d'onde stationnaire $\Psi_\gamma(\epsilon, r)$ est donnée par la superposition de toutes les ondes entrantes dans les voies ouvertes i plus une seule onde sortante dans la voie γ :

$$\Psi_\gamma(\epsilon, r) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{r} \phi_i(\omega) [\delta_{i\gamma} f_i^+(r) - \mathcal{S}^\dagger_{i\gamma} f_i^-(r)], \quad (2.30)$$

où \mathcal{S}^* est la matrice conjuguée de \mathcal{S} et \mathcal{S}^\dagger est la matrice transposée de \mathcal{S}^* .

La matrice de diffusion \mathcal{S} est symétrique et unitaire [18]:

$$\mathcal{S}^* = \mathcal{S}^t \Leftrightarrow \mathcal{S} = \mathcal{S}^\dagger. \quad (2.31)$$

La propriété de \mathcal{S} donnée par la relation 2.31 est déduite à partir du principe de l'invariance de l'hamiltonien par inversion du temps.

Les éléments de la matrice complexe \mathcal{S} peuvent être écrits comme:

$$\mathcal{S}_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N U_{i\alpha} e^{2i\pi\mu\alpha} U_{\alpha j}, \quad (2.32)$$

où U est une matrice réelle, qui représente les vecteurs propres associés aux voies propres α . μ est une matrice diagonale réelle, dont les éléments représentent les déphasages quantiques propres liés aux voies propres α .

2.3.2 Système à plusieurs voies

Reprenons la forme générale de la fonction d'onde (Equ. 1.3). L'expression asymptotique de la solution $F_{i\gamma}(r)$ de l'équation radiale de Schrödinger, est donnée par la superposition des fonctions de Coulomb, régulière $f_i(r)$ et irrégulière $g_i(r)$, dont les formes asymptotiques sont données dans les équations 2.4 et 2.5 :

$$F_{i\gamma}(r) = A[f_i(r)I_{i\gamma} - g_i(r)J_{i\gamma}], \quad (2.33)$$

où A est une constante de normalisation. Les éléments des matrices I et J sont donnés par les expressions suivantes:

$$I_{i\gamma}(r) = \frac{W(g_i, F_{i\gamma})}{W(g_i, f_i)} \quad (2.34)$$

$$J_{i\gamma}(r) = \frac{W(f_i, F_{i\gamma})}{W(g_i, f_i)}. \quad (2.35)$$

Les fonctions f_i , g_i et $F_{i\gamma}$ sont des solutions exactes de l'équation radiale de Schrödinger (les solutions f_i , g_i sont calculées à la même énergie). Dans notre application, nous avons choisi r_0 assez grand de façon à ce que les interactions de couplage entre les voies du système deviennent faibles pour toute valeur de $r \geq r_0$. Les énergies associées aux fonctions $F_{i\gamma}$ seront les mêmes que celles de f_i et g_i . Par conséquent, les éléments des matrices I et J deviennent indépendants de r dans toute la zone asymptotique ($r \geq r_0$). En utilisant le théorème du Wronskien, nous trouvons que les valeurs des Wronskiens

$W(g_i, f_i)$, $W(f_i, F_{i\gamma})$ et $W(g_i, F_{i\gamma})$ sont constantes quel que soit la valeur de $r \geq r_0$. La forme générale de la fonction d'onde est donnée à la surface de la zone de réaction par:

$$\Psi_\gamma(\epsilon, r_0) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{r} \phi_i(\omega) [f_i(r_0) I_{i\gamma} - g_i(r_0) J_{i\gamma}]. \quad (2.36)$$

Numériquement, on calcule les solutions asymptotiques qui sont caractérisées par la matrice de diffusion \mathcal{S} (voir § 2.3.1) ou la matrice de réaction \mathcal{K} , qui est une matrice carrée, réelle, symétrique et est exprimée par la relation ci-dessous:

$$\mathcal{K} = J(I^{-1}) = \tan \pi \mu, \quad (2.37)$$

où μ est la matrice du défaut quantique.

Les fonctions d'onde satisfaisant les conditions aux limites (continuité de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde) à la surface de la zone réaction ($r = r_0$), sont données par la transformation linéaire de la matrice de solutions F donnée par l'équation suivante:

$$\Upsilon(r) = F(r)(I^{-1}). \quad (2.38)$$

Les éléments de la matrice $\Upsilon(r)$ sont donnés par:

$$\Upsilon_{ij}(r) = f_i(r) \delta_{ij} - g_i \mathcal{K}_{ij}. \quad (2.39)$$

La matrice \mathcal{K} tient compte de tous les effets des interactions à courte portée dans la région interne au volume de réaction, elle fait introduire toutes les voies fermées ($\epsilon \leq \epsilon_\gamma$) et les voies ouvertes ($\epsilon \geq \epsilon_\gamma$). Les voies fermées sont interdites pour $r \rightarrow \infty$ à cause de la divergence des solutions correspondantes. Normalement \mathcal{K} varie très peu en fonction de l'énergie, particulièrement près du seuil d'ionisation. La matrice de réactance est construite à courte portée, car à ce stade les fonctions d'onde des voies ouvertes et des voies fermées ont un comportement très proche à cause de la forte dominance des interactions fortes de courte portée. La différence devient importante dans la zone asymptotique où les voies ouvertes ont un comportement oscillant alors que les voies fermées décroissent exponentiellement. La fonction d'onde est donnée dans le formalisme

de la matrice de réactance \mathcal{K} dans le volume de la zone de réaction par:

$$\Psi_\gamma(\epsilon, r) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{r} \phi_i(\omega) [f_i(r) \delta_{i\gamma} - g_i(r) \mathcal{K}_{i\gamma}], \quad r \leq r_0. \quad (2.40)$$

La fonction d'onde contient des solutions divergentes asymptotiquement, qui sont associées aux voies fermées. L'élimination des solutions divergentes est accomplie, en écrivant les solutions Ψ comme une superposition des solutions Ψ_γ , dans tout l'espace:

$$\Psi(\epsilon, r) = \sum_{\gamma=1}^N \Psi_\gamma(\epsilon, r) Z_\gamma(\epsilon), \quad (2.41)$$

où $Z_\gamma(\epsilon)$ sont des coefficients de normalisation.

$$\Psi(\epsilon, r) = \sum_{i,\gamma}^N \frac{1}{r} \phi_i(\omega) [f_i(r) \delta_{i\gamma} - g_i(r) \mathcal{K}_{i\gamma}] Z_\gamma(\epsilon). \quad (2.42)$$

Le formalisme de la M.Q.D.T est basé principalement sur l'utilisation de la matrice de réactance \mathcal{K} , puis la matrice de diffusion \mathcal{S} . La matrice \mathcal{K} est symétrique et a les mêmes vecteurs propres que la matrice \mathcal{S} . \mathcal{K} est définie en fonction de \mathcal{S} par:

$$\mathcal{K} = -i(\mathcal{S} - Id)(\mathcal{S} + Id)^{-1}, \quad (2.43)$$

Id est la matrice unitaire. (attention dans cette relation i est le nombre complexe défini par $i^2 = -1$, pour ne pas confondre avec les indices i utilisés dans les équations de ce chapitre).

2.3.3 Relation entre \mathcal{R} et \mathcal{K} à $r = r_0$

Nous pouvons lier les matrices de réaction \mathcal{R} et de réactance \mathcal{K} à la surface Σ ($r = r_0$). A l'aide des équations 1.8, 2.34 et 2.35, nous pouvons déduire la relation entre la matrices \mathcal{R} et \mathcal{K} :

$$\mathcal{K} = (f - f'\mathcal{R})(g - g'\mathcal{R})^{-1}. \quad (2.44)$$

Les fonctions de Coulomb régulière et irrégulière f et g et leurs dérivées f' et g' , utilisées dans la formule 2.44, sont calculées en $r = r_0$.

2.3.4 Réduction de la matrice de réactance aux voies ouvertes

La solution donnée par l'expression 2.40 est valable seulement dans la zone de réaction, elle n'est plus valable dans la zone asymptotique à cause des solutions divergentes associées aux voies fermées. Pour avoir des solutions acceptables physiquement à l'extérieur de la zone réaction, nous devons éliminer les voies fermées par la construction d'une matrice de réactance physique \mathcal{K}^{phys} définie entre les voies ouvertes seulement en utilisant la matrice \mathcal{K} déterminée à courte portée. Pour calculer la matrice \mathcal{K}^{phys} , on divise \mathcal{K} en quatre blocs sur les voies ouvertes $\{o\}$ et les voies fermées $\{c\}$:

$$\mathcal{K} = \begin{pmatrix} \mathcal{K}^{oo} & \mathcal{K}^{co} \\ \mathcal{K}^{oc} & \mathcal{K}^{cc} \end{pmatrix}. \quad (2.45)$$

Par composition de la fonction d'onde donnée par l'équation 2.42 en solutions associées aux voies ouvertes et voies fermées dans le formalisme de la matrice \mathcal{K} divisée en parties 2.45, on obtient la relation matricielle suivante:

$$r\Psi = \underline{\phi}[\underline{f} - \underline{g}\mathcal{K}]\underline{Z}, \quad (2.46)$$

où $\underline{\phi}$ est un vecteur ligne, \underline{f} et \underline{g} sont des matrices diagonales, et \underline{Z} est vecteur colonne. \mathcal{K} est une matrice carrée (Equ. 2.45).

A partir de l'équation 2.46, nous pouvons obtenir l'expression suivante:

$$\begin{aligned} r\Psi = \phi_c & \left[(f_{cc} - g_{cc}\mathcal{K}_{cc})Z_c - g_{cc}\mathcal{K}_{co}Z_o \right] \\ & + \phi_o \left[(f_{oo} - g_{oo}\mathcal{K}_{oo})Z_o - g_{oo}\mathcal{K}_{oc}Z_c \right]. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Le comportement asymptotique des fonctions régulière et irrégulière f et g pour les grandes valeurs de r est donné par:

Les voies ouvertes ($\epsilon \geq 0$), sont représentées par:

$$f_{oo}(r \rightarrow \infty) \sim \sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha_{oo}(\epsilon, r) \sin \varphi_{oo}(\epsilon, r) \quad (2.48)$$

$$g_{oo}(r \rightarrow \infty) \sim -\sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha_{oo}(\epsilon, r) \cos \varphi_{oo}(\epsilon, r). \quad (2.49)$$

Les voies fermées ($\epsilon \leq 0$), sont représentées par:

$$f_{cc}(r \rightarrow \infty) \sim \sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha_{cc}(\epsilon, r) \sin \beta_{cc}(\epsilon) \quad (2.50)$$

$$g_{cc}(r \rightarrow \infty) \sim -\sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha_{cc}(\epsilon, r) \cos \beta_{cc}(\epsilon), \quad (2.51)$$

où $\beta_{cc}(\epsilon)$ est la phase accumulée à $r = \infty$.

En tenant compte des formes asymptotiques des fonctions de Coulomb $\{o\}$ et $\{c\}$ dans l'équation 2.47, on obtient:

$$\begin{aligned} r\Psi(r, \epsilon) = & \sqrt{\frac{1}{\pi}} \phi_c \left[(\alpha_{cc} \sin \beta_{cc} + \alpha_{cc} \cos \beta_{cc} \mathcal{K}_{cc}) Z_c + \alpha_{cc} \cos \beta_{cc} \mathcal{K}_{co} Z_o \right] \\ & + \sqrt{\frac{1}{\pi}} \phi_o \left[(\alpha_{oo} \sin \varphi_{oo} + \alpha_{oo} \cos \varphi_{oo} \mathcal{K}_{oo}) Z_c + \alpha_{oo} \cos \varphi_{oo} \mathcal{K}_{co} Z_o \right]. \end{aligned} \quad (2.52)$$

A partir du comportement asymptotique de l'amplitude α et de la phase φ (voir § 2.2.2), où $r \rightarrow \infty$, l'amplitude α_{oo} reste finie, alors que α_{cc} diverge exponentiellement. Ainsi l'application des conditions aux limites [$\Psi(r \rightarrow \infty, \epsilon) = 0$], nous permet d'annuler dans l'expression 2.52, la partie proportionnelle à α_{cc} , qui représente les solutions divergentes associées aux voies fermées, nous obtenons par cette condition:

$$Z_c = -\left\{ \tan \beta_{cc}(\epsilon) + \mathcal{K}_{cc} \right\}^{-1} \mathcal{K}_{co} Z_o. \quad (2.53)$$

De l'expression de Z_c donnée ci-dessus, on obtient la forme asymptotique corrigée de $r\Psi$ réduite aux voies ouvertes:

$$r\Psi \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \phi_o \left[f_{oo} - g_{oo} \left\{ \mathcal{K}_{oo} - \mathcal{K}_{oc} \left(\tan \beta_{cc}(\epsilon) + \mathcal{K}_{cc} \right)^{-1} \mathcal{K}_{co} \right\} \right] Z_o. \quad (2.54)$$

De cette relation, nous pouvons déduire la matrice physique de réaction \mathcal{K}^{phys} , liée à la fonction d'onde physique (Equ. 2.54), définie entre les voies ouvertes seulement:

$$\mathcal{K}^{phys} = \mathcal{K}_{oo} - \mathcal{K}_{oc} \left(\tan \beta_{cc}(\epsilon) + \mathcal{K}_{cc} \right)^{-1} \mathcal{K}_{co}. \quad (2.55)$$

Au voisinage des pôles de la matrice physique \mathcal{K}^{phys} , on se retrouve dans des résonances associées aux voies fermées qui correspondent aux états de Rydberg obtenus à partir de l'équation:

$$\tan \beta_{cc}(\epsilon) + \mathcal{K}_{cc} = 0. \quad (2.56)$$

cette équation est considérée comme la généralisation de l'équation de Rydberg. En particulier, si on prend le cas d'un potentiel coulombien, la phase accumulée β est donnée par $\pi(\epsilon^{-\frac{1}{2}} - \ell)$ (voir Equ. 2.8). Sachant que $\mathcal{K}_{cc} = \tan \pi\mu$, nous pouvons obtenir facilement la formule de Rydberg de l'énergie:

$$\epsilon_{n\ell} = \frac{1}{(n + \ell - \mu)^2}. \quad (2.57)$$

A partir de la relation 2.43, la matrice de diffusion physique \mathcal{S}^{phys} est liée à la matrice \mathcal{K}^{phys} comme:

$$\mathcal{S}^{phys} = (Id + i\mathcal{K}^{phys})(Id - i\mathcal{K}^{phys})^{-1}. \quad (2.58)$$

Chapitre 3

Les halogénures des alcalino-terreux

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons voir l'application des principes de la théorie de la matrice \mathcal{R} (Chap. 1) et de la M.Q.D.T (Chap. 2) à des systèmes fortement polaires tels que les halogénures des alcalino-terreux. Ces molécules sont caractérisées par une liaison fortement ionique, de type $M^{++}X^-e^-$ où M^{++} représente l'ion métallique (Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , ... etc.) et X^- représente l'ion halogène (F^- , Cl^- , I^- , ... etc.).

Les états excités des halogénures des alcalino-terreux ont récemment suscité un grand intérêt. En particulier le groupe de R. W. Field au M.I.T (Massachusetts Institute of Technology) a étudié les états $\nu=4-20$ (ν : nombre quantique principal) de ces systèmes polaires par une méthode de double résonance optique-optique (DROO), [14]. Le groupe de J. Vergès et C. Amiot au laboratoire Aimé Cotton, a étudié expérimentalement les états profonds de certaines molécules fortement polaires ($BaCl$ et BaI) par la spectroscopie de transformé de Fourier (STF) [2, 51].

Afin d'aider l'interprétation de ces nouvelles expériences nous avons utilisé la méthode de la matrice \mathcal{R} variationnelle combinée à la théorie du défaut quantique généralisée pour calculer les déphasages et défauts quantiques dans le domaine des énergies discrètes de ces molécules et les moments dipolaires de transition entre les états excités, ainsi que des

moments dipolaires permanents. Nous avons déterminé aussi à l'aide de ces principes le spectre d'états électroniques des molécules $CaCl$ et BaI . Dans une étape ultérieure (qui dépasse le cadre de cette thèse) nous espérons pouvoir guider les expérimentateurs qui sont en train de mettre en oeuvre une expérience en triple résonance optique-optique-micro-onde pour détecter des états de ℓ très élevé.

3.2 Modèles théoriques

Les systèmes des halogénures des alcalino-terreux ont fait l'objet de nombreuses études théoriques. Le but de ces méthodes est la description de l'interaction coeur moléculaire et électron de Rydberg, pour étudier la structure électronique et les moments dipolaires de ces molécules. Parmi ces méthodes, on trouve le modèle de polarisation électrostatique [104], le modèle du champ de ligand [94], les calculs ab initio issus de la chimie quantique [21, 61, 111], enfin le modèle de potentiel moléculaire utilisé dans les travaux de cette thèse [5, 90].

Avant de décrire l'approche suivie dans cette thèse, nous présentons un aperçu des modèles théoriques utilisés par d'autres auteurs. La comparaison entre les résultats donnés par ces méthodes théoriques et l'expérience, sera donnée dans la partie des résultats (partie III).

3.2.1 Modèle de polarisation

Le modèle de polarisation de Rittner [95] est une méthode de calcul classique, appliqué pour la première fois en 1951 aux halogénures des alcalins, dans le cadre d'une étude de l'état fondamental de ces molécules. Ce modèle a été adapté en 1984 par Törring et al. [104, 105] aux halogénures des alcalino-terreux qui sont caractérisés par une forte polarisation des ions métalliques contrairement aux halogénures des alcalins.

Dans ce modèle, on prend en compte classiquement les interactions suivantes:

- i) L'énergie d'excitation de l'ion alcalino-terreux M^+ .
- ii) Le potentiel répulsif ($A \cdot e^{-\frac{R}{\rho}}$) entre les deux sphères des distributions électroniques

des deux ions M^+ et X^- . Ce terme compense l'effet de l'attraction électrostatique entre les deux ions.

iii) L'interaction électrostatique entre les deux ions M^+ et X^- .

iv) L'interaction du moment quadrupolaire Q_2 (voir Equ. B.5) de la distribution de charge de l'orbitale occupée par l'électron de Rydberg avec la charge ponctuelle de l'ion halogène. Cette interaction est nulle dans le cas d'une orbitale s de symétrie sphérique.

v) Le potentiel moléculaire de polarisation (interactions: charge-charge, charge-dipôle, dipôle-dipôle et l'énergie quasi-élastique emmagasinée dans les dipôles induits).

vi) L'énergie de dispersion entre les deux ions (interaction de Van der Waals).

La somme de ces termes donne la forme suivante du potentiel d'interaction (en u.a.):

$$V(R) = E^{FI} + A \cdot e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{e^2}{R} + \frac{e^2 Q_2}{2R^3} - \Phi_{pol} - \frac{C}{R^6}, \quad (3.1)$$

où R est la distance internucléaire, Φ_{pol} représente le potentiel de polarisation, et $-\frac{C}{R^6}$ est l'approximation de London de l'interaction de Van Der Waals;

$$C = \frac{3}{2} \cdot \alpha^+ \alpha_2^{lib} \cdot \frac{I_{M^+} \cdot I_{X^-}}{I_{M^+} + I_{X^-}}, \quad (3.2)$$

I_{M^+} et I_{X^-} sont les potentiels d'ionisation des ions M^+ et X^- , α^+ et α_2^{lib} sont les polarisabilités des ions libres M^+ et X^- .

Dans cette approche, l'énergie des états électroniques excités dépend donc uniquement de l'énergie d'excitation de l'ion métallique E^{FI} et du changement d'un état à un autre des termes de polarisation (Φ_{pol} , Q_2 , ... etc.) intervenant dans l'expression de l'énergie électronique. Les paramètres A , ρ et C et la distance internucléaire R varient très peu lors du passage d'un état à un autre.

Le potentiel de polarisation dépend essentiellement des interactions entre les dipôles induits par les trois particules (l'électron de valence et les ions M^{++} et X^-), et contient l'interaction coulombienne entre l'électron de valence e^- et les charges Z_1 et Z_2 des ions, l'interaction charge-dipôle, l'interaction dipôle-dipôle, ... etc. L'évaluation de Φ_{pol} dépend surtout des dipôles induits $Q_1^{ind,1}(R)$ et $Q_1^{ind,2}(R)$ dans les centres ioniques M^{++} et X^- .

La polarisabilité effective de l'ion métallique M^{++} dans l'ion moléculaire MX^+ est stable et est prise égale à celle de l'ion libre. La polarisation de l'ion halogène X^- est

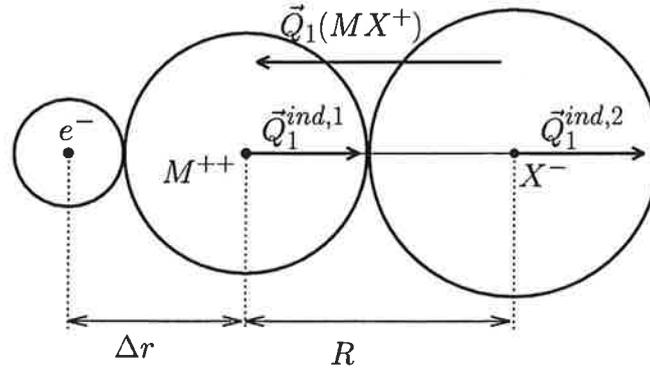


FIG. 3.1 – *Distribution des charges du système $(M^{++} X^{-})e^{-}$ dans le modèle de polarisation*

entièrement due à la forte hybridation s-p-d de l'électron de valence qui est le résultat de la superposition des champs créés par la charge de l'ion métallique M^{++} et celle de l'électron de valence. L'électron solitaire qui a une forte probabilité de présence autour de M^{++} est repoussé d'une distance Δr par rapport au centre de l'ion métallique (Fig. 3.1). Le déplacement Δr est de l'ordre de $2u.a.$ (voir [105]), donc n'est pas petit devant la distance internucléaire.

Dans la suite, on désigne par α_1^{lib} et α_2^{lib} , $Z_1 = 2$ et $Z_2 = -1$ respectivement les polarisabilités à l'état libre et les charges des ions M^{++} et X^{-} .

Dans ce modèle, le moment dipolaire induit au centre de M^{++} par l'ion halogène est représenté par:

$$Q_1^{ind,1}(R) = e \cdot \Delta r \quad (3.3)$$

$$= \alpha_1^{lib} \left\{ \frac{-Z_2 \cdot e}{(R + \Delta r)^2} + \frac{2Q_1^{ind,2}(R)}{(R + \Delta r)^3} \right\}, \quad (3.4)$$

Le champ de polarisation au centre de l'halogène est le résultat de la polarisation des charges $Z_1 e$ située à la distance R et $-e$ située à la distance $R + \Delta r$. Donc le moment dipolaire induit au centre X^{-} est donné par:

$$Q_1^{ind,2}(R) = \alpha_2^{lib} \cdot \left\{ \frac{Z_1 \cdot e}{R^2} - \frac{e}{(R + \Delta r)^2} \right\}. \quad (3.5)$$

Le moment dipolaire de l'ion moléculaire MX^{+} au centre de masse est donné par (voir

§ 4.1 plus loin):

$$Q_1(MX^+) = \frac{-Z_1 \cdot m_1 + Z_2 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot R - [Q_1^{ind,1}(R) + Q_1^{ind,2}(R)], \quad (3.6)$$

où m_1, m_2 représentent respectivement les masses des atomes M et X .

A partir des équations 3.3 - 3.6, on obtient une expression analytique permettant de déterminer le déplacement Δr du centre de charge de l'électron solitaire:

$$\Delta r = \frac{\alpha_1^{lib}}{(R + \Delta r)^2} + \frac{4\alpha_1^{lib} \cdot \alpha_2^{lib}}{R^2(R + \Delta r)^3} - \frac{2\alpha_1^{lib} \cdot \alpha_2^{lib}}{(R + \Delta r)^5}. \quad (3.7)$$

La contribution de l'énergie de polarisation mutuelle dans 3.1 s'écrit maintenant comme:

$$\Phi_{pol} = -\frac{2e^2}{R} + \frac{e^2}{R + \Delta r} - \frac{2Q_1^{ind,2} \cdot e}{R^2} + \frac{Q_1^{ind,2} \cdot e}{(R + \Delta r)^2} + \frac{(Q_1^{ind,1})^2}{2\alpha_1^{lib}} + \frac{(Q_1^{ind,2})^2}{2\alpha_2^{lib}}. \quad (3.8)$$

Les paramètres A et ρ sont obtenus par ajustement aux valeurs expérimentales de la distance internucléaire R et des constantes de vibration ω_e et de rotation B_e , en utilisant les deux relations suivantes:

$$\left(\frac{dV(r)}{dr}\right)_R = 0 \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_R = \frac{2}{R^2} \cdot \frac{\omega_e^2}{4B_e}. \quad (3.10)$$

Lors d'un changement d'un état à un autre, les variations des paramètres A, ρ, C et R sont petites et sont négligées [104]. Donc nous pouvons utiliser les paramètres associés à l'état fondamental. Pour déterminer l'énergie de l'état i , on la compare à celle de l'état fondamental. L'énergie d'excitation de la molécule dans l'état i est obtenue par:

$$T_i = E_i^{FI} + \frac{e^2 Q_2}{2R^3} - (\Phi_{pol}^i - \Phi_{pol}^{ground}), \quad (3.11)$$

où E_i^{FI} est l'énergie d'excitation de l'ion métallique à l'état i . Φ_{pol}^{ground} et Φ_{pol}^i (voir 3.8) sont les énergies de polarisation respectivement à l'état fondamental et l'état i .

Les expressions 3.6 et 3.11 ont été utilisées par Törring et al., pour déterminer les moments dipolaires et les énergies des états électroniques excités A, B, A' et C des halogénures des alcalino-terreux MX , avec $M \in \{Ca, Sr, Ba\}$ et $X \in \{F, Cl, Br, I\}$. Les

résultats de cette application sont donnés en détail dans les références [104, 105]. Ce modèle a réussi à reproduire les valeurs expérimentales des énergies des états électroniques de $CaCl$ avec une moyenne de la déviation de 1470cm^{-1} , alors que les valeurs des moments dipolaires permanents sont calculées avec des écarts par rapport à l'expérience de 8%, 5% et 0.3% respectivement pour les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $C^2\Pi$ de CaF et de 5%, 3% et 42% respectivement pour les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ de $CaCl$.

3.2.2 Modèle du champ de ligand

Contrairement à méthode de polarisation (modèle classique), l'approche du champ de ligand, est basée sur un calcul quantique, où la structure électronique des molécules du type MX (métal-halogène), est représentée par un électron de Rydberg dans le champ des ions à couches fermées M^{++} et X^- . L'électron de Rydberg ns ($4s$ dans l'état fondamental de l'ion libre Ca^+ et $6s$ dans le cas de Ba^+) est fortement polarisé à cause du mélange avec les autres états $(n-1)d$ et np qui se trouvent à quelques eV au dessus. Le mélange de ces orbitales, a pour effet de pousser la distribution de charge de l'électron de Rydberg dans l'état moléculaire vers l'ion M^{++} , ce qui stabilise le système. L'approche du champ de ligand considère que la structure électronique du système moléculaire est le résultat de la perturbation des états de l'ion métallique M^+ par la présence de l'anion assimilé à une charge ponctuelle polarisée. La connaissance des fonctions d'onde des états de l'ion libre M^+ est indispensable dans cette approche. Les fonctions d'onde des états moléculaires sont données par la superposition des orbitales atomiques mono-électroniques de l'ion libre M^+ obtenues suite à l'évaluation de la perturbation induite par l'anion X^- .

Une première version du modèle du champ de ligand a été proposée en 1981 par Bernath et al. [16], pour traiter l'interaction de l'électron de Rydberg-anion situé dans le champ de deux charges ponctuelles, dans le cas des molécules dipolaires $CaBr$ et CaI . Cette approche a été étendue et améliorée en 1985 par Rice et al. [94]. Ces auteurs ont ajouté les effets de polarisation mutuelle des deux ions et de l'électron de Rydberg, pour traiter la structure électronique des molécules CaX , $X \in \{F, Cl, Br, I\}$, en utilisant la

structure de l'ion métallique $M^{++}e^-$ perturbée par la présence de l'ion halogène X^- . La version la plus récente de ce modèle est celle de Allouche et al. en 1993 [1]. Ces auteurs ont étendu l'application du développement de Rice et al. pour l'appliquer à plusieurs molécules polaires, tels que MX , $M \in \{\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}\}$ et $X \in \{\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\}$

Dans la méthode du champ de ligand, l'hamiltonien des états électroniques de la molécule MX est donné par:

$$H = I.P(M) - E.A(X) - \frac{2e^2}{R} + |i\rangle E_i^{FI} \langle i| + H^{CF}(R), \quad (3.12)$$

$I.P$ et $E.A$ sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique des atomes neutres M et X .

$-\frac{2e^2}{R}$ est l'interaction électrostatique attractive entre le coeur de l'ion M^{++} et la charge de l'anion X^- traité comme une charge ponctuelle. R est la distance internucléaire.

E_i^{FI} et $|i\rangle$ sont l'énergie [86] et la fonction d'onde correspondante de l'ion libre M^+ tel que le zéro de l'énergie est pris à la limite d'ionisation de $M \rightarrow M^+ + e^-$.

H^{CF} représente l'interaction de l'électron de valence dans le centre M^{++} avec la charge de l'anion X^- . H^{CF} est construit comme une matrice non diagonale dans la base de fonctions d'onde de l'ion métallique libre M^+ :

$$H^{CF} = \sum_{n=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} C_{k0}^n \frac{e^2 r_n^k}{R^{k+1}}, \quad r_n < R \quad (3.13)$$

$$= \sum_{n=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} C_{k0}^n \frac{e^2 R^k}{r_n^{k+1}}, \quad r_n > R, \quad (3.14)$$

où r_n est la distance de l' n^{eme} électron par rapport au centre métallique. N est le nombre total des électrons de l'atome M . C_{k0}^n est l'harmonique sphérique dans le rang k de l' n^{eme} électron (k est un indice lié à l'évaluation des éléments de la matrice de l'hamiltonien de l'ion M^+).

Les valeurs de $I.P$, $E.A$ et E_i^{FI} , utilisées dans ce modèle sont tirées de l'expérience.

Rice et al. ont utilisé les fonctions radiales de l'ion métallique libre M^+ données par Weiss [108], pour déterminer les fonctions d'onde de l'électron de valence à l'état moléculaire.

Comme il a été détaillé dans § 3.2.1, il y a, à la distance internucléaire d'équilibre R , un potentiel d'interaction répulsif entre les distributions électroniques des ions M^{++} et X^- à couches fermées, qui compense l'attraction ionique décrite dans l'équation 3.12. Dans cette approche, ce potentiel répulsif est considéré indépendant de l'orbitale occupée par l'électron de valence. Les trois premiers termes de l'équation 3.12 sont indépendants de l'électron de valence. Les termes E_i^{FI} et $H^{CF}(R)$ sont effectivement évalués dans la méthode du champ de ligand. Rice et al [94], ont appliqué cette méthode à des molécules du type CaX , $X \in \{F, Cl, Br \text{ et } I\}$, pour déterminer les niveaux d'énergie, les moments dipolaires permanents et de transition et plusieurs constantes moléculaires qui sont déterminées expérimentalement.

Dans la méthode de Allouche et al. [1], le potentiel de polarisation du système dépend seulement de l'effet de polarisation de l'ion halogène X^- . Cependant, seule la partie dépendante du moment dipolaire induit au centre de l'anion $Q_1^{ind,2}$ est introduite dans le potentiel moléculaire. Ainsi, l'expression de la contribution de polarisation est exprimée par:

$$\Phi_{pol} = -\frac{2Q_1^{ind,2} \cdot e}{R^2} + \frac{Q_1^{ind,2} \cdot e}{(R + \Delta r)^2} + \frac{(Q_1^{ind,2})^2}{2\alpha_2^{ib}}. \quad (3.15)$$

Dans ce dernier développement, le déplacement Δr du centre de la distribution de charge de l'électron de valence est le même que celui donné dans le modèle de polarisation, mais l'évaluation de ce terme est donnée par le calcul de la contribution électronique du moment dipolaire en utilisant les fonctions d'onde électroniques à l'état moléculaire:

$$\Delta r = \langle \Psi | z | \Psi \rangle, \quad (3.16)$$

où la coordonnée z est définie sur l'axe internucléaire et $|\Psi\rangle$ est la fonction d'onde électronique.

Les fonctions d'onde $|\Psi\rangle$ utilisées par Allouche et al. sont évaluées à l'aide du potentiel modèle paramétrique de type Klapisch [69] qui décrit l'interaction entre l'électron de valence et l'ion métallique à couche fermée M^{++} .

Allouche et al. ont utilisé leur approche pour évaluer, les énergies de transition des états A , B , A' et C dans plusieurs molécules des halogénures des alcalino-terreux, ainsi les

moments dipolaires permanents correspondants (y compris celui de l'état fondamental) et les moments dipolaires de transition entre l'état fondamental et les états A , B et C . Il s'est cependant avéré que malgré le caractère plus sophistiqué de cette méthode, les résultats obtenus sont moins bons par rapport à l'expérience que ceux obtenus avec la version originale du modèle du champ de ligand.

3.2.3 Calcul ab initio (*all electron calculation*)

Récemment, plusieurs auteurs ont effectué des calculs ab initio concernant les halogénures des alcalino-terreux. Bündgen et al. [21], ont fait des calculs MRD-CI (multireference single and double-excitation configuration-interaction) sur CaF et ont en particulier déterminé les énergies des états électroniques X , A , B , A' , C et D et les moments dipolaires permanents correspondants. La moyenne de la déviation des résultats des énergies obtenues est de l'ordre de 2100cm^{-1} par rapport à l'expérience, l'écart entre les moments dipolaires permanents calculés et l'expérience varie entre 3% pour l'état X jusqu'à 9% pour l'état C . Par la méthode SA-MCSCF (State-averaged multiconfiguration self-consistent-field), Honjou et al. [61] ont étudié les états électroniques X , A et B de $CaCl$ et leurs moments dipolaires permanents, ainsi que les moments dipolaires de transition $A - X$, $B - X$ et $B - A$. La moyenne de la déviation par rapport à l'expérience des énergies calculées par cette méthode est 1026cm^{-1} . Les écarts entre l'expérience et les résultats du calcul Honjou et al. des moments dipolaires des états X , A et B sont respectivement 8%, 7% et 14%, alors que pour les moments dipolaires de transition $A - X$, $B - X$ sont respectivement 15% et 13%.

Westin et al. [111] ont traité la structure électronique des molécules BaF et $BaCl$ à l'aide de la méthode LDA (Local Density Approximation), en utilisant les principes de la méthode DVM (Discrete Variational Method) développée par Ellis et al. [34, 36, 97]. Leurs résultats obtenus par cette méthode sont assez loin des valeurs expérimentales comparés aux deux autres méthodes ab initio citées plus haut (SA-MCSCF et MRD-CI), avec une moyenne de la déviation par rapport à l'expérience de l'ordre de 3400cm^{-1} .

3.3 Modèle du potentiel moléculaire

Le modèle du polarisation électrostatique de Törring et al. et le modèle du champ de ligand de Rice et al. ont permis d'étudier la structure des halogénures des alcalino-terreux dans le domaine des basses énergies. Dans les deux modèles, l'électron de Rydberg est supposé localisé sur l'ion métallique, ce qui est bien le cas pour les états électroniques de faibles énergies. Cependant plus l'énergie d'excitation monte plus l'électron de Rydberg commence à se délocaliser. Pour les états très excités, le nuage électronique englobe les deux ions, métallique et halogène. Le modèle du potentiel moléculaire a été conçu pour pouvoir traiter tous les domaines d'énergie et quelle que soit la position de l'électron de Rydberg dans l'espace.

Dans cette section, nous allons voir les propriétés du potentiel moléculaire dans tout l'espace. Nous allons parler de la partition de l'espace en trois zones différentes (zone atomique, zone de réaction et zone asymptotique). En effet, l'électron de Rydberg évolue suivant son énergie dans différentes régions de l'espace sous l'influence de différentes formes de potentiel. Cette évolution d'un mouvement 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 quasi atomique à un régime moléculaire.

Toutes les expressions que nous allons voir dans ce modèle sont en unité de Rydberg, où la masse et la charge de l'électron en valeur absolue, ainsi que \hbar valent 1, ($1\text{Ryd} = \frac{1}{2}u.a.$).

A l'extérieur des deux centres ioniques, l'expression du potentiel d'interaction prend la forme suivante:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) = V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) + \Phi_{pol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.17)$$

où $V_1(\vec{r}_1)$ et $V_2(\vec{r}_2)$ représentent respectivement les potentiels atomiques des deux centres M^{++} et X^- et tiennent compte de la contribution de l'interaction coulombienne ($-\frac{2Z_i}{r_i}$, $i = 1, 2$) entre l'électron de Rydberg et les charges $Z_1 = +2$ et $Z_2 = -1$ des ions constituants de la molécule, ainsi que les interactions de courte portée: polarisation, interaction spin

orbite, ... etc. $\Phi_{pol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$: représente le potentiel de polarisation moléculaire introduisant les interactions charge-dipôle, dipôle-dipôle, ... etc.

3.3.1 Potentiel de polarisation

Dans le modèle du potentiel moléculaire on cherche à inclure de façon systématique les interactions suivantes:

- i) L'interaction charge-dipôle entre les dipôles électriques induits dans chaque ion et les charges de l'électron de Rydberg et de l'autre ion (terme A de l'expression 3.26 plus bas).
- ii) L'interaction dipôle-dipôle entre le dipôle induit par l'électron de Rydberg au centre d'un ion et le dipôle induit par cet ion sur l'autre centre (terme B).
- iii) L'interaction dipôle-dipôle entre les dipôles induits par l'électron sur les deux centres ioniques (terme C).

Sur chaque centre ionique i , on a deux champs induits, \vec{E}_i^{ch} et \vec{E}_i^d . Le champ \vec{E}_i^{ch} est le champ électrostatique induit par les charges -1 et Z_j respectivement de l'électron solitaire et du deuxième centre ionique j , et \vec{E}_i^d est le champ induit sur le site i par le dipôle induit dans le site j .

Les moments dipolaires induits sur les deux centres ioniques par les champs \vec{E}_i^{ch} et \vec{E}_i^d sont donnés par:

$$\vec{p}_i = \vec{p}_i^{ch} + \vec{p}_i^d \quad (3.18)$$

$$= \alpha_i^{lib} (\vec{E}_i^{ch} + \vec{E}_i^d), \quad i = 1, 2, \quad (3.19)$$

\vec{p}_i^{ch} sont représentés par:

$$\vec{p}_i^{ch} = \alpha_i^{lib} \vec{E}_i^{ch} \quad (3.20)$$

$$= \alpha_i^{lib} \left(\frac{1}{r_i^2} \vec{u}_r + \frac{|Z_j|}{R^2} \vec{u}_z \right) \quad i \neq j; \quad i = 1, 2, \quad (3.21)$$

où \vec{u}_r est le vecteur unitaire donnée par $\frac{\vec{r}_i}{r_i}$, dirigé vers l'électron. $\alpha_i^{lib} \frac{1}{r_i^2} \vec{u}_r$ est le dipôle induit au centre ionique i par le champ de l'électron de Rydberg, il est orienté dans la direction du vecteur distance \vec{r}_i . $\alpha_i^{lib} \frac{|Z_j|}{R^2} \vec{u}_z$: représente le dipôle induit au centre i par le

champ de la charge totale du deuxième centre j , il est orienté dans la direction de l'axe internucléaire [\vec{u}_z est un vecteur unitaire dirigé de M^{++} vers X^- (voir Fig. 3.2 plus loin)].

Pour exprimer le champ induit \vec{E}^d , nous pouvons utiliser l'approximation d'un champ électrique créé par un dipôle \vec{p} , situé au point $|\vec{r}|$ très grand par rapport à la taille du dipôle. Avec cette approximation, nous pouvons exprimer \vec{E}^d sous la forme:

$$\vec{E}^d = -\frac{\partial V(r)}{\partial r} \vec{u}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial \theta} \vec{u}_\theta \quad (3.22)$$

$$= 2 \frac{\vec{p}\vec{r}}{r^4} \vec{u}_r - \frac{\vec{p}}{r^3} \vec{u}_\theta, \quad (3.23)$$

où \vec{u}_θ est le vecteur unitaire donné par le produit vectoriel ($\vec{u}_z \wedge \vec{u}_r$).

$V(r)$ est le potentiel créé par le dipôle \vec{p} à la distance r et qui est représenté par:

$$V(r) = \frac{\vec{p}\vec{u}_r}{r^2}. \quad (3.24)$$

L'expression de l'énergie de polarisation devient finalement:

$$\begin{aligned} \Phi_{pol} &= -\vec{p}_1(\vec{E}_1^{ch} + \vec{E}_1^d) - \vec{p}_2(\vec{E}_2^{ch} + \vec{E}_2^d) \quad (3.25) \\ &= \underbrace{\left[-\alpha_1 f_1^2 \frac{1}{r_1^4} + \alpha_1 f_1 \frac{2Z_2 \cos \theta_1}{r_1^2 R^2} - \alpha_2 f_2^2 \frac{1}{r_2^4} + \alpha_2 f_2 \frac{2Z_1 \cos \theta_2}{r_2^2 R^2} \right]}_A \\ &\quad - \underbrace{\frac{4\alpha_1 f_1 \alpha_2 f_2}{R^5} \left[\frac{Z_1 \cos \theta_1}{r_1^2} + \frac{Z_2 \cos \theta_2}{r_2^2} \right]}_B \\ &\quad + \underbrace{\frac{2\alpha_1 f_1 \alpha_2 f_2}{R^3 r_1^2 r_2^2} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2]}_C, \quad (3.26) \end{aligned}$$

où r_1 et r_2 sont les distances qui séparent respectivement le cation et l'anion de l'électron de Rydberg. θ_1 et θ_2 sont les angles définis respectivement par (\vec{r}_1, \vec{u}_z) et (\vec{r}_2, \vec{u}_z) , (voir Fig. 3.2 plus bas). α_1 et α_2 représentent les polarisabilités effectives des ions M^{++} et X^- (voir Chap. 4).

Par contre, on ne tient pas en compte des termes qui sont indépendants de la position de l'électron, par exemple l'énergie d'interaction dipôle-dipôle entre les dipôles induits sur chaque ion par l'autre ion, puisqu'ils font partie du coeur. Il faudra par la suite calculer les valeurs α_1 et α_2 de polarisabilités. On considérera (voir Chap. 4) que α_1 est indépendante

de son environnement chimique, elle est considérée dans MX^+ comme celle de l'état libre, alors que α_2 varie sous l'effet de la présence du champ dipolaire de l'ion métallique.

Les fonctions f_i ($i = 1, 2$) dans 3.26 sont les fonctions de coupure du potentiel de polarisation, introduites pour éliminer la singularité aux origines $r_i = 0$ des termes de polarisation. Elles sont définies par:

$$f_i(r_i) = [1 - e^{-(r_i/r_{ic})^6}]^{1/2} \quad i = 1, 2, \quad (3.27)$$

où r_{ic} ($i = 1, 2$) sont les rayons de coupure, ce choix sera discuté plus loin.

3.3.2 Partition de l'espace du champ de potentiel moléculaire

La figure 3.2 présente une partition de l'espace en trois zones correspondant à trois régimes radicalement différents de l'interaction de l'électron de Rydberg avec le système formé par les autres électrons plus les deux noyaux. Ces zones sont: I: atomique, II: moléculaire (ou réaction) et III: asymptotique. Nous allons à présent examiner l'expression des fonctions d'onde dans chacune des trois zones de l'espace. L'expression du potentiel moléculaire varie d'une zone à une autre dans les trois parties. Dans cette section, nous allons discuter pour les cas des halogénures des alcalino-terreux la représentation des interactions moléculaires qui définissent le potentiel d'interaction dans les trois zones définies précédemment, ainsi que le mouvement électronique autour du coeur moléculaire dans tout l'espace qui donnent toute information sur l'interaction entre l'électron de Rydberg et le coeur moléculaire et permettent de déterminer la structure électronique de ces molécules.

Zone atomique

Cette zone, qui a environ les dimensions de l'ion métallique M^{++} , définit l'espace dominé par le champ de potentiel atomique du centre métallique. L'espace qui correspond à cette zone, est délimité par la sphère de rayon $r_1 = r_{1a}$ (rayon de l'ion M^{++}). Dans cette zone l'interaction est dominée par le noyau métallique et les électrons appartenant à celui-

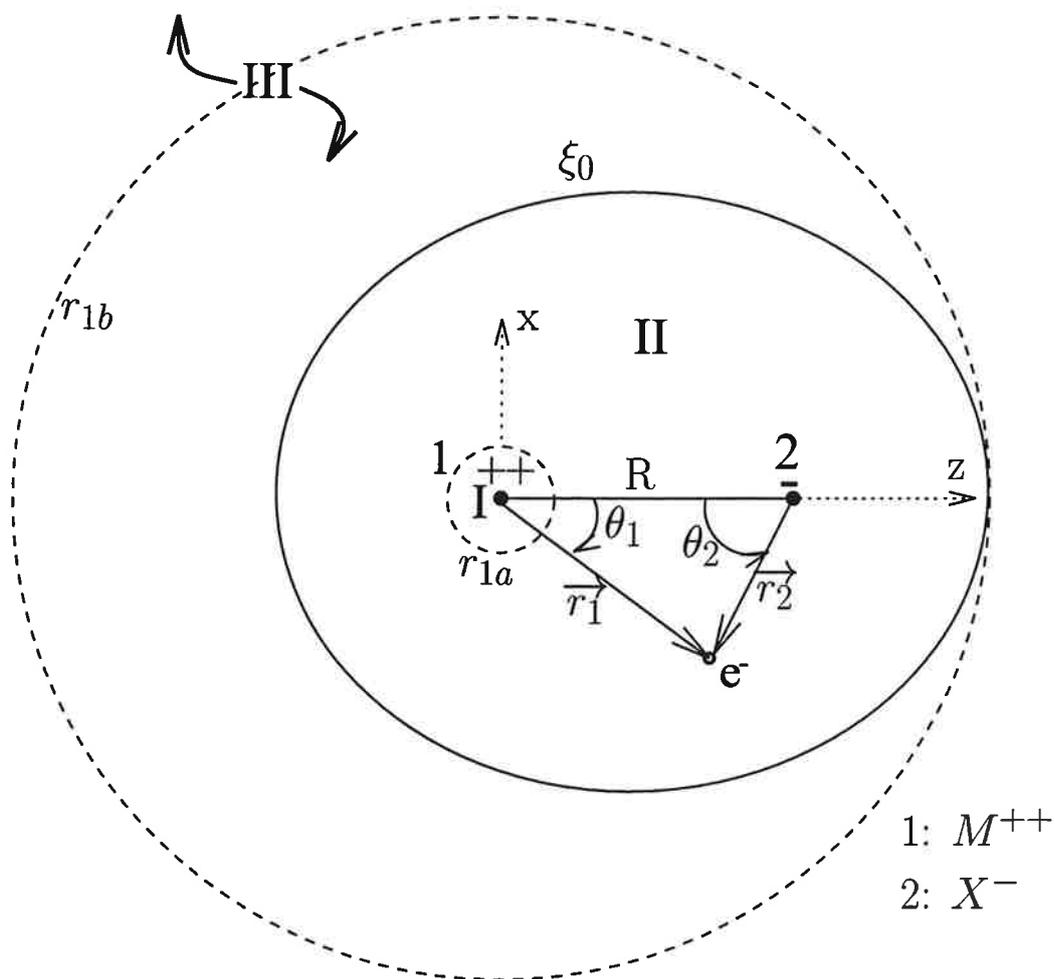


FIG. 3.2 – Représentation géométrique de la partition de l'espace du champ de potentiel moléculaire du système $(MX^+ + e^-)$. M^{++} et X^- sont respectivement les ions métallique et halogène. I: atomique, II: moléculaire (ou réaction), III: asymptotique.

ci. Par conséquent nous traitons le mouvement dans cette zone dans une approximation atomique, l'influence de l'ion halogène étant négligeable.

Dans la zone atomique on a donc une simplification puisque le moment orbital de l'électron est localement conservé, les électrons des couches fermées de l'ion créant un

potentiel à symétrie sphérique, qui n'est pas coulombien à courte distance. Cependant Klapisch a inventé un pseudo-potentiel de la forme suivante:

$$V(r_1) = -\frac{2}{r_1} \{ Z_1 + (Z_{n_1} - Z_1) e^{-a_1 r_1} + b_1 r e^{-c_1 r_1} \}, \quad (3.28)$$

Z_{n_1} et $Z_1 = +2$ sont respectivement le numéro atomique et la charge de l'ion M^{++} . a_1 , b_1 et c_1 sont des paramètres ajustables.

Ce modèle a été introduit par Klapisch en 1969 [69], et adapté pour l'étude de plusieurs systèmes atomiques tels que les alcalins neutres, les alcalino-terreux une fois ionisés, ... etc. Son application a donné de bons résultats, sauf pour les atomes lourds (Baryum, Radium). Une application au Strontium par Aymar et al. [6, 9, 10] a abouti à un bon succès de ce modèle. Une correction de ce modèle développée par Aymar et al. permet d'avoir des résultats meilleurs pour Ba et Ra , en tenant compte de la dépendance en ℓ , nombre quantique orbital, de la polarisation du coeur et de l'effet de l'interaction spin-orbite [7, 48, 77].

L'expression corrigée du potentiel paramétrique utilisée dans notre application est représentée par:

$$V_\ell(r_1) = -\frac{2}{r_1} \{ Z_1 + (Z_{n_1} - Z_1) e^{-a_1^{(\ell)} r_1} + b_1^{(\ell)} r_1 e^{-c_1^{(\ell)} r_1} \} + \frac{\alpha_1}{r_1^4} \{ 1 - e^{-(r_1/r_{1c}^{(\ell)})^3} \} + \frac{\ell(\ell+1)}{r_1^2}, \quad (3.29)$$

où α_1 est la polarisabilité effective de M^{++} . $a_1^{(\ell)}$, $b_1^{(\ell)}$, $c_1^{(\ell)}$ et r_{1c} sont des paramètres empiriques obtenus par ajustement des énergies calculées, aux valeurs expérimentales moyennées sur les structures fines de chaque niveau $n\ell$ du coeur métallique M^+ .

La fonction d'onde électronique est de la forme:

$$\psi_\ell^{(\lambda)I}(\epsilon, r_1, \theta_1, \phi) = Y_{\ell\lambda}(\theta_1, \phi) \frac{1}{r_1} F_\ell(\epsilon, r_1), \quad (3.30)$$

où $Y_{\ell\lambda}(\theta_1, \phi)$ sont les harmoniques sphériques centrées à l'ion métallique et $F_\ell(\epsilon, r_1)$ sont les fonctions d'onde radiales. ϵ est l'énergie effective de collision du système ($M^{++} + e^-$) définie par rapport à la limite d'ionisation. λ est la projection du moment orbital sur l'axe internucléaire. ϕ est l'angle azimutal commun aux trois zones.

Zone asymptotique

C'est la zone définie par tout l'espace extérieur de la surface ellipsoïdale $\xi = \xi_0$. Dans cette partie de l'espace l'électron de Rydberg évolue très loin du coeur et ne sent que l'effet des interactions de longue distance: les champs de polarisation, le champ électrostatique dû à la présence des charges des deux centres ioniques et du dipôle du coeur moléculaire MX^+ . Loin du coeur l'électron 'voit' essentiellement deux charges, Z_1 et Z_2 . Par conséquent, le mouvement électronique du système dans cette zone a une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire, et la solution de l'équation de Schrödinger est séparable en coordonnées elliptiques. Ce qui nous permet de transformer l'équation de Schrödinger en deux équations séparées: angulaire et radiale (voir Annexe A) à l'aide des coordonnées elliptiques suivantes:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad (1 \leq \xi \leq \infty) \quad (3.31)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (-1 \leq \eta \leq +1) \quad (3.32)$$

$$\phi = \text{angle azimuthal} \quad (0 \leq \phi \leq 2\pi), \quad (3.33)$$

où r_1 et r_2 représentent les distances entre l'électron solitaire et respectivement le centre métallique et le centre halogène, et R est la distance internucléaire.

En partant de l'expression générale 3.26, on montre facilement que pour $\xi \gg 1 \geq \eta$, le potentiel d'interaction prend la forme:

$$V(\xi, \eta, R) \simeq -\frac{4}{R(\xi^2 - \eta^2)} \left(\left[(Z_1 + Z_2) + \frac{4}{R^3 \xi^3} (\alpha_1 + \alpha_2) \right] \xi - (Z_1^{eff} - Z_2^{eff}) \eta \right), \quad (3.34)$$

où Z_1^{eff} et Z_2^{eff} sont respectivement les charges effectives des ions M^{++} et X^- . Elles sont définies par:

$$Z_i^{eff} = Z_i \left(1 - \frac{2\alpha_j}{R^3} - \frac{4\alpha_i \alpha_j}{R^6} \right), \quad \text{avec } i = 1, 2 \text{ et } j \neq i. \quad (3.35)$$

La diminution des charges des deux centres ioniques est due aux effets de polarisation.

Cette équation est bien comme celle donnée dans la référence [13], du potentiel créé par deux charges ponctuelles, avec la seule différence que $(Z_1 - Z_2)$ est remplacé par

$(Z_1^{eff} - Z_2^{eff})$. La polarisation des deux centres diminue le champ du dipôle créé par les deux charges.

Dans la forme asymptotique du potentiel d'interaction (Equ. 3.34), la partie proportionnelle à la charge totale $(Z_1 + Z_2)$, représente le terme coulombien (varie en $\frac{1}{\xi}$), la partie proportionnelle à $(\alpha_1 + \alpha_2)$ représente le terme de polarisation (varie en $\frac{1}{\xi^4}$) et la partie proportionnelle à $(Z_1^{eff} - Z_2^{eff})$ représente le terme dipolaire (varie en $\frac{1}{\xi^2}$).

L'équation de Schrödinger qui décrit le mouvement électronique est représentée par:

$$H\Psi(\xi, \eta, \phi) = E\Psi(\xi, \eta, \phi) \quad (3.36)$$

$$\text{avec } H = -\Delta + V. \quad (3.37)$$

L'opérateur de l'énergie cinétique du système en coordonnées elliptiques s'exprime comme:

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta}(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right], \quad (3.38)$$

Nous pouvons écrire la fonction d'onde sous la forme suivante:

$$\psi_{\tilde{\ell}}^{(\lambda)}(\epsilon, \xi, \eta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \tilde{X}_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi) \tilde{Y}_{\tilde{\ell}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi), \quad (3.39)$$

où $\tilde{X}_{\tilde{\ell}}$ est la partie radiale de la fonction d'onde (combinaison linéaire des fonctions radiales de coulomb \tilde{f} et \tilde{g}). $\tilde{Y}_{\tilde{\ell}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi)$ est la partie angulaire (harmoniques sphériques distordues par la polarisation).

On remplace dans la suite $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ par $-\lambda^2$ (λ est la projection du moment angulaire total sur l'axe internucléaire). Ainsi les équations du mouvement radial et angulaire du système sont représentées respectivement par:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{\lambda^2}{(\xi^2 - 1)} + \left[(Z_1 + Z_2) + \frac{4}{R^3 \xi^3} (\alpha_1 + \alpha_2) f \right] R\xi - p^2 \xi^2 + A(\epsilon) \right\} \cdot \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \tilde{X}_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi) = 0 \quad (3.40)$$

et

$$\left[\frac{\partial}{\partial \eta}(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} - \frac{\lambda^2}{(1 - \eta^2)} - (Z_1^{eff} - Z_2^{eff}) R\eta + p^2 \eta^2 - A(\epsilon) \right] \tilde{Y}_{\tilde{\ell}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi) = 0, \quad (3.41)$$

où f est la fonction de coupure analogue à celle donnée par l'expression 3.27 (à ne pas confondre avec la fonction régulière de coulomb), $A(\epsilon)$ est une constante de séparation et $p^2 = -\frac{\epsilon R^2}{4}$. Le facteur dépendant de ϕ dans l'expression de l'harmonique de surface $\tilde{Y}_{\ell\lambda}$ est représenté tout simplement par $(2\pi)^{-1/2}e^{i\lambda\phi}$.

L'établissement de solutions analytiques des deux dernières équations différentielles couplées par l'intermédiaire de la constante de séparation $A(\epsilon)$ n'est pas évident sauf dans certains cas particuliers simples comme les systèmes à deux charges identiques ou à une seule charge non nulle. Nous avons recouru à des méthodes numériques (Annexe A), pour traiter le problème et évaluer les solutions des équations 3.40 et 3.41 dans le cas des halogénures des alcalino-terreux.

Zone de réaction

Elle est définie pour $r_{1b} \geq r_1 \geq r_{1a}$ (voir Fig. 3.2). Le choix d'une frontière externe sphérique r_{1b} de la zone de réaction est lié au choix de la base de calcul variationnel, définie en coordonnées sphériques dans notre application (voir Eqs. 3.42 plus bas). La valeur de r_{1b} dépend de la convergence du calcul. Dans cette zone, on conserve l'expression complète du potentiel moléculaire, et l'électron de Rydberg se retrouve dans un régime moléculaire. La forte valeur du moment dipolaire du coeur moléculaire mélange les ondes partielles (moments cinétiques) pour les états du système. De ce fait, nous avons appliqué les principes de la matrice \mathcal{R} pour traiter le problème.

Nous avons défini une base en coordonnées sphériques, par les fonctions suivantes:

$$\begin{aligned} \psi_{m\ell}^{(\lambda)}(r_1, \theta_1, \phi) &= Y_{\ell\lambda}(\theta_1, \phi) \frac{1}{r_1} [c_{m\ell} \sin(k_{m\ell} r_1) + d_{m\ell} \cos(k_{m\ell} r_1)] \\ &\quad (\text{si } \epsilon_{m\ell}^{(\lambda)} = \frac{1}{2} k_{m\ell}^2 \geq 0) \\ \psi_{m\ell}^{(\lambda)}(r_1, \theta_1, \phi) &= Y_{\ell\lambda}(\theta_1, \phi) \frac{1}{r_1} [c_{m\ell} e^{k_{m\ell} r_1} + d_{m\ell} e^{-k_{m\ell} r_1}] \\ &\quad (\text{si } \epsilon_{m\ell}^{(\lambda)} = -\frac{1}{2} k_{m\ell}^2 \leq 0). \end{aligned} \tag{3.42}$$

Ces fonctions de base, ne sont que la continuité des fonctions d'onde définies à l'intérieur de la zone atomique.

Les coefficients $c_{m\ell}$ et $d_{m\ell}$, ainsi que les énergies $\epsilon_{m\ell}^{(\lambda)}$ sont déterminés par la condition imposée sur la dérivée logarithmique sur la frontière externe de la zone de réaction (voir Chap. 1) définie par la sphère de rayon $r_1 = r_{1b}$ et en imposant à la surface de la zone atomique ($r_1 = r_{1a}$) la continuité de la dérivée logarithmique définie par:

$$b_\ell(r_1) = -\frac{\partial(r_1\psi_{m\ell})/\partial r_1}{(r_1\psi_{m\ell})}\Big|_{r_1=r_{1a}^-} \quad (3.43)$$

$$= -\frac{\partial(r_1\psi_{m\ell})/\partial r_1}{(r_1\psi_{m\ell})}\Big|_{r_1=r_{1a}^+}. \quad (3.44)$$

Nous avons représenté la fonction d'onde ψ_β^{II} solution de l'équation de Schrödinger dans la zone de réaction, par la superposition des fonctions de base $\psi_{m\ell}^{(\lambda)}$:

$$\psi_\beta^{II}(\epsilon, r_1, \theta_1, \phi) = \sum_{m,\ell} a_{m\ell,\beta}^\lambda \psi_{m\ell}^{(\lambda)}(r_1, \theta_1, \phi). \quad (3.45)$$

Les coefficients $a_{m\ell,\beta}^\lambda$ servent pour construire les fonctions d'onde. Ils sont obtenus par la résolution du système aux valeurs propres généralisé $\Gamma \vec{a} = b(r_{1b}) \Lambda \vec{a}$ donné dans le formalisme de la matrice \mathcal{R} . Les éléments des matrices Γ et Λ dans ce choix, sont exprimés respectivement par [45]:

$$\begin{aligned} \Gamma_{m\ell,m'\ell'}^{(\lambda)}(\epsilon, R) &= -H_{m\ell,m'\ell'}^{(\lambda)}(R) + \epsilon \delta_{m\ell,m'\ell'} - \int \int [r_{1b} \psi_{m\ell}^{(\lambda)}(r_{1b}, \theta_1, \phi_1)] \\ &\times \frac{\partial}{\partial r_1} [r_1 \psi_{m'\ell'}^{(\lambda)}(r_1, \theta_1, \phi_1)]_{r_1=r_{1b}} \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1, \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\Lambda_{m\ell,m'\ell'}^{(\lambda)} = \int \int \psi_{m\ell}^{(\lambda)}(r_{1b}, \theta_1, \phi_1) \psi_{m'\ell'}^{(\lambda)}(r_{1b}, \theta_1, \phi_1) r_{1b}^2 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1, \quad (3.47)$$

où $H_{m\ell,m'\ell'}^{(\lambda)}(R)$ sont les éléments de la matrice de l'hamiltonien du système, sont donnés pour chaque valeur de λ par:

$$\begin{aligned} H_{m\ell,m'\ell'}^{(\lambda)}(R) &= \epsilon_{m\ell}^{(\lambda)} \delta_{m\ell,m'\ell'} + \int \int \int \psi_{m\ell}^{(\lambda)*}(r_1, \theta_1, \phi_1) [V_\ell(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) + \frac{\ell(\ell+1)}{r_1^2}] \\ &\times \psi_{m'\ell'}^{(\lambda)}(r_1, \theta_1, \phi_1) r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Les harmoniques sphériques vérifient la condition:

$$\int \int Y_{\ell\lambda}(\theta_1, \phi) Y_{\ell'\lambda'}(\theta_1, \phi) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (3.49)$$

La diagonalisation de la matrice H (Equ. 3.48) et la résolution du système aux valeurs propres généralisé (voir Equ. 1.52) donnent les valeurs propres $b_\beta(r_{1b})$ (pour des conditions aux limites en r_{1b}) et les fonctions propres de l'électron de Rydberg dans la zone de réaction. Ces valeurs propres et vecteurs propres dépendent des valeurs de la dérivée logarithmique $b(r_{1b})$ imposée à la base de fonctions $\psi_{m\ell}^{(\lambda)}$ sur la surface extérieure de la zone de réaction ($r_1 = r_{1b}$).

Dans la zone asymptotique, où l'électron de Rydberg voit un potentiel à deux centres, la symétrie du système est axiale autour de l'axe internucléaire. Ainsi nous avons effectué un calcul en coordonnées elliptiques (voir Eqs. 3.31 - 3.33), c'est pour cette raison que nous avons choisi la surface ellipsoïdale $\xi = \xi_0$, qui remplace la sphère de rayon $r_1 = r_{1b}$. Le choix de $\xi = \xi_0$ dépend seulement de la convergence du calcul. L'évaluation des éléments de la matrice \mathcal{K} nécessite le calcul de la fonction d'onde ψ_β et sa dérivée le long de l'ellipsoïde $\xi = \xi_0$.

Jonction des fonctions d'onde en $\xi = \xi_0$

La fonction d'onde est représentée sur la surface de la zone de réaction ($\xi = \xi_0$) en coordonnées elliptiques par l'expression suivante:

$$\psi_\beta^{III}(\epsilon, \xi_0, \eta, \phi) = \sum_{\tilde{\ell}} \tilde{Y}_{\tilde{\ell}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi_0^2 - 1}} [\tilde{f}_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi_0) I_{\tilde{\ell}\beta}(\epsilon) - \tilde{g}_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi_0) J_{\tilde{\ell}\beta}(\epsilon)], \quad (3.50)$$

où les matrices I et J (voir Eqs. 3.57-3.58 plus loin) sont obtenues par raccord en $\xi = \xi_0$ des solutions ψ_β^{II} et ψ_β^{III} , (β ici, est un indice lié aux différentes solutions du calcul matrice \mathcal{R} variationnel, à ne pas confondre avec la phase accumulée $\beta(\epsilon)$). L'équation 3.50 est équivalente à l'expression de la solution donnée par l'expression 2.36 en coordonnées sphériques dans le chapitre 2.

Dans la pratique, on calcule numériquement la solution ψ_β de l'hamiltonien moléculaire à la surface de la zone de réaction et on fait la connexion avec la solution donnée à l'intérieur par le calcul matrice \mathcal{R} variationnel:

$$\psi_\beta^{II}(\epsilon, \xi_0, \eta, \phi) = \psi_\beta^{III}(\epsilon, \xi_0, \eta, \phi). \quad (3.51)$$

Les fonctions $\tilde{f}_{\bar{\ell}}$ et $\tilde{g}_{\bar{\ell}}$ sont les fonctions régulière et irrégulière (solutions du problème à deux centres), solutions de l'équation radiale de Schrödinger à longue distance exprimées en coordonnées elliptiques. Le Wronskien de ces deux fonctions est égal à $1/\pi$ (voir Equ. 2.15). Leurs formes asymptotiques obtenues par l'approche phase-amplitude [50] sont représentées par les expressions suivantes:

$$\tilde{f}_{\bar{\ell}}(\xi) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha_{\bar{\ell}}(\epsilon, \xi) \sin \beta_{\bar{\ell}}(\epsilon, \xi) \quad (3.52)$$

$$\tilde{g}_{\bar{\ell}}(\xi) = -\sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha_{\bar{\ell}}(\epsilon, \xi) \cos \beta_{\bar{\ell}}(\epsilon, \xi), \quad (3.53)$$

où $\alpha_{\bar{\ell}}$ est l'amplitude de phase (voir chapitre 2). $\beta_{\bar{\ell}}(\epsilon, \xi)$ est la phase accumulée du système, elle dépend aussi de la valeur de λ et de la distance internucléaire R .

Les éléments des matrices I et J sont calculés sur la surface intérieure de $\xi = \xi_0$, en déterminant par projection de la fonction de diffusion ψ_{β}^{II} sur les harmoniques de surface $\tilde{Y}_{\bar{\ell}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi)$, la matrice u et sa dérivée u' , définies par:

$$u_{\bar{\ell}\beta}(\xi_0) = \int \int \tilde{Y}_{\bar{\ell}\lambda}^*(\epsilon, \eta, \phi) [\sqrt{(\xi_0^2 - 1)} \psi_{\beta}^{II}(\epsilon, \xi_0, \eta, \phi)] d\eta d\phi \quad (3.54)$$

$$u'_{\bar{\ell}\beta}(\xi_0) = \left. \frac{du_{\bar{\ell}\beta}(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_0} \quad (3.55)$$

$$= \int \int \tilde{Y}_{\bar{\ell}\lambda}^*(\epsilon, \eta, \phi) \left[\sqrt{(\xi_0^2 - 1)} \left\{ \left. \frac{\partial \psi_{\beta}^{II}(\epsilon, \xi, \eta, \phi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=\xi_0} \right\} \right] d\eta d\phi. \quad (3.56)$$

Les éléments des matrices I et J sont représentés par:

$$I_{\bar{\ell}\beta} = \pi (\tilde{g}'_{\bar{\ell}} u_{\bar{\ell}\beta} - \tilde{g}_{\bar{\ell}} u'_{\bar{\ell}\beta}) \quad (3.57)$$

$$J_{\bar{\ell}\beta} = \pi (\tilde{f}'_{\bar{\ell}} u_{\bar{\ell}\beta} - \tilde{f}_{\bar{\ell}} u'_{\bar{\ell}\beta}). \quad (3.58)$$

Ces expressions sont analogues aux équations 2.34 et 2.35 données dans le chapitre 2.

Nous pouvons évaluer la matrice de réactance \mathcal{K} (voir Equ. 2.37) par:

$$\mathcal{K}_{\bar{\ell}\bar{\ell}'}^{(\lambda)}(\epsilon, R) = \tan \pi \mu_{\bar{\ell}\bar{\ell}'}^{(\lambda)}(\epsilon, R) = \sum_{\beta} J_{\bar{\ell}\beta}(\epsilon) I_{\beta\bar{\ell}'}^{-1}(\epsilon). \quad (3.59)$$

Les états du système sont obtenus en évaluant la forme générale de la fonction d'onde donnée par la superposition des voies asymptotiques exprimées en termes de la matrice

de réactance \mathcal{K} :

$$\Psi(\epsilon) = \sum_{\tilde{\ell}, \tilde{\ell}'} \tilde{Y}_{\tilde{\ell}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} [\tilde{f}_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi) \delta_{\tilde{\ell}\tilde{\ell}'} - \tilde{g}_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi) \mathcal{K}_{\tilde{\ell}\tilde{\ell}'}] Z_{\tilde{\ell}'}(\epsilon), \quad (3.60)$$

où les coefficients $Z_{\tilde{\ell}'}(\epsilon)$ sont calculés par l'application des conditions aux limites ($\Psi(\epsilon) \rightarrow 0$, quand $\xi \rightarrow \infty$, dans les voies fermées).

Le facteur amplitude $\alpha_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi)$ qui intervient dans les expressions des fonctions $\tilde{f}_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi)$ et $\tilde{g}_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi)$ (Eqs. 3.52, 3.53) diverge exponentiellement pour les énergies négatives.

Pour avoir les énergies propres du système, nous devons avoir des fonctions physiquement acceptables (voir § 2.3.4), ce qui aboutit au système linéaire homogène suivant:

$$\sum_{\tilde{\ell}'} \left[\tan \left(\frac{\beta_{\tilde{\ell}}(\epsilon)}{\pi \tau_{\tilde{\ell}}} \right) \delta_{\tilde{\ell}\tilde{\ell}'} + \mathcal{K}_{\tilde{\ell}\tilde{\ell}'} \right] Z_{\tilde{\ell}'}(\epsilon) = 0, \quad (3.61)$$

pour chaque valeur de $\tilde{\ell}$.

où $\beta_{\tilde{\ell}}$ et $\tau_{\tilde{\ell}}$ sont respectivement la phase accumulée pour une énergie négative et le déphasage propre de collision, pour une énergie positive dans la voie $\tilde{\ell}$. Pour que le système 3.61 ait des solutions non triviales, le déterminant correspondant doit être égal à zéro. Dans le domaine des énergies négatives, ce système se réduit à sa partie supérieure et conduit à la quantification de l'énergie.

La dépendance de la phase accumulée en énergie n'est pas explicite dans le cas d'un potentiel non coulombien, la résolution du système est faite par balayage de l'énergie électronique, en utilisant des méthodes numériques. L'évaluation de $\beta_{\tilde{\ell}}(\epsilon)$ se traduit par l'intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale (Equ. 3.40) en coordonnées elliptiques décrivant le mouvement de l'électron dans un champs dipolaire [67].

Chapitre 4

Calcul des polarisabilités effectives

4.1 Introduction

Dans le coeur ionique MX^+ , chaque centre ionique i (M^{++} ou X^-) acquiert un moment dipolaire proportionnel au champ électrique créé par l'autre centre j ; le terme de proportionnalité est dit la polarisabilité effective de ce centre ionique (i) (voir Equ. 7.31 plus loin). Nous avons vu dans le formalisme du potentiel moléculaire (voir § 3.2.1) que le calcul du terme de polarisation Φ_{pol} , dépend explicitement des polarisabilités effectives α_1 et α_2 des ions M^{++} et X^- dans le coeur ionique MX^+ . Ces deux paramètres interviennent dans le potentiel d'interaction par le terme de polarisation Φ_{pol} , qui est donné par la somme des énergies d'interaction charge-charge, charge-dipôle, dipôle-dipôle, ..., (voir Equ. 3.8). Nous allons donner dans ce chapitre les méthodes qui permettent de calculer les deux paramètres α_1 et α_2 .

Les dipôles induits dans les deux centres ioniques M^{++} et X^- sont représentés respectivement par les formules suivantes:

$$\vec{Q}_1^{ind,1} = \alpha_1 \cdot \frac{|Z_2|}{R^2} \vec{u}_z \quad (4.1)$$

$$\vec{Q}_1^{ind,2} = \alpha_2 \cdot \frac{|Z_1|}{R^2} \vec{u}_z, \quad (4.2)$$

où $\frac{|Z_i|}{R^2} \vec{u}_z$, $i = 1, 2$, représente le champ coulombien créé par le centre ionique i dans le

deuxième centre j . $Z_1 = +2$ et $Z_2 = -1$. R est la distance internucléaire.

Le moment dipolaire permanent de l'ion moléculaire MX^+ (voir Annexe B) au centre de masse (en tenant compte des corrections introduites par les dipôles induits aux deux centres ioniques) est donné par:

$$Q_1(MX^+) = \frac{-Z_1 \cdot m_2 + Z_2 \cdot m_1}{m_1 + m_2} \cdot R - Q_1^{ind,1} - Q_1^{ind,2}, \quad (4.3)$$

où m_1 et m_2 représentent respectivement les masses des atomes M et X .

Nous allons voir dans ce chapitre plusieurs modèles théoriques qui permettent de calculer α_1 et α_2 . Parmi eux, on trouve le modèle de potentiel moléculaire utilisé par Jungen. Ce modèle a été appliqué avec succès aux molécules CaF et BaF [5] et à $CaCl$ [90]. Nous allons voir aussi le modèle de polarisation de Törring et al. [104] et celui de Field et al. [42], ainsi que la méthode de Brumer et Karplus [20] qui a été appliquée en 1972 aux halogénures des alcalins, et que nous avons adaptée aux halogénures des alcalino-terreux.

4.2 Modèle de potentiel moléculaire

Ce modèle a été appliqué par Jungen et al. en 1997 [5]. Dans ce modèle le moment dipolaire du coeur MX^+ est déduit de l'expression asymptotique du potentiel d'interaction moléculaire (Equ. 3.34). La polarisabilité effective de M^{++} qui présente une charge doublement positive, est supposée stable et est indépendante de l'environnement chimique, elle est considérée dans MX^+ comme celle à l'état libre, alors que la variation de la polarisabilité de l'anion X^- sous l'influence du champ de polarisation de l'ion métallique M^{++} , est importante par rapport à celle de l'état isolé [90].

Les charges Z_1 et Z_2 des deux centres ioniques sont diminuées par les effets de polarisation (Eqs. 3.35). Ainsi l'expression du moment dipolaire permanent du coeur moléculaire ionique MX^+ donné au milieu des deux noyaux (voir Equ. B.8), sera donnée par l'approximation suivante [5]:

$$Q_1(MX^+) = \frac{R}{2}(Z_2^{eff} - Z_1^{eff}), \quad (4.4)$$

où Z_i^{eff} est donnée par l'équation 3.35, alors que la différence entre le moment dipolaire $Q_1(MX^+)$ et le moment quadrupolaire $Q_2(MX^+)$, est représentée par l'expression suivante:

$$Q_1(MX^+)^2 - Q_2(MX^+) = \frac{R^2}{4} [(Z_2^{eff} - Z_1^{eff})^2 - 1], \quad (4.5)$$

la valeur de $(Q_1^2 - Q_2)$ est indépendante de l'origine de calcul et elle ne dépend que des forces de longue portée.

Le calcul de la polarisabilité α_2 à l'aide des expressions ci-dessus, nécessite la connaissance de la valeur du moment dipolaire $Q_1(MX^+)$ et de la distance internucléaire R et éventuellement de la valeur du moment quadrupolaire $Q_2(MX^+)$.

Dans l'application de ce modèle à la molécule $CaCl$, nous avons utilisé les valeurs de $Q_1(MX^+)$ et $Q_2(MX^+)$ calculées par Jeung [90] par les méthodes ab initio et la distance internucléaire R mesurée expérimentalement par Li et al. [75].

4.3 Autres méthodes de calcul de α_1 et α_2

4.3.1 Modèle de polarisation de Törring et al.

Ce modèle a été développé par Törring et al. [104] et a été appliqué aux halogénures des alcalino-terreux. La description de ce développement est donnée dans le chapitre précédent (voir § 3.2.1). A partir de la résolution de l'équation en Δr (Equ. 3.7) et des expressions du moment dipolaire induit au centre 2 (Eqs. 4.2 et 3.5), nous pouvons déterminer la polarisabilité effective de X^- dans l'ion moléculaire MX^+ alors que celle de l'ion métallique M^{++} est considérée stable. Les résultats obtenus par ce modèle sont les plus proches de notre application du modèle de potentiel moléculaire (voir Tab. 4.2).

4.3.2 Modèle de polarisation de Field et Gittins

Cette méthode découle du modèle de Rittner [95], développé en 1951, pour étudier les halogénures des alcalins: calcul des moments dipolaires et des polarisabilités effectives.

Field et Gittins [42] ont effectué des modifications dans le traitement de Rittner pour l'adapter aux halogénures des alcalino-terreux. Dans leur application à des molécules dipolaires, ils ont considéré que la polarisabilité effective de M^{++} est constante, alors que celle de l'ion X^- change beaucoup par rapport à celle de l'ion isolé.

Dans le coeur ionique MX^+ , les états de base de X^- sont couplés par la présence du champ coulombien de M^{++} . Le dipôle induit dans l'anion X^- est décrit par la construction de la matrice 2×2 de l'hamiltonien effectif du système moléculaire qui fait introduire explicitement les fonctions d'onde électroniques des états mélangés 1S et 1P , en tenant compte des termes perturbatifs du second ordre.

Dans ce traitement, la matrice de l'hamiltonien effectif de l'ion MX^+ , construite dans la base moléculaire $|^1S(M^{2+}); ^1S(X^-)\rangle$ et $|^1S(M^{2+}); ^1P(X^-)\rangle$ s'écrit:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_{1S(M^{2+})} + E_{1S(X^-)} + F(R) & \frac{Z_1}{R^2} \cdot Q_1^{sp} \\ \frac{Z_1}{R^2} \cdot Q_1^{sp} & E_{1S(M^{2+})} + E_{1P(X^-)} + F(R) \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

où $F(R)$ est le potentiel d'interaction défini par:

$$F(R) = -\frac{Z_1 Z_2}{R} - \frac{Z_2^2 \alpha_1}{2R^4} + A \cdot e^{-\frac{R}{\rho}}. \quad (4.7)$$

Q_1^{ps} représente le moment dipolaire de transition entre les états 1S et 1P

$$Q_1^{ps}(X^-) = \langle ^1P | \hat{\mu} | ^1S \rangle, \quad (4.8)$$

où $\hat{\mu}$ est l'opérateur du moment dipolaire.

La polarisabilité de l'ion libre X^- à couche fermée dans l'état fondamental, déterminée par la théorie de perturbation au premier ordre, est représentée par:

$$\alpha_2^{lib} = 2 \sum_m \frac{|\langle m^1P | \hat{\mu} | ^1S \rangle|^2}{E_{m^1P}^0 - E_{1S}^0}. \quad (4.9)$$

Dans l'ion MX^+ , l'équation précédente se réduit à:

$$\alpha_2^{lib} \simeq 2 \frac{(|\langle np^5(n+1)s^1 \rangle ^1P | \hat{\mu} | \langle np^6 \rangle ^1S \rangle|^2)}{EA(X)} = 2 \frac{(Q_1^{ps})^2}{EA(X)}, \quad (4.10)$$

où $EA(X)$ est l'affinité électronique de l'halogène X .

A partir de l'équation précédente, nous pouvons déduire l'expression du moment dipolaire de transition Q_1^{ps} . Elle est donnée par:

$$\Rightarrow Q_1^{ps}(X^-) = \sqrt{\frac{1}{2}\alpha_2^{lib} \cdot |EA(X)|}. \quad (4.11)$$

Dans le coeur MX^+ , l'état de X^- est donné par la combinaison de son état non perturbé 1S et de son état perturbé 1P ($m_L = 0$), qui peut être écrite sous la forme:

$$|\Phi_0\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |^1S_0\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |^1P_1\rangle. \quad (4.12)$$

L'angle θ est défini par:

$$\tan \theta = \frac{2H_{12}}{\Delta E^0} \simeq \frac{2Z_1 Q_1^{ps} R^{-2}}{EA(X)} = Z_1 \cdot \sqrt{\frac{2\alpha_2^{lib}}{|EA(X)|}} \cdot R^{-2}, \quad (4.13)$$

où H_{12} représente l'élément de la partie non diagonale de la matrice de l'hamiltonien \mathcal{H} du système.

Le moment dipolaire induit dans le centre ionique X^- est exprimé par:

$$Q_1^{ind,2} = \langle \Phi_0 | \hat{\mu} | \Phi_0 \rangle = \sin \theta \cdot Q_1^{ps}(X^-) = \alpha_2 \cdot \left(\frac{Z_1}{R^2}\right). \quad (4.14)$$

A partir des équations précédentes, on déduit que la polarisabilité effective de X^- est représentée en fonction des constantes moléculaires de MX^+ par la formule suivante:

$$\alpha_2 = \frac{R^2}{Z_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}\alpha_2^{lib} \cdot |EA(X)|} \cdot \sin \left\{ \arctan \left[Z_1 \sqrt{\frac{2\alpha_1^{lib}}{|EA(X)|}} \cdot R^{-2} \right] \right\}. \quad (4.15)$$

4.3.3 Modèle ionique de Brumer et Karplus

Ce modèle développé en 1972 par Brumer et Karplus [20], est inspiré du modèle de Rittner [95]. Brumer et Karplus ont utilisé la théorie de perturbation en tenant compte des effets de distorsion sur les ions Me^+ (ion alcalin) et X^- dans les halogénures des alcalins, pour déterminer l'énergie d'interaction et les moments dipolaires des systèmes moléculaires MeX . L'effet de distorsion est dû à la partie répulsive du potentiel d'interaction ($V_{rep}(R) = Ae^{-\frac{R}{\rho}}$). Nous avons effectué quelques modifications sur ce modèle que

nous allons voir dans la suite, pour l'adapter aux halogénures des alcalino-terreux. Nous avons considéré que la valeur de la polarisabilité effective de l'ion métallique est aussi constante comme dans le cas des trois autres modèles décrits plus haut.

Dans cette méthode et pour le cas des halogénures des alcalins, le moment dipolaire induit dans chaque centre ionique est donné par la contribution de la polarisation coulombienne plus la contribution due au terme répulsif qui résulte de la distorsion entre les deux ions à couches fermées. Dans le cas des halogénures des alcalino-terreux, la polarisabilité effective des ions alcalino-terreux M^{++} (qui sont très attractifs) est beaucoup plus stable que celle des ions alcalins Me^+ . Nous pouvons donc négliger le moment dipolaire de distorsion de M^{++} (contrairement aux ions alcalins) dans l'ion moléculaire. Mais nous avons tenu compte du moment dipolaire de distorsion de l'ion halogène X^- . Donc, nous pouvons représenter les moments dipolaires induits dans chaque centre ionique par les expressions suivantes:

$$Q_1^{ind,1} = \alpha_1^{lib} \cdot \frac{Z_2}{R^2} \quad (4.16)$$

$$Q_1^{ind,2} = \alpha_2^{lib} \cdot \frac{Z_1}{R^2} + Q_1^{D,2}, \quad (4.17)$$

où $Q_1^{D,2}$ est le moment dipolaire de distorsion, qui est proportionnel à la dérivée du terme répulsif du potentiel d'interaction ($[\partial V_{rep}(R)]/[\partial z]$). L'expression de $Q_1^{D,2}$ est donnée par:

$$Q_1^{D,2} = -B\alpha_2^{lib} \cdot e^{-\frac{R}{\rho}}, \quad (4.18)$$

où B est une constante positive, qu'on peut déterminer pour une valeur de R donnée, à partir de l'expression du moment dipolaire au centre de masse de l'ion MX^+ , définie par:

$$Q_1(MX^+) = \frac{-Z_1 \cdot m_2 + Z_2 \cdot m_1}{m_1 + m_2} \cdot R - \alpha_1^{lib} \frac{Z_2}{R^2} - \alpha_2^{lib} \left(\frac{Z_1}{R^2} - B \cdot e^{-\frac{R}{\rho}} \right). \quad (4.19)$$

A partir de l'expression du moment dipolaire induit au centre halogène (Equ. 4.17) et du moment dipolaire de distorsion (Equ. 4.18), nous pouvons déterminer l'expression de la polarisabilité effective de l'ion X^- qui est donnée par:

$$\alpha_2 = \alpha_2^{lib} \left(1 - \frac{R^2 B}{Z_1} \cdot e^{-\frac{R}{\rho}} \right). \quad (4.20)$$

La détermination de la polarisabilité effective α_2 à l'aide de cette méthode, nécessite la connaissance de la valeur du moment dipolaire du coeur moléculaire $Q_1(MX^+)$, la constante de vibration ω_e (qui est nécessaire pour calculer les paramètres A et ρ , qui peuvent être calculés à partir des équations 3.9 et 3.10) et la distance internucléaire R .

4.3.4 Application à la molécule $CaCl$

Le calcul des polarisabilités effectives α_1 et α_2 par les quatre modèles décrits plus haut nécessite la connaissance des paramètres suivants:

- La distance internucléaire R .
- La constante de vibration ω_e .
- L'affinité électronique de l'halogène $EA(X)$.

Les valeurs de ces paramètres, pour la molécule $CaCl$ sont présentées dans le tableau suivant:

TAB. 4.1 – Constantes moléculaires de $CaCl^+$.

$R(a_0)$	$\omega_e(cm^{-1})$	$EA(Cl^-)(u.a)$
4.44 ^a	451 ^a	0.133 ^d

^aJ. Li, Y. Liu, D. B. Moss, C. M. Gittins, N. A. Harris, and R. W. Field, Réf [75].

^bD. R. L. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*, Réf [76].

L'application du modèle du potentiel moléculaire de Jungen, ainsi que celle de la méthode de Brumer et Karplus, nécessite en plus la connaissance de la valeur du moment dipolaire Q_1 de l'ion $CaCl^+$. Cette quantité est calculée par les méthodes ab initio de Jeung [90], qui a obtenu $(Q_1^2 - Q_2) = 14.2e^2a_0^2$ et $Q_1 = -4.61ea_0$, (Q_2 est le moment quadrupolaire de $CaCl^+$).

On prend pour la polarisabilité effective de Ca^{++} la même valeur que celle de l'état libre pour ces modèles, et vaut $\alpha_1^{lib} = 3.5a.u.$ Les résultats numériques de cette application sont résumés dans le tableau (4.2). Dans le calcul de la structure électronique de $CaCl$ (Chap. 5), nous avons introduit les valeurs des polarisabilités effectives données par le

modèle du potentiel moléculaire, avec lequel nous avons obtenu $\alpha_2 = 18.5a.u.$, alors que $\alpha_1 = \alpha_1^{lib}$. La polarisabilité de Cl^- à l'état libre est $\alpha_2^{lib} = 36.5a.u.$, [79]. Donc l'influence de la polarisation est non négligeable dans le potentiel d'interaction moléculaire.

TAB. 4.2 – *Polarisabilités effectives de $CaCl^+$ calculées par différents modèles.*

modèle	$\alpha_1(a_0^3)$	$\alpha_2(a_0^3)$	$Q_1(CaCl^+) (ea_0)$
Présent ^a	3.5	<u>18.5</u>	-4.61
Törring, Ernst, and Kindt ^b	3.5	<u>17.2</u>	<u>-4.60</u>
Field and Gittins ^c	3.5	<u>14.2</u>	<u>-4.91</u>
Brumer and Karplus ^d	3.5 ^g	<u>20.2</u>	-4.61
Polarisabilité de l'ion libre	$\alpha_1^{lib} = 3.5^e$	$\alpha_2^{lib} = 36.5^f$	

PS: les valeurs soulignées représentent les résultats de l'application de ces modèles, et les autres sont des données.

^aS. Raouafi, G.-H. Jeung, and Ch. Jungen, Réf [90].

^bT. Törring, E. Ernst, and S. Kindt, Réf [105].

^cR. W. Field and C. M. Gittins, Réf [42].

^dP. Brumer and M. Karplus, Réf [20].

^eM. Aymar and M. Telmini, Réf [11].

^fR. Mederios, M. A. Castro, and A. V. Amaral, Réf [79].

^gDans l'article (Réf. [90], table 2), la valeur de α_1 obtenue par le modèle de Brumer et Karplus est $7.6a.u.$. Ici nous avons fixé $\alpha_1 = \alpha_1^{lib} = 3.5a.u.$, car nous avons négligé l'effet de distorsion de l'ion métallique M^{++} , en raison de la stabilité de sa polarisabilité.

Troisième partie

RESULTATS

Chapitre 5

Spectre électronique de CaCl

5.1 Introduction

CaCl a été étudié expérimentalement par la méthode de double résonance optique dans le groupe de R. W. Field au M.I.T, et théoriquement par notre application de la théorie de la matrice \mathcal{R} combinée à la théorie du défaut quantique généralisée, qui a permis de déterminer les séries complètes des états de Rydberg de cette molécule.

Dans notre application, nous avons effectué quelques corrections pour les états pénétrants (faibles valeurs de $\tilde{\ell}$). En effet à courte portée, l'électron de Rydberg évolue au sein du coeur moléculaire entre les deux centres ioniques, ce qui fait diminuer l'interaction électrostatique entre ces deux derniers, et a pour effet d'augmenter la distance internucléaire et diminuer les constantes de vibration et de rotation ω_e et B_e . Par contre pour les états non pénétrants ($\tilde{\ell}$ élevés), l'électron évolue loin du coeur moléculaire et a une faible influence sur les grandeurs moléculaires pour ces états, la collision entre l'électron de Rydberg et le coeur est très faible et les grandeurs moléculaires sont très proches de celles de l'ion moléculaire *CaCl*⁺.

L'état fondamental et les premiers états excités de *CaCl* ont une distance internucléaire un peu différente de celle de l'ion de sorte que nos calculs effectués pour $R_e = R_e^+$ (R_e^+ est la distance internucléaire de l'ion *CaCl*⁺), ne peuvent pas être comparés directement aux

énergies mesurées. Des considérations élémentaires montrent qu'il faut corriger le niveau $v = 0$ observé selon l'expression:

$$E_{corr}^{obs} = E^{obs} - \frac{1}{2}k(R_e^+ - R_e)^2 + \left(\frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e^+}{2}\right), \quad (5.1)$$

pour obtenir l'énergie électronique pour $R_e = R_e^+$. où k est la constante de force de l'état considéré de la molécule, donnée par:

$$k = \frac{8\pi^2 c}{h} \cdot \frac{\mu\omega_e^2}{2}, \quad (5.2)$$

où $\mu = 18.6497a.u.$ est la masse réduite de $CaCl$. ω_e est la constante de vibration de l'état moléculaire considéré et ω_e^+ celle de l'ion $CaCl^+$. E^{obs} et E_{corr}^{obs} sont respectivement les valeurs du niveau d'énergie observé et sa correction.

Nous avons donc corrigé les énergies des états de basse énergie $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ et $C^2\Pi$, qui sont caractérisés par des distances internucléaires et des constantes de vibration assez loin de celles de l'ion moléculaire $CaCl^+$. Les résultats de cette correction sont résumés dans Tab. 5.1.

Aucune correction n'a été appliquée à l'énergie de l'état $A'^2\Delta$ pour lequel la constante de vibration n'est pas encore connue.

TAB. 5.1 – Correction des énergies des états de basse énergie de $CaCl$. E_0^{obs} , ω_e , k , $\frac{k}{2}(R_e^+ - R_e)^2$ et E_{corr}^{obs} sont données en cm^{-1} . ν_{corr}^{obs} est le nombre quantique effectif principal correspondant à l'énergie E_{corr}^{obs} .

	E_0^{obs}	$\frac{\omega_e}{2}$	$B_e(a.u.)$	$R_e(a.u.)$	k	$\frac{k}{2}(R_e^+ - R_e)^2$	E_{corr}^{obs}	ν_{corr}^{obs}
$X^2\Sigma^+$	48491 ^a	185 ^c	0.1522 ^a	4.6048 ^a	21206	300	48151	1.510
$A^2\Pi$	32360 ^a	187 ^a	0.1541 ^a	4.5768 ^a	21667	213	32109	1.849
$B^2\Sigma^+$	31634 ^a	184 ^a	0.1547 ^a	4.5678 ^c	20977	181	31412	1.869
$C^2\Pi$	21954 ^b	168 ^b	0.1426 ^b	4.7546 ^b	17487	885	21012	2.285
ion	48451 ^c	225 ^c	0.164 ^c	4.4365 ^c	31367			

^aL. E. Berg and L. Klynning, and H. Martin, Réf. [15].

^bA. Pereira, Réf. [89].

^cJ. Li, Yaoming Liu, D. B. Moss, C. M. Gittins, and R. W. Field, Réf. [75].

Dans les corrections indiquées dans Tab. 5.1, on voit que pour l'état $C^2\Pi$, la variation ΔV de l'énergie est plus importante que celle des autres états. On verra dans le chapitre 7 que cet état a une autre propriété 'spéciale' qui le distingue de l'ensemble des autres états électroniques, à savoir un moment dipolaire anormalement grand.

Nous avons calculé aussi les états non pénétrants (grandes valeurs de $\tilde{\ell}$) de $CaCl$. Ces états sont caractérisés par une grande valeur de la distance minimale d'approche d_0 de l'électron de Rydberg par rapport au coeur moléculaire. d_0 correspond au zéro du potentiel d'interaction $V(r)$ (voir Fig. 5.1), qui est donné par:

$$V(r) \approx \frac{\tilde{\ell}(\tilde{\ell} + 1)}{r^2} - \frac{2}{r}, \quad (5.3)$$

où r est la distance de l'électron de Rydberg par rapport au centre de Ca^{++} .

Ainsi d_0 est obtenue par l'expression suivante:

$$d_0 = \frac{\tilde{\ell}(\tilde{\ell} + 1)}{2}. \quad (5.4)$$

On voit que si $\tilde{\ell}$ est grand tel que, par exemple, $d \geq r_{1b}$, l'électron excité ne pénètre plus dans la zone de réaction. Pour le cas des moments orbitaux élevés (les états non pénétrants), Watson [106] a donné une formule explicite pour les défauts quantiques d'une molécule polaire, caractérisée par une charge $+Ze$ et un moment dipolaire 'ponctuel' Q . Il assimile la molécule dipolaire MX à un hydrogénoïde superposé à un moment dipolaire électrique; les fonctions d'onde de l'électron de Rydberg sont séparables en coordonnées sphériques, ce qui permet de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger. Le calcul de perturbation de second ordre a permis d'obtenir une formule approchée du défaut quantique pour les grandes valeurs de $\tilde{\ell}$ (voir Equ.9 de Réf. [90] donnée à la suite de ce chapitre). Dans cette situation l'approche de la matrice \mathcal{R} variationnelle devrait donner des défaut quantiques en accord avec la formule de Watson.

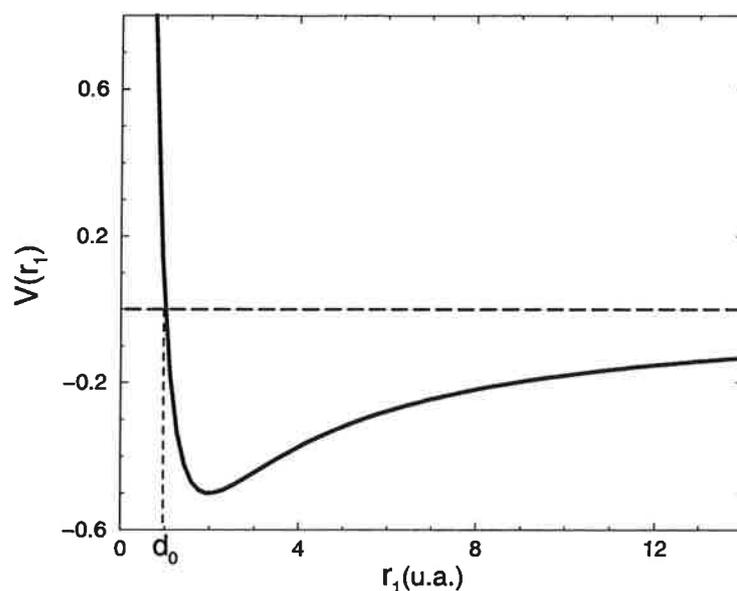


FIG. 5.1 – *Potentiel d'interaction d'une molécule dipolaire pour $\tilde{\ell}$ élevé. d_0 est la distance minimale d'approche.*

Les valeurs numériques obtenues par notre méthode, pour $\tilde{\ell} = 4, 5, 6$ et $\lambda = 0, \dots, 6$, sont données dans Tab. 5.2. La comparaison de nos calculs avec les valeurs obtenues par la formule analytique de Watson pour $\lambda = 0$ et $\lambda = \tilde{\ell}$ a montré que les résultats de nos calculs sont effectivement presque identiques à ceux donnés par la formule de Watson pour les valeurs de $\tilde{\ell} \geq 4$ (voir Fig.6 du Réf. [90]), qui correspondent bien aux états non pénétrants. Par contre le défaut quantique de l'état $f^2\Sigma^+(\tilde{\ell} = 3, \lambda = 0)$, donné par la formule de Watson est loin de celui donné par notre application, car cet état est mélangé avec l'état $d^2\Sigma^+$, qui est un état pénétrant, pour lequel la formule de Watson n'est plus valable.

TAB. 5.2 – *Nombres quantiques effectifs des états non pénétrants de CaCl*

$\lambda =$	0	1	2	3	4	5	6
$\tilde{\ell} = 4$	5.036	5.028	5.007	4.978	4.939		
5	6.020	6.018	6.011	5.999	5.983	5.953	
6	7.013	7.011	7.010	6.997	6.988	6.988	6.978

5.2 Article: Raouafi et al (1999), J. Molec. Spect. Vol. 196, p. 248

Journal of Molecular Spectroscopy 196, 248–258 (1999)

Article ID jmsp.1999.7884, available online at <http://www.idealibrary.com> on IDEAL®

The Electronic Structure of CaCl: Calculation by *R* Matrix and Generalized Quantum Defect Theory

S. Raouafi, G.-H. Jeung, and Ch. Jungen

Laboratoire Aimé Cotton du CNRS, Université de Paris Sud, 91405 Orsay, France

E-mail: jungl@ss10.lac.u-psud.fr

Received January 26, 1999; in revised form April 29, 1999

The electronic spectrum of CaCl has been calculated using the variational eigenchannel *R*-matrix method combined with generalized multichannel quantum defect theory. The motion of the unpaired (Rydberg) electron is represented as a double scattering process on the closed-shell Ca^{++} and Cl^- core ions. Electron penetration into Ca^{++} is taken into account as well as polarization effects. The partial saturation of the Cl^- free-ion polarizability is evaluated on the basis of an *ab initio* calculation of the dipole and quadrupole moments of the CaCl^+ ion core. The calculations reproduce the effective principal quantum numbers ν of the experimentally known states (including the ground state) to within ≈ 0.04 . States with high-orbital angular momentum up to $l = 6$ are predicted. © 1999 Academic Press

1. INTRODUCTION

The alkaline earth monohalides (*MX*) constitute a particular type of "Rydberg molecules". All their states can be described as the states of a single electron moving in the field produced by two closed-shell ions. The states occur grouped into Rydberg series with quantum defects reflecting the short-range interaction of e^- with M^{++} and X^- as well as its medium-range interaction with the dipole, quadrupole, and polarization fields created by the two ions. Nonpenetrating Rydberg series are dominated by the dipole field alone. This conceptually simple electrostatic model was originally proposed by Rice *et al.* (1) and triggered extensive experimental studies of the higher excited states of BaF (2) and CaF (3). Various conceptual extensions and calculational improvements eventually led to a unified theoretical interpretation of the full electronic structure of these two molecules (4). This work showed that in order to obtain quantitative results one has to pay careful attention to the mutual polarization of the charged constituents of these systems, the two ions, and the lone electron.

The present study was undertaken with the aim of predicting the electronic structure of CaCl for which no global theoretical treatment exists to date, although some of the lowest states have been calculated by quantum chemical methods (5). In the meantime, the results of double-resonance spectroscopic studies by Li *et al.* (6) have become known and provide a welcome test of the quality of our calculations. From the point of view of theory, the main difference between BaF, CaF, and CaCl is the considerably increased polarizability and volume of the chlorine negative ion which renders the correct representation

of the polarization even more crucial than in the fluorine compounds studied previously.

2. THEORY

A detailed account of the theory has been given previously in Ref. (4). Briefly, the interaction between the lone electron and the other constituents of the system is represented by an effective potential (in Rydbergs):

$$\begin{aligned}
 V(r_1, r_2, R) &= -\left[\frac{2Z_1}{r_1} + \frac{2Z_2}{r_2}\right] + \left[-\alpha_1 f_1^2 \frac{1}{r_1^4} + \alpha_1 f_1 \frac{2Z_2 \cos \theta_1}{r_1^2 R^2}\right. \\
 &\quad \left.- \alpha_2 f_2^2 \frac{1}{r_2^4} + \alpha_2 f_2 \frac{2Z_1 \cos \theta_2}{r_2^2 R^2}\right] - \frac{4\alpha_1 f_1 \alpha_2 f_2}{R^5} \quad [1] \\
 &\quad \times \left[\frac{Z_1 \cos \theta_1}{r_1^2} + \frac{Z_2 \cos \theta_2}{r_2^2}\right] + \frac{2\alpha_1 f_1 \alpha_2 f_2}{R^3 r_1^2 r_2^2} \\
 &\quad \times [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2].
 \end{aligned}$$

Here, r_1 and r_2 are the radial distances from the metal nucleus and halogen nucleus, respectively. The polar angles θ_1 and θ_2 are defined such that $\theta_1 = \theta_2 = 0$ at the molecular midpoint. $Z_1 = +2$ and $Z_2 = -1$ are the electric charges of the two ions and R is their distance. α_1 and α_2 are the dipole polarizabilities of M^{++} and X^- , f_1 and f_2 are the customary cutoff functions for the polarization potentials of the two centers, defined as

$$f_i(r_i) = [1 - e^{-(r_i/r_{ic})^6}]^{1/2} \quad [2]$$

with r_{ic} the ion radius. The various terms of Eq. [1] account, in this order, for

- (a) the coulomb interaction between Z_1 , Z_2 , and e^- ;
- (b) the energy of the electric dipole induced on each ion by the electron and the charge of the other ion;
- (c) the dipole-dipole interaction energy of each electron-induced dipole on one center with the ion-induced dipole on the other center;
- (d) the dipole-dipole interaction energy of the two electron-induced dipoles.

All the terms that are independent of the position of the electron (such as, e.g., the dipole-dipole interaction energy between the dipoles induced on each ion by the other ion) are part of the energy of the ion core and are therefore not considered explicitly.

The calculational procedure uses the fact that the potential V reduces to separable forms near each nucleus and also far away from both nuclei. For $r_i \ll R$, $i = 1$ or 2 , V becomes

$$V(r_i, R) \approx -\frac{2Z_i}{r_i} - \frac{\alpha_i}{r_i^4} f_i^2(r_i) + \text{const.}, \quad [3]$$

which yields separable motion near each center, 1 or 2, in terms of the spherical coordinates r_i , θ_i , ϕ_i . On the other hand, for $r_1, r_2 \gg R$, V takes the separable long-range form

$$V(r_1, r_2, R) \approx -\frac{4}{R(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \left[(Z_1 + Z_2) + \frac{4}{R^3 \xi^3} (\alpha_1 + \alpha_2) \right] \xi - (Z_1^{\text{eff}} - Z_2^{\text{eff}}) \eta \right\} \quad [4]$$

in terms of the elliptical coordinates

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{r_1 + r_2}{R} \quad (1 \leq \xi \leq \infty) \\ \eta &= \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (-1 \leq \eta \leq +1) \\ \phi &= \phi_1 = \phi_2, \end{aligned} \quad [5]$$

where Z_i^{eff} are effective ion charges defined as

$$Z_1^{\text{eff}} = Z_1 \left(1 - \frac{2\alpha_2}{R^3} - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{R^6} \right), \quad [6]$$

and similarly for Z_2^{eff} . Equation [4] assumes that Z_2 lies on the positive z axis.

Each electron wavefunction corresponding to the short-range potential Eq. [3] has an angular factor represented by a particular spherical harmonic $Y_{l_i, \lambda}(\theta_i, \phi_i)$, and similarly each long-range function corresponding to Eq. [4] is characterized by a particular elliptical harmonic $\tilde{Y}_{l, \lambda}(\eta, \phi)$. Here and later λ is the projection of the orbital angular momentum on the internuclear axis which is a good quantum number in the diatomic molecule and in the present example coincides with the spectroscopic quantum number Λ . The true wavefunction is a superposition of several l_i values at short range and of several l values at long range because of the presence of the intermediate region $r_i \approx R$, where the full nonseparable potential V of Eq. [1] must be used. Very close to each nucleus Eq. [3] also becomes unrealistic because of many-body interactions. This is only of little consequence near the repulsive X^- center 2, where the lone electron has very little probability amplitude anyhow. Near the positively charged M^{++} center 1, on the other hand, electron penetration must be accounted for. This is done by imposing an appropriate boundary condition on the radial factor associated with each angular momentum component l_i at $r_i = r_{ia}$. (The radius r_{ia} is on the order of the ion radius r_{ic} (see Eq. [2]), but for reasons of calculational convenience is not necessarily taken exactly equal). The condition is chosen assuming that the radial wavefunction for $r_i \leq r_{ia}$ is the same as in the free ion M^+ .

The calculations further involve a numerical diagonalization of the effective one-electron Hamiltonian corresponding to the potential Eq. [1] in a finite volume whereby account is taken of the short-range boundary conditions just mentioned. The diagonalization yields a set of eigenfunctions Ψ_β valid for $\xi \leq \xi_0$ and for a preselected energy ϵ (which may lie in the discrete or continuous range). The elliptical radius ξ_0 must be chosen large enough so that Eq. [4] is a very good approximation to Eq. [1]. Each Ψ_β is expanded in terms of the angular basis formed by the $\tilde{Y}_{l, \lambda}$'s. The expansion coefficients yield directly the non-diagonal quantum defect matrix $\mu_{l, \lambda}^{(A)}(\epsilon, R)$ relating to the $e^- \approx M^{++}X^-$ medium- and short-range interactions. Standard procedures of generalized multichannel quantum defect theory then yield the Rydberg spectrum. Details are given in Ref. (4).

Table 1 collects the parameters defining Eq. [1] which were used in the present calculations. The parameters α_1 and r_{ic} relating to the M^{++} center are free ion values and are taken over unchanged from our previous calculations on CaF. The logarithmic derivatives

$$b_{l_i} = - \left. \frac{\partial(r_i \psi_{l_i}) / \partial r_i}{(r_i \psi_{l_i})} \right|_{r_i=r_{ia}}$$

representing the electron wavefunction at the boundary of the M^{++} ion are plotted in Fig. 1 as functions of the energy $\epsilon = -1/\nu^2$ of the lone electron in the MX system. The range shown corresponds to the full-bound state spectrum of CaCl. It can be

TABLE 1
Dipole Polarizabilities, Cutoff Radii, and Ion Internuclear
Distances (atomic units)

	α_1^a	r_{1c}	α_2^b	r_{2c}	R^c	$Z_1^{eff\ d}$	$Z_2^{eff\ d}$
$Ca^{++}Cl^-$	3.5	1.6	18.5	3.4	4.44	1.08	-0.89

^a See Ref. 4.

^b From Table 2.

^c J. Li, Y. Liu, D. B. Moss, C. M. Gittins, N. A. Harris, and R. W. Field, Ref. 6.

^d Eq. [6].

seen that the derivatives are very nearly constant in this range and that for $l_1 \geq 3$ they approach the hydrogenic short-range values $b_{l_1}^{(H)} = -(l_1 + 1)/r_{1a}$ (e.g., $b_{l_1}^{(H)} = -5.00, -6.25,$ and -7.50 for $l_1 = 3, 4, 5,$ and $r_{1a} = 0.8,$ respectively). The ion radius r_{2c} has been chosen using the same criteria as in Ref. (4). The choice of the value of the polarizability of the Cl^- ion is more difficult and will be discussed in the following section. We stress that none of the parameters of Table 1 have been adjusted such as to obtain improved agreement with the experimentally observed states of $CaCl$. We have also verified that the results do not depend critically on these choices. The effective ionic charges Z_1^{eff} and Z_2^{eff} calculated with Eq. [6] are also given in Table 1. Note how $Z_1 = +2$ is reduced by almost

a factor of 2 as a consequence of the strong polarization of the chlorine negative ion toward the calcium ion.

3. EFFECTIVE POLARIZABILITY OF Cl^-

The dipole polarizability of Cl^- is large, $\alpha_2^{(free)} = 36.4a_0^3$ according to a recent *ab initio* calculation (7). However, it is known that a saturation effect occurs when X^- is placed into an ionic environment resulting in a considerably reduced effective value. Starting from Rittner's (8) original ideas, various authors interested in ionic models for alkali halides and alkaline earth halides have taken account of this effect at various levels of sophistication. These approaches fall into two broad categories:

(i) In the first category, quantum mechanics is used to evaluate the effective ion polarizabilities. Field and Gittins (9) recently complemented Rittner's ionic model by explicitly introducing the saturation effect in terms of the dipole-transition moments and electron affinity of X^- . Brumer and Karplus (10) developed a perturbation theory for alkali halides which led them to the view that the decrease of α_2 is due to the wavefunction overlap with the adjacent positive ion rather than to a saturation effect.

(ii) In a more empirical spirit the effective halogen polarizability may be adjusted such that a known quantity like the dipole moment of a compound that contains X^- is correctly reproduced. This approach was used by Törring *et al.* (11)

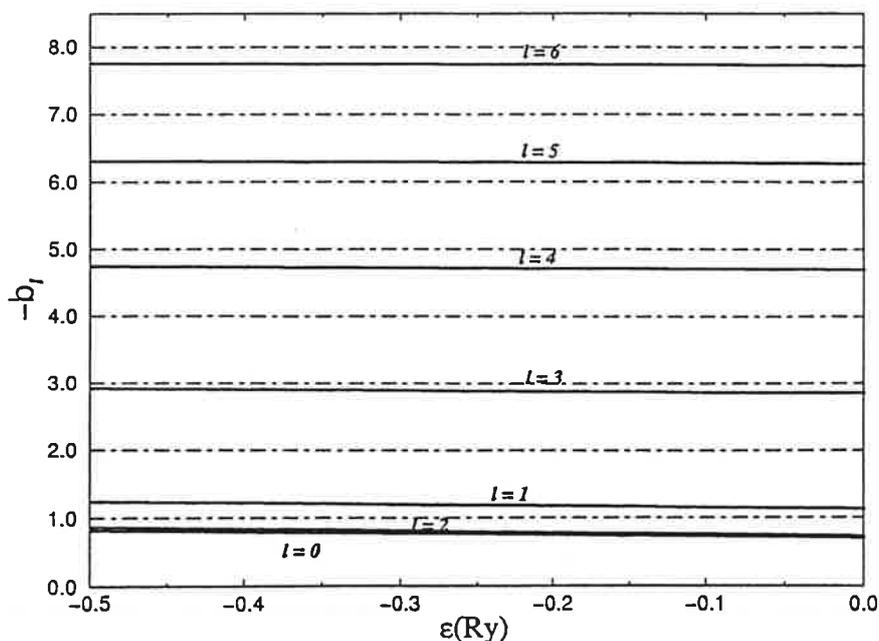


FIG. 1. Radial logarithmic derivatives $-b_{l_1}$ ($r_1 = 0.8$ a.u.) of the angular components l_1 near the M^{++} surface as functions of the electron energy ϵ . The derivatives have been calculated with the appropriate model potential for Ca^+ (see Ref. (4) for details).

who, within the framework of their electrostatic polarization model, fitted the X^- polarizabilities to the known ground state dipole moments of the alkali halides. They then used these values to predict the dipole moments of the alkaline earth monohalides. The argument was that the lone electron in the X state of MX is centered on the M^{++} ion so that the X^- ion sees a $(M^{++}e^-)$ singly charged atomic ion as in the corresponding alkali halide. The question, of course, is to what extent α_2 is still the same in the ion core $(M^{++}X^-)$. In a similar approach α_2 was related in Ref. (4) directly to the $(M^{++}X^-)$ ion core dipole moment Q_1 . Equation [4] gives Q_1 as

$$Q_1 = \frac{R}{2} (Z_2^{eff} - Z_1^{eff}) \quad [7]$$

(in atomic units ea_0) with respect to the molecular midpoint. However, it is known (see, e.g., Ref. (12)) that the electric dipole moment is origin-dependent for a system carrying a net electric charge, whereas the combination $Q_1^2/Z - Q_2$ is origin-independent when Z denotes the total charge and Q_2 the quadrupole moment. Expansion of Eq. [4] in terms of negative powers of ξ shows that within the present framework we have

$$Q_1^2/Z - Q_2 = \frac{R^2}{4} \left[\frac{(Z_1^{eff} - Z_2^{eff})^2}{(Z_1 + Z_2)} - (Z_1 + Z_2) \right]. \quad [8]$$

If Q_1 and Q_2 are known, the value of α_2 follows from Eqs. [8] and [6] with the given α_1 , Z_1 , Z_2 , and R . We have calculated the dipole and quadrupole moments of $CaCl^+$ *ab initio* and obtained $Q_1^2/Z - Q_2 = 14.2ea_0^2$. The details of the calculation are described in the following section. In the following we adopt the value of α_2 consistent with Eq. [8] and this *ab initio* value.

Table 2 compares the effective Cl^- dipole polarizabilities obtained for $R = 4.4$ a.u. with various ionic models. The table shows that in spite of their rather different nature, all models predict a reduction of α_2 with respect to the free ion value roughly by a factor of 2. The $CaCl^+$ dipole moments predicted with these values and Eq. [7] agree to within about 10% with each other. By adopting the *ab initio* value for $Q_1^2/Z - Q_2$ obtained here we expect that the asymptotic field in our $e^- \approx CaCl^+$ scattering calculations should be correct and in particular the nonpenetrating (high l) Rydberg states should be calculated correctly.

4. AB INITIO CALCULATION OF THE DIPOLE MOMENT OF $CaCl^+$

First, $15s$, $13p$, and $6d$ Gaussian-type orbitals (GTOs) were obtained in order to minimize the $4s^2(^1S)$, $4s4p(^3P)$,

TABLE 2
Ion Dipole Polarizabilities and Dipole Moment of $CaCl^+$
($R = R_r^+ = 4.44$ a.u.)

	$\alpha_1(a_0^3)$	$\alpha_2(a_0^3)$	$Q_1(ea_0)^a$
Field and Gittins, Ref. 9	3.5	14.2 ^b	4.91 ^c
Brumer and Karplus, Ref. 10	7.6	14.9 ^d	4.63 ^e
Törning, Ernst and Kindt, Ref. 11	3.5	17.2 ^f	4.60 ^c
this work	3.5	18.5	4.63 ^e
free ion value, α_i^{free}	3.5	36.4 ^g	

^a With respect to the center of mass (absolute value).

^b Eqs. [7], [9], and [10] of Ref. 9 yield $\alpha_2 = R^2/Z_1 \sqrt{\frac{1}{2} \alpha_1^{free} |EA|} \cdot \sin\{\arctan[Z_1/R^2 \sqrt{2\alpha_1^{free}}/|EA|]\}$, with $|EA| = 0.133$ a.u. (electron affinity of Cl^- , Ref. 13).

^c Eq. [7].

^d Eq. [53] of Ref. 10 adapted for an alkaline earth halide ion yields $\alpha_1 = \alpha_1^{free}(1 + R^2C/Z_1 \cdot e^{-N\rho})$ and $\alpha_2 = \alpha_2^{free}(1 - R^2C/Z_1 \cdot e^{-N\rho})$, where the constants C and ρ are related to the equilibrium distance and vibrational frequency by the expression Eq. [55] for the potential energy, and to Q_1 by the expression Eq. [57] for the dipole moment. The values α_i are obtained with $\omega^+ = 450$ cm^{-1} from Ref. 6 and the *ab initio* value for Q_1 .

^e *ab initio* value (this work), $Q_1^2/Z - Q_2 = 14.2 ea_0^2$.

^f Their Table I.

^g Ref. 7.

and $4s3d(^3D)$ atomic states of Ca and then a diffuse s -GTO was added. The ground state energy of Ca calculated with this basis at the Hartree-Fock (HF) level is -676.75010 a.u. which is close to the HF limit of -676.75812 a.u. (14). $12s$ and $9p$ GTO's were optimized for the anion Cl^- . The HF energy calculated with this basis for Cl^- is -459.56574 a.u. which again is close to the HF limit -459.57670 a.u. (15). For the molecular calculations the innermost GTOs were contracted to have the $12s$, $10p$, $6d$ atomic basis functions (ABFs) for Ca and $8s$, $7p$ ABF's for Cl. The Ca basis set is large enough to adequately describe the neutral atom and the cation, and also the polarization and correlation effects. Finally, $3d$ GTO's were optimally added to the Cl basis in order to minimize the $CaCl^+$ energy at the multireference configuration interaction (MRCI) level. The final basis for Cl thus consists of $8s$, $7p$, $3d$ ABF's.

The MOLCAS program (16) was used to calculate the ground state of $CaCl^+$. At the multiconfiguration (MC) HF level, the six highest lying electrons of $CaCl^+$ were allowed to occur in all possible configurations within an active space consisting of 3σ and 4π molecular orbitals (MOs). This method leads to a correct description of the bond breaking. The canonical MOs obtained from the MCHF calculation were used as a basis for the CI calculation. All possible single and double excitations from the active space into all virtual MOs were included in the MRCI calculation. The natural MOs resulting

TABLE 3
 Rydberg Series of CaCl

(a) $^2\Sigma^+$ series											
0.49 $^2\Sigma^+$			0.68 $^2\Sigma^+$			0.16 $^2\Sigma^+$			0.98 $^2\Sigma^+$		
0.96 \bar{s} + 0.27 \bar{d}			0.97 \bar{p} + 0.20 \bar{d} + 0.11 \bar{f}			0.88 \bar{d} + 0.30 \bar{f} - 0.28 \bar{s} - 0.21 \bar{p}			0.91 \bar{f} - 0.32 \bar{d} - 0.25 \bar{g}		
ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$
X 1.509 ^a	1.52	-0.01	B 1.869 ^b	1.90	-0.03	F' 3.154 ^c	3.13	+0.02			4.01
D 2.513 ^b	2.53	-0.02	E 2.780 ^b	2.78	+0.00		4.13				4.99
	3.51			3.70			5.16				5.98
	4.50			4.68			6.16				6.98
	5.49		5.751 ^a	5.68	+0.07		7.16				7.98
6.495 ^a	6.49	+0.01	6.756 ^a	6.68	+0.08		8.16				8.98
7.506 ^a	7.49	+0.02	7.755 ^a	7.68	+0.08						
	8.49			8.68							
						17.16 ^a	17.16	+0.00			

(b) $^2\Pi$ series											
0.97 $^2\Pi$			0.30 $^2\Pi$			0.00 $^2\Pi$					
0.99 \bar{p} - 0.09 \bar{d}			0.96 \bar{d} + 0.26 \bar{f} + 0.10 \bar{p}			0.92 \bar{f} - 0.31 \bar{g} - 0.25 \bar{d}					
ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$
A 1.849 ^b	1.89	-0.04	C 2.285 ^d	2.36	-0.07						4.02
F 2.928 ^d	2.95	-0.02		3.30							5.01
	3.97			4.30							6.01
	4.97			5.30							7.01
	5.97			6.30							8.01
	6.97			7.30							
	7.97			8.30							
	8.97										
	16.93 ^a (?)	16.97							17.10 ^a (?)	17.03	+0.07

Note. The ionization potential of CaCl is $48\,491 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (6). Each series is designated by ν_{obs} (*mod*1) taken for $\nu \approx 5$. For states with $\nu \leq 2.5$, a correction was applied which takes account of the difference of the vibrational frequency and internuclear distance in the molecular state and in the ion. The ν_{obs} in the table thus corresponds to vertical ionization energies corresponding to R_ν of the ion. (?) indicates tentative assignments from Ref. (6). The spectral composition of each series is given for $\nu \approx 5$ in terms of the largest components l .

^a J. Li, Y. Liu, D. B. Moss, C. M. Gittins, N. A. Harris, and R. W. Field, Ref. (6).

^b L. E. Berg, L. Klynning, and H. Martin, Ref. (17).

^c N. A. Harris, Ref. (18).

^d A. Pereira, Ref. (19).

^e R. Lawruczuk, Ref. (20).

RYDBERG STATES OF CaCl

253

TABLE 3—Continued

(c) $^2\Delta$ series								
0.11 $^2\Delta$			0.97 $^2\Delta$					
0.99 \bar{d} + 0.16 \bar{f}			0.99 \bar{f} - 0.16 \bar{d}					
	ν_{obs}	ν_{calc}	$0 - c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$0 - c$		
B'	1.937 ^e	1.95	-0.01		3.97			
G	3.052 ^d	3.10	-0.05		4.97			
		4.11			5.97			
		5.11			6.97			
		6.11			7.97			
		7.11			8.97			
		8.11						
	17.06 ^a	17.11	-0.05					
(d) $^2\Phi$ series								
			0.89 $^2\Phi$					
			1.00 \bar{f}					
	ν_{obs}	ν_{calc}	$0 - c$					
					3.89			
					4.89			
					5.89			
					6.89			
					7.89			
					8.89			

from this calculation were then used to calculate the one-electron properties of CaCl^+ such as the dipole and the quadrupole moment. The equilibrium distance R_e^+ , the vibrational frequency ω_e^+ , and the rotational constant B_e^+ are obtained in the MRCI calculation as 4.51 a.u., 454 cm^{-1} , and 0.159 cm^{-1} , respectively, to be compared with the corresponding experimental values (6): $R_e^+ = 4.44$ a.u., $\omega_e^+ = 450 \pm 2$ cm^{-1} , and $B(v^+ = 0) = 0.164 \pm 0.002$ cm^{-1} .

5. RESULTS

The calculations have been carried out in exactly the same manner as in Ref. (4), and many details concerning the numerical aspects, such as the convergence criteria or the choice of the basis functions and elliptical R -matrix radius ξ_0 , can be

found there. It turns out that because of the increased polarization field of the Cl^- ion, a larger ξ_0 has to be used in CaCl : $\xi_0 \approx 8$ is a minimum value ($\xi_0 \approx 5$ in CaF) necessary for Eq. [4] to become a good approximation to Eq. [1]. The number of radial basis functions necessary to obtain convergence is about 25 for each angular component l_1 (15 in CaF).

Table 3 lists the effective principal quantum numbers $\nu_n = \sqrt{-1/\epsilon_n}$ resulting from the multichannel quantum defect calculations and compares them with the available experimental data. The same information is represented graphically in Figs. 2–5 in the form of $\nu(\text{mod}1)$ versus ν plots. The effective principal quantum number ν represents the excitation energy on a nonlinear scale. $\nu(\text{mod}1)$ is equivalent to $-\mu$, where μ is the effective quantum defect. This quantity thus gives the

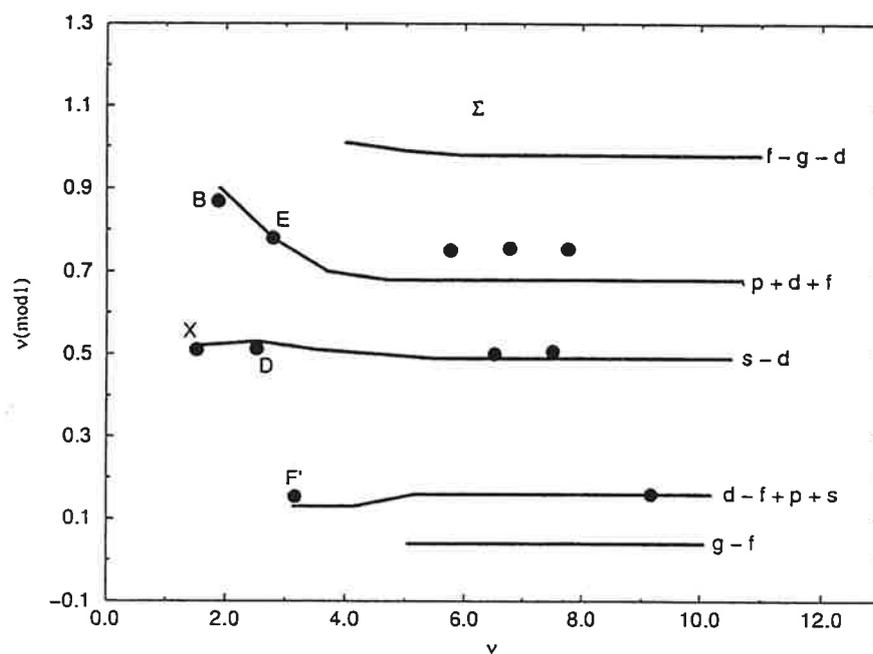


FIG. 2. Σ Rydberg series of CaCl. $\nu(\text{mod } 1)$ of bound states is plotted versus ν , where ν is the effective principal quantum number and $\nu(\text{mod } 1) = -\mu$ with μ the effective quantum defect. The abscissa thus represents the electron binding energy on the gross nonlinear scale $\nu = (-\epsilon)^{-1/2}$. For each unit interval the same information is represented on an enlarged scale on the ordinate. The spectral composition of each series for high ν in terms of elliptic components \bar{l} is indicated on the right. Dots: observed values. Full lines: calculated values.

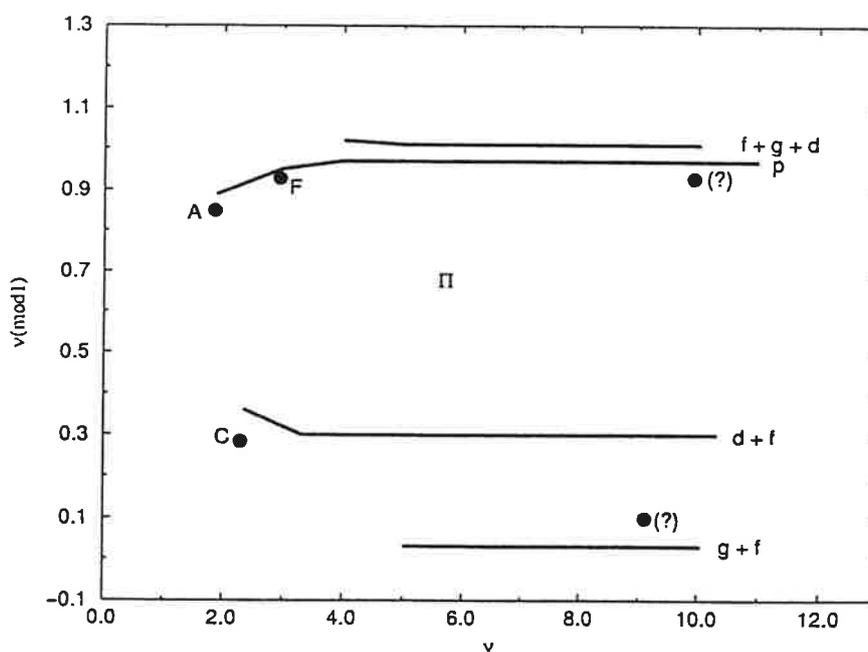
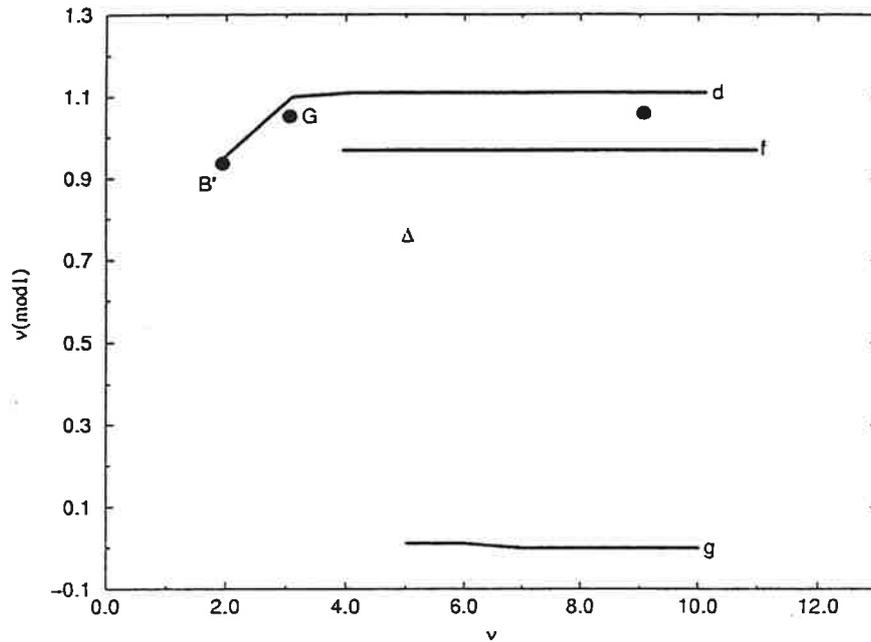


FIG. 3. Π Rydberg series of CaCl (cf. caption for Fig. 2). The question marks have the same meaning as in Table 3.

RYDBERG STATES OF CaCl

255

FIG. 4. ${}^2\Delta$ Rydberg series of CaCl (cf. caption for Fig. 2).

position of each state within the interval $n \leq \nu \leq n + 1$ on an enlarged scale. The mean deviation $|\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}|$ for 17 observed states amounts to 0.043, about 40% worse than we found previously for CaF. Nevertheless the electronic series

including the low terminus state in each series are reproduced correctly. The same is true with regard to the characteristic energy dependences which occur near the lowest ν values, arising from the fact that the lone electron no longer is distrib-

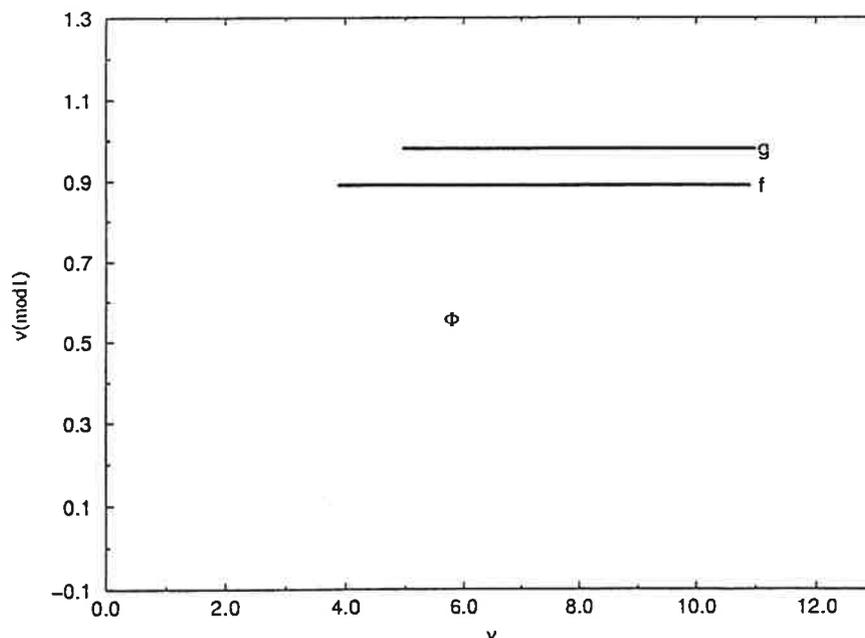
FIG. 5. ${}^2\Phi$ Rydberg series of CaCl (cf. caption for Fig. 2).

TABLE 4
The Lowest Electronic States of CaCl: Various Theoretical Results (cm⁻¹)

	obs, T_0	present ^a		ab initio ^a		ligand field ^f		pol. model ^g	
		calc	<i>o-c</i>	calc	<i>o-c</i>	calc	<i>o-c</i>	calc	<i>o-c</i>
$X^2\Sigma^+$	0	654	-654	0	0	0	0	0	0
$A^2\Pi$	16132 ^b	17519	-1387	16365	-233	17367	-1235	15630	+502
$B^2\Sigma^+$	16855 ^b	17871	-1016	18616	-1761	19253	-2398	17210	-355
$B'^2\Delta$	19232 ^c	19632	-400	-	-	19319	-87	16040	+3192
$C^2\Pi$	26520 ^b	27846	-1326	-	-	29051	-2531	27000	-480
$D^2\Sigma^+$	31137 ^d	31347	-210	-	-	-	-	-	-
mean deviation		944		1026		1654		1470	

^a This work. T_0 values, obtained by correcting the calculated vertical ionization energies for the differences of vibrational frequency and internuclear distance in the molecular state and the ion.

^b L. E. Berg, L. Klynning and H. Martin, Ref. 17.

^c R. Lawruszczuk, Ref. 20.

^d A. Pereira, Ref. 19.

^e Nobumitsu Honjou, G. F. Adams, and D. R. Yarkony, Ref. 5.

^f A. R. Allouche, G. Wannous, and M. Aubert-Frécon, Ref. 21.

^g T. Törring, W. E. Ernst, and J. Kändler, Ref. 22.

uted all around the CaCl⁺ ion core but instead is concentrated near the M^{++} metal ion with X^- now becoming an external ligand of the system.

Table 4 gives the energies, in reciprocal centimeters, of the lowest six calculated states with $\nu \leq 3$ and compares them again with the observations as well as with available *ab initio* calculations and the predictions of the ligand field and polarization models. The mean deviation obs. - calc. here, about 940 cm⁻¹, is close to what we found previously for the lower states of CaF. Our calculations appear to be in somewhat better agreement with the experiment than the other theoretical approaches.

Finally, Table 5 lists our predictions of the high \bar{l} states of CaCl. For each nonpenetrating series $\bar{l}\lambda$ ($\lambda = 0 \dots \bar{l}$), the

TABLE 5
Nonpenetrating Rydberg States of CaCl^e

$\lambda =$	0	1	2	3	4	5	6
$\bar{l} = 4$	5.036	5.028	5.007	4.978	4.939		
5	6.020	6.018	6.011	5.999	5.983	5.953	
6	7.013	7.012	7.061	6.997	6.988	6.988	6.978

^e Each entry corresponds to the calculated effective quantum number of the lowest state for the \bar{l} and λ values indicated.

lowest member corresponding to $\nu \approx \bar{l} + 1$ is given. The effective quantum defects of the $\lambda = 0$ and $\lambda = \bar{l}$ components are plotted in Fig. 6 for various \bar{l} values. We can compare these values with the values predicted by Zon's (23) and Watson's (12) analytical formula for a pure coulomb plus dipole plus quadrupole field. Putting $\bar{l} = l$ we have

$$\mu_{l,\lambda} = - \frac{2[l(l+1) - 3\lambda^2]}{(2l+3)(2l+1)(2l-1)l(l+1)} \times (Q_1^2/Z - Q_2), \quad [9]$$

where Q_1 and Q_2 are the dipole and quadrupole moment as before and Z the total core charge. The values obtained from Eqs. [8] and [9] with Z_i^{eff} calculated from Eq. [6] are represented by the full lines in Fig. 6 while the dots represent the R -matrix values. We see that there is good agreement for $\bar{l} \geq 4$, whereas for $\bar{l} = 3$, Eq. [9] fails to predict the σ component correctly. Inspection of Table 3a reveals that according to the R -matrix calculations there is a substantial $\bar{f}\sigma \approx \bar{d}\sigma$ mixing which pushes the $\bar{d}\sigma$ components up and the $\bar{f}\sigma$ components down. This mixing is a penetration effect which is neglected by Eq. [9] but is taken into account by the R -matrix calculations.

6. DISCUSSION

In this work we have presented a calculation of the full energy level spectrum of CaCl ($R = R_c^* = 4.44$ a.u.) from the

RYDBERG STATES OF CaCl

257

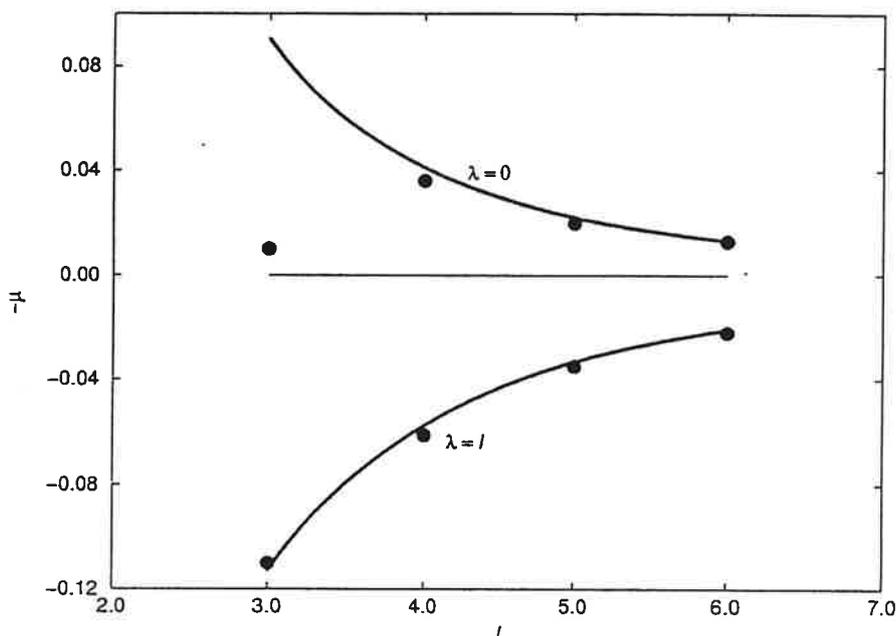


FIG. 6. Quantum defects of high l states of CaCl for $\lambda = 0$ (highest energy component) and $\lambda = l$ (lowest energy component). Note that, in line with Figs. 2–5, $-\mu$ has been plotted. Full lines: Point dipole model (Eqs. [9] and [8]). Dots: R -matrix calculation (Table 5).

ground state up to values of the principal quantum number $\nu \approx 10$. The calculated states are in quite reasonable agreement with the available experimental information on the lowest states as well as with the recent double-resonance studies of higher Rydberg states.

A question has been raised (24) whether the differences observed – calculated which stand out in Table 3a and Fig. 2 for the higher members of the $0.68^2\Sigma^+$ series might arise from the fact that in our calculations the Cl^- constituent is represented by a negative point charge with an associated polarization field and therefore has no volume. To answer this question we carried out calculations in which a repulsive potential of the form $V_0 e^{-\alpha r^2}$ placed at the position of Z_2 was added to Eq. [1] with reasonable choices of V_0 and α such as to obtain improved agreement with the observed 5.751, 6.756, and 7.755 $^2\Sigma^+$ states (6). Unfortunately we found that these calculations no longer correctly represent the lowest states of CaCl. Miecznik and Greene (25) recently calculated the charge density of the He^{++}F^- system in order to gain insight into the polarization and volume effect of the F^- anion. They found that (i) the polarized $2p$ electron is significantly polarized toward the doubly charged cation and thereby screens the latter significantly, and (ii) the polarization creates higher multipole fields in addition to the dipole which also affect the Rydberg electron dynamics. The first effect should be largely taken into account in our treatment (cf. the significantly reduced value Z_1^{eff} in

Table 1). The second effect on the other hand is no doubt neglected by the present calculations. Additional work is required in order to gain a better understanding of this aspect.

Our predictions of high-orbital angular momentum states cannot yet be confronted with experiment. They are based on the *ab initio* calculation of the dipole and quadrupole moments of the CaCl^+ ion which dominate the long-range field components experienced by the orbiting high l electron. The calculated effective dipole moment of the ion core is 9.6 D and yields inverted high l multiplets with the $l, \lambda = 0$ purely electronic Rydberg components situated energetically above the $l, \lambda = l$ components.

The electronic wavefunctions obtained with the R -matrix method may be used to calculate permanent and transition dipole moments for various lower as well as higher states of CaCl and other alkaline earth compounds. Such calculations are underway (26) and are hoped to be helpful for the forthcoming investigations (24) of high-orbital angular momentum states using the optical-optical-microwave triple-resonance method.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Drs. N. A. Harris (Poultney, Vermont), C. M. Gittins (Andover, Massachusetts), and R. W. Field (Boston, Massachusetts) for helpful correspondence and Dr. R. W. Field for his comments on the manuscript.

REFERENCES

1. S. F. Rice, H. Martin, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, 5023–5034 (1985).
2. Z. J. Jakubek and R. W. Field, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2167–2170 (1994).
3. J. E. Murphy, J. M. Berg, A. J. Merer, N. A. Harris, and R. W. Field, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1861–1864 (1990).
4. M. Arif, Ch. Jungen, and A. L. Roche, *J. Chem. Phys.* **106**, 4102–4118 (1997).
5. N. Honjou, G. F. Adams, and D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **79**, 4376–4381 (1983).
6. J. Li, Y. Liu, D. B. Moss, C. M. Gittins, N. A. Harris, and R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 403–411 (1999).
7. R. Medeiros, M. A. Castro, and A. V. Amaral, *Phys. Rev. A* **54**, 3661–3664 (1996).
8. E. S. Ritner, *J. Chem. Phys.* **19**, 1030–1035 (1951).
9. R. W. Field and C. M. Gittins, *J. Chem. Phys.* **106**, 10379–10382 (1997).
10. P. Brumer and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **58**, 3903–3918 (1973).
11. T. Törning, W. E. Ernst, and S. Kindt, *J. Chem. Phys.* **81**, 4614–4619 (1984).
12. J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **81**, 277–289 (1994).
13. R. D. Mead, A. E. Stevens, and W. C. Lineberger, in "Gas Phase Ion Chemistry" (M. T. Bowers, Ed.), Vol. 3, Chap. 22, pp. 213–248, Academic, New York, 1984.
14. C. Froese-Fischer, "The Hartree-Fock Method for Atoms," Wiley, New York, 1977.
15. B. Liu and A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **59**, 4557–4558 (1973).
16. K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Sejo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, and P.-O. Widmark, MOLCAS, Version 4.0, Lund University, Sweden, 1997.
17. L. E. Berg, L. Klyning, and H. Martin, *Phys. Scripta* **22**, 216–220 (1980).
18. N. A. Harris, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1995.
19. A. Pereira, *Phys. Scripta* **34**, 788–796 (1986).
20. R. Lawruszczuk, Ph.D. thesis, University of Paris XI, Orsay, 1997.
21. A. R. Allouche, G. Wannous, and M. Aubert-Frécon, *Chem. Phys.* **170**, 11–22 (1993).
22. T. Törning, W. E. Ernst, and J. Kändler, *J. Chem. Phys.* **90**, 4927–4932 (1989).
23. B. A. Zon, *Sov. Phys. JETP* **75**, 19–24 (1992).
24. R. W. Field, private communication.
25. G. Miecznik and C. H. Greene, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 607–612 (1996).
26. S. Raouafi and Ch. Jungen, in preparation.

5.3 Mesures obtenues après nos calculs

Les expériences en cours sur la molécule $CaCl$ dans le groupe de R. W. Field au MIT, ont fourni plusieurs nouvelles mesures d'états électroniques de cette molécule. En même temps certains états ont été mieux déterminés, en particulier $6.49^2\Sigma^+$, et $6.75^2\Sigma^+$ et $17.97^2\Pi$. Ces nouvelles mesures comparées à nos calculs, sont résumées dans le Tab. 5.3 donné ci-dessous:

TAB. 5.3 – Valeurs expérimentales des états excités de $CaCl$, obtenues après nos calculs. ν est le nombre quantique principal, ν_{obs}^{pr} et ν_{obs}^{rc} sont respectivement les valeurs observées précédemment et récemment.

ν_{cal}^a	ν_{obs}^{pr}	O-C	ν_{obs}^{rc}	O-C
$3.51^2\Sigma^+$			$3.49^2\Sigma^+$	-0.02
$3.70^2\Sigma^+$			$3.77^2\Sigma^+$	+0.07
$4.50^2\Sigma^+$			$4.49^2\Sigma^+$	-0.01
$4.68^2\Sigma^+$			$4.77^2\Sigma^+$	+0.09
$5.49^2\Sigma^+$			$5.49^2\Sigma^+$	+0.00
$5.68^2\Sigma^+$			$5.77^2\Sigma^+$	+0.09
$6.30^2\Pi$			$6.30^2\Pi$	+0.00
$6.49^2\Sigma^+$	$6.495^2\Sigma^{+,b}$	+0.01	$6.49^2\Sigma^+$	+0.00
$6.68^2\Sigma^+$	$6.756^2\Sigma^{+,b}$	+0.08	$6.75^2\Sigma^+$	+0.07
$16.97^2\Sigma^+$			$16.97^2\Sigma^+$	+0.00
$17.97^2\Pi$	$17.93^2\Pi^{,b}$	-0.04	$17.97^2\Pi$	+0.00
$20.68^2\Sigma^+$			$20.66^2\Sigma^+$	-0.02

^aNos calculs.

^bJ. Li, Y. Liu, D. B. Moss, C. M. Gittins, N. A. Harris, and R. W. Field Réf. [75].

^cJ. O. Clevenger, Réf. [29].

Les résultats sont satisfaisants puisqu'ils montrent que notre approche théorique a bien une valeur prédictive.

Chapitre 6

Les états excités de BaI

6.1 Introduction

L'étude expérimentale de la molécule BaI a été faite à partir de 1999 dans le groupe de J. Vergès et C. Amiot au laboratoire Aimé Cotton par la spectroscopie par transformation de Fourier (STF) à haute résolution [3] couplée à la technique de fluorescence induite par laser. Récemment, ces auteurs ont déterminé expérimentalement les états $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $A'^2\Delta^+$, $C^2\Pi$ et $D^2\Sigma^+$ (voir [51, 52, 54, 53]). Les états les plus excités de BaI ne sont pas encore observés. Comme dans le cas de $CaCl$ (Chap. 5), nous avons étudié théoriquement BaI [92] par notre approche (théorie du défaut quantique combinée à la méthode de la matrice \mathcal{R}), et nous avons déterminé les séries de Rydberg jusqu'à $\nu \approx 9$. Allouche et al. [1], et Törring et al. [104] ont étudié théoriquement les états électroniques $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $A'^2\Delta^+$ et $C^2\Pi$ de BaI , respectivement par le modèle du champ de ligand et le modèle de polarisation. Nos calculs (voir table I de l'article du § 6.2) ont reproduit les valeurs expérimentales avec une moyenne de la déviation égale à 218cm^{-1} . Les moyennes de la déviation par rapport à l'expérience des deux autres méthodes (champ de ligand et polarisation) sont plus grandes, respectivement 1512cm^{-1} et 1376cm^{-1} . On voit aussi une particularité pour l'état $C^2\Pi$, où l'écart entre l'expérience et les calculs de Allouche et al. et Törring et al. est très grand, et dépasse 3000cm^{-1} , alors que la différence entre

notre calcul et l'expérience est 141cm^{-1} . Cette particularité vient du fait que l'électron de Rydberg est toujours localisé sur l'ion métallique dans les modèles du champ de ligand et de polarisation. Par contre dans notre approche, nous avons montré (voir chapitre 7) que l'électron de Rydberg dans l'état $C^2\Pi$ est situé entre les centres ioniques M^{++} et X^- (état de polarisation "inverse", [91]).

Nous avons étudié aussi l'influence du volume de l'ion métallique, ainsi que celle de la polarisation de X^- (qui est plus importante que celle de M^{++}) sur les défauts quantiques des séries de Rydberg des systèmes moléculaires polaires MX . Jusqu'à présent, seules les molécules CaF , $CaCl$, BaF et BaI ont été étudiées théoriquement par la méthode de la matrice \mathcal{R} combinée à la théorie du défaut de quantique généralisée [5, 90, 92]. A partir des séries de Rydberg de ces molécules, nous avons montré que l'énergie d'un état de Rydberg varie dans le même sens que le volume de l'ion métallique M^{++} (c.-à-d. l'énergie du système croit si le volume de M^{++} devient plus grand), alors que cette variation (celle de l'énergie) est dans le sens inverse de la variation de la polarisation de X^- . Ces propriétés viennent du fait que l'effet du volume est répulsif, alors que l'effet de la polarisation est attractif (voir le terme proportionnel à $(\alpha_1 + \alpha_2)$ dans l'expression du potentiel d'interaction donné par l'équation 3.34).

Pour les séries de Rydberg de BaI , les résultats de nos calculs par la méthode de la matrice \mathcal{R} combinée avec la M.Q.D.T, sont comparés avec l'expérience, sont détaillés dans le paragraphe ci-dessous (§ 6.2). Cet article contient également la comparaison entre les défauts quantiques des quatre molécules CaF , $CaCl$, BaF et BaI .

6.2 Raouafi and Jungen (2000), Physics Essays, Vol. 13, p. 272, Numéro spécial 'Hommage à U. Fano'

Physics Essays

volume 13, number 2-3, 2000

Excited States of the BaI Molecule

S. Raouafi and Ch. Jungen

Abstract

Variational R-matrix theory and generalized quantum defect theory are used to calculate the known first excited states of BaI and to predict the as yet unknown higher members of the Rydberg series of this molecule up to principal quantum numbers $\nu = 9$. The quantum defects of the Rydberg series of BaI, CaCl, BaF, and CaF are compared.

Key words: excited molecular states, scattering theory, quantum defect theory, quantum chemistry, Rydberg states, dipolar molecules

1. INTRODUCTION

The way electrons move in varying atomic or molecular environments has always attracted the attention of Ugo Fano. His contributions to quantum defect theory (QDT), R-matrix theory, frame-transformation theory, and the theory of the Stark effect in highly excited atoms were all based on the idea that physical insight can lead to an efficient description of quantum dynamics. Such a description will specifically use wave-functions (or wave-function expansions) that fully account for the differing physical circumstances encountered by an electron (or another particle) in different regions of space. The present work is an illustration of this point of view. Our approach begins with a careful design of deliberately limited basis sets for wave-function expansion, in contrast to extended basis sets, such as those used in large-scale quantum-chemical calculations, and often leads to reliable results, especially for excited-state properties.

BaI is one of the less well known compounds of the family of alkaline earth halides. In contrast to CaF, BaF, and CaCl for which extended systems of Rydberg series are known, until very recently only the C excited state of BaI had been studied under high spectral resolution.^(1,2) To our knowledge quantum-chemical calculations are lacking for this molecule although theoretical predictions of some excited states have been made based on the ligand-field approach^(3,4) and the so-called polarization model:⁽⁵⁾ see below.

Recently, new studies of essentially all previously known, as well as some newly discovered, excited states have been undertaken by Gutterres et al.^(6,7,8) who have been using high-resolution Fourier transform spectroscopy. These studies have prompted us to investigate this molecule from a theoretical point of view. Our present work is an application of the effective one-electron R-matrix approach combined with generalized QDT, which we developed previously⁽⁹⁾ and applied to CaF, BaF, and CaCl.⁽¹⁰⁾ The R-matrix approach has given a good description of the Rydberg series with principal quantum number $\nu \geq 4$ of those systems,

while for their first excited states it has yielded more reliable results than the predictions of the ligand-field and polarization models, and turned out to be comparable in quality to available quantum-chemical calculations.

The R-matrix approach is basically an extension and refinement of the ligand-field and polarization models. In all three approaches one treats the alkaline earth halides near equilibrium as effective one-electron ionic systems consisting of two juxtaposed closed-shell cores, M^{++} and X^- (M = alkaline earth atom, X = halogen ligand), with the lone electron interacting separately with each ion core. The R-matrix approach is an extension of the ligand-field and polarization models in that it allows the lone electron to be present anywhere in space, near either of the ions or far away from them. In the earlier approaches it had been assumed that the lone electron wave-function is essentially confined to the region near M^{++} , where its motion is perturbed by the external ligand X^- .

2. THEORETICAL CONSIDERATIONS

The details of the R-matrix and generalized QDT approaches used in this work are given in Refs. 9 and 10. Here we recall briefly how the electron wave-function is constructed in different portions of space, near the ions and far away from them. We take advantage of different physical situations prevailing in different regions of space and correspondingly we divide the space in three zones: I: atomic, II: molecular (or reaction), and III: asymptotic (see Fig. 1).

The atomic zone I has approximately the dimension of the atomic center M^{++} , and is delimited by the sphere $r_1 = r_{1a}$. Within this sphere, the motion of the Rydberg electron is described by a superposition of unperturbed atomic wave-functions, chosen so as to reproduce the known M^+ energy levels in the absence of the X^- ligand. We take the logarithmic derivatives of these atomic functions at $r_1 = r_{1a}$ as a boundary condition imposed on each l -component of the molecular wave-function determined in zone II.

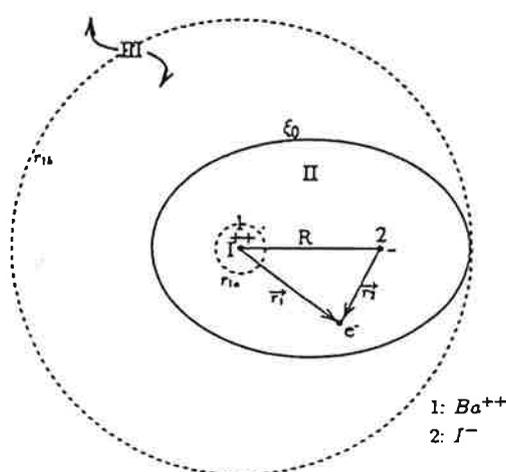


Figure 1. Partition of space into different zones: I: atomic, II: molecular (or reaction), and III: asymptotic.

The reaction zone II is delimited by the spheres $r_1 = r_{1a}$ and $r_1 = r_{1b}$ (see Fig. 1). The description of the motion of the Rydberg electron in this region is complicated by the presence of the ligand. We use an effective potential $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R)$, which accounts for the following interactions:

- (i) the Coulomb interaction between the ion charges Z_1 and Z_2 and the electron e^- ;
- (ii) the energy of the electric dipole induced on each ion by the electron and by the charge of the other ion;
- (iii) the dipole-dipole interaction energy of each electron-induced dipole on one center with the ion-induced dipole on the other center;
- (iv) the dipole-dipole interaction energy of the two electron-induced dipoles;
- (v) the model potential $V'_i(r_i)$ of the metal ion.⁽¹¹⁾

For a given total energy ϵ a set of eigenfunctions $\psi_\beta^{II}(\epsilon, \vec{r}_1, \vec{r}_2, R)$ is obtained in the reaction zone in a variational calculation in such a way that they have the predefined logarithmic derivatives on the surface $r = r_{1a}$ of the atomic region I, and a single logarithmic derivative $-b_\beta$ for each solution at the boundary $r = r_{1b}$. β is a solution index. The variational calculation is set up in terms of a discrete basis sufficiently general as to be capable of taking account of all interactions present in zone II. We use a set $\psi_{ml}^{(A)}(\vec{r}_1)$ of phase-shifted sine functions multiplied by spherical harmonics $Y_{lm}(\theta, \phi)$, which for each l join on smoothly to the atomic functions valid in zone I and which have a preselected but arbitrary logarithmic derivative at r_{1b} .

Typically we included partial waves up to $l = 6$ and for each l we included about 15 radial functions.

The determination of the quantum defect matrix from the R-matrix solutions $\psi_\beta^{II}(\epsilon, \vec{r}_1, \vec{r}_2, R)$ is based on the separability of the motion of the lone electron in the asymptotic zone III. Indeed, at large distance the potential acting on the lone electron reduces to that created by two point charges with association polarization terms.⁽⁹⁾ The one-electron Schrödinger equation then becomes separable in elliptic coordinates $\xi = (r_1 + r_2)/R$, $\eta = (r_1 - r_2)/R$, and ϕ for, say, $\xi \geq \xi_0$. The radius r_{1b} (see Fig. 1) must be chosen large enough so that the ellipsoid $\xi = \xi_0$ lies within the sphere $r_1 = r_{1b}$ but outside the sphere $r_1 = r_{1a}$ (see Ref. 9 for details).

At $\xi = \xi_0$ each solution ψ_β^{II} may be reexpressed in elliptic coordinates as

$$\psi_\beta^{II}(\epsilon, \xi_0, \eta, \phi) = \sum_{\bar{l}} \bar{Y}_{\bar{l}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi_0^2 - 1}} [\bar{f}_{\bar{l}}(\epsilon, \xi_0) \bar{J}_{\bar{l}\beta}(\epsilon) - \bar{g}_{\bar{l}}(\epsilon, \xi_0) \bar{J}_{\bar{l}\beta}(\epsilon)] \quad (1)$$

Here $\bar{Y}_{\bar{l}\lambda}$ are elliptical harmonics, i.e., the elliptical analogues of the familiar spherical harmonics with \bar{l} the elliptical analogue of the orbital angular momentum quantum number ($\bar{f}_{\bar{l}}$ and $\bar{g}_{\bar{l}}$ are, respectively, regular and irregular radial solutions of the elliptic two-center problem (in fact, for $l \gg 1$ one has $\bar{f}_{\bar{l}\lambda} \sim Y_{l\lambda}$). The coefficients $\bar{f}_{\bar{l}\beta}$ and $\bar{J}_{\bar{l}\beta}$ are determined by matching each numerical R-matrix solution ψ_β^{II} evaluated in the reaction zone $r_{1a} \leq r_1 \leq r_{1b}$ at $\xi = \xi_0$ to ψ_β^{II} from (1).

The desired reaction matrix or quantum defect matrix is obtained as

$$K_{\bar{l}\bar{l}'}^{(\lambda)}(\epsilon, R) = \tan \pi \bar{f}_{\bar{l}\bar{l}'}^{(\lambda)}(\epsilon, R) = \sum_{\beta} \bar{J}_{\bar{l}\beta}(\epsilon) \bar{f}_{\bar{l}\beta}^{(\lambda)}(\epsilon) \quad (2)$$

For given λ and R values the quantization condition

$$\sum_{\bar{l}} [\tan(\beta_{\bar{l}}(\epsilon)) \bar{f}_{\bar{l}\bar{l}'}^{(\lambda)}(\epsilon) + K_{\bar{l}\bar{l}'}^{(\lambda)}(\epsilon) \bar{f}_{\bar{l}\bar{l}'}^{(\lambda)}(\epsilon)] = 0 \quad (3)$$

(for each \bar{l}) yields the entire manifold of electronic states. Equation (3) is the homogeneous linear system of multi-channel QDT, with $\beta_{\bar{l}}/\pi$ the generalized analogue of the effective principal quantum number ν known from the QDT for Coulomb fields (cf. Ref. 9 for more details).

3. CALCULATIONS

We carried out calculations for $R = 5.68$ a.u. corresponding to the R_ν value of the highest-known state of BaI⁽¹²⁾ ($D^2\Sigma^-$),

Excited States of the BaI Molecule

which we assume to be very close to the equilibrium internuclear distance R_c^+ of the ion Ba^{++} . Following Ref. 9 we represented the electron motion inside the Ba^{++} core by using the model potential given in Ref. 11. The dipole polarizabilities of $\alpha_1(Ba^{++})$ and $\alpha_2(I^-)$ and associated cutoff radii r_{1c} and r_{2c} are also required. As in our previous work we assume here that the polarizability of the double-charged cation is equal to that of the free ion and we use $\alpha_1 = 11.4a_0^3$, $r_{1c} = 2.6a_0$.⁽⁹⁾ The polarizability of the anion is reduced by the molecular environment, i.e., the presence of the cation. Various ways to account for this effect have been described in the literature, but in our previous work on $CaCl$ ⁽¹⁰⁾ we found that the resulting effective α_2 came out to be always about the same. Therefore, we use here the effective value of α_2 for iodine recommended by Törring, Ernst, and Kindt,⁽¹³⁾ viz. $\alpha_2 = 36.1a_0^3$ and $r_{2c} = 4.5a_0$. The values α_1 and α_2 used here, together with $Z_1 = +2e$ and $Z_2 = -e$ for the constituent ions, imply values $Q_1 = -5.51$ a.u. and $Q_2 = 8.07$ a.u., respectively, for the dipole and quadrupole moments of the ion core (taken with respect to the center of mass).

Equation (3) yields the energy of each state with respect to the ionization limit BaI^+ :

$$\varepsilon(R, \lambda) - \varepsilon^-(R) = -\frac{1}{\nu^2}. \quad (4)$$

with ν the effective principal quantum number and ε the energy in Rydbergs. Since the ionization energy is not known accurately we have referred all states to the ground state by setting the calculated ground state to zero.

The vertical binding energies calculated for $R = R_c^+$ have to be corrected for the binding effect of the outer electron, which causes the molecular internuclear distance and vibrational frequency to differ slightly from the corresponding values of the ion. The binding effect diminishes rapidly with the effective principal quantum number and we have applied this correction only for states having $\nu < 2.5$. Elementary considerations show that the correction to be applied is given by

$$\Delta E = G^-\left(\frac{1}{2}\right) - G^+\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}k(R_c - R_c^+)^2, \quad (5)$$

where $G^-(\nu + 1/2)$ and $G^+(\nu + 1/2)$ are the vibrational energies in the ion and in the state considered, respectively, k is the force constant of the molecular state, and R_c^+ and R_c are the equilibrium distances in the ion and in the molecular state considered. Table I gives the experimental R_c and ω values used to estimate $G^-(1/2)$, $G^+(1/2)$, and k , along with the resulting corrections ΔE .

Table II gives the calculated energies that we finally obtained for the eight lowest excited states of BaI and compares them to the available observed energies. Also given

are the previous calculations of Allouche et al.⁽⁴⁾ and Törring et al.,⁽³⁾ who used, respectively, the ligand-field approach and the polarization model. It can be seen that the agreement between our calculations and experiment is quite satisfying and represents a substantial improvement over the previous theoretical calculations.

We have also calculated higher excited states up to $\nu = 9$. The predicted effective principal quantum numbers are listed in Table III. In Figs. 2–5 all calculated effective principal quantum numbers ν are plotted modulo 1 as functions of ν itself for $\Lambda = \lambda = 0-3$. The figures show how all states including the lowest excited states and the ground state can be grouped into Rydberg series whose quantum defects evolve from strongly energy-dependent values for $\nu \leq 4$ to essentially constant values at higher energy.

4. DISCUSSION

It is instructive to compare the quantum defects in the four molecules CaF, CaCl, BaF, and BaI for which we now have calculations of the electronic spectrum.

The quantum defects for the four systems corresponding to $\nu = 5$ are plotted in Figs. 6–9. For the sake of comparison with a hydrogenic system with $Z = 1$, and guided by the wave-function compositions (such as given in Table III), we have grouped the quantum defects into nominal s, p, d, and f complexes. We define the quantum defects μ_{Λ} such that s begins with $n = 1$, p with $n = 2$, and so on, and $\nu = n - \mu_{\Lambda}$ corresponds to ν_{calc} from Table III. The resulting Figs. 6–9 give a synopsis of the Rydberg systems of the alkaline halides and highlight the differences between the individual molecules.

Not too surprisingly, we see that the quantum defect structures of the four molecules are basically the same. We further see, more surprisingly, that for $\ell = 0-3$ the series form $\ell\Lambda$ ($\lambda = 0-\ell$) complexes with $|\mu| \ll 1$, the s series with $\mu = -0.6$ is the only exception here. Further the Λ structure for each ℓ and for each molecule has a span $\ll 1$ on the quantum defect scale. The striking exception here is the d complex, which has its Π -component split off far from Σ and Δ , by about 0.7 on the quantum defect scale and toward lower energies.

For comparison the quantum defects of Ca^+ and Ba^+ are also shown: it is clear that there is no obvious relationship between the atomic ions and the molecular neutrals. There does not seem to be any obvious global "explanation" of the quantum defect structure of the alkaline halides shown in Figs. 6–9 in simple terms, even if the formation of ℓ complexes is rather striking. Instead, the observed patterns result from the complicated interplay of all the interactions listed at the beginning of Section 2.

While the *global* structures seen in Figs. 6–9 can thus not be "understood" easily, the finer details of their evolution from one molecule to another can be explained quite plausibly, no doubt because they are related to *local* changes of the physics in the reaction zone rather than to its global characteristics. We see first of all that the metal and chlorine atoms

have opposite effects on the quantum defects: replacement of Ca^{++} by the larger Ba^{++} core causes all quantum defects to become more negative (i.e., the eigenstates rise), whereas replacement of F^- by the larger Cl^- or I^- causes them to increase (the eigenstates are lowered). The former behavior can be interpreted in terms of the exclusion principle. Parsons and Weisskopf,⁽¹⁴⁾ in a paper that has received only limited attention, showed that the positively charged closed-shell metallic cores act essentially as hard spheres since the excess electron is effectively kept away from the portion of space where the other electrons are. When the sphere becomes larger (e.g., when Ca^{++} is replaced by Ba^{++}) the radial nodes of the wave-functions move outward, yielding a more negative quantum defect and higher eigenenergies (always taking as reference the states of the hydrogenic systems with $Z = 1$). This analysis pertains to penetrating orbits and attractive cores and is qualitatively verified by Figs. 6–8. By contrast the negatively charged cores act as

“soft” spheres, as the following argument shows. The negative charge repels the electron and keeps it at long range, where it is subject only to the polarization forces that are added to the electrostatic repulsion. The dipole polarizability increases strongly in going from F^- to Cl^- or I^- , and hence the asymptotic field of the negatively charged ion becomes less repulsive. The states are thus lowered and the quantum defects become more positive. Again this behavior is clearly borne out by Figs. 6–8.

Finally, the f quantum defects (Fig. 9) are largely governed by the asymptotic field of the molecular core as a whole, as represented by its dipole and quadrupole field components and the overall polarizability. These long-range force components produce Σ - Π , Π - Δ , Δ - Φ splittings, which scale as 1:3:5.⁽⁹⁾ Inspection of Fig. 9 indicates that only the Σ - Π splittings deviate from this rule, due to the fact that the $f\Sigma$ components are not quite nonpenetrating, as discussed previously^(9,10) for CaF and CaCl.

Table I: Parameters Used in the Correction of States $\nu \leq 2.5$

	R_e (a.u.)	ω_e (cm^{-1})	k (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
$X^2\Sigma^-$	5.83 ⁽⁶⁾	152.16 ⁽⁶⁾	12688	139
$A^2\Pi$	5.92 ⁽⁷⁾	141.61 ⁽⁷⁾	10989	317
$B^2\Sigma^-$	5.91 ⁽⁶⁾	141.95 ⁽⁶⁾	11043	275
$A^2\Delta$	5.89 ⁽⁶⁾	142.59 ⁽⁶⁾	11142	265
$C^2\Pi$	5.84 ⁽⁶⁾	157.80 ⁽⁶⁾	13645	344
ion	5.68	162.5	14469	...

Table II: The Electronic States of BaI (cm^{-1})

	Present			Ligand Field ⁽⁴⁾		Pol. Model ⁽²⁾	
	obs., T_e (cm^{-1})	calc.	$o-c$	calc.	$o-c$	calc.	$o-c$
$X^2\Sigma^-$	0	0	0	0	0	0	0
$A^2\Pi$	9605 ⁽⁷⁾	9575	30	9300	304	9420	184
$B^2\Sigma^-$	10427 ⁽⁶⁾	10584	-157	10003	424	10160	267
$A^2\Delta$	8369 ⁽⁶⁾	8297	72	8273	96	8780	-411
$C^2\Pi$	18189 ⁽⁶⁾	18330	-141	21528	-3339	21220	-3031
$D^2\Sigma^-$	25775 ⁽¹²⁾	25291	484
$E^2\Sigma^-$...	26741
$3.04^2\Pi$...	29066
$3.20^2\Sigma^+$...	30223
Mean deviation			218		1512		1376

Excited States of the BaI Molecule

Table III: Rydberg Series of BaI

Each series is designated by $\nu \pmod{1}$ (taken for $\nu = 5$) and by its symmetry. The spectral composition of each series is given for $\nu = 5$.

$0.57^2 \Sigma^+$ $0.81\bar{s} + 0.54\bar{d} - 0.19\bar{p} - 0.14\bar{f}$			$0.77^2 \Sigma^+$ $0.97\bar{p} + 0.17\bar{f} + 0.16\bar{s}$			$0.22^2 \Sigma^+$ $0.81\bar{d} - 0.58\bar{s}$	$0.01^2 \Sigma^+$ $0.81\bar{f} - 0.33\bar{g} - 0.17\bar{d} - 0.13\bar{p}$
ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{calc}	ν_{calc}
X 1.64	1.64	0.00	B 1.901 ⁽⁶⁾	1.92	-0.02	3.20	4.02
D 2.702 ⁽¹²⁾	2.66	+0.04		2.78		4.20	5.01
	3.60			3.78		5.22	6.01
	4.57			4.77		6.22	7.01
	5.57			5.77		7.22	8.01
	6.57			6.77		8.22	9.01
	7.57			7.77		9.22	
	8.57			8.77			
$0.06^2 \Pi$ $0.94\bar{d} - 0.33\bar{p}$			$0.37^2 \Pi$ $0.96\bar{p} - 0.24\bar{d} - 0.11\bar{f}$			$0.01^2 \Pi$ $0.92\bar{f} - 0.33\bar{g} - 0.14\bar{d}$	
ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{calc}	ν_{calc}
A 1.876 ⁽⁷⁾	1.88	-0.00	C 2.203 ⁽⁴⁾	2.22	-0.02		4.02
	3.04			3.04			5.01
	4.06			4.36			6.01
	5.06			5.37			7.01
	6.06			6.37			8.01
	7.06			7.37			9.01
	8.06			8.37			
			$0.13^2 \Delta$ $0.99\bar{d} - 0.16\bar{f}$			$0.93^2 \Delta$ $0.99\bar{f} - 0.16\bar{d}$	
ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{calc}	ν_{calc}
			A' 1.839 ⁽⁸⁾	1.83	0.01		3.94
				3.09			4.93
				4.12			5.93
				5.13			6.93
				6.13			7.93
				7.13			8.93
				8.13			
						$0.80^2 \Phi$ $1.00\bar{f}$	
ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{obs}	ν_{calc}	$o-c$	ν_{calc}	ν_{calc}
							3.81
							4.80
							5.80
							6.80
							7.80
							8.80

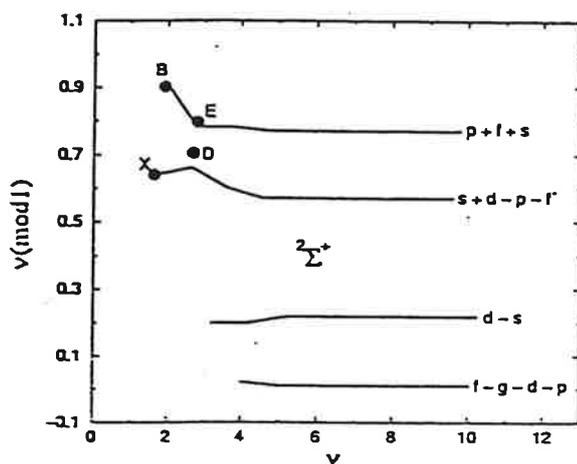


Figure 2. ${}^2\Sigma$ Rydberg series of BaI. $\nu(\text{mod } 1)$ of bound states is plotted versus ν , where ν is the effective principal quantum number and $\nu(\text{mod } 1) = -\mu$ with μ the effective quantum defect. The abscissa thus represents the electron-binding energy on the gross nonlinear scale $\nu = (-\epsilon)^{-1/2}$. For each unit interval the same information is represented on an enlarged scale on the ordinate. The spectral composition of each series for high ν in terms of elliptic components \bar{l} is indicated on the right. Dots: observed values. Full lines: calculated values.

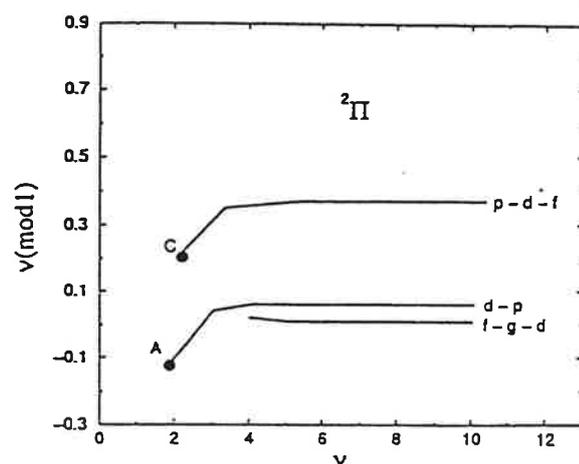


Figure 3. ${}^2\Pi$ Rydberg series of BaI (cf. caption for Fig. 2).

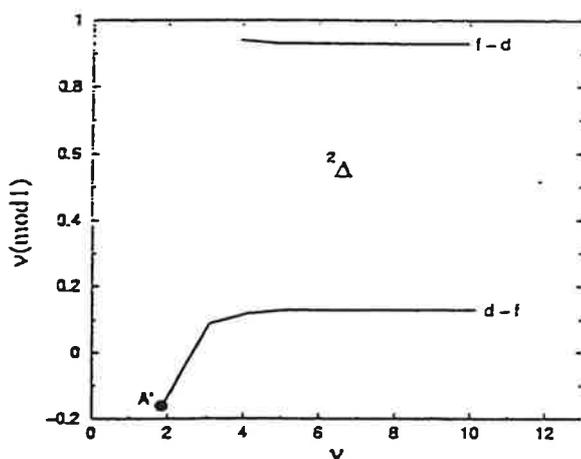


Figure 4. ${}^2\Delta$ Rydberg series of BaI (cf. caption for Fig. 2).

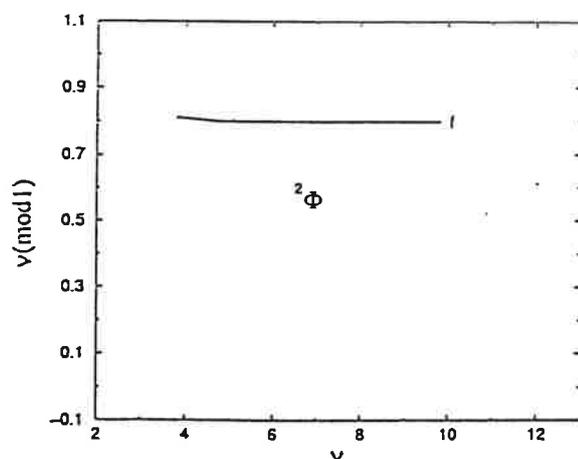
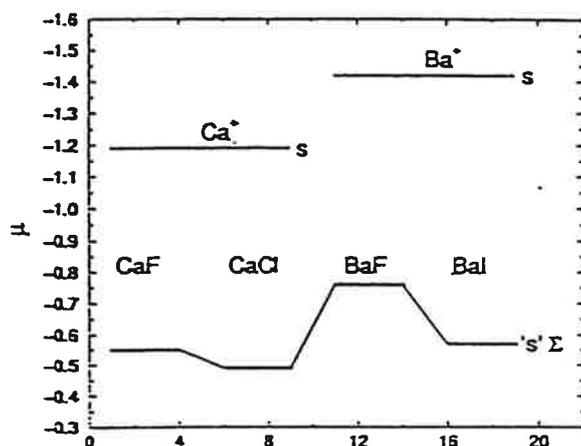
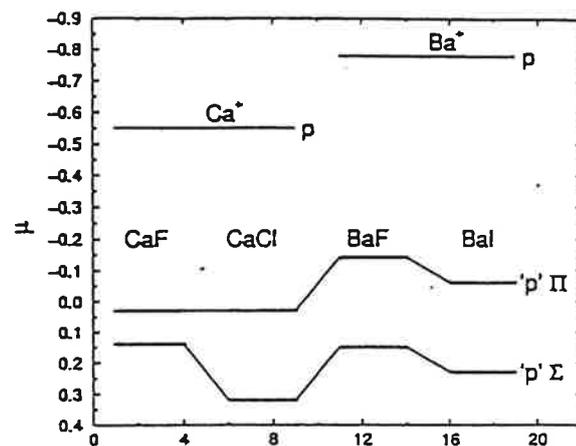
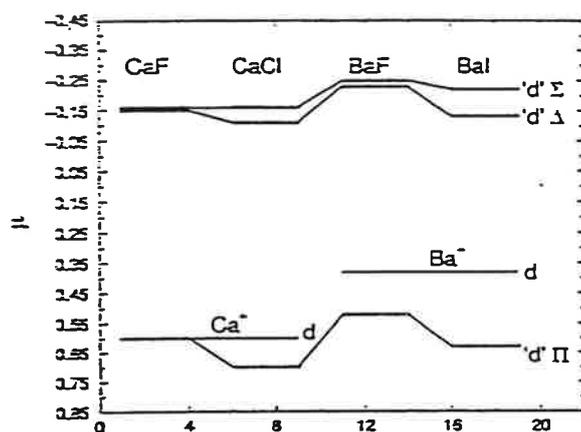
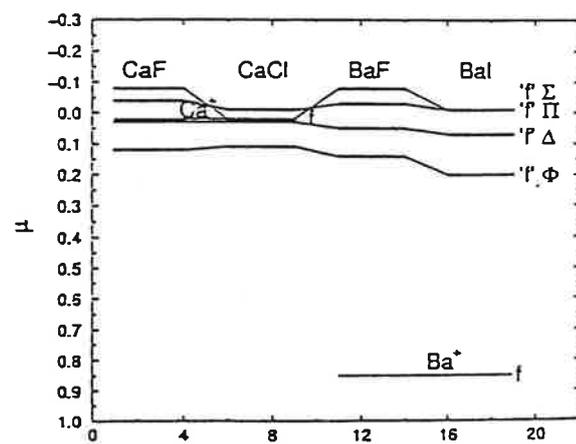


Figure 5. ${}^2\Phi$ Rydberg series of BaI (cf. caption for Fig. 2).

Excited States of the BaI Molecule

Figure 6. $s \Sigma$ quantum defects for CaF, CaCl, BaF, and BaI.Figure 7. $p \Sigma, \Pi$ quantum defects for CaF, CaCl, BaF, and BaI.Figure 8. $d \Sigma, \Pi, \Delta$ quantum defects for CaF, CaCl, BaF, and BaI.Figure 9. $f \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ quantum defects for CaF, CaCl, BaF, and BaI.

Received 20 September 2000.

Résumé

La théorie de la matrice R, combinée avec la théorie de défaut quantique généralisée, a été utilisée pour calculer les premiers états excités connus de la molécule BaI. Les séries de Rydberg de cette molécule sont prédit jusqu'à $v \approx 9$ (v , nombre quantique principal). Une comparaison est faite des défauts quantiques des molécules BaI, CaCl, BaF et CaF.

References

1. C.A. Leach, A.A. Tsekouras, and R.N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 59 (1992).
2. M.A. Johnson and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **82**, 4449 (1985).
3. S.F. Rice, H. Martin, and R.W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, 5023 (1985).
4. A.R. Allouche, G. Wannous, and M. Aubert-Frécon, *J. Chem. Phys.* **170**, 11 (1993).
5. T. Törring, W.E. Ernst, and J. Kändler, *J. Chem. Phys.* **90**, 4927 (1989).
6. R.F. Gutterres and J. Vergès, *J. Mol. Spectrosc.* **196**, 29 (1999).
7. R.F. Gutterres, J. Vergès, and C. Amiot, *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 253 (2000).
8. *Ibid.* **201**, 326 (2000).
9. M. Arif, Ch. Jungen, and A.L. Roche, *J. Chem. Phys.* **106**, 4102 (1997).
10. S. Raouafi, G. Jeung, and Ch. Jungen, *J. Mol. Spectrosc.* **196**, 248 (1999).
11. M. Aymar and M. Telmini, *J. Phys. B* **24**, 4935 (1991).
12. R.F. Gutterres, C.E. Fellows, J. Vergès, and C. Amiot, *J. Mol. Spectrosc.* **206**, in press (2001).
13. T. Törring, E. Ernst, and S. Kindt, *J. Chem. Phys.* **81**, 4614 (1984).
14. R.G. Parsons and V.F. Weisskopf, *Z. Phys.* **202**, 492 (1967).

S. Raouafi and Ch. Jungen

Laboratoire Aimé Cotton, Bât. 505
Université de Paris Sud
91405 Orsay, France

e-mail: Christian.Jungen@lac.u-psud.fr

Chapitre 7

Moments dipolaires de CaF et CaCl

7.1 Introduction

Les chapitres précédents montrent que la théorie de la matrice \mathcal{R} combinée avec la théorie du défaut quantique généralisée dans le cadre du potentiel modèle permet de déterminer avec un bon succès les énergies de Rydberg de plusieurs molécules polaires. Dans ce chapitre, nous présentons une autre application de cette méthode, à savoir la détermination des moments dipolaires permanents et de transition entre les états de Rydberg de ces systèmes moléculaires, et en particulier CaF et $CaCl$ [91].

Dans le Chapitre 3, nous avons déterminé les solutions ψ_{β}^I , ψ_{β}^{II} et ψ_{β}^{III} séparément dans les trois zones de l'espace (voir Fig. 3.2). La jonction de ces fonctions en imposant la continuité de la dérivée logarithmique aux frontières $r_1 = r_{1a}$ et $\xi = \xi_0$ donne la fonction d'onde totale dans tout l'espace. Ainsi, nous pouvons lier la fonction d'onde totale Ψ donnée par la M.Q.D.T généralisée à la solution ψ_{β} évaluée dans la zone asymptotique, puis à celles évaluées dans la zone de réaction et la zone atomique. Nous avons utilisé ces fonctions d'onde, pour calculer la contribution dipolaire de l'électron de Rydberg dans le système $Ca^{++}X^{-}e^{-}$, où $X \in \{F, Cl\}$. Pour le calcul des moments dipolaires permanents, la valeur du moment dipolaire du coeur ionique CaX^{+} est également requise. Nous utilisons des valeurs obtenues par le calcul *ab initio*.

Les études théoriques antérieures se sont limitées au calcul des moments dipolaires associés aux états de basse énergie. Parmi ces études, on trouve, les calculs ab initio de Bündgen et al. [21] des moments dipolaires permanents des états X , A et B , A' , C et D de CaF , et le calcul de Honjou et al. [61], des moments dipolaires permanents des états X , A et B et des moments dipolaires de transition $X - A$ et $X - B$ de la molécule $CaCl$. Rice et al. [94] ont déterminé par la méthode de champ de ligand, les moments dipolaires permanents de X , A , B et C , ainsi que les moments dipolaires de transition $X - A$, $X - B$, $X - C$ et $A - B$ de CaF et $CaCl$.

L'avantage de notre méthode est qu'elle est capable d'étudier ce problème dans tous les domaines d'énergie. Nous allons présenter dans ce chapitre les méthodes utilisées pour déterminer la fonction d'onde totale, en partant des principes donnés dans les chapitres 1, 2 et 3. Les résultats que nous avons obtenus sont comparés aux valeurs expérimentales existantes (Childs et al. [28], Dagdigian et al. [31], Ernst et al. [37, 38, 39] et Knüppel [70]) et aux calculs théoriques des autres méthodes: calcul ab initio, 'champ de ligand'.

7.2 Fonctions d'onde

7.2.1 Fonction de diffusion ψ_β dans les trois parties de l'espace

La fonction de diffusion ψ_β de l'électron de Rydberg est obtenue par application des conditions aux limites aux solutions de l'équation de Schrödinger dans les trois zones de l'espace: atomique, réaction et asymptotique, c'est à dire par l'imposition de la continuité de la dérivée logarithmique aux frontières $r_1 = r_{1a}$ et $\xi = \xi_0$.

Les solutions ψ_β^{II} et ψ_β^{III} obtenues dans les zones de réaction et asymptotique sont données respectivement par les expressions 3.45 et 3.50. Dans la zone atomique I ($r_1 \leq r_{1a}$), nous avons considéré des solutions séparables de l'équation de Schrödinger ψ_ℓ^I (voir Equ. 3.30). Cependant à la surface $r_1 = r_{1a}$, la solution est donnée par la superposition de ces solutions comme:

$$\psi_\beta^I(\epsilon, r_{1a}, \theta_1, \phi) = \sum_{\ell} \mathcal{A}_{\ell\beta} \cdot \psi_\ell^I(\epsilon, r_{1a}, \theta_1, \phi), \quad (7.1)$$

où \mathcal{A} est une matrice de passage obtenue par la continuité de la dérivée logarithmique à la surface de la zone I. Pour $r_1 = r_{1a}$, il faut que:

$$\psi_{\beta}^I(\epsilon, r_{a1}, \theta_1, \phi) = \psi_{\beta}^{II}(\epsilon, r_{a1}, \theta_1, \phi). \quad (7.2)$$

À l'aide de cette condition et des expressions des fonctions ψ_{β}^I et ψ_{β}^{II} à la surface de la zone atomique (Eqs. 7.1, 3.45), on obtient les éléments de la matrice de passage \mathcal{A} par:

$$\mathcal{A}_{\ell\beta} = \frac{\sum_m a_{m\ell,\beta}^{\lambda} [c_{m\ell} \sin(k_{m\ell} r_1) + d_{m\ell} \cos(k_{m\ell} r_1)]}{[f_{\ell}(\epsilon, r_1) \cos \pi \mu_{\ell} - g_{\ell}(\epsilon, r_1) \sin \pi \mu_{\ell}]} \Bigg|_{r_1=r_{1a}} \quad (si \ \epsilon_{m\ell}^{\lambda} = \frac{1}{2} k_{m\ell}^2 \geq 0) \quad (7.3)$$

$$\mathcal{A}_{\ell\beta} = \frac{\sum_m a_{m\ell,\beta}^{\lambda} [c_{m\ell} e^{k_{m\ell} r_1} + d_{m\ell} e^{-k_{m\ell} r_1}]}{[f_{\ell}(\epsilon, r_1) \cos \pi \mu_{\ell} - g_{\ell}(\epsilon, r_1) \sin \pi \mu_{\ell}]} \Bigg|_{r_1=r_{1a}} \quad (si \ \epsilon_{m\ell}^{\lambda} = -\frac{1}{2} k_{m\ell}^2 \leq 0), \quad (7.4)$$

où les paramètres introduits dans ces deux dernières équations, sont définis dans § 3.3.2. La forme de ψ_{β}^I donnée par l'équation 7.1 reste valable dans toute la zone atomique définie par $r_1 \leq r_{1a}$.

7.2.2 Evaluation de la fonction d'onde totale $\psi(\epsilon)$ à partir des solutions ψ_{β}

Selon l'équation 2.42, la fonction d'onde d'un état lié a la forme asymptotique suivante:

$$\Psi(\epsilon, \xi, \eta, \phi) = \sum_{\tilde{\ell}\tilde{\ell}'} \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \tilde{Y}_{\tilde{\ell}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi) \left[\tilde{f}_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi) \delta_{\tilde{\ell}\tilde{\ell}'} - \tilde{g}_{\tilde{\ell}}(\epsilon, \xi) \mathcal{K}_{\tilde{\ell}\tilde{\ell}'} \right] Z_{\tilde{\ell}}(\epsilon). \quad (7.5)$$

Cette équation était donnée en coordonnées sphériques auparavant, mais la généralisation utilisée ici ne nécessite pas de démonstration détaillée. Les coefficients de mélange $Z_{\tilde{\ell}}(\epsilon)$ sont choisis pour assurer la convergence de la fonction d'onde totale pour les grandes valeurs de ξ ($\Psi(\epsilon, \xi, \eta, \phi) \rightarrow 0$ quand $\xi \rightarrow \infty$). \mathcal{K} est la matrice de réactance, que nous avons rencontrée dans les chapitres précédents:

$$\mathcal{K} = SC^{-1}, \quad (7.6)$$

où $S = U \sin \pi \mu U^{-1}$ et $C = U \cos \pi \mu U^{-1}$. U est une matrice réelle, qui représente les vecteurs propres de la matrice de réactance \mathcal{K} (voir Equ 3.61).

Une représentation équivalente (celle que nous avons effectivement utilisée dans nos calculs) est obtenue en posant $B = C^{-1}Z$:

$$\Psi(\epsilon, \xi, \eta, \phi) = \sum_{\bar{i}\bar{i}'} \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \tilde{Y}_{\bar{i}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi) \left[\tilde{f}_{\bar{i}}(\epsilon, \xi) C_{\bar{i}\bar{i}'} - \tilde{g}_{\bar{i}}(\epsilon, \xi) S_{\bar{i}\bar{i}'} \right] B_{\bar{i}'}(\epsilon) \quad (7.7)$$

$$= \sum_{\bar{i}'} B_{\bar{i}'} \psi_{\bar{i}'}(\epsilon, \xi, \eta, \phi), \quad (7.8)$$

$$\text{avec } \psi_{\bar{i}'}(\epsilon, \xi, \eta, \phi) = \sum_{\bar{i}} \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \tilde{Y}_{\bar{i}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi) \left[\tilde{f}_{\bar{i}}(\epsilon, \xi) C_{\bar{i}\bar{i}'} - \tilde{g}_{\bar{i}}(\epsilon, \xi) S_{\bar{i}\bar{i}'} \right]. \quad (7.9)$$

Il s'agit maintenant de relier 7.8 aux solutions ψ_β du calcul variationnel matrice \mathcal{R} . Tout d'abord les solutions des voies $\psi_{\bar{i}'}$ et ψ_β sont reliées par une matrice de passage \mathcal{M} selon:

$$\psi_{\bar{i}'}(\epsilon, \xi, \eta, \phi) = \sum_{\beta} \mathcal{M}_{\beta\bar{i}'} \psi_{\beta}(\epsilon, \xi, \eta, \phi). \quad (7.10)$$

Les éléments de la matrice \mathcal{M} peuvent être évalués dans la zone asymptotique, à partir des expressions des solutions ψ_{β}^{III} et $\psi_{\bar{i}'}$.

En utilisant 3.50 et 7.9 dans 7.10, nous obtenons:

$$\psi_{\bar{i}'}(\epsilon, \xi, \eta, \phi) = \sum_{\bar{i}} \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \tilde{Y}_{\bar{i}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi) \left[\tilde{f}_{\bar{i}}(\epsilon, \xi) \left(\sum_{\beta} \mathcal{M}_{\beta\bar{i}'} I_{\bar{i}\beta}(\epsilon) \right) - \tilde{g}_{\bar{i}}(\epsilon, \xi) \left(\sum_{\beta} \mathcal{M}_{\beta\bar{i}'} J_{\bar{i}\beta}(\epsilon) \right) \right]. \quad (7.11)$$

La comparaison des expressions équivalentes 7.9 et 7.11, donne la relation entre la matrice \mathcal{M} et les matrices I, J, C, S :

$$\sum_{\beta} I_{\bar{i}\beta}(\epsilon) \cdot \mathcal{M}_{\beta\bar{i}'} = C_{\bar{i}\bar{i}'} \quad (7.12)$$

$$\sum_{\beta} J_{\bar{i}\beta}(\epsilon) \cdot \mathcal{M}_{\beta\bar{i}'} = S_{\bar{i}\bar{i}'}, \quad (7.13)$$

Donc;

$$\mathcal{M} = I^{-1}C = J^{-1}S. \quad (7.14)$$

A partir des solutions ψ_β obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger dans chacune des trois zones définies précédemment, nous pouvons évaluer la fonction d'onde totale Ψ de l'électron de Rydberg en tout point de l'espace par:

$$\Psi(\epsilon, \xi, \eta, \phi) = \sum_{\beta, \ell'} \psi_\beta(\epsilon, r_1, \theta_1, \phi) \mathcal{M}_{\beta, \ell'} B_{\ell'}, \quad (7.15)$$

où nous le rappelons, \mathcal{M} se calcule à partir de I et C (obtenues dans le calcul matrice \mathcal{R}) et les coefficients de mélange B sont obtenus dans le calcul de la M.Q.D.T généralisée. L'expression 7.15 sera utilisée par la suite pour le calcul des moments dipolaires permanents et de transition.

7.3 Moments dipolaires

7.3.1 Opérateur effectif du moment dipolaire

Nous discutons d'abord le cas atomique. Notre approche traite un problème multi-électronique, donc une approximation à un électron effectif, dans le cadre du potentiel moléculaire. La nature effective de l'hamiltonien utilisé nécessite une correction de l'opérateur du moment dipolaire, qui lui même devient effectif (Caves et al. [27], Hameed et al. [57], Laughlin [73] et Weisheit [107]).

On considère un système atomique à N électrons localisés à \vec{r}_j ($j = 1, 2, \dots, N$) plus un électron de Rydberg situé à la position \vec{r} . On estime que le changement (permutation) entre l'électron de Rydberg et les N électrons du coeur est négligeable.

L'hamiltonien total du système sans tenir compte de l'effet du couplage entre le coeur et l'électron de Rydberg, est représenté par:

$$H_0 = H_c + H_v, \quad (7.16)$$

où H_c est l'hamiltonien du coeur atomique de N électrons et H_v est l'hamiltonien de l'électron de Rydberg.

Notons $V(\vec{r})$: l'interaction coulombienne entre l'électron de Rydberg et les N électrons du coeur, et $\bar{V}(\vec{r})$: la valeur moyenne de $V(\vec{r})$ par rapport à la fonction du coeur χ_0 , ainsi,

nous avons:

$$\bar{V}(\vec{r}) = \langle \chi_0 | V(\vec{r}) | \chi_0 \rangle. \quad (7.17)$$

L'interaction résiduelle Δ est définie par, [57]:

$$\Delta = V(\vec{r}) - \bar{V}(\vec{r}). \quad (7.18)$$

L'effet de cette contribution (Δ) est peu considérable par rapport aux autres termes d'interaction, parce que l'électron de Rydberg est généralement loin du coeur. Ceci nous permet dans la suite de traiter Δ comme une perturbation.

L'hamiltonien de l'électron de Rydberg est donné en première approximation par:

$$H_v = T_r - \frac{Ze^2}{r} + \bar{V}(\vec{r}), \quad (7.19)$$

où $T_r = -\frac{1}{2}\nabla_r^2$ est l'opérateur de l'énergie cinétique et Z est le nombre de charge nucléaire.

L'hamiltonien exact du système totale sera donné par la somme:

$$H = H_0 + \Delta. \quad (7.20)$$

Si on ne tient pas compte de l'effet du couplage coeur-électron de Rydberg, c'est-à-dire on néglige Δ , la fonction d'onde du système atomique de $(N + 1)$ électrons (coeur + un électron solitaire), s'écrit sous la forme:

$$\Phi_\alpha(\vec{r}, \vec{r}_j) = \chi_0(\vec{r}_j)\Psi_\alpha(\vec{r}), \quad (7.21)$$

où χ_0 est la fonction de l'état fondamental du coeur et Ψ_α est l'orbitale de l'électron de Rydberg, qui satisfont respectivement les deux équations ci-dessous:

$$(H_c - E_{c0})\chi_0(\vec{r}_j) = 0 \quad (7.22)$$

$$(H_v - E_{v\alpha})\Psi_\alpha(\vec{r}) = 0, \quad (7.23)$$

avec E_{c0} et $E_{v\alpha}$ sont respectivement les valeurs propres des hamiltoniens du coeur dans l'état fondamental et de l'électron de Rydberg dans l'état α .

Maintenant, nous allons introduire la perturbation Δ . La fonction d'onde du système, donnée par la théorie de perturbation au premier ordre, est représentée par:

$$|\Theta_\alpha(\vec{r}, \vec{r}_j)\rangle = |\Phi_\alpha(\vec{r}, \vec{r}_j)\rangle + \frac{1}{E_{c0} + E_{v\alpha} - H_0} \Delta |\Phi_\alpha(\vec{r}, \vec{r}_j)\rangle. \quad (7.24)$$

On considère $|\Theta_a\rangle$ et $|\Theta_b\rangle$ deux états du système. Le moment dipolaire de l'électron de Rydberg, associé à la transition $a \rightarrow b$, est par définition donné par:

$$D_a^b = \langle \Theta_a | \vec{d} + \vec{D} | \Theta_b \rangle, \quad (7.25)$$

avec $\vec{d} = -\vec{r}$ et $\vec{D} = -\sum_j \vec{r}_j$, sont respectivement les opérateurs dipolaires de l'électron de Rydberg et du coeur.

A partir des équations 7.24 et 7.25, nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned} D_a^b \approx & \langle \Phi_a | \vec{d} + \vec{D} | \Phi_b \rangle + \langle \Phi_a | (\vec{d} + \vec{D}) \frac{1}{E_{c0} + E_{vb} - H_0} \Delta | \Phi_b \rangle \\ & + \langle \Phi_a | \Delta \frac{1}{E_{c0} + E_{va} - H_0} (\vec{d} + \vec{D}) | \Phi_b \rangle. \end{aligned} \quad (7.26)$$

L'expression de Δ (Equ. 7.18), montre que $\langle \chi_0 | \Delta | \chi_0 \rangle = 0$, donc les termes en \vec{d} dans le deuxième et le troisième terme de l'équation 7.26 qui sont proportionnelles à $\langle \chi_0 | \Delta | \chi_0 \rangle$, s'annulent.

On remplace H_0 respectivement dans le deuxième et le troisième terme de l'équation 7.26 par $E_{va} + H_c$ et $E_{vb} + H_c$, on obtient l'expression suivante de la transition dipolaire D_a^b :

$$D_a^b = \langle \chi_0 | \vec{D} | \chi_0 \rangle \delta_{ab} + \langle \Psi_a | \vec{Q}_1^e(\vec{r}) | \Psi_b \rangle, \quad (7.27)$$

où δ est l'opérateur de Kronecker et $\langle \chi_0 | \vec{D} | \chi_0 \rangle$ est le moment dipolaire permanent du coeur; on considère que la contribution du coeur est constante et on utilise dans la suite $\langle \chi_0 | \vec{D} | \chi_0 \rangle = Q_1^{c0}$.

$\vec{Q}_1^e(\vec{r})$ est l'opérateur du dipôle effectif de l'électron de Rydberg, représenté par:

$$\begin{aligned} \vec{Q}_1^e(\vec{r}) = & \vec{d} + \langle \chi_0 | \vec{D} \frac{1}{E_{c0} + E_{vb} - E_{va} - H_c} \Delta | \chi_0 \rangle \\ & + \langle \chi_0 | \Delta \frac{1}{E_{c0} + E_{va} - E_{vb} - H_c} \vec{D} | \chi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Nous voulons calculer la transition dipolaire $a \rightarrow b$, donc seule la partie dipolaire de l'interaction résiduelle (voir Equ. 7.18) intervient dans le calcul. Sachant que Δ représente le couplage entre l'électron de Rydberg et le coeur, la partie dipolaire de cette contribution est donnée par l'interaction entre les dipôles \vec{d} et \vec{D} . Nous pouvons remplacer Δ par:

$$\Delta \rightarrow \vec{D} \cdot \frac{\vec{d}}{r^3}. \quad (7.29)$$

La substitution de l'équation 7.29 dans 7.28, donne:

$$\vec{Q}_1^e(\vec{r}) = \left(\vec{d} - \alpha_d \frac{\vec{d}}{r^3} \right), \quad (7.30)$$

où α_d est la polarisabilité du coeur, définie par [57]:

$$\alpha_d = \langle \chi_0 | \vec{D} \frac{2(H_c - E_{c0})}{(H_c - E_{c0})^2 - (E_{vb} - E_{va})^2} \vec{D} | \chi_0 \rangle. \quad (7.31)$$

Enfin, le moment dipolaire de transition D_a^b , prend la forme suivante:

$$D_a^b = Q_1^{e0} \delta_{ab} + \langle \Psi_a | \left(\vec{d} - \alpha_d \frac{\vec{d}}{r^3} \right) | \Psi_b \rangle. \quad (7.32)$$

Dans le cas où $a \neq b$, le coeur n'intervient pas dans la transition, on tient compte que de la contribution de l'électron de Rydberg, donnée par le deuxième membre de cette dernière équation.

L'expression du dipôle effectif donnée par l'équation 7.30 diverge à l'origine ($r = 0$). La contribution $(-\frac{\alpha_d}{r^3} \vec{r})$ qui est due à la polarisation du coeur, a été corrigée (voir [107]), pour toutes les valeurs de r , pour avoir une valeur finie de la transition D_a^b à l'origine $r = 0$, et acceptable physiquement. L'expression corrigée de l'opérateur effectif du moment dipolaire est représentée par:

$$\vec{Q}_1^e(\vec{r}) = -\vec{r} \left(1 - \frac{\alpha_d}{r^3} f_1(r) \right), \quad (7.33)$$

où $f_1(r) = [1 - e^{-(r/r_c)^6}]^{1/2}$ est la fonction de coupure du potentiel de polarisation (voir § 3.3.1). Cette fonction a un effet seulement pour les petites valeurs de r . Asymptotiquement quand $r \rightarrow \infty$, où l'effet de la polarisation devient faible, nous avons $f_1(r) \approx 1$,

et $\vec{Q}_1^e(\vec{r}) \approx -\vec{r}\left(1 - \frac{\alpha_d}{r^3}\right)$. Mais au voisinage de $r \approx 0$, nous avons $f_1(r) \approx \left(\frac{r}{r_c}\right)^3$, et $\vec{Q}_1^e(\vec{r}) \approx -\vec{r}\left(1 - \frac{\alpha_d}{r_c^3}\right)$.

L'adaptation du formalisme développé ci-dessus à des systèmes moléculaires diatomiques a été donnée par Henriët [60]. Nous devons distinguer entre les éléments parallèles et perpendiculaires (par rapport à l'axe internucléaire z) de l'opérateur effectif du moment dipolaire ($\vec{Q}_{1,\parallel}^e$ et $\vec{Q}_{1,\perp}^e$).

Dans le cas des molécules polaires étudiées dans cette thèse, les opérateurs effectifs $\vec{Q}_{1,\parallel}^e$ et $\vec{Q}_{1,\perp}^e$ sont donnés respectivement par les expressions suivantes:

$$\vec{Q}_{1,\parallel}^e = -\left[z - \left(\alpha_1 \frac{\cos \theta_1}{r_1^2} f_1(r_1) - \alpha_2 \frac{\cos \theta_2}{r_2^2} f_2(r_2)\right)\right] \quad (7.34)$$

$$\vec{Q}_{1,\perp}^e = -r_\perp \left(1 - \frac{\alpha_1}{r_1^3} f_1(r_1) - \frac{\alpha_2}{r_2^3} f_2(r_2)\right), \quad (7.35)$$

où θ_1 et θ_2 sont définis dans la figure 3.2, et r_\perp , composante de \vec{r} perpendiculaire à l'axe internucléaire (x ou y). α_1 et α_2 sont respectivement les polarisabilités effectives des ions M^{++} et X^- .

7.3.2 Application aux halogénures des alcalino-terreux

Nous présentons ici l'application de notre approche à CaF et $CaCl$. Les calculs des fonctions d'onde ont été effectués dans des coordonnées sphériques (r_1, θ_1, ϕ_1) , avec l'origine du repère placée au centre de l'ion métallique, donc nous avons, $r_\parallel = z = r_1 \cos \theta_1$ et $r_\perp = x = r_1 \sin \theta_1 \cos \phi$ (ou $y = r_1 \sin \theta_1 \sin \phi$).

Moments dipolaires permanents

Selon 7.32, le moment dipolaire permanent est obtenu par la somme de la contribution dipolaire du coeur plus la contribution de l'électron de Rydberg. Ainsi, le moment dipolaire permanent d'un système moléculaire dipolaire dans un état de Rydberg de nombre quantique ν dont la projection sur l'axe internucléaire est λ , est donné par la somme du moment dipolaire permanent $Q_1(MX^+)$ du coeur moléculaire MX^+ plus le moment

dipolaire Q_1^e créé par l'électron de Rydberg:

$$Q_1(\nu, \lambda) = Q_1(MX^+) + \langle \psi_\nu(\lambda, \vec{r}_1) | (\vec{Q}_{1,\parallel}^e) | \psi_\nu(\lambda, \vec{r}_1) \rangle, \quad (7.36)$$

où \vec{r}_1 est le vecteur position de l'électron de Rydberg par rapport à l'origine du calcul. $\vec{Q}_{1,\parallel}^e$ est l'opérateur représenté par l'équation 7.34. $Q_1(MX^+)$ est calculé ici par les méthodes ab initio [65].

Moments dipolaires de transition

Prenons le cas de la transition entre deux états de Rydberg différents (ν_1, λ_1) et (ν_2, λ_2) , où ν_1 et ν_2 sont les nombres quantiques effectifs principaux et λ_1 et λ_2 sont les projections des moments orbitaux sur l'axe internucléaire. Par application du développement décrit plus haut pour le cas moléculaire, et en utilisant les règles de sélection, les moments dipolaires de transition sont donnés par les contributions dipolaires électroniques comme:

$$D_{\nu_1, \lambda_1}^{\nu_2, \lambda_2} = \langle \psi_{\nu_1}(\lambda_1, \vec{r}_1) | (\vec{Q}_{1,\parallel}^e) | \psi_{\nu_2}(\lambda_2, \vec{r}_1) \rangle, \text{ si } |\lambda_2 - \lambda_1| = 0 \quad (7.37)$$

ou

$$D_{\nu_1, \lambda_1}^{\nu_2, \lambda_2} = \langle \psi_{\nu_1}(\lambda_1, \vec{r}_1) | (\vec{Q}_{1,\perp}^e) | \psi_{\nu_2}(\lambda_2, \vec{r}_1) \rangle, \text{ si } |\lambda_2 - \lambda_1| = 1, \quad (7.38)$$

où $\vec{Q}_{1,\parallel}^e$ et $\vec{Q}_{1,\perp}^e$ sont les opérateurs effectifs du moment dipolaire, définis plus haut (Eqs. 7.34 et 7.35).

Le terme en ϕ (angle azimutal) dans les fonctions d'onde électroniques (Equ. 7.15) est donné par:

$$F_\lambda(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{\lambda 0}}} \cos \lambda \phi, \quad (7.39)$$

où δ est l'opérateur de Kronecker.

Pour simplifier le calcul des moments dipolaires permanents et de transition donnés par les équations (7.36, 7.37 et 7.38), nous pouvons calculer séparamment le facteur angulaire provenant de l'intégration sur ϕ pour la composante z et x (voir Annexe C).

7.4 Résultats de l'application à CaF et $CaCl$

La figure 7.1 représente un exemple de fonctions d'onde calculées numériquement avec notre approche, pour le cas de l'état $F'^2\Sigma^+$ de $CaCl$. Cette figure montre la continuité des fonctions d'onde déterminées par la jonction des solutions obtenues séparément dans les trois zones de l'espace, et la décroissance exponentielle pour les valeurs de r_1 au delà du point de retour classique qui est situé à $r_1 \approx 20a.u.$ pour cet état.

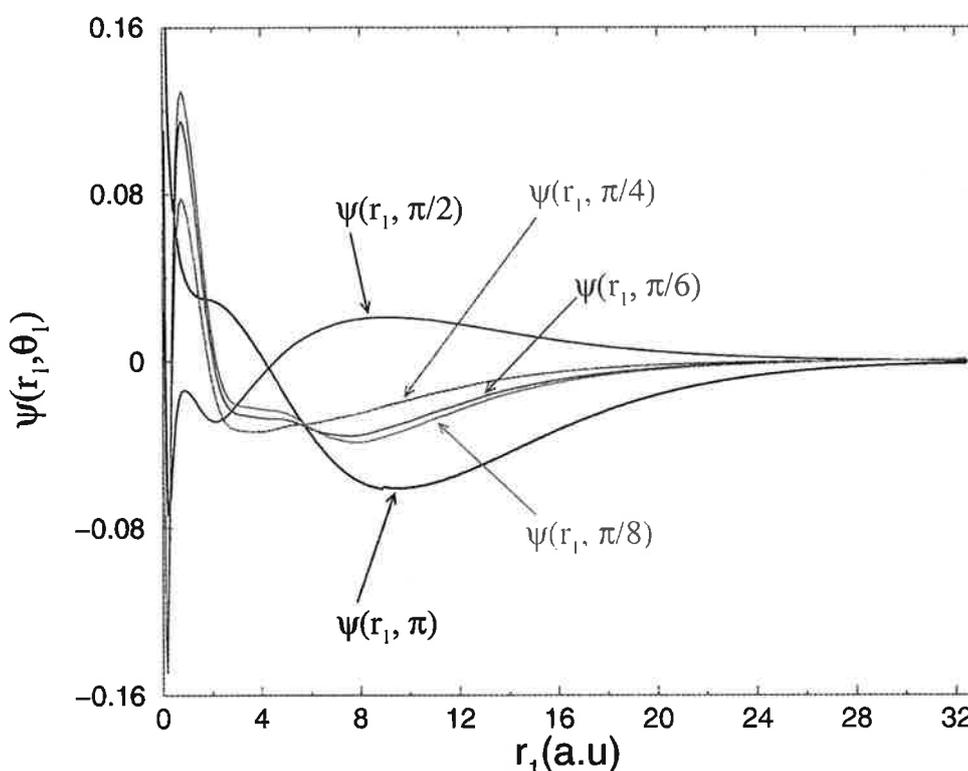


FIG. 7.1 – Fonctions d'onde de l'état $F'^2\Sigma^+$ de $CaCl$.

Nous avons utilisé des bases d'ondes partielles de 5 ou 6 éléments sauf pour les états bas ($\nu \leq 2.50$), où des bases de 3 et 4 éléments se sont avérées être suffisantes. Le paramètre ξ_0 est choisi comme dans le cas du calcul des états de Rydberg de $CaCl$ et BaI , c'est à dire, l'ellipsoïde $\xi = \xi_0$ qui définit la zone de réaction doit contenir toutes les interactions de courte portée, mais ne doit pas dépasser de beaucoup la sphère $r_1 \approx 2 \cdot \nu^2$, correspondant au rayon du point de retour classique.

Nous avons évalué les moments dipolaires permanents et de transition entre plusieurs états de basses énergies pour les molécules CaF et $CaCl$ (Tabs. 7.2 et 7.3); ces résultats sont en accord avec les valeurs expérimentales disponibles. Nous pouvons ainsi déduire, par exemple dans le cas de CaF , les valeurs des moments dipolaires du coeur moléculaire CaF^+ à partir des différences entre les valeurs expérimentales connues des moments dipolaires permanents des états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ et $C^2\Pi$ et les contributions de l'électron de Rydberg Q_1^e calculées par notre approche (voir Equ. 7.36). Les valeurs déduites de $Q_1(CaF^+)$ comparées avec le calcul ab initio (Tab. 7.1) sont présentées dans la figure 2 du preprint du § 7.5. Cette figure montre bien l'accord entre les valeurs de $(Q_1^{exp} - Q_1^e)$ et le calcul ab initio que nous avons utilisé dans notre application. La contribution dipolaire électronique associée à $C^2\Pi$ est négative contrairement à celles des états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$. Cette propriété est liée à la position du nuage électronique par rapport aux deux centres ioniques. Elle dépend de la composition spectroscopique de l'état du système (voir Fig. 7.2). L'électron de Rydberg est poussé à gauche de Ca^{++} ($z < 0$) (état de polarisation "normale") pour les états X , A et B (voir Figs. 7.3 - 7.5). Dans le cas de l'état C (voir Fig. 7.6), l'électron de Rydberg a une grande présence dans l'espace situé entre les deux ions Ca^{++} et F^- ($0 < z < R_e = 3.54a.u$) (état de polarisation "inverse").

La propriété sur la polarisation ("normale" et "inverse") est conservée tout au long d'une série de Rydberg. Ce qu'on voit bien dans les exemples de fonctions d'onde des états excités $4.55^2\Sigma^+$ et $5.39^2\Pi$ (Figs. 7.7, 7.8), qui sont respectivement des états de polarisation "normale" et "inverse", et qui sont situés respectivement dans les mêmes séries de Rydberg que les états profonds $X^2\Sigma^+$ et $C^2\Pi$, [5].

Nous avons également calculé les moments dipolaires de transition entre les états excités discrets, à partir des états $A^2\Pi$ et $C^2\Pi$ pour CaF et à partir des états $A^2\Pi$ et $D^2\Sigma^+$ pour $CaCl$, qui sont les états choisis par les expérimentateurs dans le groupe de R. W. Field au M.I.T. Par leur expérience de double résonance optique-optique (DROO), ces auteurs ont observé les séries $\nu(mod.1)^2\Lambda$ avec des intensités qui varient en fonction de l'état de départ et de la valeur de Λ de l'état final, ainsi que du défaut quantique $-\nu(mod.1)$. Nos résultats sont présentés dans l'article (§ 7.5), dans les figures 3 pour

CaF et 4 pour $CaCl$. Ces figures montrent bien que pour les séries dont les moments dipolaires de transition calculés sont forts, des observations expérimentales existent alors que les séries dont les moments dipolaires de transition calculés sont faibles ne sont pas encore observées. Dans ce calcul, nous avons adopté la convention de signe (qui est un paramètre arbitraire) de façon que la fonction d'onde est positive lorsqu'elle atteint son maximum sur la surface de la zone atomique ($r_1 = r_{1a}$).

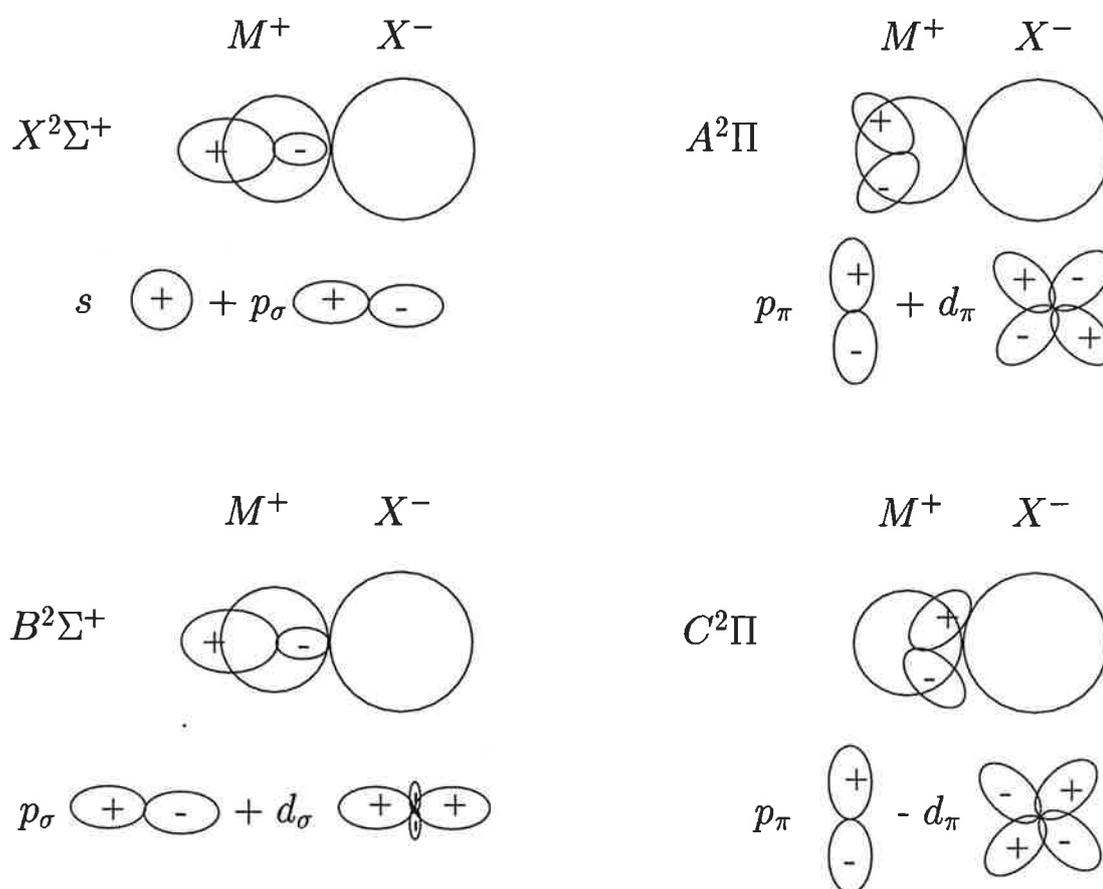


FIG. 7.2 – Représentations qualitatives des orbitales des états électroniques $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ et $C^2\Pi$ des halogénures des alcalino-terreux MX .

TAB. 7.1 – Valeurs des distances internucléaires et des moments dipolaires du coeur moléculaire ionique des états bas de CaF et CaCl (en u.a.).

	CaF		CaCl	
	R	$Q_1^{+,d}$	R	$Q_1^{+,d}$
$X^2\Sigma^+$	3.719 ^a	-3.75	4.605 ^e	-4.84
$A^2\Pi$	3.689 ^a	-3.71	4.577 ^e	-4.81
$B^2\Sigma^+$	3.69 ^b	-3.71	4.568 ^e	-4.79
$C^2\Pi$	3.803 ^b	-3.87	4.755 ^f	-5.06
$D^2\Sigma^+$	3.59 ^b	-3.53	4.450 ^e	-4.63
$E^2\Sigma^+$	3.588 ^b	-3.55	4.444 ^e	-4.62
ion CaX^+	3.54 ^c	-3.46	4.44 ^g	-4.61

^aK. P. Huber and G. Herzberg, Réf. [62].

^bJ. M. Berg, J. E. Murphy, N. A. Harris, and R. W. Field, Réf. [14].

^cZ. Jakubek, N. A. Harris, R. W. Field, J. A. Gardner, and E. Murad, Réf. [64].

^dG.-H. Jeung, Réf. [65].

^eL. E. Berg and L. Klynning, and H. Martin, Réf. [15].

^fA. Pereira, Réf. [89].

^gJ. Li, Y. Liu, D. B. Moss, C. M. Gittins, N. A. Harris, and R. W. Field, Réf. [75].

TAB. 7.2 – Moments dipolaires permanents et de transition des états bas de CaF (en u.a.). Q_1 et D sont respectivement les valeurs des moments dipolaires permanents et de transtion. Q_1^e est la contribution dipolaire de l'électron de Rydberg calculée par rapport au centre de Ca^{++} (voir Equs. 7.36, 7.37 et 7.38).

	Q_1 ou D obs	présent			Ab initio ^d		Ligand field ^e	
		Q_1^e calc	Q_1 ou D calc	(o - c)	Q_1 ou D calc	(o - c)	Q_1 ou D calc	(o - c)
X, X	-1.21±0.03 ^a	+1.32	-1.24	+0.03	-1.18 -1.03 ^f	-0.03 -0.18 ^f	-1.18	-0.03
A, A	-0.96±0.02 ^b	+1.53	-1.00	+0.04	-1.11	+0.15	-1.61	+0.65
B, B	-0.81	+1.80	-0.73	-0.08	-0.87	+0.06	-2.25	+1.44
C, C	-3.64±0.07 ^b	-1.15	-3.80	+0.17	-3.99	+0.35	-3.24	-0.40
D, D	...	+4.15	+1.77
E, E	...	-1.42	-3.81
X, A	-2.34±0.22 ^c	-2.34	-2.34	+0.00	-2.32	-0.02
X, B	-1.71±0.13 ^c	-1.85	-1.85	+0.14
X, C	...	-0.51	-0.51	-0.66	...
X, D	...	-0.31	-0.31
X, E	...	+0.24	+0.24
A, B	...	-0.43	-0.43	-0.58	...
A, C	...	-1.18	-1.18
A, D	...	+1.93	+1.93
A, E	...	+0.31	+0.31
C, B	...	-7.33	-7.33
C, D	...	+2.13	+2.13
C, E	...	-2.41	-2.41

^aW. J. Childs, L. S. Goodman, U. Nielsen, and V. Pfeufer, Réf. [28].

^bW. E. Ernst and J. Kändler, Réf. [38].

^cP. J. Dagdigian, H. W. Cruse, and R. N. Zare, Réf. [31].

^dP. Bündgen, B. Engels, and S. D. Peyerimhoff, Réf. [21].

^eS. F. Rice, H. Martin, and R. W. Field, Réf. [94].

^fcalcul ab initio (MRCI) (voir § 7.5[3.a]).

TAB. 7.3 – Moments dipolaires permanents et de transition des états bas de $CaCl$ (en u.a.). [voir la légende du Tab. 7.2]

	Q_1 ou D obs	présent			Ab initio ^d		Ligand field ^e	
		Q_1^e calc	Q_1 ou D calc	($o - c$)	Q_1 ou D calc	($o - c$)	Q_1 ou D calc	($o - c$)
X, X	-1.675 ± 0.001^a	+0.97	-1.72	+0.04	-1.53 -1.40 ^f	+0.12 -0.28 ^f	-1.52	-0.16
A, A	-1.39 ± 0.04^b	+1.31	-1.37	-0.02	-1.49	+0.10	-1.89	+0.50
B, B	-1.58 ± 0.02^b	+1.06	-1.60	+0.02	-1.82	+0.24	-2.45	+0.87
C, C	...	-1.32	-4.11	-3.79	...
D, D	...	+5.02	+2.47
E, E	...	-3.64	-6.21
X, A	-2.02 ± 0.07^c	-2.18	-2.18	+0.16	-2.34	+0.32	-2.19	+0.17
X, B	-1.64 ± 0.08^c	-1.76	-1.76	+0.12	-1.87	+0.23	-1.62	-0.02
X, C	-1.02 ± 0.04^c	-0.80	-0.80	-0.22	-0.92	-0.11
X, D	...	-0.54	-0.54
X, E	...	+0.54	+0.54
A, B	...	-0.30	-0.30	...	-0.44	...	-0.63	...
A, C	...	-0.60	-0.60
A, D	...	+1.65	+1.65
A, E	...	+0.34	+0.34
D, B	...	+3.22	+3.22
D, C	...	+9.58	+9.58
D, E	...	-4.52	-4.52

^aW. E. Ernst, S. Kindt, K. P. R. Nair, and T. Törring, Réf. [39].

^bW. E. Ernst, and J. Kändler, Réf. [37].

^cP. J. Dagdigian, H. W. Cruse, and R. N. Zare, Réf. [31].

^dN. Honjou and G. F. Adams and D. R. Yarkony, Réf. [61].

^eS. F. Rice, H. Martin, and R. W. Field, Réf. [94].

^fcalcul ab initio (MRCI) (voir § 7.5[3.a]).

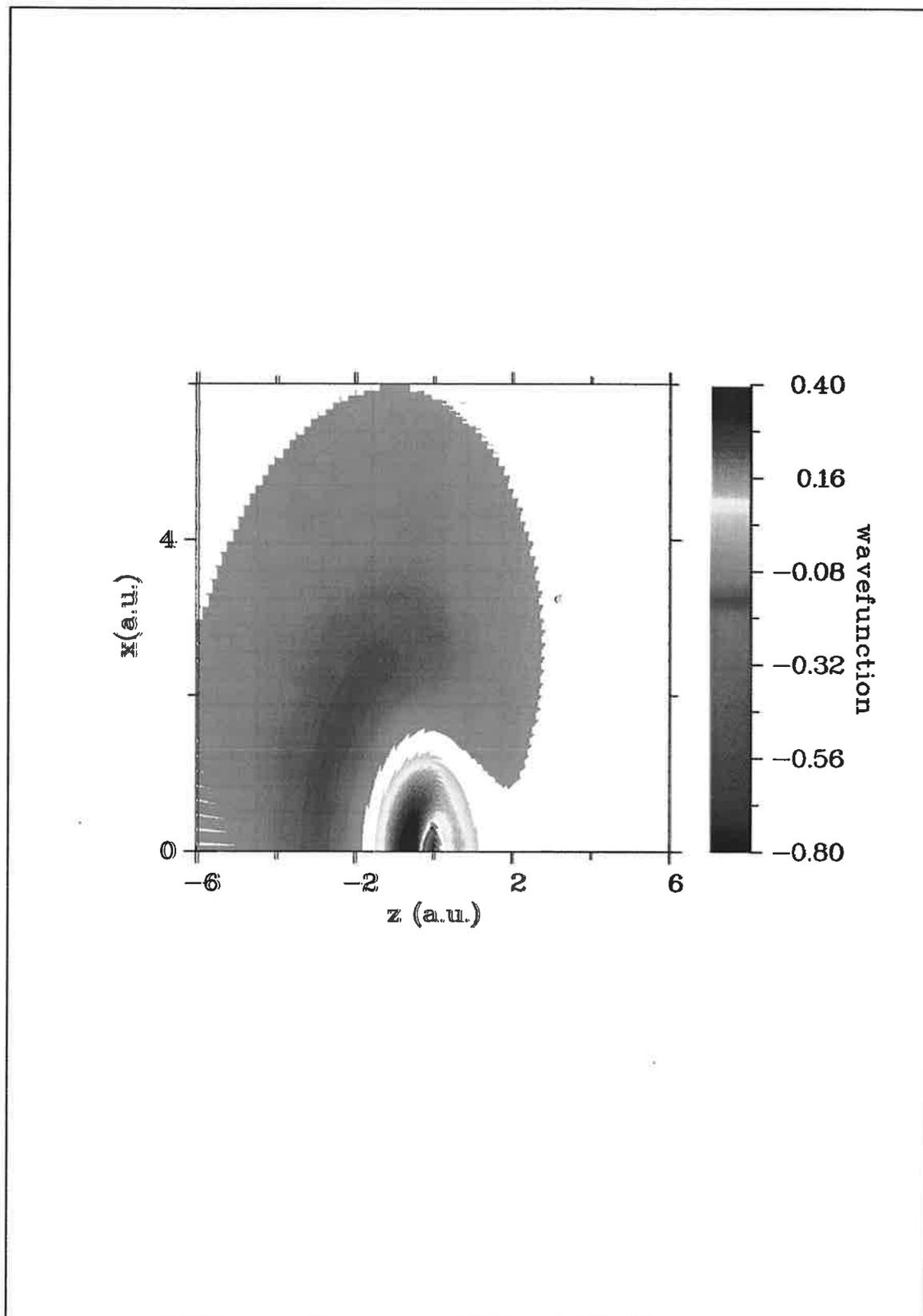


FIG. 7.3 – Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $X^2\Sigma^+$ de CaF. z et x sont respectivement les coordonnées de l'électron de Rydberg suivant l'axe internucléaire et l'axe perpendiculaire à ce dernier. Position des coeurs ioniques de l'ion CaF⁺ : Ca⁺⁺ ($z=0$), F⁻ ($z=3.54$ a.u.).

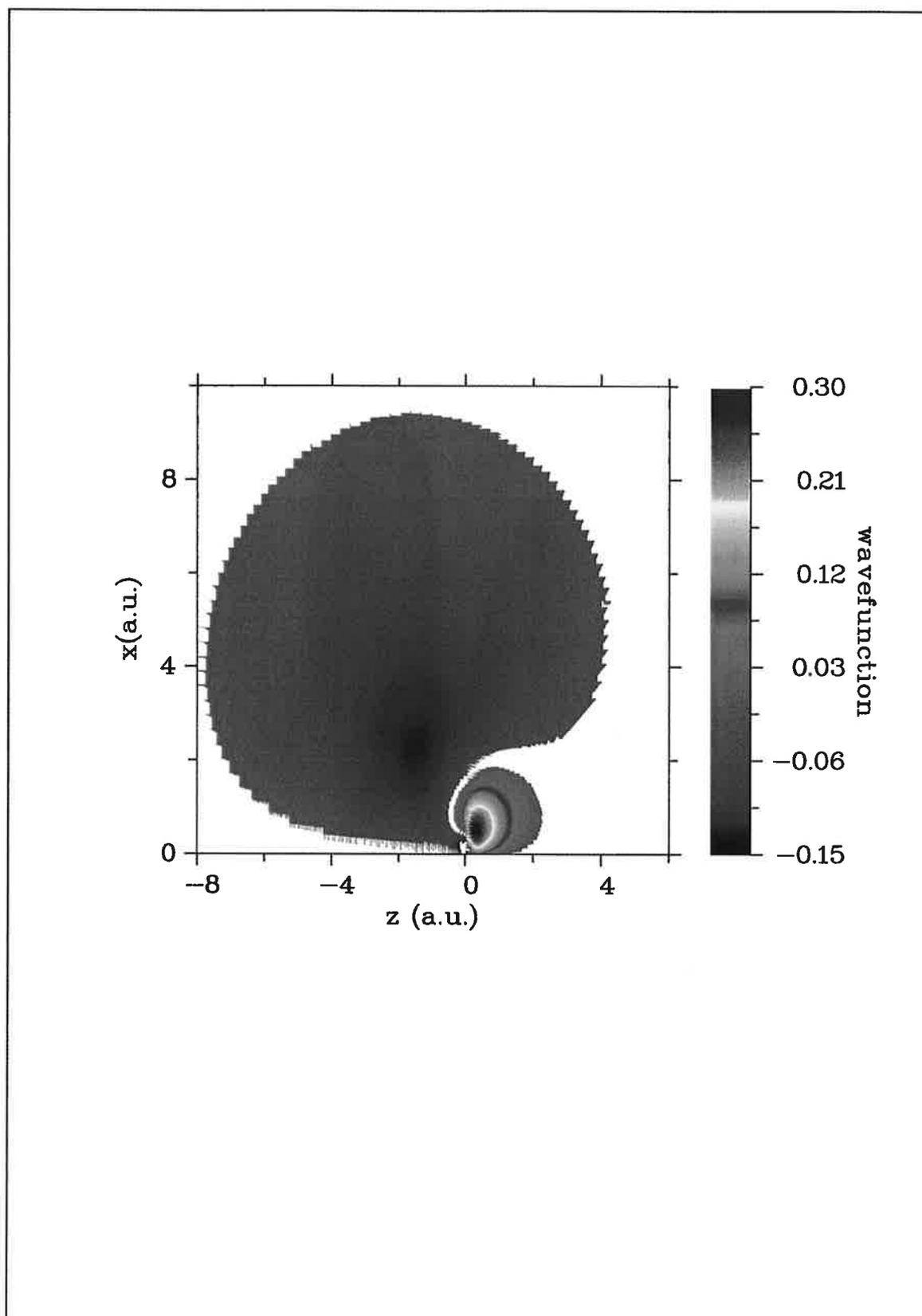


FIG. 7.4 – Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $A^2\Pi$ de CaF . (voir la légende de Fig. 7.3).

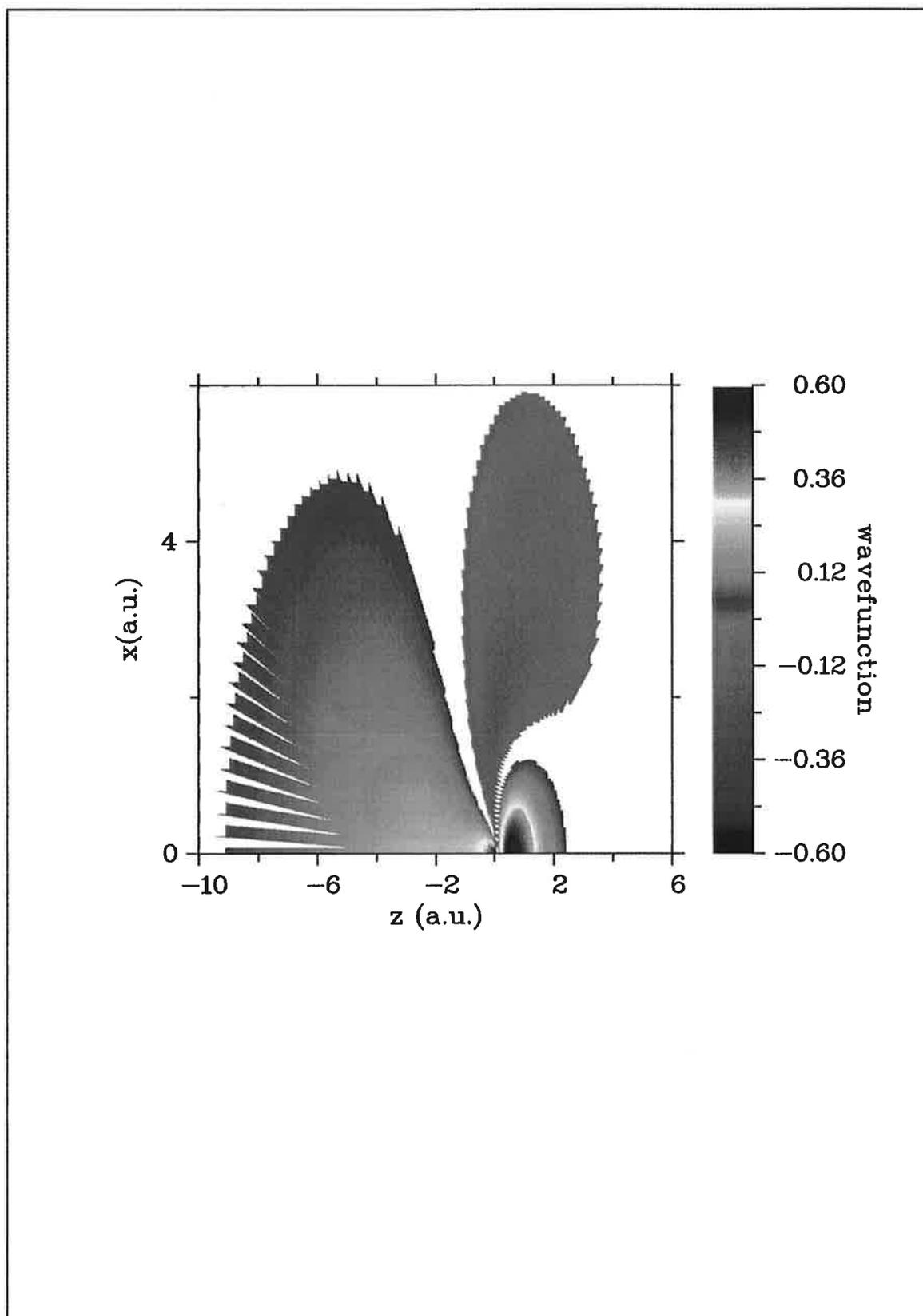


FIG. 7.5 – Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $B^2\Sigma^+$ de CaF. (voir la légende de Fig. 7.3).

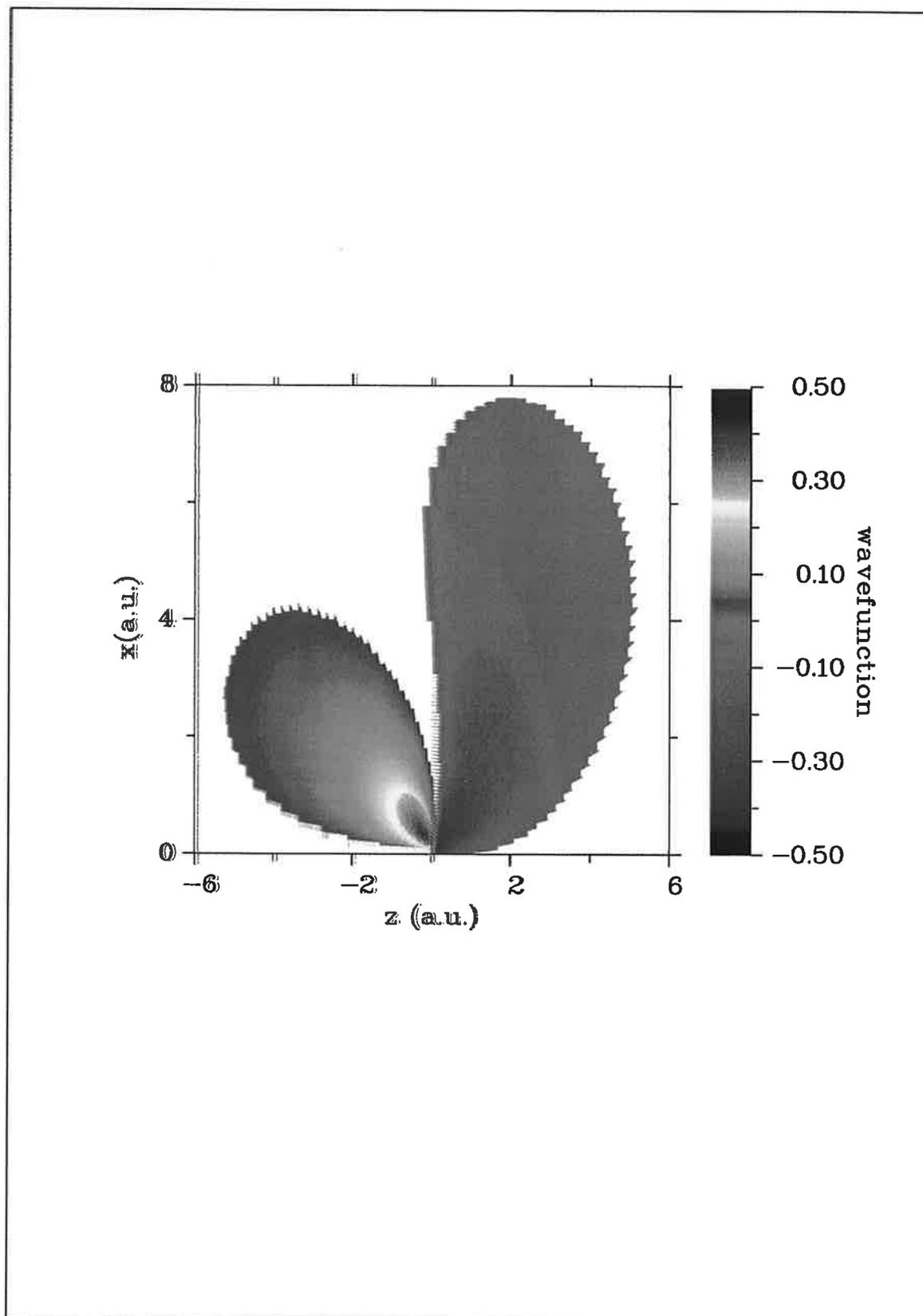


FIG. 7.6 – Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $C^2\Pi$ de CaF . (voir la légende de Fig. 7.3).

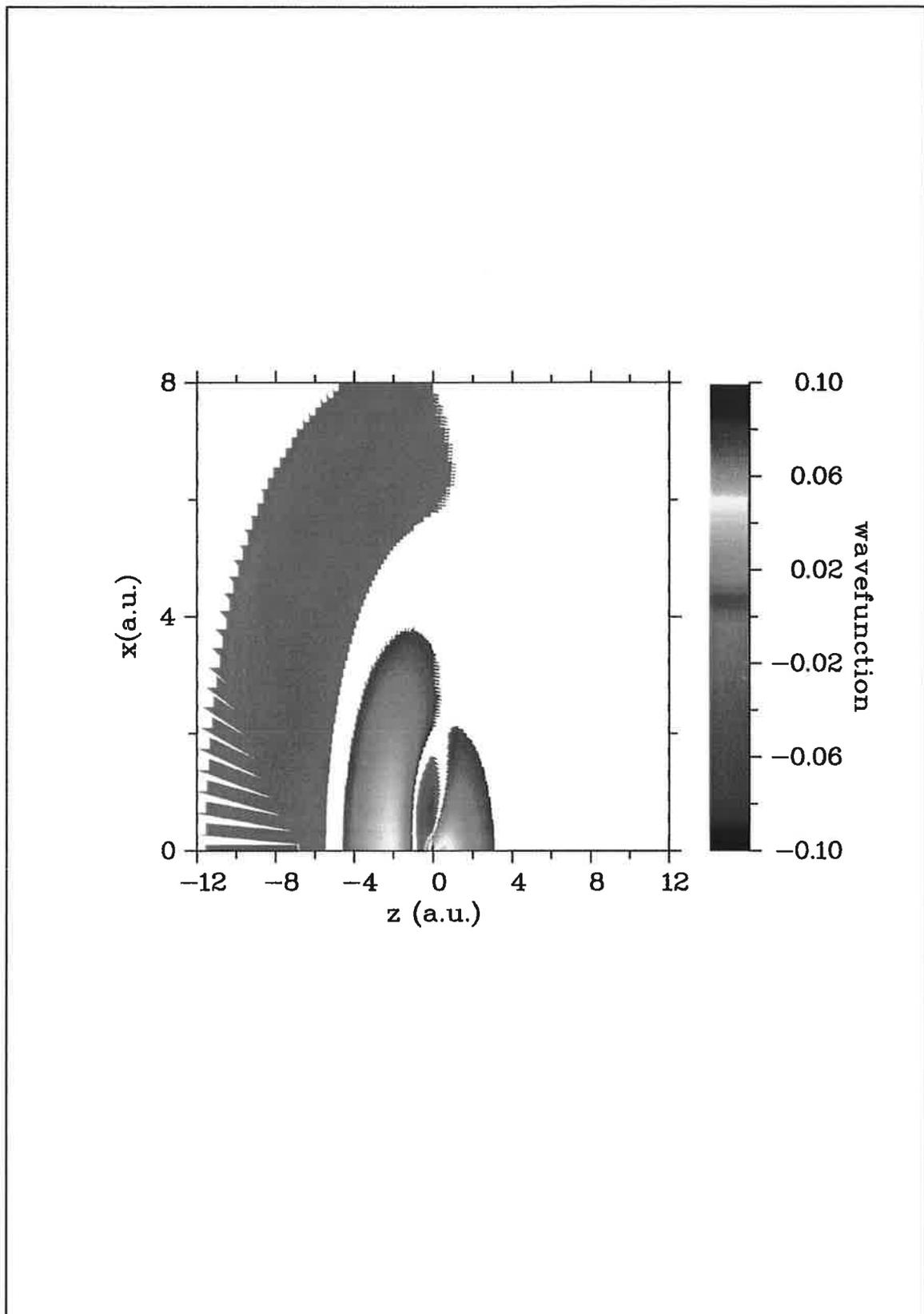


FIG. 7.7 – Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $4.55^2\Sigma^+$ de CaF. (voir la légende de Fig. 7.3).

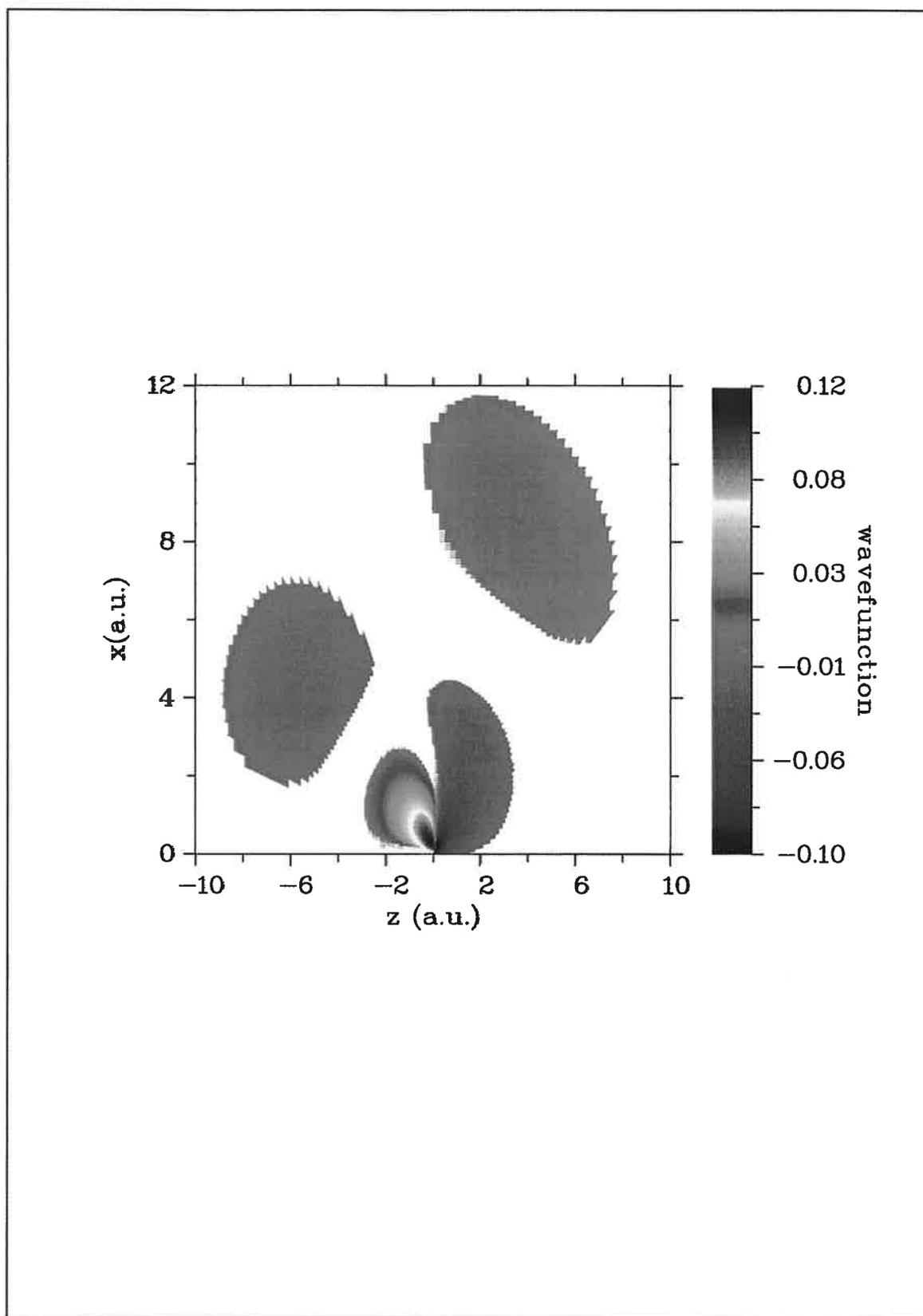


FIG. 7.8 – Fonction d'onde $\Psi(x, z)$ de l'état $5.39^2\Pi$ de CaF . (voir la légende de Fig. 7.3).

7.5 Preprint: Raouafi et al (2001)

PERMANENT AND TRANSITION DIPOLE MOMENTS IN CaF AND CaCl

S. Raouafi, G.-H. Jeung and Ch. Jungen

Laboratoire Aimé Cotton du CNRS

Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Suggested running title: Dipole Moments of CaF and CaCl

Proofs and correspondence to:

Ch. Jungen

Laboratoire Aimé Cotton du CNRS

Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Phone (331)-6935-2045

Fax (331)-6935-2100

e-mail jung1@ss10.lac.u-psud.fr

Abstract

Permanent and transition dipole moments have been calculated for various states of CaF and $CaCl$ by using an effective one-electron variational eigenchannel R-matrix approach combined with generalized quantum defect theory. The ion core dipole moment has been evaluated *ab initio*. The calculations reproduce the existing measurements involving the lowest states of these compounds to within about 5%. The calculations yield for the first time electronic one-photon transition moments for excitation of the higher Rydberg series members, from the $A^2\Pi$, $C^2\Pi$ or $D^2\Sigma^+$ intermediate states. Permanent dipole moments for the higher Rydberg states have also been evaluated. It is found that the dipolar ion core causes an 'internal' Stark effect to appear, such that certain series are characterized by strong positive dipole moments and other series are characterized by strong negative dipole moments.

1. Introduction

The alkaline earth monohalides (MX) are strongly dipolar systems consisting of ionic doubly-closed-shell cores $M^{++}X^{-}$ carrying a positive charge, with an additional polarizable unpaired electron which moves in the field created by the core. Dipole moments have been measured in the $X^2\Sigma^+$ ground state^{1,2} and in the $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ and $C^2\Pi$ excited states^{3,4} of several of these compounds, and $X-A$, $X-B$ and $X-C$ dipole transition moments have also been determined⁵ from lifetime measurements. Most of these data have been interpreted semi-quantitatively in terms of electrostatic polarization models⁶⁻⁹, designed to represent the unpaired electron. They have also been accounted for, more quantitatively, by *ab initio* theory^{10,11}. A notable feature is the reversal of polarization in the C state, where the lone electron is polarized towards the negative X^{-} ligand, revealing a slight tendency towards a $M^{++}X^{--}$ structure and resulting in a particularly large value of the dipole moment³.

Recent interest in the alkaline earth monohalide compounds has focussed on the Rydberg states of CaF , BaF and $CaCl$ which have been observed up to $n \approx 20$ and afford beautiful examples of strong l -mixing induced by the core dipole moment¹²⁻¹⁵. These series have been excited in optical-optical double resonance experiments primarily through the $A^2\Pi$ or $C^2\Pi$ states, and much effort has gone into explaining the complicated electronic and rovibronic structures observed in the highly excited states¹⁵⁻¹⁹. On the other hand no attempt has been made to account for the observed intensities of the series, which vary quite considerably depending on the particular series excited and on the resonant intermediate state chosen in the experiment.

With the present work we intend to fill this gap. We use the wavefunctions calculated with our previously developed variational R-matrix approach combined with generalized quantum defect theory^{17,19}, in order to evaluate the electronic dipole transition moments relevant to the double-resonance experiments on CaF and $CaCl$ as functions of energy along the various series. This work is intended as an initial step towards predicting intensities of optical-optical-microwave triple resonance experiments carried out on alkaline earth monohalide compounds. Such experiments are underway²⁰, and might be guided usefully if sufficiently reliable predictions of level positions and transition intensities can be made. Permanent dipole moment values for the higher states of CaF and $CaCl$ are also obtained. Finally, we also use our

R-matrix wavefunctions in order to evaluate the $X-X$, $A-A$, $B-B$ and $C-C$ (and a few higher) permanent, as well as the $X-A$, $X-B$ and $X-C$ transition dipole moments: this allows us to ascertain that our wavefunctions are reasonably realistic. We find indeed that our calculated moments involving the lowest states agree quite well with the available experimental data and *ab initio* calculations.

2. Theory

A detailed account of our approach which combines the variational R-matrix method with generalized quantum defect theory has been given in a previous paper¹⁷. The method takes specific account of the fact that the lone electron experiences vastly different physical circumstances in different regions of space. The partitioning of space into different regions is illustrated in Fig. 1. There are basically three zones: Region I is the region occupied by the doubly charged metal atom ion core. The interactions with the X^- ligand are dwarfed here by the strong electrostatic interactions within the metal ion. The presence of the ligand merely causes a shift of the electron energy, which therefore has an effective value that differs locally from the asymptotic value¹⁷. The electron's motion in the atomic region is thus separable in spherical coordinates centered on the metal nucleus. Another type of separability holds in the *asymptotic* region III where the electron motion is separable in elliptical coordinates. The core field here approaches that of a positive unit charge with a superposed dipole term produced by the combined action of the metal atom and the ligand¹⁷. Region II is situated between regions I and III and corresponds to the *valence* or *reaction* region where neither factorization holds. Instead, the electron undergoes scattering off both the ligand and the metal ion, and in addition it experiences complicated polarization interactions. The expression for the effective molecular potential in this region is given in Eq.(5) of Ref. 17.

The calculation begins in region I. The many-electron interactions in the metal ion are represented here by a model potential determined previously in atomic studies. Using this potential we propagate the atomic radial electron wavefunction $u_l(r_1)$ separately for each l value outward to the boundary

of region I. The set of values $b_l = -u'_l/u_l$ of the logarithmic derivative on the boundary $r_1 = r_{1a}$ separating regions I and II serves as the input inner boundary condition for the subsequent second stage of the calculation which pertains to the valence region.

In the valence region a variational R-matrix treatment is carried out. The calculation is set up in terms of spherical coordinates and spans the zone $r_{1a} \leq r \leq r_{1b}$ (cf. Fig. 1). The calculation yields a set of eigenvalues $b_\beta = -\Psi_\beta^{II}/\Psi_\beta^{II'}$ for the logarithmic derivative on the spherical outer boundary r_{1b} of the reaction zone. Ψ_β^{II} are the corresponding eigenfunctions. They are l -mixed, but each of their l -components has the specific b_l value on the inner boundary $r = r_{1a}$ determined in the first stage of the computation. The variational calculation in region II is set up in terms of a basis of phase-shifted radial sin functions $v_{ml}(r_1)$ (see Ref. 17 for details) multiplied by spherical harmonics,

$$\psi_{ml}^{(\lambda)}(r_1, \theta_1, \phi) = Y_{l\lambda}(\theta_1, \phi) \frac{1}{r_1} v_{ml}(r_1). \quad (1)$$

Each eigensolution Ψ_β^{II} , for given values of λ and energy ϵ , is a superposition of the type

$$\Psi_\beta^{II}(r_1, \theta_1, \phi) = \sum_{m,l} a_{ml,\beta}^{(\lambda)} \psi_{ml}^{(\lambda)}. \quad (2)$$

The coefficients $a_{ml,\beta}^{(\lambda)}$ together with the logarithmic derivatives $b_\beta^{(\lambda)}$ constitute the main result of the variational calculation and enable the Ψ_β 's to be constructed point by point, throughout region II. Each eigensolution Ψ_β is now readily extended back into region I. The required superposition is

$$\Psi_\beta^I(r_1, \theta_1, \phi) = \sum_l N_{l\beta}^{(\lambda)} Y_{l\lambda}(\theta_1, \phi) \frac{1}{r_1} u_l(r_1) \quad (3a)$$

with coefficients

$$N_{l\beta}^{(\lambda)} = \frac{\sum_m a_{ml,\beta}^{(\lambda)} v_{ml}(r_{1a})}{u_l(r_{1a})}. \quad (3b)$$

In the elliptic asymptotic zone III ($\xi \geq \xi_0$, cf Fig. 1) on the other hand, each Ψ_β is represented in elliptic coordinates $\xi = (r_1 + r_2)/R$, $\eta = (r_1 - r_2)/R$ (r_1, r_2 are the electron distances from the centers 1 and 2, respectively, and R is the internuclear distance), as a scattering superposition of energy-normalized regular and irregular elliptic radial channel functions, $\bar{f}_i(\xi)$ and $\bar{g}_i(\xi)$:

$$\Psi_\beta^{III}(\xi, \eta, \phi) = \sum_i \bar{Y}_{i\lambda}(\eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} [\bar{f}_i(\xi) I_{i\beta} - \bar{g}_i(\xi) J_{i\beta}]. \quad (4a)$$

Here the $\tilde{Y}_{\tilde{l}\lambda}(\eta, \phi)$ are the elliptical analogs of the spherical harmonics with \tilde{l} the generalized orbital angular momentum quantum number (see Ref. 17 for details). The radial channel functions are evaluated in phase-amplitude form,

$$\tilde{f}(\xi) = (\pi)^{-\frac{1}{2}} \alpha(\xi) \sin \left[\int_{\xi'=1}^{\xi} \frac{1}{[\alpha(\xi')]^2} d\xi' \right], \quad (4b)$$

and an analogous expression for \tilde{g} with \sin replaced by $-\cos$. Note that \tilde{f} , \tilde{g} and α depend on the energy ϵ as well as on \tilde{l} and λ . $\alpha(\xi)$ is the amplitude function. It is smooth, i.e. does not have the nodes characterizing \tilde{f} and \tilde{g} , and it obeys Milne's inhomogeneous differential equation²¹. Recipes for its numerical integration for arbitrary energy are discussed in Ref. 22. The amplitude function $\alpha(\xi)$ is asymptotically divergent for negative energies, i.e. below the ionization threshold, and the same is therefore generally true for the channel functions \tilde{f} and \tilde{g} . The extension of Ψ_{β} into region III is finally achieved by choosing the superposition coefficients $I_{\tilde{l}\beta}$ and $J_{\tilde{l}\beta}$ in Eq.(4a) such that Ψ_{β} and its radial derivative be continuous functions across the elliptical boundary $\xi = \xi_0$. Explicit expressions can be found in Ref. 17. The matrices I and J also yield the reaction matrix which is given by $K = JI^{-1}$.

The eigenfunctions Ψ_{β} are at this point defined throughout regions I, II and III, and their number is equal to the number of l partial waves included in the basis set Eq.(1) in the valence region II. Bound states ν can now be found by superposing the Ψ_{β} 's once again, according to

$$\Psi_{\nu\lambda} = \sum_{\beta} \Psi_{\beta}^{(\lambda)} B_{\beta}^{(\nu\lambda)} \quad (5a)$$

(where for the sake of completeness we have added the label λ). For $\xi \geq \xi_0$ this expression takes the form

$$\Psi_{\nu\lambda} = \sum_{\tilde{l}} \tilde{Y}_{\tilde{l}\lambda}(\eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} [\tilde{f}_{\tilde{l}}(\xi) \sum_{\beta} (I_{\tilde{l}\beta} B_{\beta}^{(\nu\lambda)}) - \tilde{g}_{\tilde{l}}(\xi) \sum_{\beta} (J_{\tilde{l}\beta} B_{\beta}^{(\nu\lambda)})]. \quad (5b)$$

Energies must be found and the coefficients B_{β} determined such that the asymptotic divergence is eliminated in each channel \tilde{l} . This is the bound state boundary condition of generalized multichannel quantum defect theory^{23,22} (GMQDT) which is expressed in terms of the matrices I and J and the (bounded) phase accumulation integrals $\phi(\infty) = \int_{\xi=1}^{\infty} 1/[\alpha(\xi)]^2 d\xi$.

In practice numerical divergences for large ξ values cannot be avoided if Eq.(5b) is used directly. We therefore determine the bound state energies

$\epsilon_\nu = -1/\nu^2$ by GMQDT in a first step, and subsequently integrate the radial function for each \bar{l} inward with the correct ϵ_ν , starting from a suitably large value ξ_{max} and setting the wavefunction to zero at the starting point. Comparison with Eq.(5) at $\xi = \xi_0$ for various η values then serves as a check of the success of the calculation. Eq.(5a) is used for all values $\xi \leq \xi_0$. The overall phase of each wavefunction $\Psi_{\nu\lambda}$ depends on the signs of the coefficients $a_{mi,\beta}^{(\lambda)}$ in Eq.(2) which themselves are determined to within an arbitrary overall sign. In order to have a consistent phase convention we have therefore searched for the maximum of each $|\Psi_{\nu\lambda}|$ on the half-circle $r_1 = r_{1a}$, $\phi = 0$ (i.e. on the boundary of the M^{++} atom) and chosen $\Psi_{\nu\lambda}$ to be positive at this point.

Once a set of normalized real bound state wavefunctions $\Psi_{\nu\lambda}$ has been evaluated on a suitable spherical or elliptical point grid, it is a straightforward matter to evaluate the permanent dipole moment

$$Q_1(\nu\lambda, \nu\lambda) = Q_1(MX^+) + c(\lambda, \lambda) \langle \Psi_{\nu\lambda} | -er[1 - h(r)] | \Psi_{\nu\lambda} \rangle \quad (6a)$$

for a given state $\nu\lambda$ using Simpson's rule, or alternatively calculate the electric dipole transition moment

$$d(\nu\lambda, \nu'\lambda') = c(\lambda, \lambda') \langle \Psi_{\nu\lambda} | -er[1 - h(r)] | \Psi_{\nu'\lambda'} \rangle. \quad (6b)$$

connecting two states. $Q_1(MX^+)$ is the dipole moment of the ion core which must be referred to the same origin as r . The integration in Eq.(6) is carried out over ξ and η or, more conveniently, over r_1 and θ_1 . The factor

$$c(\lambda, \lambda') = \delta_{\lambda,\lambda'} + \frac{1}{2}(1 - \delta_{\lambda,\lambda'}) \sqrt{1 + \delta_{\lambda,0}} \sqrt{1 + \delta_{\lambda',0}} \quad (7a)$$

arises from the integration over ϕ . (We used real angular factors normalized to unity and evaluated the matrix element of the z or x component of the dipole operator, respectively [$\phi = 0$]). The functions $h(r)$ in Eq.(6) are polarization corrections to the dipole operator^{24,25} which must be introduced since we treat a many-electron problem in an effective one-electron approximation. This correction contributes up to about 10% to the calculated dipole moments in the present case. In our application it takes the form

$$h(r) = \frac{\alpha_1 f_1(r_1)}{r_1^3} + \frac{\alpha_2 f_2(r_2)}{r_2^3}, \quad (7b)$$

where α_1 and α_2 are the effective dipole polarizabilities of the metal ion M^{++} and the halogen ion X^- , respectively (cf. Ref. 17), while f_i are the customary exponential cutoff functions for the polarization potentials²⁵,

$$f_i(r_i) = \left[1 - e^{-\left(\frac{r_i}{r_{ic}}\right)^6} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7c)$$

The values taken for the effective polarizabilities α_i and the cutoff radii r_{ic} are the same as in Refs. 17 and 19.

3. Results

a. *Ab initio* calculation of the dipole moment of CaF^+

In order to evaluate the dipole moments of the neutral species, CaF and $CaCl$, according to Eq.(6a) we require the ion core dipole moments of their ion cores as functions of the internuclear distance, because the equilibrium internuclear distances (R_e) of the neutral species differ somewhat from those of their positive ions. The effective potential seen by the valence electron is expressed in Ref. 17 in terms of the charges of the atomic constituents, Z_1 and Z_2 , and of their effective dipole polarizabilities, α_1 and α_2 ('elliptical polarization model'). The corresponding ion core dipole moment defined with respect to the molecular midpoint is given by¹⁷

$$Q_1 = \frac{R}{2}(Z_2^{eff} - Z_1^{eff}) \quad (8a)$$

with

$$Z_1^{eff} = Z_1 \left(1 - \frac{2\alpha_2}{R^3} - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{R^6} \right), \quad (8b)$$

and where Z_2^{eff} is defined accordingly. The values Q_1 and derivatives $\partial Q_1/\partial R$ obtained from Eq.(8) with $Z_1 = 2$, $Z_2 = -1$ and the values α_i and R from Refs. 17 and 19, corrected for reference to the center of mass, are given in Table 1 for CaF and $CaCl$. While we know that Eq.(8) with appropriate choices of α_1 and α_2 yields quite realistic values of the core dipole moment, there is no evidence that the same is true with regard to the R - derivative obtained from this expression. We have therefore made MRCI *ab initio* calculations of the ground states of CaF and $CaCl$ and their ions which we now discuss.

The *ab initio* method of calculation for $CaCl^+$ has been described before¹⁹. The calculation for CaF^+ has been done with a similar method as in $CaCl^+$. We are going to describe here only the differences.

We began with the optimal basis for the ground state of the fluorine atom consisting of $10s6p$ Gaussian type orbitals (GTOs). Then $1s1p$ GTOs

were added to minimize the energy of the fluorine cation. The total energy of F^- calculated at the Hartree-Fock (HF) level is -99.454543 hartree. These primitive basis functions were then contracted to $8s6p$ atomic basis functions. One optimal d -type GTO was added to minimize the CaF^+ energy near the experimental equilibrium distance. The MOLCAS programme²⁶ was used to calculate the ground state of CaF^+ . At the multi-configuration (MC) HF level, the six highest lying electrons of CaF^+ were allowed to make all possible configurations within an active space consisting of eight molecular orbitals (MOs), four σ and two π . This can correctly describe the bond breaking. The canonical MOs obtained from the MCHF were used as a basis for the multi-reference (MR) configuration interaction (CI) calculations. The same active space as in the MCHF was used in the MRCI, then all possible single and double excitations were allowed into all virtual orbitals. The total number of the configuration state functions included in the MRCI is 658,952.

The resulting dipole moment values for the ion cores are reported in Table 1, while the ground state dipole moments of the neutrals are given in Tables 2 and 3 and will be discussed in Sec. 3b. Table 1 shows that the dipole moment values obtained *ab initio* and with the elliptical polarization model for $R = R_2^+$ agree to within less than 10%, while the R^- derivatives appear to be largely overestimated by the elliptical polarization model as they are seen to differ by 20% for CaF^+ and by almost 50% for $CaCl^+$. In the following we shall use the *ab initio* values.

b. Low Rydberg states

The R-matrix calculations on CaF and $CaCl$ have been done in exactly the same manner as described in Refs. 17 and 19. The dipole and transition moments obtained with Eq.(6) involving the lowest X , A , B and C (and a few more) states are listed in Table 2 for CaF and in Table 3 for $CaCl$. For comparison we also give the corresponding experimental values as well as previous theoretical values and, for the ground states, our present MRCI results. It can be seen that the overall agreement between the calculated and observed values, where the latter are available, is quite good. Indeed, our results compare quite favorably even with the best *ab initio* calculations, and they appear to be distinctly better than those obtained with the ligand-field model. We conclude that our wavefunctions are quite realistic even for the

lowest states of CaF and $CaCl$, and that the alkaline earth monohalides are ‘Rydberg molecules’ in the sense that all their states including the ground state naturally fit into Rydberg series and can be theoretically treated in this way.

The ‘normal’ and ‘reversed’ polarizations in the first excited Π states are nicely demonstrated by our calculations. Recall that we evaluate the contribution $\langle \Psi | (-er) | \Psi \rangle$ of the unpaired electron with respect to the Ca nucleus. A positive value of the integral therefore indicates that the electron is ‘to the left’ of the metal nucleus, i.e. polarized away from the halogen negative ion. A negative value on the other hand indicates that the electron is ‘to the right’ of the metal nucleus, i.e. polarized *towards* the negative ion. Notice how in Tables 2 and 3 the valence electron contribution is indeed calculated positive for the A state and negative for the C state in both molecules. In the D state of both molecules the Rydberg electron is polarized so strongly ‘towards the left’, i.e. away from the halogen atom, so that its positive contribution overcomes the negative contribution of the ion core and yields a *positive* overall dipole moment. This peculiar sign change of the dipole moment has been noted before by Bündgen *et al*¹⁰ and will be discussed further in Sec. 3d below.

Fig. 2 illustrates this further for CaF : the calculated contribution of the lone electron may be subtracted from the observed dipole moment values of Ernst and Kändler³ (with signs adjusted so that they correspond to our calculations), to yield the value of the free ion core. Fig. 2 shows that the ion dipole moment values deduced in this way are remarkably consistent with the *ab initio* value. A slight adjustment by $+0.04ea_0$ (1.2%), giving

$$Q_1(CaF^+) = -3.42ea_0 \quad (R = 3.54a_0, \text{ center of mass})$$

would bring the observed and calculated values even more closely into line. This value then is very nearly consistent with the experimental value, $-3.1 \pm 0.3 ea_0$, obtained recently¹⁸ from the observed splittings of the $f\lambda$ states in CaF . No adjustment is required in the case of $CaCl$. Tables 2 and 3 predict an even more pronounced reversal of polarization for the $E^2\Sigma^+$ state where, in the case of $CaCl$, we predict a dipole moment of close to 16 Debye.

c. Transition moments involving higher Rydberg states

The double resonance experiments on *CaF* have been carried out with the $A^2\Pi$ and $C^2\Pi$ states used as intermediate resonant states^{12,15}, while the experiments on *CaCl* have been carried out with the $A^2\Pi$ and $D^2\Sigma^+$ states used as intermediate resonant states¹⁴. Figs. 3 (*CaF*) and 4 (*CaCl*) depict our calculated electronic transition moments corresponding to these experiments. The quantities plotted correspond to energy normalization for the upper states, i.e. the transition moments have been multiplied by a factor $\nu^{3/2}$ where ν is the effective principal quantum number of the upper state. The transition moments are plotted for each Rydberg series as a function of ν itself: it can be seen that the various energy-normalized transition moments are smooth functions of the energy and, as one would expect on the basis of the ' $(\nu)^{-3}$ scaling rule', they become more or less constant for the higher ν values. While Refs. 12, 14 and 15 do not report quantitative intensities, they do give qualitative indications as to which series are observed strongest and which are absent in a given experiment. As shown by Figs. 3 and 4, our calculations are on the whole consistent with the observations. To give just one example concerning the *CaF* molecule (Fig. 3), excitation from the *A* intermediate state produces only core penetrating series, mixtures of *s*, *p* and *d* states, while excitation from the *C* state leads mainly to excitation of the less core-penetrating *f* series¹⁵. This behavior can be understood qualitatively on the basis of the $\Delta l = +1$ propensity rule, because the *A* state is the lowest member of the $0.98^2\Pi(\tilde{p}^-)$ series, whereas the *C* state is the lowest member of the $0.45^2\Pi(\tilde{d} + \tilde{f}^-)$ series¹⁷. The only disagreement between our calculations and the available experimental intensity information concerns the $n.30^2\Pi$ series in *CaCl*. We predict this series to have the strongest transition moment of all the $^2\Pi$ series in excitation via the *A* as well as via the *D* intermediate state (Fig. 4). However, this series has not been identified in Ref. 14 where both experimental schemes were used. On the other hand Clevenger³² informs us that he identified portions of the $n.30$ series which he found to appear strongly in excitation through the *D* intermediate state. This observation is indicated in brackets in Fig. 4. Clevenger did not however carry out optical-optical double resonance experiments by using the *A* intermediate state.

The relative signs, amplitudes and energy dependences of dipole transition matrix elements in molecules in general result from the combined effects of *l*- mixing and the relative positions of the radial nodes of the excited state and lower state wavefunctions. Minima in the ionization cross section

or Rydberg series excitation cross section are known as Cooper minima³³ and reveal a change of the sign of transition moment as the energy varies. They are associated with the radial nodal structure of the Rydberg wavefunctions, more precisely with the fact that as the energy increases the de Broglie wavelength near the core decreases, and therefore the radial nodes tend to move to shorter distances. In an earlier study of doubly resonant excitation in the *NO* molecule it has been possible to separately identify a Cooper minimum as well as the channel interference effects due to strong $s \approx d$ mixing³⁴. These effects are more difficult to disentangle in the present much more strongly dipolar systems where the electron angular and radial motions in the valence region are more strongly correlated. The sign changes visible in Figs. 3 and 4 for $\nu \approx 3$ to 4 are of such a 'mixed' type: they arise from the fact that the l -mixing itself is modified as the spatial extent of the wave function increases. Take the example of the $A^2\Pi \rightarrow 0.49^2\Sigma^+$ series in *CaCl* (Fig. 4a) where we see a sign change to occur between $\nu = 2.53$ (*D* state) and $\nu = 3.51$: for $\nu = 2.5$ the electron wavefunction is still centered mainly on the Ca^{++} ion and has primarily s character similar to the *X* ground state. For $\nu = 3.5$ the wavefunction distribution has grown around the Cl^- as well, and is now of mixed $s+d$ type with a changed sign on the metal core boundary (see Section 2 for our sign convention). For $\nu > 4$ the l -mixture of the $0.49^2\Sigma^+$ series no longer changes substantially, and the corresponding transition moments in Fig. 4a are seen to evolve smoothly with ν . A similar analysis applies to the other sign changes that are apparent in Figs. 3 and 4 for low ν values.

d. Permanent dipole moments in higher Rydberg states

Fig. 5 depicts the permanent dipole moments calculated up to $\nu \approx 9$ for the various Rydberg series of *CaF*, plotted as functions of the effective principal number. The dipole moments increase roughly with ν^2 ; we therefore have plotted *reduced* values, by dividing the dipole moment Q_1 by the Rydberg orbital radius $2\nu^2$. Fig. 5 shows that the positive sign of the permanent dipole moment noted in Sec. 3b for the $D^2\Sigma^+$ ($2.55^2\Sigma^+$) state, is characteristic of the whole series of which *D* is the second member. The lowest member of the series, *X*, is the only exception. The figure shows further that this reversal of the sign of the dipole moment is predicted to occur for all molecular symmetries. Considering the $^2\Pi$ symmetry as example, we have the $n.98^2\Pi$

series which begins with the A state, and all members (again with the exception of the lowest member, A) have *positive* dipole moments within the sign convention adopted here: these are "red" states where the electron cloud is polarized in the direction of lower potential energies, i.e. "down field". On the other hand, the $n.36$ series begins with the C state and is characterized by reversed polarization towards the ligand. All members of this series are seen to be predicted with a *negative* dipole moment: these are "blue" states in the sense that the Rydberg electron is polarized "up field", i.e. in the direction where the potential energy is higher. The third ${}^2\Pi$ series, $n.07{}^2\Pi$ ($n \geq 4$), exhibits an intermediate behavior: with $\bar{l} \approx 3$ this is the least penetrating of the Π series, in other words, the most atomic-like characterized by the smallest permanent dipole moments. The Σ^+ and Δ Rydberg series show an analogous overall behavior.

4. Conclusion

The dipole moment and transition moments in the lowest states of CaF and $CaCl$ presented in Tables 2 and 3 of this work confirm that the effective one-electron R-matrix approach is reliable for these ionic systems containing two closed-shell atomic ions and, at least near $R = R_e$, appears to compete successfully with *ab initio* theory. Our description of these molecules specifically uses wavefunctions (or wavefunction expansions) that fully account for the differing physical circumstances encountered by the valence or Rydberg electron in different regions of space. The approach is based on a careful design of deliberately limited basis sets for wavefunction expansion, in contrast to extended basis sets, such as those used in large-scale quantum-chemical calculations.

The dipole transition moments illustrated by Figs. 3 and 4 for various Rydberg channels of CaF and $CaCl$ represent to our knowledge the first quantitative account of intensities in higher Rydberg states of the alkaline earth monohalides. We plan to combine these data with our MQDT approach to the analysis of the observed rovibronic interactions¹⁸. These calculations will then yield rotationally resolved theoretical double resonance spectra, which hopefully should aid the further analysis of existing data, involving, for ex-

ample, the characterization of the elusive g states. Beyond this, we hope to be in a position to make reliable predictions of the positions and linestrengths of microwave transitions²⁰ leading into the manifold of higher orbital angular momentum states.

Our calculations confirm the substantial variations of the permanent dipole moments in the lower state manifold of the alkaline earth halides which had been noticed before, but which we show to be part of the characteristics of whole Rydberg series rather than just individual states. The reversal of the dipole moment in certain Rydberg components is reminiscent of the Stark effect. The phenomenon differs from the usual Stark effect in that it arises from an *internal* electric field, produced by the dipolar ion core, rather than an external field. The characteristically different dipole moments of the various series are analogous to the up-field "blue" and down-field "red" components of the linear Stark effect in atoms and molecules. The generality, the implications (and possibly even applications) of the "internal Stark" effect remain to be explored. The internal "molecular switch" can be operated efficiently by photons. For instance, the dipole moments of the C and D states of CaF , separated by just 57cm^{-1} , differ by no less than $5.6e a_0$ (14 *Debye*) according to our calculations. to be compared with an average radius $\bar{r}_1 \approx 10a_0$ of the Rydberg electron radial distribution in the two states. As a result, even the signs of the dipole moments in the two states are different, and an optical transition induced by submillimeter radiation will be able to switch the polarity of the molecule.

Acknowledgments

We thank Dr. E. R. Grant (West-Lafayette) for his critical reading of the manuscript and for helpful comments.

References

- ¹ W. J. Childs, L. S. Goodman, U. Nielsen, and V. Pfeufer, *J. Chem. Phys.* **80**, 2283 (1984).
- ² W. E. Ernst, S. Kindt, K. P. R. Nair and T. Törring, *Phys. Rev. A* **29**, 1158 (1984).
- ³ W. E. Ernst and J. Kändler, *Phys. Rev. A* **39**, R1575 (1989).
- ⁴ W. E. Ernst and J. Kändler, *Phys. Rev. A* **33**, R3588 (1986).
- ⁵ P. J. Dagdigian, H. W. Cruse and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **60**, 2330 (1974).
- ⁶ T. Törring, W. E. Ernst and S. Kindt, *J. Chem. Phys.* **81**, 4614 (1984).
- ⁷ S. F. Rice, H. Martin and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, 5023 (1985).
- ⁸ T. Törring, W. E. Ernst and J. Kändler, *J. Chem. Phys.* **90**, 4927 (1989).
- ⁹ A. R. Allouche, G. Wannous and M. Aubert-Frécon, *Chem. Phys.* **170**, 11 (1993).
- ¹⁰ P. Bündgen, B. Engels and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 407 (1991).
- ¹¹ N. Honjou, G. F. Adams and D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **79**, 4376 (1983).
- ¹² J. E. Murphy, J. M. Berg, A. J. Merer, N. A. Harris and R. W. Field, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1861 (1990).
- ¹³ Z. J. Jakubek and R. W. Field, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2167 (1994).
- ¹⁴ J. Li, Y. Liu, D. B. Moss, C. M. Gittins, N. A. Harris and R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 403 (1999).
- ¹⁵ C. M. Gittins, N. A. Harris, Ma Hui and R. W. Field, *Can. J. Phys.* (2001, in press).
- ¹⁶ J. E. Murphy, E. Friedman-Hill and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **103**, 6459 (1995).
- ¹⁷ M. Arif, Ch. Jungen and A. L. Roche, *J. Chem. Phys.* **106**, 4102 (1997).
- ¹⁸ Ch. Jungen and A. L. Roche, *Can. J. Phys.* (2001, in press).
- ¹⁹ S. Raouafi, G.-H. Jeung and Ch. Jungen, *J. Mol. Spectrosc.* **196**, 248 (1999).
- ²⁰ R. W. Field (private communication).
- ²¹ W. E. Milne, *Phys. Rev.* **35**, 863 (1930).
- ²² F. Texier and Ch. Jungen *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 2495 (2000).
- ²³ C. H. Greene, A. R. P. Rau and U. Fano *Phys. Rev. A* **26**, 2441 (1982).

- ²⁴ S. Hameed, A. Herzenberg and M. G. James, *J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.)* **1**, 822 (1968).
- ²⁵ A. Henriot *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18**, 3085 (1985).
- ²⁶ Version 4.0: K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Sejo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn and P.-O. Widmark, Lund University, Sweden (1997).
- ²⁷ K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979).
- ²⁸ J. M. Berg, J. E. Murphy, N. A. Harris and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **48**, 3012 (1993).
- ²⁹ O. Knüppel, Diplomarbeit, FU Berlin (1989).
- ³⁰ L. E. Berg, L. Klynning and H. Martin, *Physica Scripta* **22**, 216 (1980).
- ³¹ A. Pereira, *Physica Scripta* **34**, 788 (1986).
- ³² J. Clevenger, (2001. private communication).
- ³³ U. Fano and J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968).
- ³⁴ S. Fredin, D. Gauyacq, M. Horani, Ch. Jungen, G. Lefevre and F. Masnou *Mol. Phys.* **60**, 825 (1987).

Table 1 Ion core dipole moments of CaF and $CaCl$ (ea_0)^a

	<i>polarization model</i> ^b		<i>ab initio</i> ^c	
	Q_1	$\partial Q_1/\partial R$	Q_1	$\partial Q_1/\partial R$
CaF ^d	-3.47	-2.15	-3.46	-1.68
$CaCl$ ^e	-4.23	-2.65	-4.61	-1.44

^a Center of mass. The Ca nucleus is assumed to be situated on the negative z -axis while the F nucleus is assumed to be situated on the positive z -axis.

^b Eqs.(8).

^c present MRCI calculation.

^d $R = 3.54a.u.$

^e $R = 4.44a.u.$

Table 2 Dipole and transition moments of low-lying states of CaF (ea_0)^a

	<i>present</i>				<i>ab initio</i> ^b		<i>ligand field</i> ^c	
	Q_1 or d (<i>obs</i>)	$\langle \Psi_1 (-er) \Psi_2 \rangle$ (<i>calc</i>) ^d	Q_1 or d (<i>calc</i>) ^e	(<i>o-c</i>)	Q_1 or d (<i>calc</i>)	(<i>o-c</i>)	Q_1 or d (<i>calc</i>)	(<i>o-c</i>)
$X-X$	-1.21 ± 0.03^f	+1.32	-1.24^g	+0.03	-1.18 -1.03 ^h	-0.03 -0.18 ^h	-1.18	-0.03
$A-A$	-0.96 ± 0.02^i	+1.53	-1.00^g	+0.04	-1.11	+0.15	-1.61	+0.65
$B-B$	-0.81^j	+1.80	-0.73^g	-0.08	-0.87	+0.06	-2.25	+1.44
$C-C$	-3.64 ± 0.07^i	-1.15	-3.80^g	+0.17	-3.99	+0.35	-3.24	-0.40
$D-D$	-	+4.15	$+1.77^g$	-	+0.73	-	-	-
$E-E$	-	-1.42	-3.81^g	-	-	-	-	-
$X-A$	-2.34 ± 0.22^k	-2.34	-2.34	+0.00	-	-	-2.32	-0.02
$X-B$	-1.71 ± 0.13^k	-1.85	-1.85	+0.14	-	-	-	-
$X-C$	-	-0.51	-0.51	-	-	-	-0.66	-
$X-D$	-	-0.31	-0.31	-	-	-	-	-
$X-E$	-	+0.24	+0.24	-	-	-	-	-
$A-B$	-	-0.43	-0.43	-	-	-	-0.58	-
$A-C$	-	-1.18	-1.18	-	-	-	-	-
$A-D$	-	+1.93	+1.93	-	-	-	-	-
$A-E$	-	+0.31	+0.31	-	-	-	-	-
$C-B$	-	-7.33	-7.33	-	-	-	-	-
$C-D$	-	+2.13	+2.13	-	-	-	-	-
$C-E$	-	-2.41	-2.41	-	-	-	-	-

^a The Ca nucleus is assumed to be situated on the negative z -axis while the Cl nucleus is assumed to be situated on the positive z -axis. The signs of the observed values have been adjusted such as to correspond to this convention.

^b P. Bündgen, B. Engels and S. D. Peyerimhoff, Ref.10.

^c S. F. Rice, H. Martin and R. W. Field, Ref.7.

^d Contribution of the external electron evaluated according to Eqs.(6) and (7) with respect to the Ca nucleus taking $R = R_e^+ = 3.54a_0$ unless indicated otherwise.

^e To obtain Q_1 , the ion core dipole moment must be added ($[-3.46 - 1.68(R - R_e^+)]ea_0$ with respect

to the center of mass, cf. Table 1). An additional contribution of $[+1.14 + 0.32(R - R_e^+)]ea_0$ is added in order to shift the reference frame to the Ca nucleus. Note that the resulting dipole moment of the neutral species is origin-independent.

^f W. J. Childs, L. S. Goodman, U. Nielsen, and V. Pfeufer, Ref.1.

^g for $R = R_e$, with R_e values taken from Refs. 27 and 28.

^h present MRCI calculation (see section 3a).

ⁱ W. E. Ernst and J. Kändler, Ref.3.

^j O. Knüppel, Ref.29.

^k P. J. Dagdigian, H. W. Cruse and R. N. Zare, Ref.5.

Table 3 Dipole and transition moments of low-lying states of $CaCl$ (ea_0)^a

	<i>present</i>				<i>ab initio</i> ^b		<i>ligand field</i> ^c	
	Q_1 or d (<i>obs</i>)	$\langle \Psi_1 (-er) \Psi_2 \rangle$ (<i>calc</i>) ^d	Q_1 or d (<i>calc</i>) ^e	(<i>o-c</i>)	Q_1 or d (<i>calc</i>)	(<i>o-c</i>)	Q_1 or d (<i>calc</i>)	(<i>o-c</i>)
$X-X$	-1.675 ± 0.001^f	+0.97	-1.72^g	+0.04	-1.53 -1.40 ^h	-0.15 -0.28 ^h	-1.52	-0.16
$A-A$	-1.39 ± 0.04^i	+1.31	-1.37^g	-0.02	-1.49	+0.10	-1.89	+0.50
$B-B$	-1.58 ± 0.02^i	+1.06	-1.60^g	+0.02	-1.82	+0.24	-2.45	+0.87
$C-C$	-	-1.31	-4.10^g	-	-	-	-3.79	-
$D-D$	-	+5.02	$+2.47^g$	-	-	-	-	-
$E-E$	-	-3.64	-6.21^g	-	-	-	-	-
$X-A$	-2.02 ± 0.07^j	-2.18	-2.18	+0.16	-2.34	+0.32	-2.19	+0.17
$X-B$	-1.64 ± 0.08^j	-1.76	-1.76	+0.12	-1.87	+0.23	-1.62	-0.02
$X-C$	-1.02 ± 0.04^j	-0.80	-0.80	-0.22	-	-	-0.92	-0.10
$X-D$	-	-0.54	-0.54	-	-	-	-	-
$X-E$	-	+0.54	+0.54	-	-	-	-	-
$A-B$	-	-0.30	-0.30	-	-0.44	-	-0.63	-
$A-C$	-	-0.60	-0.60	-	-	-	-	-
$A-D$	-	+1.65	+1.65	-	-	-	-	-
$A-E$	-	+0.34	+0.34	-	-	-	-	-
$D-B$	-	+3.22	+3.22	-	-	-	-	-
$D-C$	-	+9.58	+9.58	-	-	-	-	-
$D-E$	-	-4.52	-4.52	-	-	-	-	-

^a The Ca nucleus is assumed to be situated on the negative z -axis while the Cl nucleus is assumed to be situated on the positive z -axis. The signs of the observed values have been adjusted such as to correspond to this convention.

^b N. Honjou, G. F. Adams and D. R. Yarkony, Ref.11.

^c A. R. Allouche, G. Wannous and M. Aubert-Frécon, Ref.9.

^d Contribution of the external electron evaluated according to Eqs.(6) and (7) with respect to the Ca nucleus taking $R = R_2^+ = 4.44a_0$ unless indicated otherwise.

^e To obtain Q_1 , the ion core dipole moment must be added ($[-4.61 - 1.44(R - R_2^+)]ea_0$ with respect

to the center of mass, cf. Table 1). An additional contribution of $[+2.07 + 0.47(R - R_e^+)]ea_0$ is added in order to shift the reference frame to the *Ca* nucleus. Note that the resulting dipole moment of the neutral species is origin-independent.

^f W. E. Ernst, S. Kindt, K. P. R. Nair and T. Törring, Ref.2.

^g for $R = R_e$, with R_e values taken from Refs. 30 and 31.

^h present MRCI calculation (see section 3a).

ⁱ W. E. Ernst and J. Kändler, Ref.4.

^j P. J. Dagdigian, H. W. Cruse and R. N. Zare, Ref.5.

Figure Captions

- Fig. 1 Schematic representation of an electron interacting with an alkaline earth halide ion: 1, metal nucleus. 2, halogen nucleus. I, atomic zone. II, molecular ('reaction' or 'valence') zone. III, asymptotic zone. The spheres $r = r_{1a}$, $r = r_{1b}$ and the ellipsoid $\xi = \xi_0$ are the boundaries used in the R- matrix calculation (cf. the text).
- Fig. 2 Dipole moments in the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ and $C^2\Pi$ states of CaF . For each state the calculated contribution of the valence (Rydberg) electron is subtracted from the observed dipole moment value from Ref. 3 (dotted arrows), to yield the dipole moment of the CaF^+ ion core (reference frame centered on the Ca nucleus). The straight horizontal line represents the *ab initio* value (this work) calculated for $R = 3.72a_0$, the average equilibrium internuclear distance of the X , A , B and C states.
- Fig. 3 Calculated energy-normalized transition moments for CaF plotted as functions of the upper state effective principal quantum number ν . Each series of upper states is labeled by $\nu_{obs}(\text{mod}1)$ taken for $\nu \approx 5$, by its symmetry, and by its approximate partial wave composition. (Observed and calculated ν values for individual states can be found in Refs. 17 and 19). The labels *not observed* and *observed strong* refer to the experiments of Refs. 15 and 14, respectively. (a) $A^2\Pi$ lower state. (b) $C^2\Pi$ lower state.
- Fig. 4 Calculated energy-normalized transition moments for $CaCl$ plotted as functions of the upper state principal quantum number ν . (a) A lower state (b) D lower state (cf. Caption for Fig. 3).
- Fig. 5 Calculated permanent dipole moments for Rydberg states of CaF . The values plotted correspond to $Q_1/(2\nu^2)$, where $2\nu^2$ is the radius of the Rydberg orbital in *a.u.*. Each series of upper states is labeled by $\nu_{obs}(\text{mod}1)$ taken for $\nu \approx 5$ and by its symmetry. (a) $^2\Sigma^+$ series, (b) $^2\Pi$ series, (c) $^2\Delta$ series.

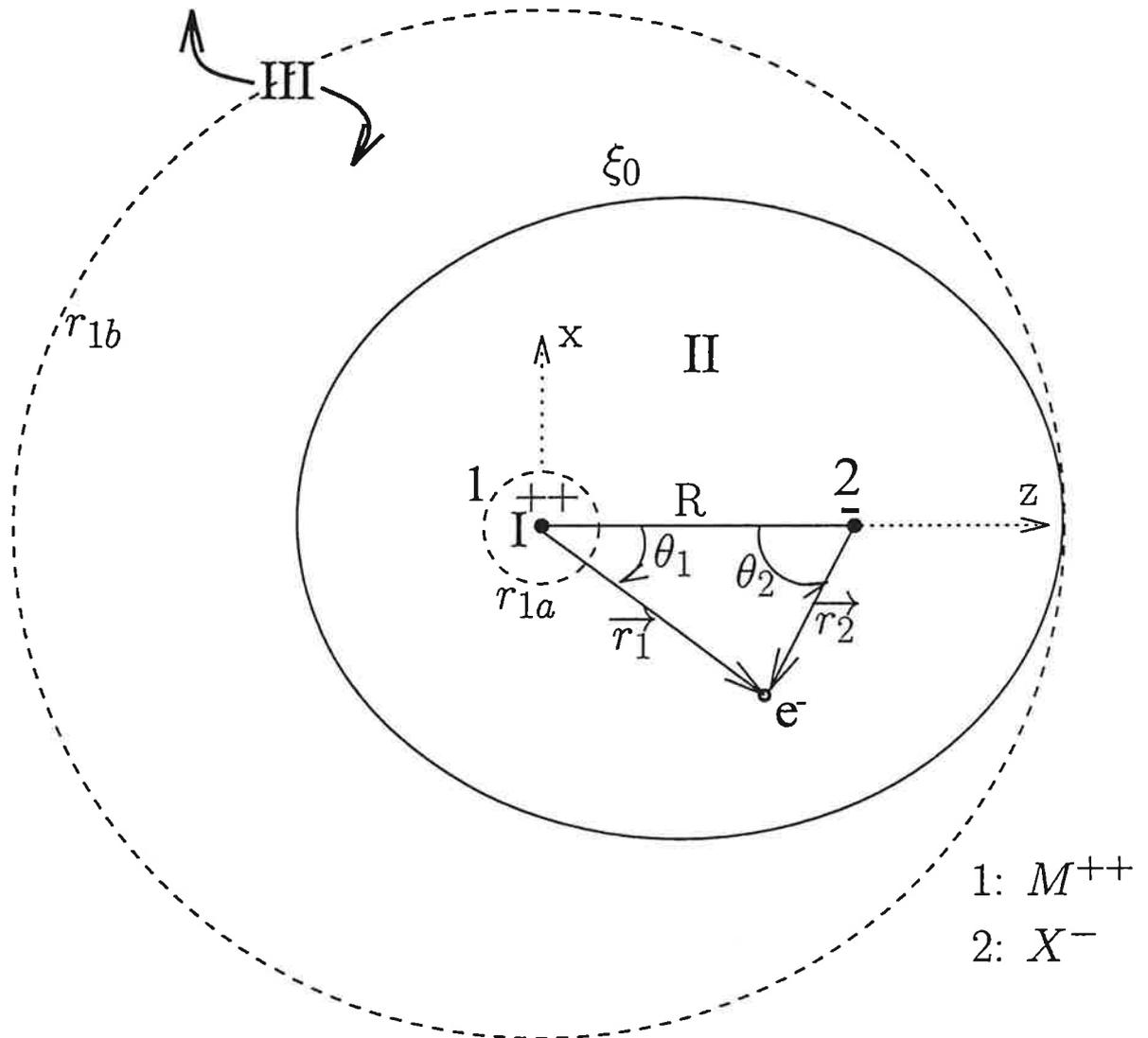


Fig. 1

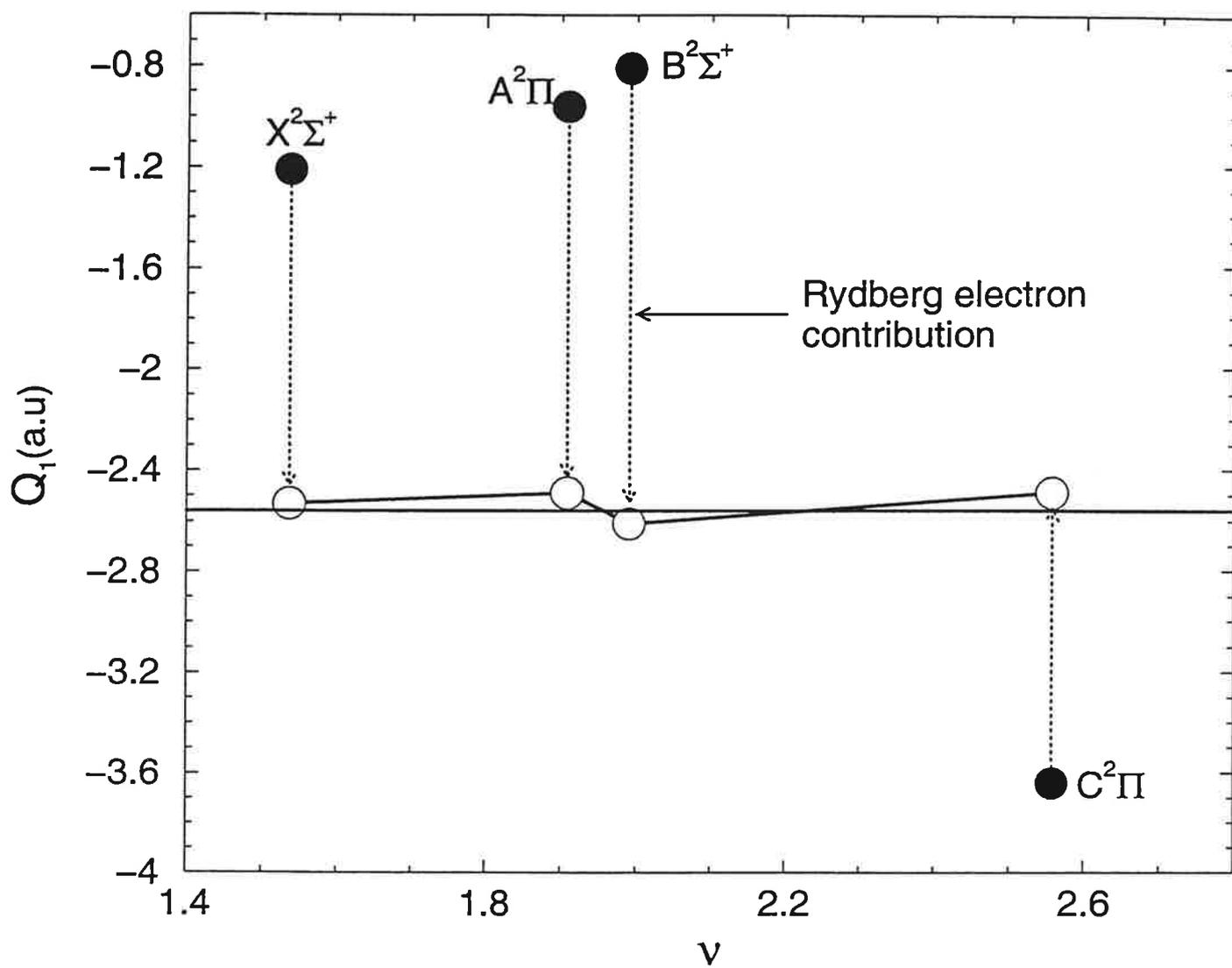


Fig. 2

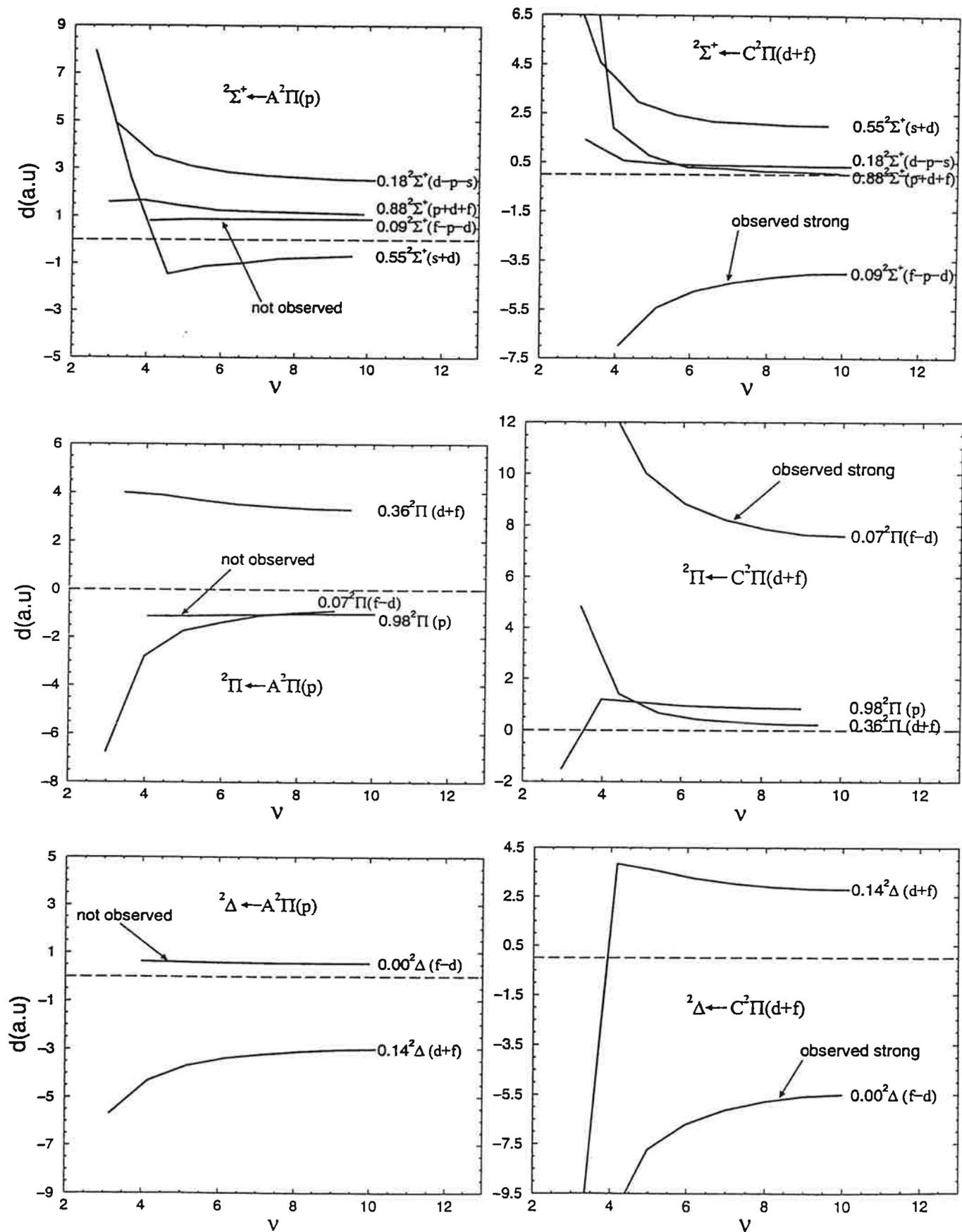


Fig. 3

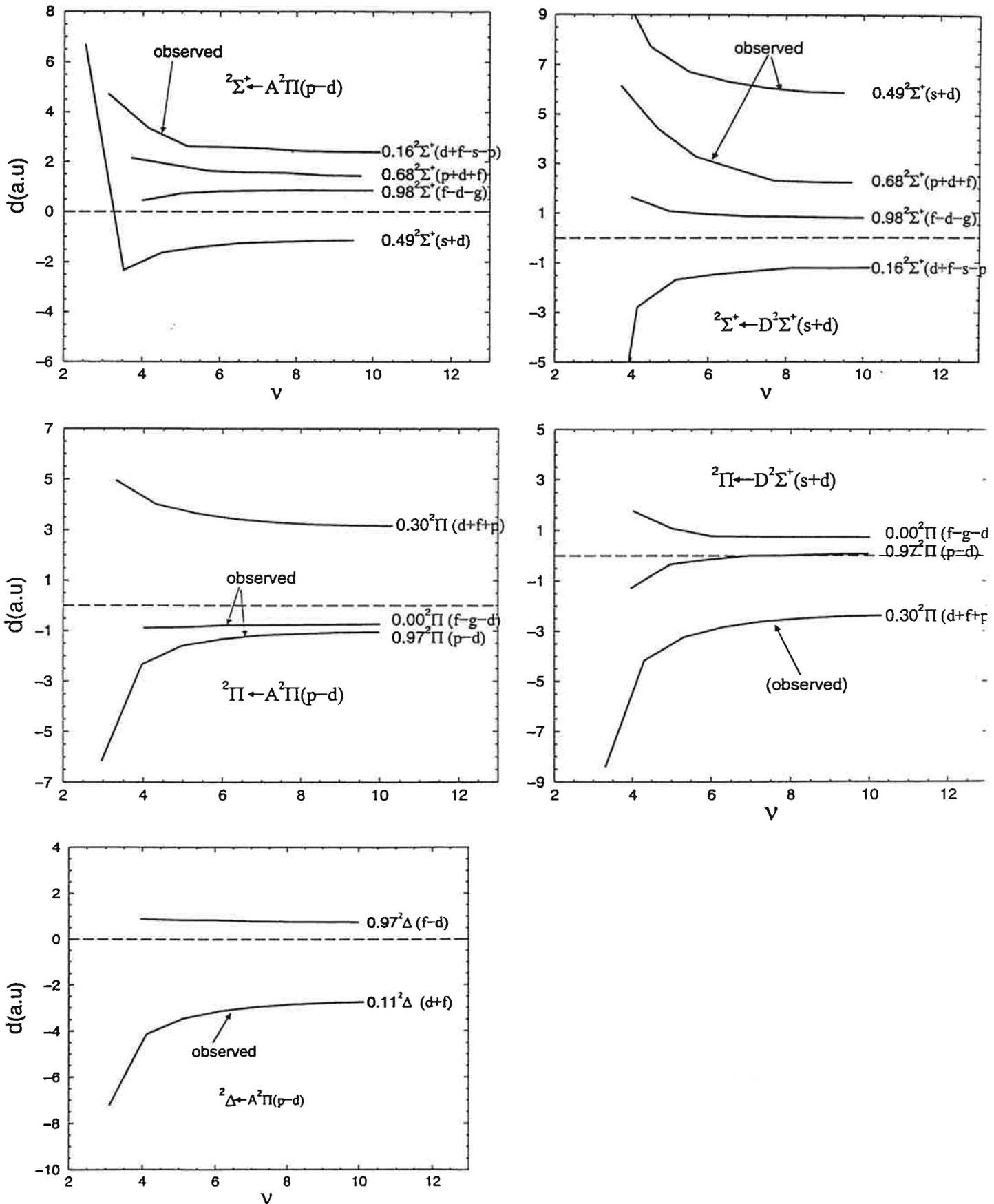


Fig. 4

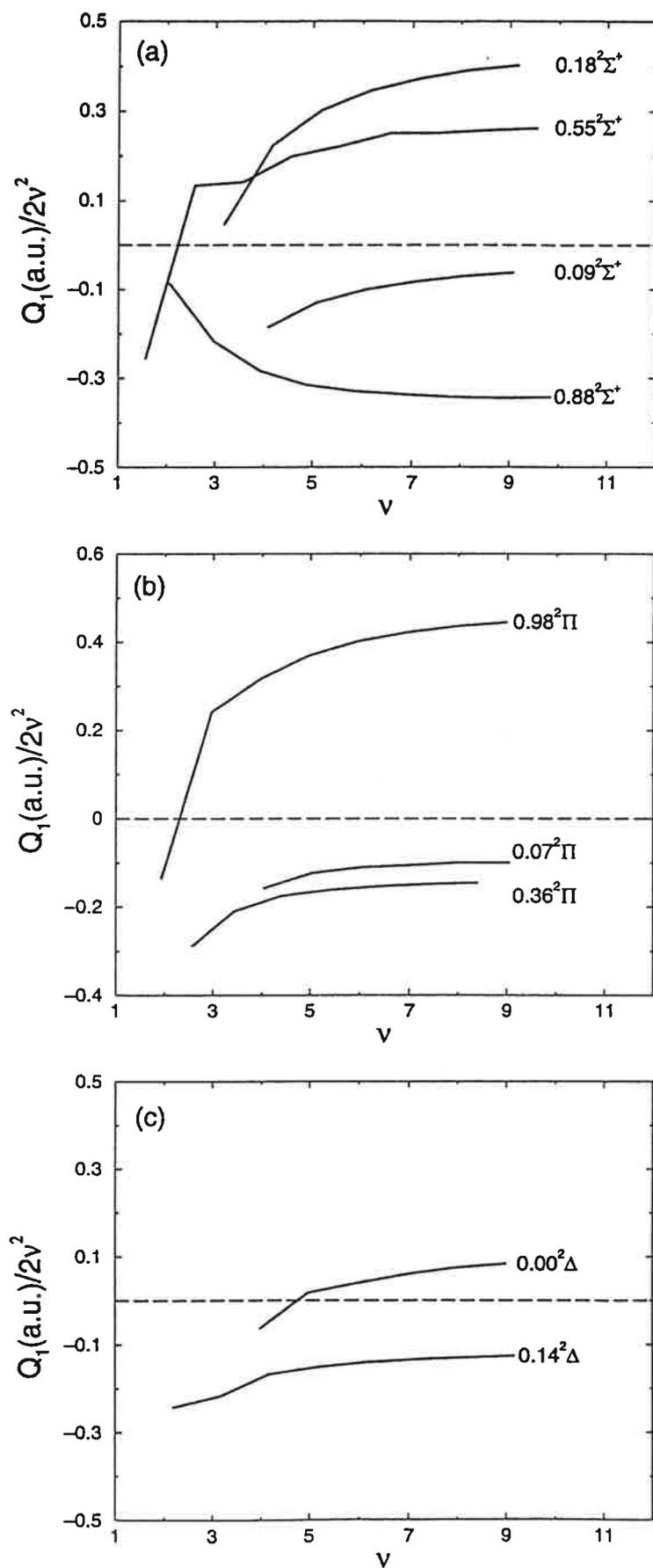


Fig. 5

Quatrième partie

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons présenté différents concepts théoriques concernant la théorie de la matrice \mathcal{R} aux voies propres et la théorie du défaut quantique à une seule voie (QDT) et sa généralisation à plusieurs voies (M.Q.D.T). Nous avons donné aussi une application de la combinaison de ces deux théories à des systèmes moléculaires fortement polaires. Dans cette application, la théorie de la matrice \mathcal{R} a été utilisée à courte portée, alors que la M.Q.D.T a été appliquée à longue portée, pour étudier l'interaction entre l'électron de Rydberg et le coeur moléculaire dans le système $M^{++}X^-e^-$, (M^{++} , X^- et e^- sont respectivement les ions métallique, halogène et l'électron de Rydberg). Cette méthode a permis pour la première fois en 1996 de déterminer les séries de Rydberg de certains systèmes moléculaires fortement polaires (CaF , BaF , ArH , KrH), qui sont difficilement étudiables par d'autres méthodes théoriques. Nous avons déterminé par ce formalisme l'ensemble des séries de Rydberg jusqu'à des valeurs élevées du nombre quantique principal de $CaCl$ et BaI (voir Chaps. 5 et 6). Ce travail a permis de reproduire avec un bon succès les résultats expérimentaux existants de R. W. Field et al. pour $CaCl$ et du groupe de J. Vergès et C. Amiot pour BaI . De plus nous sommes en mesure de faire des prédictions pour les expériences en cours; ce que l'on voit bien dans l'exemple des mesures récentes de J. Clevenger (voir § 5.3). Notre méthode a aussi permis de déterminer les fonctions d'onde électroniques dans tout l'espace. Nous avons ainsi donné le formalisme du calcul des moments dipolaires permanents et de transition entre les états de Rydberg des halogéures des alcalino-terreux, ce qui représente un élargissement du champ d'application de la méthode combinant la M.Q.D.T et la matrice \mathcal{R} . Notre application à CaF et $CaCl$ a permis d'interpréter les spectres de photoionisation de la molécule $CaCl$ entre l'état $D^2\Sigma^+$ et les séries $^2\Sigma^+$, et ceux entre l'état $A^2\Pi$ et les séries $^2\Delta$ (voir Chap. 7), spectres étudiés dans le groupe de R. W. Field par la méthode de double résonance optique-optique. Notre étude des moments dipolaires de transition de $CaCl$ a permis de montrer que les séries qui sont observées expérimentalement sont bien celles caractérisées par de forts moments dipolaires de transition calculés. Notre ambition est de pouvoir guider les expérimentateurs à choisir les états électroniques de départ pour déterminer la structure électronique de ces molécules à partir des spectres de photoionisation.

Nous avons étudié aussi la variation des défauts quantiques en fonction de la distance internucléaire dans le cas de CaF , dans le but de déterminer les états vibrationnels de cette molécule [66].

Notre étude est une méthode "quasi" ab initio. Les seules grandeurs introduites dans nos calculs sont le potentiel de Klapisch décrivant l'ion M^+ , la distance internucléaire de l'ion MX^+ , ainsi que les polarisabilités effectives des ions M^{++} et X^- . La base de calcul a été réduite à moins de 120 fonctions (dans les méthodes ab initio, les bases de calcul contiennent plusieurs centaines de fonctions). Cette étude est aussi valable dans la littérature pour les molécules lourdes (cas de BaI). Pour ces dernières molécules, il n'existe pas à notre connaissance de calculs ab initio.

Nous avons fait une étude systématique des spectres des halogénures des alcalino-terreux, comparant la variation des défauts quantiques en fonction du volume de l'atome métallique et de la polarisation de l'ion halogène. Cette étude porte sur les séries de Rydberg des molécules CaF , $CaCl$, BaF et BaI . L'énergie d'un état de Rydberg augmente si le volume de l'ion métallique croît et inversement, alors que l'énergie varie dans le sens inverse de la variation de la polarisabilité de X^- .

Une propriété importante, déduite dans ce travail, est liée au signe de la contribution dipolaire de l'électron de Rydberg dans les états de basse énergie, comme on le voit sur l'exemple des moments dipolaires des états C et D de $CaCl$ (voir table 7.3). La différence entre les moments dipolaires correspondants obtenus par nos calculs est $6.58a.u.$ ($\approx 16.7Debye$). D'après les calculs ab initio, la variation du moment dipolaire du coeur $CaCl^+$ est liée à la variation de la distance internucléaire par la relation suivante $\Delta Q_1(CaCl^+) \approx -1.44\Delta R_e(a.u.)$ (voir Table 1 du § 7.5). Ainsi cette variation du moment dipolaire correspondrait à une différence de distance internucléaire $\Delta R_e \approx 11.6a.u.$, alors qu'en réalité la différence des distances internucléaires des états C et D est $0.31a.u.$ (voir table 7.1). Ce comportement singulier est dû à la position de l'électron de Rydberg par rapport aux deux centres ioniques. En effet, l'électron de Rydberg dans l'état C , possède une contribution dipolaire négative et il est poussé dans la zone située entre Ca^{++} et Cl^- (polarisation "inverse"), par contre dans l'état D , l'électron qui possède une contribution

dipolaire positive, est poussé vers la gauche ($z < 0$, voir Fig. 3.2) de Ca^{++} (polarisation "normale"). Il en résulte une forte valeur du moment dipolaire de transition ($+9.58a.u.$) entre les états C et D . On peut observer pour la même molécule ce phénomène pour les transitions D, E et D, B, \dots etc., et pour la transition C, B pour CaF . Cette propriété est importante pour guider les expérimentateurs dans le choix des états profonds permettant d'étudier des spectres de photoionisation; ceci est en particulier le cas pour le groupe de R. W. Field qui est en train de monter une expérience de triple résonance optique-optique (TROO).

Dans notre étude, nous avons traité le centre métallique à l'aide du potentiel de Klapisch, alors que le centre halogène a été traité comme une charge ponctuelle avec un champ de polarisation associé. Nous avons utilisé cette approximation parce que la probabilité de présence de l'électron de Rydberg est beaucoup plus forte autour de l'ion métallique positif M^{++} doublement chargé que autour de l'ion halogène X^- . Un projet, à l'étude dans le groupe de Ch. Jungen, vise à éliminer cette approximation et à tenir compte de l'effet de volume de l'ion halogène, en appliquant les principes du formalisme de la théorie du diffusion multiple développé en 1974 par Dill [35]. Ce projet a pour but aussi de généraliser cette étude à des systèmes moléculaires à plusieurs centres atomiques, comme par exemple à des molécules triatomiques.

Annexe A

Solution de l'équation de Schrödinger en coordonnées elliptiques

Dans cet appendice, nous allons discuter les méthodes numériques permettant d'évaluer les solutions de l'équation de Schrödinger en coordonnées elliptiques pour un électron solitaire situé dans un champ coulombien de deux centres ioniques 1 et 2, distants de R , ayant des charges respectives Z_1 et Z_2 . Ce système possède une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire, et pour cette raison, nous allons traiter l'équation de Schrödinger en coordonnées elliptiques ξ , η et ϕ (voir Eqs. 3.31 - 3.33).

En introduisant la transformation:

$$\tilde{Y}_{\tilde{\ell}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{1-\eta^2}} Y_{\tilde{\ell}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi). \quad (\text{A.1})$$

Nous pouvons représenter les équations angulaire et radiale (Eqs. 3.41 et 3.40) respectivement sous les formes simplifiées suivantes:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{1}{1-\eta^2} \left[\frac{\lambda^2 - 1}{1-\eta^2} + (Z_1^{eff} - Z_2^{eff})R\eta - p^2\eta^2 \right] + \frac{1}{1-\eta^2} [-A(\epsilon)] \right\} Y_{\tilde{\ell}\lambda}(\epsilon, \eta, \phi) = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{1}{\xi^2 - 1} \left\{ \frac{\lambda^2 - 1}{\xi^2 - 1} - \left[(Z_1 + Z_2) + \frac{4}{R^3 \xi^3} (\alpha_1 + \alpha_2) f_1 \right] R\xi - A(\epsilon) \right\} + \left[\frac{R^2 \xi^2}{4(\xi^2 - 1)} \right] \epsilon \right) \tilde{X}(\xi) = 0. \quad (\text{A.3})$$

Les fonctions d'onde du système dans la zone atomique dépendent de l'énergie ϵ à travers les paramètres ($p^2 = -\frac{\epsilon R^2}{4}$) et A définis dans la zone asymptotique (voir § 3.3).

Numériquement, pour évaluer les valeurs propres du spectre de $A(\epsilon)$, on commence par l'intégration numérique de l'équation angulaire (Equ. A.2) en imposant des conditions aux limites à $\eta = -1$ et $\eta = +1$. La fonction Y solution de l'équation A.2 prend la forme de $(1 \pm \eta)^{(1+\lambda)/2}$ près de $\eta = \mp 1$, respectivement. Pour $p = 0$, la solution A se réduit à la quantité $\ell(\ell + 1)$.

Par analogie avec un problème sphérique, on définit le nombre quantique du moment angulaire orbital par:

$$\tilde{\ell} = k_\eta + \lambda, \quad (\text{A.4})$$

où k_η est le nombre de noeuds de la fonction d'onde solution de l'équation A.2.

La multiplication de $Y(\eta, \phi)$ par $(2\pi)^{-1/2} e^{i\lambda\phi}$ aboutit à la fonction $\tilde{Y}(\eta, \phi)$. Cette dernière fonction est normalisée à l'unité par rapport à $d\eta d\phi$.

Dans la pratique, nous commençons par écrire l'équation angulaire (Equ. A.2), sous la forme matricielle d'un système aux valeurs propres défini par:

$$\underline{L}\tilde{Y} = \underline{A}\tilde{Y}, \quad (\text{A.5})$$

avec

$$\underline{L} = \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{1}{1 - \eta^2} \left[\frac{\lambda^2 - 1}{1 - \eta^2} + A(\epsilon) \right]}_{\underline{L}_0} + \underbrace{\frac{1}{1 - \eta^2} \left[p^2 \eta^2 - (Z_1^{eff} - Z_2^{eff}) R \eta \right]}_{\underline{L}_1}, \quad (\text{A.6})$$

où \underline{L}_0 est l'opérateur de Légendre et \underline{L}_1 est l'opérateur de perturbation.

Les polynômes de Légendre associés $P_\ell^\lambda = |\ell\lambda\rangle$ solutions de la partie principale de l'équation radiale $\underline{L}_0\tilde{Y} = \underline{A}\tilde{Y}$ forment une base complète sur laquelle nous pouvons développer les solutions de l'équation de Schrödinger. La résolution de ce système aux valeurs

propres aboutit à une matrice \underline{A} d'essai des constantes de séparation qui nous servira pour évaluer les solutions exactes de l'équation radiale $\tilde{X}(\xi)$ (qui elles mêmes serviront pour évaluer par intégration directe des nouvelles constantes de séparation).

Lorsque \tilde{Y} et A sont évaluées par la résolution numérique du système aux valeurs propres (Equ. A.5) associé à l'équation angulaire pour une valeur donnée de l'énergie ϵ et des valeurs de $\tilde{\ell}$ et λ , nous pouvons intégrer l'équation radiale (Equ. A.3), dépendant des conditions aux limites imposées à $\xi = 1$ et $\xi = \infty$, en suivant la méthode numérique de Greene et al. [50], ce qui nous permet de déterminer les fonctions régulière \tilde{f} et irrégulière \tilde{g} normalisées à l'énergie. Pour $\lambda > 0$, ces deux dernières fonctions sont données près de $\xi \approx 1$ par les expressions suivantes: $\tilde{f} \approx (\pi\lambda)^{-1/2}(\xi - 1)^{(1+\lambda)/2}$, et $\tilde{g} \approx -(\pi\lambda)^{-1/2}(\xi - 1)^{(1-\lambda)/2}$. Pour $\lambda = 0$ et $\xi \approx 1$, nous avons, $\tilde{f} \approx (\xi - 1)^{1/2}$, alors que $\tilde{g} \approx (\pi)^{-1}(\xi - 1)^{1/2} \ln(\xi - 1)$. L'élément de volume pour la fonction d'onde totale en coordonnées elliptiques est représenté par: $\frac{1}{8}R^3(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\phi$.

La base formée par les polynômes de Légendre est de dimension infinie, par contre l'opérateur de perturbation ne couple que les états qui présentent une différence du moment orbital $\Delta\ell = 0, 1$ et 2 .

$$\langle \ell\lambda | \underline{L}_1 | \ell\lambda \rangle = -p^2 \left[\frac{(\ell - \lambda + 1)(\ell + \lambda + 1)}{(2\ell + 1)(2\ell + 3)} + \frac{(\ell - \lambda)(\ell + \lambda)}{(2\ell - 1)(2\ell + 1)} \right] \quad (\text{A.7})$$

$$\langle (\ell - 1)\lambda | \underline{L}_1 | \ell\lambda \rangle = R(Z_1 - Z_2) \sqrt{\frac{(\ell - \lambda)(\ell + \lambda)}{(2\ell - 1)(2\ell + 1)}} \quad (\text{A.8})$$

$$\langle (\ell - 2)\lambda | \underline{L}_1 | \ell\lambda \rangle = -p^2 \frac{1}{2\ell - 1} \sqrt{\frac{(\ell + \lambda)(\ell + \lambda + 1)(\ell - \lambda)(\ell - \lambda - 1)}{(2\ell + 1)(2\ell - 3)}} \quad (\text{A.9})$$

$$\langle (\ell + 2)\lambda | \underline{L}_1 | \ell\lambda \rangle = -p^2 \frac{1}{2\ell + 3} \sqrt{\frac{(\ell + \lambda + 2)(\ell + \lambda + 1)(\ell - \lambda + 2)(\ell - \lambda + 1)}{(2\ell + 1)(2\ell + 5)}}. \quad (\text{A.10})$$

Annexe B

Moments dipolaire et quadrupolaire de l'ion MX^+

On considère le système formé par l'ion moléculaire MX^+ , composé par les deux centres ioniques M^{++} (centre 1) et X^- (centre 2). On note \vec{r}_1 et \vec{r}_2 les vecteurs positions respectivement des deux centres ioniques 1 et 2 et $\vec{R} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$.

Le vecteur position du centre de masse G est donné par:

$$\vec{R}_G = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{B.1})$$

$$= \vec{r}_1 + \frac{m_2\vec{R}}{m_1 + m_2} \quad (\text{B.2})$$

$$= \vec{r}_2 - \frac{m_1\vec{R}}{m_1 + m_2}. \quad (\text{B.3})$$

Les moments dipolaire et quadrupolaire de MX^+ sont donnés respectivement par [101]:

$$\vec{Q}_1(MX^+) = \sum_i q_i \cdot \vec{r}_i \quad (\text{B.4})$$

$$Q_2(MX^+) = \sum_i q_i \cdot \vec{r}_i^2, \quad (\text{B.5})$$

où q_i est la charge coulombienne du centre i .

Si on prend \vec{R}_G comme origine, on remplace \vec{r}_i par $(\vec{r}_i - \vec{R}_G)$, on obtient:

$$\vec{Q}_1(MX^+) = \frac{-Z_1 \cdot m_2 + Z_2 \cdot m_1}{m_1 + m_2} \cdot \vec{R} \quad (\text{B.6})$$

$$Q_2(MX^+) = \frac{Z_1 \cdot m_2^2 + Z_2 \cdot m_1^2}{m_1 + m_2} \cdot R^2. \quad (\text{B.7})$$

Si on prend le centre des deux noyaux comme origine ($\vec{r}_2 = -\vec{r}_1 = \frac{\vec{R}}{2}$), les moments dipolaire et quadrupolaire de MX^+ deviennent:

$$\vec{Q}_1(MX^+) = (Z_2 - Z_1) \cdot \frac{\vec{R}}{2} \quad (\text{B.8})$$

$$Q_2(MX^+) = (Z_1 + Z_2) \cdot \frac{R^2}{4}. \quad (\text{B.9})$$

Dans notre application, nous avons introduit des corrections (dues aux effets de polarisation) dans les expressions du moment dipolaire du coeur MX^+ (voir Eqs. 4.3 et 4.4).

Annexe C

Intégration du terme azimutal des moments dipolaires

Nous allons évaluer dans cette annexe les intégrales données par:

$$c(\lambda_1, \lambda_2, i) = \int_0^{2\pi} F_{\lambda_1}(\phi) d_i F_{\lambda_2}(\phi) d\phi, \quad i = 1, 3 \quad (\text{C.1})$$

où $d_1 = \frac{x}{r_1 \sin \theta_1} = \cos \phi$, $d_2 = \frac{y}{r_1 \sin \theta_1} = \sin \phi$ et $d_3 = \frac{z}{r_1 \cos \theta_1} = 1$. Avec x , y et z sont les coordonnées cartésiennes de l'électron de Rydberg. λ_1 et λ_2 sont les projections des moments orbitaux sur l'axe internucléaire de deux états de Rydberg quelconques d'un système diatomique polaire.

$F_\lambda(\phi)$ est le terme en ϕ (voir Equ. 7.39) dans les fonctions d'onde électroniques du système moléculaire. ϕ est l'angle azimutal.

Par la suite, nous avons:

$$c(\lambda_1, \lambda_2, 1) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{\lambda_1 0}}} \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{\lambda_2 0}}} \int_0^{2\pi} \cos \lambda_1 \phi \cdot \cos \phi \cdot \cos \lambda_2 \phi \cdot d\phi, \quad (\text{C.2})$$

où δ est l'opérateur de Kronecker.

Après quelques simples manipulations, en remplaçant les fonctions cos par leurs formes

complexes, on obtient:

$$c(\lambda_1, \lambda_2, 1) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{\lambda_1 0}}} \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{\lambda_2 0}}} \int_0^{2\pi} [\cos(\lambda_1 + \lambda_2 + 1)\phi + \cos(\lambda_1 + \lambda_2 - 1)\phi + \cos(\lambda_1 - \lambda_2 + 1)\phi + \cos(\lambda_1 - \lambda_2 - 1)\phi] d\phi. \quad (\text{C.3})$$

Exemples:

$$c(0, 1, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c(1, 0, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c(1, 2, 1) = \frac{1}{2}, \quad c(2, 1, 1) = \frac{1}{2}. \quad (\text{C.4})$$

$c(\lambda_1, \lambda_2, 1)$ correspond à l'intégration du terme azimutal par rapport à la perpendiculaire de l'axe internucléaire.

On peut calculer $c(\lambda_1, \lambda_2, 2)$ de la même façon que $c(\lambda_1, \lambda_2, 1)$ donné ci-dessus. Ces deux termes doivent être égaux.

Suite au développement donné ci-dessus, nous pouvons écrire le facteur angulaire provenant de l'intégration sur ϕ pour la composante x (ou y), sous la forme suivante:

$$c(\lambda_1, \lambda_2, 1) = \delta_{\lambda_1, \lambda_2} + \frac{1}{2}(1 - \delta_{\lambda_1, \lambda_2})\sqrt{1 + \delta_{\lambda_1 0}}\sqrt{1 + \delta_{\lambda_2 0}}. \quad (\text{C.5})$$

Nous pouvons calculer aussi facilement $c(\lambda_1, \lambda_2, 3)$, facteur d'intégration pour z , qui est donné par:

$$c(\lambda_1, \lambda_2, 3) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{\lambda_1 0}}} \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{\lambda_2 0}}} \int_0^{2\pi} [\cos(\lambda_1 + \lambda_2)\phi + \cos(\lambda_1 - \lambda_2)\phi] d\phi. \quad (\text{C.6})$$

D'après cette équation, nous avons:

$$c(\lambda_1, \lambda_2, 3) = 0, \quad \text{si } \lambda_1 \neq \lambda_2, \quad (\text{C.7})$$

$$c(\lambda_1, \lambda_2, 3) = 1, \quad \text{si } \lambda_1 = \lambda_2. \quad (\text{C.8})$$

Bibliographie

- [1] A. R. Allouche, G. Wannous, and M. Aubert-Frécon. A ligand-field approach for the low-lying states of Ca, Sr and Ba monohalides. *Chem. Phys.*, **170**:11, 1993.
- [2] C. Amiot and J. Vergès. Laser-induced fluorescence of BaCl: the A' Δ state. *Chem. Phys. Lett.*, **185**:310, 1991.
- [3] C. Amiot and J. Vergès. Optical-optical double resonance and Fourier transform spectroscopy: the Rb₂B¹ Π_u electronic state up to the quasibound energy levels. *Chem. Phys. Lett.*, **274**:91, 1997.
- [4] M. Arif. *Etude théorique des molécules polaires: Structure électronique de BaF, CaF et KrH calculée par la théorie de diffusion*. PhD thesis, Université de Paris XI, Orsay, juin 1996.
- [5] M. Arif, Ch. Jungen, and A. L. Roche. The Rydberg spectrum of CaF and BaF: Calculation by R-matrix and generalized quantum defect theory. *J. Chem. Phys.*, **106**:4102, 1997.
- [6] M. Aymar. Eigenchannel R-matrix calculation of the photoabsorption spectrum of strontium. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **20**:6507, 1987.
- [7] M. Aymar. Eigenchannel R-matrix calculation of the J = 1 odd-parity spectrum of barium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **23**:2697, 1990.
- [8] M. Aymar, C. H. Greene, and E. Luc-Koenig. Multichannel Rydberg spectroscopy of complex atoms. *Rev. Mod. Phys.*, **68**:1015, 1996.

- [9] M. Aymar and J. M. Lecomte. R-matrix calculation of photoionisation from Rydberg states in strontium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **22**:223, 1989.
- [10] M. Aymar, E. Luc-Koenig, and S. Watanabe. R-matrix calculation of eigenchannel multichannel quantum defect parameters for strontium. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **20**:4325, 1987.
- [11] M. Aymar and M. Telmini. Eigenchannel R-matrix study of the $J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of calcium below the $3d_{3/2} \text{Ca}^+$ threshold. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **24**:4935, 1991.
- [12] D. R. Bates and A. Damgaard. The calculation of the absolute strengths of spectral lines. *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, **A 242**:101, 1949.
- [13] D. R. Bates, K. Ledsham, and A. L. Stewart. Wave Functions of the Hydrogen Molecular Ion. *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, **A 246**:215, 1953.
- [14] J. M. Berg, J. E. Murphy, N. A. Harris, and R. W. Field. Observation and analysis of core-penetrating Rydberg states of calcium monofluoride. *Phys. Rev. A*, **48**:3012, 1993.
- [15] L.-E. Berg, L. Klynning, and H. Martin. Laser Spectroscopic Investigations of CaCl. II. Rotational Analysis of the $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$. *Physica Scripta*, **22**:216, 1980.
- [16] P. F. Bernath, B. Pinchamel, and R. W. Field. The hyperfine structure of the calcium monohalides. *J. Chem. Phys.*, **74**:5508, 1981.
- [17] C. Bloch. Une formulation unifiée de la théorie des réactions nucléaires. *Nucl. Phys.*, **4**:503, 1957.
- [18] G. Breit. Scattering Matrix of Radioactive States. *Phys. Rev.*, **58**:1068, 1940.
- [19] G. Breit and E. P. Wigner. Capture of Slow Neutrons. *Phys. Rev.*, **49**:519, 1936.

- [20] P. Brumer and M. Karplus. Perturbation theory and ionic models for alkali halide systems. I Diatomics. *J. Chem. Phys.*, **58**:3903, 1973.
- [21] P. Bündgen, B. Engels, and S. D. Peyerimhoff. An MRD-CI Study of low-lying electronic states in CaF. *Chem. Phys. Lett.*, **176**:407, 1991.
- [22] P. G. Burke and K. A. Berrington. *Atomic and Molecular Processes: An R-Matrix Approach*. IOP, Bristol, 1993.
- [23] P. G. Burke, A. Hibbert, and W. D. Robb. Electron scattering by complex atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **4**:153, 1971.
- [24] P. G. Burke and W. D. Robb. The R-matrix theory of atomic process. *Adv. At. Mol. Phys.*, **11**:143, 1975.
- [25] P. G. Burke and K. T. Taylor. R-matrix theory of photoionization. Application to neon and argon. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **8**:2620, 1975.
- [26] P. J. A. Buttle. Solution of Coupled Equations by R-Matrix Techniques. *Phys. Rev.*, **160**:719, 1967.
- [27] T. C. Caves and A. Dalgarno. Model potential calculations of Lithium transitions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **12**:1539, 1972.
- [28] W. J. Childs, L. S. Goodman, U. Nielsen, and V. Pfeufer. Electric-dipole moment of CaF ($X^2\Sigma^+$) by molecular beam, laser-rf, double-resonance study of Stark splittings. *J. Chem. Phys.*, **80**:2283, 1984.
- [29] J. O. Clevenger. Experimentally observed (REMPI) CaCl Rydberg states. private communic., mars 2001.
- [30] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique*, volume II. Hermann, Paris, 1977.

- [31] P. J. Dagdigian, H. W. Cruse, and R. N. Zare. Radiative lifetimes of the alkaline earth monohalides. *J. Chem. Phys.*, **60**:2330, 1974.
- [32] R. Damburg and R. Peterkop. Application of the Multichannel Effective Range Theory to Electron-Hydrogen Scattering. *Proc. Phys. Soc.*, **80**:1073, 1962.
- [33] M. Danos and W. Greiner. Eigenchannel Theory of Nuclear Reactions. *Phys. Rev.*, **146**:708, 1966.
- [34] B. Delley and D. E. Ellis. Efficient and accurate expansion methods for molecules in local density models. *J. Chem. Phys.*, **76**:1949, 1982.
- [35] D. Dill and J. L. Dehmer. Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple-scattering method. *J. Chem. Phys.*, **61**:692, 1974.
- [36] D. E. Ellis, G. A. Benesh, and E. Byrom. Self consistent embedded-cluster model for magnetic impurities: Fe, Co, and Ni in β' -NiAl. *Phys. Rev. B*, **20**:1198, 1979.
- [37] W. E. Ernst and J. Kändler. Experimental determination of the electric dipole moment in the $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ states of CaCl. *Phys. Rev. A*, **33**:3588, 1986.
- [38] W. E. Ernst and J. Kändler. Different polarization of the $A^2\Pi$ and $C^2\Pi$ state wave functions in *CaF* observed by visible and uv Stark spectroscopy. *Phys. Rev. A*, **39**:1575, 1989.
- [39] W. E. Ernst, S. Kindt, K. P. R. Nair, and T. Törring. Determination of the ground-state dipole moment of CaCl from molecular-beam laser-microwave double-resonance measurements. *Phys. Rev. A*, **29**:1158, 1984.
- [40] U. Fano. Quantum Defect Theory of ℓ Uncoupling in H_2 as an Exemple of Channel-Interaction Treatment. *Phys. Rev. A*, **2**:353, 1970.
- [41] U. Fano and C. M. Lee. Variational calculation of R matrices. Application to Ar photoabsorption. *Phys. Rev. Lett.*, **31**:1573, 1973.

- [42] R. W. Field and C. M. Gittins. Realistic representation of induced electric dipole moment of a polarizable ligand: The missing factor in the Rittner polarization model. *J. Chem. Phys.*, **106**:10379, 1997.
- [43] L. Fox. *An Introduction in Numerical Linear Algebra*. Clarendon, Oxford, 1964.
- [44] M. Gailitis. Behavior of cross sections near threshold of a new reaction in the case of a coulomb attraction field. *Sov. Phys. -JETP*, **17**:1328, 1963.
- [45] C. H. Greene. Atomic photoionization in a strong magnetic field. *Phys. Rev. A*, **28**:2209, 1983.
- [46] C. H. Greene. Channel-interaction theory in a finite volume. *Phys. Rev. A*, **32**:1880, 1985.
- [47] C. H. Greene. *Variational calculation of channel interaction parameters*, In J. S. Briggs, H. Kleinpoppen, and H. O. Lutz, editors, *Fundamental Processes of Atomic Dynamics*. Plenum Press, New York, 1988.
- [48] C. H. Greene and M. Aymar. Spin-orbit effects in the heavy alkaline-earth atoms. *Phys. Rev. A*, **44**:1773, 1991.
- [49] C. H. Greene and L. Kim. Streamlined eigenchannel treatment of open-shell spectra. *Phys. Rev. A*, **38**:5953, 1988.
- [50] C. H. Greene, A. R. P. Rau, and U. Fano. General form of the quantum-defect theory. II. *Phys. Rev. A*, **26**:2441, 1982.
- [51] R. F. Gutterres, C. E. Felloows, J. Vergès, and C. Amiot. Fourier Transform Spectroscopy of the BaI Molecule: Simultaneous Analysis of Seven Electronic States Including the $D^2\Sigma^+$ and the $G^2\Sigma^+$ states. *J. Molec. Spect.*, **206**:62, 2001.
- [52] R. F. Gutterres, J. Vergès, and C. Amiot. The BaI $X^2\Sigma^+$ and $B^2\Sigma^+$ Electronic States Through $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ and $C^2\Pi-X^2\Sigma^+$ Band Systems Analysis. *J. Molec. Spect.*, **196**:29, 1999.

- [53] R. F. Gutterres, J. Vergès, and C. Amiot. First Observation of the BaI A'²Δ Electronic State: The Ω = 3/2 Component. *J. Molec. Spect.*, **201**:326, 2000.
- [54] R. F. Gutterres, J. Vergès, and C. Amiot. High-Resolution Study of the BaI A²Π Electronic state. *J. Molec. Spect.*, **200**:253, 2000.
- [55] F. S. Ham. The Quantum Defect Method. *Solid State phys.*, **1**:127, 1955.
- [56] P. Hamacher and J. Hinze. The variational R-matrix method: resonance in the photoionisation of He for photon energies 58-65 eV. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **22**:3397, 1989.
- [57] S. Hameed, A. Herzenberg, and M. G. James. Core polarization corrections to oscillator strengths in the alkali atoms. *J. Phys. B*, **1**:882, 1968.
- [58] N. A. Harris. *Rydberg Spectroscopy of Calcium Monofluoride and Calcium Monochloride*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, september 1995.
- [59] N. A. Harris and Ch. Jungen. Rydberg States of Calcium Fluoride. *Phys. Rev. Lett.*, **70**:2549, 1993.
- [60] A. Henriët. Model-potential calculations for Σ, Π, Δ excited states of Na₂⁺ and K₂⁺: energies, dipole moment and radial coupling. *jpbam*, **18**:3085, 1985.
- [61] N. Honjou, G. F. Adams, and D. R. Yarkony. On the electronic structure of the X, A, and B states of CaCl. *J. Chem. Phys.*, **79**:4376, 1983.
- [62] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules*, volume 4. Van Nostrand, New York, 1979.
- [63] J. L. Jackson. A Variational Approach to Nuclear Reactions. *Phys. Rev.*, **83**:301, 1951.

- [64] Z. Jakubek, N. A. Harris, R. W. Field, J. A. Gardner, and E. Murad. Ionization potentials of CaF and BaF. *J. Chem. Phys.*, **100**:622, 1994.
- [65] G.-H. Jeung. Ab initio calculations of the dipole moments of CaF⁺ and CaCl⁺. private communic., 1999.
- [66] Ch. Jungen, A. L. Roche, and S. Raouafi. Vibrational States of CaF. (en préparation), 2001.
- [67] Ch. Jungen and F. Texier. On the construction of basis functions for quantum defect theory in arbitrary fields. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**:2495, 2000.
- [68] L. Kapur and R. E. Peierls. The dispersion formula for nuclear reactions. *Proc. R. Soc. London, A* **166**:277, 1938.
- [69] M. Klapisch. *Le potentiel paramétrique: une nouvelle méthode pour le calcul des fonctions d'onde atomiques*. PhD thesis, Faculté des Sciences d'Orsay, 1969.
- [70] O. Knüppel. Diplomarbeit, FU Berlin, 1989.
- [71] W. Kohn. Variational Methods in Nuclear Collision Problems. *Phys. Rev.*, **74**:1763, 1948.
- [72] T. S. Kuhn and J. H. Van Vleck. A Simplified Method of Computing the Cohesive Energies of Monovalent Metals. *Phys. Rev.*, **79**:382, 1950.
- [73] C. Laughlin. One- and two-photon ionisation of the 3s and 3p states of Na I. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **11**:1399, 1978.
- [74] C. M. Lee. Spectroscopy and collision theory. III. Atomic eigenchannel calculation by a Hartree-Fock-Roothaan method. *Phys. Rev. A*, **10**:584, 1974.
- [75] J. Li, Y. Liu, D. B. Moss, C. M. Gittins, N. A. Harris, and R. W. Field. Double-Resonance Spectroscopic Studies of Core-Penetrating Rydberg States of CaCl. *J. Molec. Spect.*, **193**:403, 1999.

- [76] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton (Florida), 1993. 74th edition (1993-1994).
- [77] E. Luc-Koenig and M. Aymar. Eigenchannel R-matrix calculation of the even-parity 6pnp and 6pnf $J = 0, 1, 2$ autoionizing levels of barium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **24**:4323, 1991.
- [78] C. Mahaux and H. A. Weidenmüller. Comparison between the R-Matrix and Eigenchannel Methods. *Phys. Rev.*, **170**:847, 1968.
- [79] R. Medeiros, M. A. Castro, and O. A. V. Amaral. Dipole and quadrupole polarizabilities of spherical anions: F^- , Si^- , and Cl^- . *Phys. Rev. A*, **54**:3361, 1996.
- [80] F. H. Mies. A scattering theory of diatomic molecules. General formalism using the channel state representation. *Mol. Phys.*, **41**:953, 1980.
- [81] F. H. Mies. A multichannel quantum defect analysis of diatomic predissociation and inelastic atomic scattering. *J. Chem. Phys.*, **80**:2514, 1984.
- [82] F. H. Mies and P. S. Julienne. A multichannel quantum defect analysis of two-state couplings in diatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, **80**:2526, 1984.
- [83] W. E. Milne. The numerical determination of characteristic numbers. *Phys. Rev.*, **35**:863, 1930.
- [84] W. E. Milne. On the Numerical Integration of Certain Differential Equations of The Second Order. *Am. Math. Mon.*, **40**:322, 1933.
- [85] L. Mirsky. *An Introduction to Linear Algebra*. Clarendon Press, Oxford, 1955.
- [86] C. E. Moore. *Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra*, volume 1. U.S. Govt. Print., NSRDS-NBS-35, Washington, 1971.
- [87] R. K. Nesbet. *Variational Methods in Electron-Atom Scattering Theory*. Plenum Press, New York, 1980.

- [88] M. C. Pease. *Methods of Matrix Algebra*. Academic Press, New York, 1965.
- [89] A. Pereira. Analysis of the Ultraviolet $C^2\Pi-X^2\Sigma$ Band System of CaCl. *Physica Scripta*, **34**:788, 1986.
- [90] S. Raouafi, G.-H. Jeung, and Ch. Jungen. The Electronic Structure of CaCl: Calculation by R-matrix and Generalized Quantum Defect Theory. *J. Molec. Spect.*, **196**:248, 1999.
- [91] S. Raouafi, G.-H. Jeung, and Ch. Jungen. Permanent and transition dipole moments in CaF and CaCl. *J. Chem. Phys.*, 2001. (soumis).
- [92] S. Raouafi and Ch. Jungen. Excited States of the BaI Molecule. *Physics Essays*, **13**:272, 2000. Numéro spécial 'Hommage à U. Fano'.
- [93] G. Raseev and H. Le Rouzo. Electronic ab initio quantum-defect theory. Low-resolution H_2 photoionization spectrum. *Phys. Rev. A*, **27**:268, 1983.
- [94] S. F. Rice, H. Martin, and R. W. Field. The electronic structure of the calcium monohalides. A ligand field approach. *J. Chem. Phys.*, **82**:5023, 1985.
- [95] E. S. Rittner. Blinding Energy and Dipole Moment of Alkali Halide Molecules. *J. Chem. Phys.*, **19**:1030, 1951.
- [96] F. Robicheaux. Driving nuclei with resonant electrons: Ab initio study of $(e+H_2)^2\Sigma_v^+$. *Phys. Rev. A*, **43**:5946, 1991.
- [97] A. Rosén, D. E. Ellis, H. Adachi, and F. W. Averill. Calculations of molecular ionization energies using a self consistent-charge Hartree-Fock-Slater method. *J. Chem. Phys.*, **65**:3629, 1976.
- [98] H. Le Rouzo and G. Raseev. Finite-volume variational method: First application to direct molecular photoionization. *Phys. Rev. A*, **29**:1214, 1984.

- [99] M. J. Seaton. Quantum defect theory I. General formulation. *Proc. Phys. Soc.*, **88**:801, 1966.
- [100] M. J. Seaton. Quantum defect theory. *Rep. Prog. Phys.*, **46**:167, 1983.
- [101] D. E. Stogryn and A. P. Stogryn. Molecular multipole moments. *Mol. Phys.*, **11**:371, 1966.
- [102] M. Telmini. *Contributions à l'étude théorique des états doublement excités des alcalino-terreux*. PhD thesis, Université de Paris XI, Orsay, octobre 1993.
- [103] F. Texier. *Théorie du Défaut Quantique Multivoies Généralisée aux Basses Energies-Evolution Temporelle des Etats de Rydberg Préionisés et Prédissociés*. PhD thesis, Université de Paris XI, Orsay, décembre 1997.
- [104] T. Törring, W. E. Ernst, and J. Kändler. Energies and electric dipole moments of the low lying electronic states of the alkaline earth monohalides from an electrostatic polarization model. *J. Chem. Phys.*, **90**:4927, 1989.
- [105] T. Törring, W. E. Ernst, and S. Kindt. Dipole moments and potential energies of alkaline earth monohalides from an ionic model. *J. Chem. Phys.*, **81**:4614, 1984.
- [106] J. K. G. Watson. Effects of a core electric dipole moment on Rydberg states. *Mol. Phys.*, **81**:277, 1994.
- [107] J. C. Weisheit. Photoabsorption by Ground-State Alkali-Metal Atoms. *Phys. Rev. A*, **5**:1621, 1972.
- [108] A. W. Weiss. Hartree-Fock Multiplet Strengths for K I, Ca II, and Sc III. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect., A* **71**:157, 1967.
- [109] V. H. Weisskopf and E. P. Wigner. Brechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie. *Z. Physik*, **63**:54, 1930.

- [110] V. H. Weisskopf and E. P. Wigner. Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators. *Z. Physik*, **65**:18, 1930.
- [111] E. Westin and A. Rosén. Local density theory calculations of the ionization energies and optical transitions in BaF and BaCl. *Chem. Phys. Lett.*, **149**:239, 1988.
- [112] E. P. Wigner. Resonance reactions. *Phys. Rev.*, **70**:606, 1946.
- [113] E. P. Wigner. Resonance Reactions and Anomalous Scattering. *Phys. Rev.*, **70**:15, 1946.
- [114] E. P. Wigner and L. Eisenbud. Higher Angular Momenta and Long Range Interaction in Resonance Reactions. *Phys. Rev.*, **72**:29, 1947.
- [115] B. Yoo. *Theoretical description of doubly excited states of molecular hydrogen*. PhD thesis, Louisiana State University, USA, 1990.

Résumé

Cette thèse fait partie d'un projet en cours depuis plusieurs années au laboratoire Aimé Cotton, visant à développer des méthodes théoriques pour le calcul des déphasages et défauts quantiques dans le domaine du continuum électronique aussi bien que dans le spectre discret, pour des systèmes électron-molécule et électron-ion moléculaire fortement polaires. Une méthode de calcul combinant les méthodes de la matrice \mathcal{R} variationnelle et de la théorie du défaut quantique généralisée a été mise au point pour les molécules diatomiques comportant deux ions à couche fermée plus un électron diffusé sur les deux centres (exemples: $CaF: Ca^{++} \dots F^- \dots e^-$ ou $ArH: Ar \dots H^+ \dots e^-$). La méthode a permis de calculer des spectres électroniques complets dans un domaine d'énergie où les méthodes de la chimie quantique sont difficiles à mettre en oeuvre.

Les états excités des halogénures des alcalino-terreux ont récemment suscité un intérêt considérable. Les premiers états excités ($n^* \approx 2 - 4$) de plusieurs molécules de ce type ont été étudiés par la spectroscopie de transformée de Fourier (STF) au laboratoire Aimé Cotton (équipe de J. Vergès et C. Amiot), tandis que les états plus excités ($n^* \approx 4 - 20$) ont été observés par une méthode de double résonance optique-optique (DROO) au M.I.T (équipe de R. W. Field).

Nos calculs de la structure électronique de $CaCl$ et BaI rendent bien compte des énergies observées et prédisent de nombreuses structures jusqu'alors inconnues, en particulier correspondant à un moment orbital élevé de l'électron excité. Nous avons également calculé les moments dipolaires permanents et de transition. Nous avons montré que la polarité, toujours forte, des halogénures des alcalino-terreux, peut être positive ou négative selon l'état excité. Cette propriété pourrait avoir des conséquences intéressantes, par exemple lorsqu'on excite de façon cohérente deux états de polarité différente.

Summary

This thesis is part of a long-term project in progress at the Laboratoire Aimé Cotton whose aim is to develop theoretical methods for calculating the phase shifts and quantum defects in the continuum and discrete ranges for electron-molecule and electron-ion scattering in polar systems. In this work we combine \mathcal{R} -matrix with generalized quantum defect theory to treat effective one-electron systems which have double closed-shell ionic cores (eg: $CaF: Ca^{++} \dots F^- \dots e^-$ or $ArH: Ar \dots H^+ \dots e^-$). Our method enables the higher electronic states of these molecules to be calculated in an energy region where the traditional methods of quantum chemistry tend to fail.

A considerable experimental effort has been devoted to the alkaline-earth halides in recent years. Lower ($n^* \approx 2 - 4$) and higher ($n^* \approx 4 - 20$) electronic states of several compounds have been studied, respectively, by Fourier Transform Spectroscopy (FST, group of J. Vergès and C. Amiot, Laboratoire Aimé Cotton) and by optical-optical double resonance (OODR, group of R. W. Field at M.I.T).

The theoretical energies deduced with our method reproduce the experimental level energies of $CaCl$ and BaI quite well and allow us to predict numerous as yet unobserved structures, in particular high orbital angular momentum states. Permanent and transition dipole moments have also been calculated for $CaCl$ and CaF . We have shown that the dipole moment in the alkaline-earth halides can be positive or negative depending on the state which one excites. This might have interesting consequences, for example, if two states with different polarity are excited coherently.

Spécialité: Laser et Matière.

Mots-clés: Etats de Rydberg - M.Q.D.T - Matrice \mathcal{R} variationnelle - Molécules polaires - Polarisabilités effectives - Moments dipolaires permanents - Moments de transition dipolaires - Spectres de photoionisation.