

ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ès Sciences Physiques

PAR

Maurice RAOULT

SUJET : TRAITEMENT UNIFIE DES ETATS MOLECULAIRES DISCRETS ET DU CONTINUUM :
APPLICATION A L'AUTOIONISATION DANS H_2 ET N_2 , AUX INTERACTIONS
RYDBERG-VALENCE ET A LA PREDISSOCIATION DANS NO .

soutenu le 12 Décembre 1986 devant la Commission d'examen

MM. A. BESWICK Président

J. BAUDON

M. BROYER

Ch. JUNGEN

S. LEACH

I. NENNER



I INTRODUCTION

L'étude des spectres de photoabsorption et de photoionisation est une source riche d'informations sur les interactions intra-moléculaires. Dans un premier temps, les travaux se sont limités à l'étude de la spectroscopie des états liés de Rydberg ou de valence où ces interactions sont à l'origine des perturbations observées dans les spectres de photoabsorption. Puis sont venus les spectres de photoionisation où la détection de l'électron éjecté nous fournit des indications sur deux aspects fondamentaux de la dynamique moléculaire: l'anisotropie du champ moléculaire et les différentes interactions rovibroniques que l'électron subit de la part de l'ion résiduel lors de son éjection. Dans les deux cas les études se sont très vite attachées à décrire les processus dynamiques résonnants tels que l'autoionisation et la prédissociation. L'une des raisons de cet intérêt est que les résonances induisent de très fortes variations avec l'énergie dans la section efficace totale, les sections efficaces partielles et la distribution angulaire des photoélectrons. Une raison encore plus importante est qu'une résonance correspond à un état intermédiaire (ion + électron) quasi-stationnaire, dans lequel l'électron est piégé. Il en résulte que l'électron peut interagir plus longtemps et échanger de l'énergie avec les noyaux avant d'être éjecté. De ce point de vue, les résonances amplifient la dynamique des interactions électron-coeur qui se manifestent ainsi beaucoup plus clairement que dans les processus non réson-

nants , où les interactions, en particulier entre continua, sont en général plus difficiles à analyser.

Du point de vue de la description théorique de ces processus dynamiques, une grande étape a été franchie lorsqu'il a été compris que les perturbations observées entre les états de Rydberg ou entre les états de Rydberg et de valence étaient en quelque sorte les signes précurseurs des processus d'autoionisation ou de prédissociation . Fano a été le premier à introduire cette idée dans son travail sur l'autoionisation rotationnelle dans H_2 , étendant ainsi au cas moléculaire la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (Multichannel Quantum Defect Theory, MQDT), originellement développée par Seaton dans le cadre de la physique atomique. L'originalité de sa démarche a été d'introduire deux concepts nouveaux, à savoir les voies propres de l'interaction électron-ion et la nécessité d'une transformation de repère entre les voies propres à courte distance électronique r et les voies de fragmentation à longue distance r . La nécessité de cette distinction entre les descriptions de la physique à courte et longue distance repose sur des constatations d'ailleurs bien connues, par exemple qu'il est impossible d'étudier un état de Rydberg très excité dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui est au contraire tout à fait raisonnable pour traiter le cas d'un état de valence. Fano n'a pas à proprement parler inventé une nouvelle théorie, mais il a eu le mérite de comprendre le lien qui existe entre certains concepts développés en physique moléculaire et en physique des collisions, profitant ainsi de toutes les connaissances accumulées dans ces différents domaines.

Depuis, nombreuses ont été les extensions basées sur les concepts introduits dans ce travail original de Fano (voir article de revue de Greene et Jungen). Cette thèse présente quelques exemples d'application et de développement de ces concepts. Je me suis essentiellement intéressé à l'étude de la spectroscopie et de la dynamique des états de Rydberg des molécules diatomiques. Trois régions spectrales peuvent être considérées pour l'étude de ces états comme cela est schématisé sur la fig.1. La région I est située au dessous de toutes les limites d'ionisation ou de dissociation de la molécule considérée. C'est le domaine de la spectroscopie moléculaire donnant lieu aux analyses des perturbations dues aux interactions entre états de Rydberg ou entre états de Rydberg et de valence. La région II est généralement limitée inférieurement par le premier seuil de dissociation et supérieure ment par le premier seuil d'ionisation. Les interactions entre états de Rydberg et de valence se traduisent alors par la prédissociation électronique des états de Rydberg par le continuum de dissociation de l'état de valence. Ce processus dynamique est à l'origine de l'élargissement des raies correspondant aux états de Rydberg dans les spectres de photoabsorption . La région III commence au-dessus de la première limite d'ionisation. Les interactions entre états de Rydberg et continua d'ionisation sont alors à l'origine de l'autoionisation (ou préionisation) des états de Rydberg. Ce processus dynamique donne également lieu à un élargissement des raies dans le spectre de photoabsorption et à des résonances dans le spectre de photoionisation . Dans cette région spectrale le processus d'autoionisation peut être en compétition

avec le processus de prédissociation . Enfin une dernière région spectrale peut être considérée , située au-dessus de toutes les limites d'ionisation et de dissociation importantes pour le problème traité: il n'y a plus d'états discrets, c'est le domaine des interactions entre états du continuum qui peuvent induire des effets dynamiques observés expérimentalement.

Tout les processus mentionnés ci-dessus ont été étudiés dans le cadre unifié de la MQDT. Ceci est possible car cette méthode, basée sur la théorie des collisions, ne traite plus individuellement chaque état rovibronique de Rydberg ou de valence. Elle substitue à la notion d'état la notion de voie. Ainsi l'ensemble des états de Rydberg associés à une limite d'ionisation donnée (définie par l'état rovibronique de l'ion résiduel) et le continuum d'ionisation associé à cette même limite définissent une voie d'ionisation . De même une voie de dissociation est constituée par l'ensemble des niveaux vibrationnels de l'état moléculaire considéré auxquels est adjoit le continuum de dissociation. Chaque voie comporte une partie dite "fermée" (les états discrets) et une partie dite "ouverte" (les états du continuum). Les fonctions d'onde associées à la partie fermée et à la partie ouverte d'une même voie ne sont pas très différentes à courte distance, elles se distinguent surtout par leur comportement à longue distance . Dans un premier temps la MQDT traite donc sur un pied d'égalité les états discrets et les états du continuum puisque les interactions entre les différentes voies sont des interactions à courte distance. En effet, prenons l'exemple d'un état de Rydberg dont le coeur est dans un niveau rovibronique excité. La

description usuelle d'un tel état est celle d'un électron de Rydberg gravitant loin d'un coeur résiduel. Cet électron a néanmoins une probabilité de présence non nulle dans le coeur. Accélééré par le champ coulombien, l'électron devient suffisamment rapide pour échanger de l'énergie avec les noyaux et interagir individuellement avec les électrons du coeur ionique (interactions biélectroniques en $1/r_{12}$). On peut donc parler d'une "collision" électron-coeur. Au cours de cette collision le coeur peut se relaxer (électroniquement, vibrationnellement ou rotationnellement) et l'énergie en excès est transférée à l'électron. L'excès d'énergie peut être suffisant pour que l'électron soit éjecté à l'infini, c'est le processus d'autoionisation (électronique, vibrationnelle ou rotationnelle). Si l'énergie en excès n'est pas suffisante, l'électron se trouve alors dans un autre niveau de Rydberg correspondant à un état rovibronique de l'ion résiduel de plus basse énergie mais avec un nombre quantique principal n plus élevé. Par conséquent on peut aussi tenir compte des interactions entre les états de Rydberg discrets. Inversement, le système (ion+e) peut se relaxer électroniquement et ainsi se retrouver dans un état de valence de plus faible énergie, l'énergie libérée pouvant alors être transférée au mouvement nucléaire. L'excès d'énergie peut être suffisant pour casser la molécule, c'est le processus de prédissociation. Si tel n'est pas le cas, le résultat de la collision est la transformation d'un état de Rydberg en un état de valence vibrationnellement plus excité. C'est bien l'effet induit par les interactions Rydberg-valence.

Comme toute théorie de collision, quand les voies d'ionisa-

tion (respectivement de dissociation) sont ouvertes, la MQDT décrit la collision électron-ion (respectivement atome-atome) à l'aide d'un déphasage dans la fonction d'onde de l'électron éjecté (respectivement de la fonction d'onde nucléaire). Quand les voies d'ionisation sont fermées l'équivalent du déphasage n'est autre que le défaut quantique de l'électron de Rydberg qui lui aussi résume les effets de toutes les interactions électron-coeur à courte portée autres que l'interaction Coulombienne, seule à subsister à longue distance. Pour les voies de dissociation fermées, le potentiel qui régit le mouvement des noyaux est en général non-analytique à courte ou longue portée. On tient compte directement de tous les effets de ce potentiel dans la base choisie pour décrire la fonction d'onde nucléaire, ce qui correspond, dans l'approche MQDT, à un défaut quantique nul. Enfin, bien que les processus d'autoionisation et de prédissociation puissent être interprétés en terme d'une collision électron-ion, ils sont considérés d'un point de vue expérimental comme des demi-collisions. En effet lors des expériences de photoionisation, l'état collisionnel intermédiaire (électron + ion) est préparé directement par absorption d'un photon et non par diffusion d'un électron sur un ion. Cette absorption est définie par les moments de transition dipolaire électrique.

A l'aide de ce jeu réduit de paramètres, les défauts quantiques, les interactions électroniques inter-voies et les moments de transition, la MQDT permet de déterminer les sections efficaces totales de photoabsorption ou de photoionisation. Elle permet aussi de déduire les sections efficaces partielles, c'est

à dire la fraction de la section efficace totale dans chacune des voies de sortie, qui correspondent aux différents modes de fragmentation de la molécule excitée. De plus, couplée à la théorie des moments transférés de Fano et Dill, elle permet de déterminer les sections efficaces différentielles, indiquant avec quelle distribution angulaire l'électron est éjecté. Ces dernières traduisent en quelque sorte l'anisotropie du champ moléculaire. Par exemple, si l'on ionise la molécule avec un photon polarisé linéairement, classiquement on s'attendrait à ce que l'électron soit éjecté préférentiellement dans la direction de polarisation initiale. Mais l'anisotropie du champ moléculaire crée un gradient qui exerce un couple sur l'électron éjecté et le fait dévier de la direction de polarisation initiale. Plus l'anisotropie du champ est forte, plus cette déviation est importante et dans certains cas il arrive même que l'électron puisse être éjecté dans le plan perpendiculaire à la direction de polarisation. La théorie des moments transférés de Fano et Dill transcrit la déviation de l'électron par le champ moléculaire en terme de transfert de moments angulaires entre les noyaux et l'électron éjecté. Les sections efficaces différentielles peuvent se révéler encore plus sensibles aux processus dynamiques que les sections efficaces intégrées car elles résultent d'interférences entre les différentes composantes de la fonction d'onde finale, ce qui n'est pas le cas pour les sections efficaces intégrées.

II APPLICATIONS

J'ai étudié à l'aide de la MQDT les différents processus décrits ci-dessus, à travers plusieurs molécules diatomiques H_2 , N_2 et NO. Pour cela il faut déterminer les paramètres MQDT. Deux méthodes s'offrent à nous: soit ajuster ces paramètres sur l'expérience, soit les calculer ab-initio. Le choix entre ces deux approches nous est dicté par le degré de connaissance de la molécule étudiée. En effet si la région I des états discrets a été bien étudiée dans des travaux spectroscopiques antérieurs, les paramètres MQDT peuvent être ajustés sur ces données expérimentales et la MQDT tire alors profit de cette bonne connaissance de la région I pour décrire les processus dynamiques qui se produisent dans les régions II, III ou IV. C'est cette approche qui a été utilisée pour l'étude de l'autoionisation vibrationnelle et rotationnelle dans H_2 , ainsi que pour l'étude des interactions entre états de Rydberg et de valence et de la compétition entre l'autoionisation vibrationnelle et la prédissociation électronique des états de Rydberg 2π de NO. Inversement quand la région I du spectre discret n'est pas très bien connue spectroscopiquement, les techniques de calcul ab-initio permettent d'obtenir les paramètres MQDT pour la région IV. Ces paramètres peuvent alors aider à une meilleure compréhension des régions II, III et même de la spectroscopie des états discrets de la région I. C'est de cette façon que nous avons procédé pour l'étude de l'autoionisation électronique dans les séries d'Hopfield de N_2 , et pour l'étude de l'influence des interactions continuum-continuum dans la polari-

sation de la fluorescence de l'ion $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ formé par photoionisation. Tout ceci prouve que du point de vue de la MQDT, il n'existe pas une barrière stricte entre la spectroscopie et la dynamique; la MQDT constitue en quelque sorte un pont qui relie ces deux disciplines.

II 1 AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE ET ROTATIONNELLE DANS H_2

Dans un premier exemple je me suis intéressé, avec Ch. Jungen, à la préionisation vibrationnelle (ou rotationnelle) dans H_2 : au cours de la collision, les noyaux cèdent une partie de leur énergie vibrationnelle (ou rotationnelle) à l'électron qui est ainsi éjecté. Jungen et Dill avaient étendu à la vibration le travail original de Fano qui ne traitait que le problème de la préionisation rotationnelle. Ainsi, lors de ma thèse 3^{ème} cycle, notre étude avait porté sur les états de Rydberg $8p\lambda, v$ qui sont des états isolés et assez larges pour lesquels la conversion d'un seul quantum d'énergie vibrationnelle en énergie électronique est nécessaire afin que l'électron de Rydberg soit libéré en laissant l'ion formé dans l'état vibrationnel $v^+ = v-1$ ($\Delta v = -1$), c'est le cas le plus fréquent. Dans ce travail nous nous sommes attachés à l'étude d'états de Rydberg qui nécessitent la conversion d'au moins deux quanta d'énergie vibrationnelle ($\Delta v \leq -2$) en énergie électronique pour se désactiver. Plus précisément ce sont des états de Rydberg $np\lambda, v$ de nombre quantique principal n petit ($n < 7$) donc de force d'oscillateur importante,

interagissant avec des états $np, v-1$ de n élevé et donnant lieu à ce que l'on a appelé des "résonances complexes". Nous avons trouvé que ces états np, v ont une largeur faible, mais qu'ils interagissent cependant très fortement avec les états voisins $np, v-1$ sur un domaine spectral bien plus étendu que leur largeur. En fait l'étendue de ce domaine spectral peut être estimée à l'aide de la règle d'or de Fermi $2\pi V^2$, V étant l'interaction entre les voies v^+ et v^+-1 . On observe aussi une "dilution" de leurs forces d'oscillateur à travers ces états de Rydberg voisins. Sur les deux régions spectrales étudiées, le spectre de photoionisation que nous avons calculé est en bon accord avec celui enregistré par P.M. Dehmer et W.A. Chupka. De plus, pour la première fois, pour certaines résonances étudiées, nos prédictions des rapports de branchement vibrationnels ont pu être vérifiées (l'électron peut être éjecté en laissant le coeur dans des états vibrationnels v^+ différents et la MQDT nous permet de calculer la proportion de chacun). Nos calculs sont là aussi en excellent accord avec les rapports de branchement déterminés par P.M. Dehmer et W.A. Chupka. Ce travail constitue le premier exemple moléculaire où ce type de résonances complexes a été reconnu, mais la molécule d'hydrogène n'est pas un cas unique. Depuis, de nombreux cas de résonances complexes ont été répertoriés et étudiés dans les atomes comme le baryum aussi bien que dans les molécules telle que l'azote, notamment par A. Giusti et H. Lefebvre qui ont réussi à modéliser ces résonances à l'aide d'un traitement MQDT à trois voies.

II 2 AUTOIONISATION ELECTRONIQUE DANS N_2

Dans cet exemple nous nous sommes intéressés à l'autoionisation électronique: au cours de la collision l'ion résiduel cède une partie de son énergie électronique à l'électron qui est ainsi éjecté, laissant l'ion dans un état électronique inférieur. Nous avons choisi d'illustrer ce processus dans la molécule d'azote à travers les séries de Rydberg que Hopfield observa dès 1930. Ce sont des séries de Rydberg qui convergent vers l'état électronique $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ . Les règles de symétrie laissent prévoir trois séries possibles: $(B^2\Sigma_u^+ n s \sigma_g)$, $(B^2\Sigma_u^+ n d \sigma_g)$ et $(B^2\Sigma_u^+ n d \pi_g)$. Deux d'entre elles sont nettement visibles sur les spectres expérimentaux, la série attribuée aux états $n d \sigma_g$ qui présente une forte absorption, et une autre qui ne présente pas d'absorption (elle correspond aux "fenêtres" dans le spectre de photoionisation), attribuée par certains aux états $n d \pi_g$. La troisième série plus faible, vue pour la première fois par Ogawa et Tanaka, a été attribuée aux états $n s \sigma_g$. Ces séries de Rydberg sont couplées aux continua électroniques $(A^2\Pi_u \in 1\lambda_g)$ et $(X^2\Sigma_g^+ \in 1\lambda_u)$. Chaque état peut donc s'autoioniser, mais depuis l'expérience initiale d'Hopfield on n'avait jamais pu expliquer d'un point de vue théorique une telle différence de comportement d'une série à l'autre.

La difficulté réside dans l'obtention des paramètres de zone interne utilisés par la MQDT. En effet pour traiter les séries d'Hopfield 47 paramètres sont nécessaires et il nous semble illusoire d'essayer de les ajuster à l'expérience. Le deuxième outil à notre disposition s'impose donc, à savoir le calcul ab-initio

de ces paramètres MQDT. Ainsi, les défauts quantiques et les moments de transition sont calculés à partir des fonctions d'onde obtenues à l'aide de la méthode dite "échange statique à un centre" développée depuis plusieurs années par G.Raseev. Les interactions biélectroniques entre les continua (i.e. les termes en $1/r_{12}$) ont été évaluées à l'aide d'un programme développé par H.Le Rouzo. Toutes ces quantités sont introduites dans le traitement MQDT, en fait dans la variante à deux étapes développée par A.Giusti.

Ce travail constitue le premier calcul ab-initio de l'autoionisation électronique dans une molécule diatomique. Les sections efficaces calculées sont en bon accord avec les sections expérimentales obtenues au LURE par Morin et collaborateurs. Ces calculs ont permis d'attribuer sans ambiguïté la série d'absorption aux états $nd\sigma_g$ et la série d'émission (fenêtres) aux états $nd\pi_g$. La distribution angulaire des photoélectrons a été également calculée en fonction de l'énergie et sa comparaison avec les résultats obtenus par J.L.Dehmer et collaborateurs a permis de comprendre qualitativement l'origine de leurs variations en énergie. Enfin, le taux de polarisation de la fluorescence de l'état $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ formé par photoionisation a été calculé et est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Poliakoff et collaborateurs et Guest et collaborateurs. Ce bon accord n'est obtenu que grâce à l'introduction des interactions entre continua dont l'importance a été ainsi démontrée.

II 3 INTERACTIONS RYDBERG-VALENCE ET COMPETITION ENTRE
AUTOIONISATION-PREDISSOCIATION DANS NO

Dans ce dernier exemple nous avons choisi la molécule NO pour illustrer les interactions entre états de Rydberg et de valence. En effet, dans NO les états de Rydberg $n\pi$ interagissent fortement avec les états de valence $B^2\Pi$ et $L^2\Pi$. Ces interactions Rydberg-valence sont responsables de la prédissociation des états de Rydberg $n\pi, v$ situés au-dessus de la limite de dissociation des états de valence B et L et des perturbations des états $n\pi, v$ situés en dessous de cette limite. Dans un travail précédent A. Giusti et Ch. Jungen ont traité avec succès la compétition entre l'autoionisation et la prédissociation de ces états de Rydberg $n\pi, v$ dans le cadre de la MQDT. Dans ce traitement, chaque série de Rydberg constitue une voie d'ionisation à laquelle est associée la distance r de l'électron de Rydberg au coeur résiduel, chaque état de valence constitue une voie de dissociation à laquelle est associée la distance internucléaire R . Ainsi sont traitées les interactions de la série de Rydberg avec les voies dissociatives ouvertes (i.e. au-dessus de la limite de dissociation des états B et L) qui ont alors des fonctions d'onde proportionnelles à $\text{sink}R$. Mais ce formalisme ne peut inclure le cas de la voie de dissociation fermée (i.e. en dessous de la limite de dissociation). Dans le cas de la voie d'ionisation, l'électron est soumis au champ Coulombien du coeur résiduel; quand la voie est fermée, sa fonction d'onde peut s'exprimer à l'extérieur du coeur comme une combinaison linéaire des fonctions de Coulomb

$f(\nu, r)$ et $g(\nu, r)$ ($\nu = -2(E - E_{ion})^{-1/2}$ et $(\nu - 1 - 1)$ représente le nombre de noeuds de la fonction d'onde radiale de l'électron de Rydberg. Le problème est de trouver les équivalents de ν et des fonctions f et g dans le cas d'un champ non Coulombien. Dans leur généralisation de la MQDT, Greene, Rau et Fano montrent comment obtenir, avec la méthode numérique développée par Milne, les fonctions $F(\beta, R)$ et $G(\beta, R)$ dont la fonction d'onde de la voie dissociative est combinaison linéaire, β étant un paramètre analogue à ν mais relié moins simplement à l'énergie. La quantité $(\beta - 1)$ représente alors le nombre de noeuds de la fonction nucléaire de l'état de valence. Ma démarche consiste à utiliser cette représentation de la voie dissociative (état B ou L) pour rendre compte, quand celle-ci est fermée, de ses interactions avec les voies d'ionisation (états de Rydberg $n\pi, \nu$) et ainsi obtenir un traitement unifié des interactions Rydberg-valence dans le cas d'une molécule diatomique.

J'ai calculé les positions en énergie de tous les niveaux 2π situés entre 45000 cm^{-1} (fond du puits de potentiel de l'état B de valence) et 71600 cm^{-1} (limite de dissociation commune à B et L) à savoir les états de Rydberg $n\pi, \nu$ ($n=3, \dots, 6$) ($\nu=0, \dots, 8$) et les états de valence B ($\nu=0, \dots, 37$) et L ($\nu=0, \dots, 12$). L'écart moyen entre la position calculée et celle déterminée expérimentalement par Miescher et collaborateurs est d'environ 5 cm^{-1} . Cet accord est meilleur que celui obtenu par Gallusser et Dressler à l'aide de méthodes classiques de perturbation. De même les structures rotationnelles calculées sont aussi en bon accord avec l'expérience. Pour obtenir ces résultats j'ai utilisé un jeu de

paramètres différents de celui précédemment employé par A.Giusti et Ch.Jungen. Par ailleurs des résultats expérimentaux récents semblent en léger désaccord, du point de vue des largeurs des raies observées, avec les calculs précédents. L'étude théorique de la compétition entre autoionisation et prédissociation a donc été reprise à la lumière de ces nouveaux résultats. Ce travail a constitué un test positif de la cohérence de la théorie. En effet l'amélioration de la partie discrète du spectre (pour les voies de dissociation) s'accompagne d'une amélioration des largeurs de raies calculées dans la région continue du spectre.



III LA THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE A PLUSIEURS VOIES



III LA THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE A PLUSIEURS VOIES

III 1 LE CAS D'UNE VOIE

La théorie du défaut quantique est basée sur une analyse physique du système moléculaire excité qui fait intervenir plusieurs régions de l'espace de configuration. Dans un état de Rydberg de la molécule, l'électron gravite en moyenne assez loin des noyaux, de sorte que l'on peut se représenter le système comme étant composé d'un électron excité qui se meut dans le champ Coulombien du coeur ionique résiduel. Une telle description reste valable tant que les interactions non Coulombiennes, en particulier les termes d'échange, sont négligeables. L'existence d'un coeur moléculaire amène à séparer l'espace de configuration en deux régions:

- l'intérieur du coeur moléculaire, dont la taille est définie par son rayon r_c , où il est impossible de discerner les électrons et où les interactions non Coulombiennes sont prédominantes .

- l'extérieur du coeur où, par définition, seule subsiste l'interaction Coulombienne électron-coeur ionique, ce qui permet un traitement analytique de la fonction radiale de l'électron excité à partir des fonctions radiales de l'atome d'hydrogène. Pour toute valeur de l'énergie totale E une fonction d'onde de l'électron de Rydberg solution de l'équation de Schrödinger radiale s'écrit alors comme une combinaison linéaire des fonctions de

Coulomb régulière f et irrégulière g (diverge à $r=0$) normalisées en énergie:

$$\Psi(r) = f(r) \cos \pi \nu - g(r) \sin \pi \nu, \quad r > r_c \quad (1)$$

La quantité ν représente le défaut quantique de l'état de Rydberg pour une énergie $\epsilon < 0$ de l'électron et $\pi \nu$ n'est autre que le déphasage collisionnel pour une énergie $\epsilon > 0$. Cette quantité traduit le fait que l'électron, pénétrant dans le coeur, y est soumis à un champ moléculaire différent de celui d'un simple proton et, une fois sorti du coeur, garde en "mémoire" cette différence. De plus ce défaut quantique ou ce déphasage dépendent pratiquement très peu de l'énergie asymptotique ϵ de l'électron car ils se construisent à courte distance dans le coeur. Du fait de la très forte accélération produite par le champ Coulombien lorsque l'électron pénètre dans le coeur, celui-ci a complètement "oublié" si son énergie initiale ϵ était légèrement négative ou positive. C'est cette idée qui est à la base du traitement unifié des états discrets et du continuum par la théorie du défaut quantique. Les états discrets et du continuum ne se distinguent que par le comportement différent de leurs fonctions d'onde à longue distance. En effet la fonction d'un état discret se caractérise alors par un comportement exponentiel décroissant tandis que celle d'un état du continuum se caractérise par un comportement de nature oscillatoire. Cette différence à longue distance est prise en compte par le comportement asymptotique différent des fonctions de Coulomb d'énergie négative ou positive. Ainsi, la forme

asymptotique des fonctions de Coulomb régulière et irrégulière est donnée par:

$$f(\epsilon, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} (2\pi/k)^{1/2} \sin[kr + (z/k)\ln r + \delta] \quad (2)$$

$$g(\epsilon, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -(2\pi/k)^{1/2} \cos[kr + (z/k)\ln r + \delta]$$

pour des énergies positives $\epsilon = k^2/2$, et

$$f(\epsilon, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} (1/\pi)^{1/2} [\sin\beta (D^{-1} r^{-z/k} e^{kr}) - \cos\beta (D r^{z/k} e^{-kr})] \quad (3)$$

$$g(\epsilon, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -(1/\pi)^{1/2} [\cos\beta (D^{-1} r^{-z/k} e^{kr}) + \sin\beta (D r^{z/k} e^{-kr})]$$

pour des énergies négatives $\epsilon = -k^2/2$. Dans ces expressions δ et β sont des quantités indépendantes de r , données par:

$$\delta(\epsilon) = (z/k)\ln 2k - 1\pi/2 + \arg \Gamma(1+i-z/k) \quad (4)$$

$$\beta(\epsilon) = \pi(\nu-1)$$

où ν est le nombre quantique principal effectif, l le moment angulaire orbital de l'électron et z la charge du coeur. La quantité D est une constante de normalisation donnée dans Greene, Rau et Fano (1983) mais nous n'en auront pas besoin dans ce travail. A l'aide de ces expressions asymptotiques pour les fonctions f et g

de Coulomb on déduit que pour une énergie $\epsilon > 0$ la fonction d'onde de l'électron (eq. 1) se comporte à longue distance comme

$$\psi(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} (2/\pi k)^{1/2} \sin[kr + (z/k) \ln r + \delta + \pi\mu] \quad \epsilon > 0 \quad (5)$$

Le résultat de la collision électron-ion se traduit donc bien par un déphasage supplémentaire de $\pi\mu$ dans la fonction d'onde de l'électron. Pour une énergie $\epsilon < 0$ la fonction d'onde $\psi(r)$ de l'électron de Rydberg a le comportement asymptotique suivant

$$\psi(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} (1/\pi k)^{1/2} [\sin(\beta + \pi\mu) D^{-1} r^{-z/k} e^{Kr} - \cos(\beta + \pi\mu) D r^{z/k} e^{-Kr}] \quad (6)$$

Pour trouver les états de Rydberg il suffit d'annuler le terme exponentiel croissant dans l'expression (6) ce qui conduit à la condition de quantification

$$\sin(\beta + \pi\mu) = 0 \quad (7)$$

qui est une autre façon d'écrire la formule de Rydberg donnant l'énergie E_n d'un état de Rydberg, définie par rapport à un seuil d'ionisation

$$E_n = -1 / 2(n - \mu)^2 \quad (8)$$

On comprend maintenant bien que l'expression (1) de la fonction radiale de l'électron permet de décrire à la fois tous les états

discrets et du continuum, à condition que le défaut quantique μ soit très peu dépendant de l'énergie ce qui est généralement le cas. Nous disposons donc d'une description efficace pour les voies d'ionisation; il faut maintenant voir comment traiter une voie de dissociation.

Récemment Greene, Rau et Fano (1982) ont étendu la théorie du défaut quantique à des potentiels qui, à longue distance, ne sont pas Coulombiens. Le problème est de trouver les équivalents des quantités δ et β (eq. 4) qui interviennent dans la définition des fonctions f et g dans le cas d'une voie fermée. Ils ont ainsi pu traiter analytiquement le cas d'un potentiel constant et d'un potentiel dipolaire et définir des fonctions f et g dont les comportements peuvent être encore décrits par les expressions (2) et (4) mais avec bien sûr des valeurs différentes des paramètres δ et β . Malheureusement dans le cas qui nous intéresse, c'est à dire un potentiel à longue distance qui n'est autre que le potentiel moléculaire de l'état de valence il n'existe pas de solution analytique au problème mais seulement une solution numérique. Le fait que le potentiel ne soit pas analytique nous oblige à intégrer numériquement l'équation de Schrödinger nucléaire et ainsi nous obtenons directement la fonction régulière f qui contient le déphasage δ . De plus le potentiel de l'état de valence est connu même aux petites distances internucléaires, il n'y a pas comme dans le cas de la voie d'ionisation, un potentiel non local à courte distance, donc le déphasage supplémentaire $\pi\mu$, qui résume les interactions à courte distance, est lui aussi contenu dans la fonction f . La seule quantité primordiale qui reste alors à dé-

terminer est β , en se rappelant que $((\beta/\pi)-1)$ représente le nombre de noeuds de la fonction radiale de l'électron de Rydberg dans le cas d'une voie d'ionisation. Il est possible de connaître le nombre de noeuds d'une fonction d'onde vibrationnelle solution de l'équation de Schrödinger nucléaire par une méthode développée par Milne (1933) et remise à jour par Korsch et Laurent (1977). Dans cette méthode on recherche des solutions de l'équation de Schrödinger nucléaire sous la forme suivante

$$f(R) = \alpha(R) \sin \bar{\xi}(R) \tag{9a}$$

pour la solution régulière à l'origine. La solution irrégulière est alors est alors donnée directement par

$$g(R) = - \alpha(R) \cos \bar{\xi}(R) \tag{9b}$$

Le Wronskien des deux solutions f et g est une constante, c'est une propriété liée à la structure de l'équation de Schrödinger. L'évaluation de ce Wronskien conduit immédiatement à la relation

$$\bar{\xi}' \alpha^2 = \text{cte} \tag{10}$$

ce qui nous permet de définir la phase $\bar{\xi}$ accumulée par la fonction d'onde en fonction de R par

$$\bar{\xi}(R) = \int_0^R (\text{cte} / \alpha^2(R')) dR' \tag{11}$$

En utilisant dans l'équation de Schrödinger nucléaire une solution de la forme (9a) et la relation (11), on peut montrer alors que la fonction $\alpha(R)$ est solution de l'équation différentielle suivante

$$\alpha''(R) + (E - V(R)) \alpha(R) = 1 / \alpha^3(R) \quad (12)$$

où E représente l'énergie totale et $V(R)$ le potentiel de l'état de valence. On peut aussi montrer que le nombre de noeuds de la fonction d'onde f à l'énergie E n'est autre que la quantité

$$(\beta/\pi) - 1 = (\mathfrak{E}(\infty) - \pi) / \pi \quad (13)$$

Pour s'en convaincre il suffit de remarquer que si β est un multiple entier de π la fonction f (eq. 9) s'annule à l'infini et représente alors bien un état vibrationnel lié du potentiel de l'état de valence. Dans cette approche on trouve exactement la même condition de quantification (eq. 7) pour un état lié électronique ou vibrationnel.

Nous savons maintenant comment la théorie du défaut quantique décrit une voie d'ionisation ou de dissociation. Nous allons voir comment elle se généralise à un problème à plusieurs voies d'ionisation ou de dissociation.

III 2 LE CAS DE PLUSIEURS VOIES

Quand plusieurs voies entrent en jeu les choses se compliquent un peu du fait des interactions qui peuvent intervenir entre les différentes voies. Ces interactions font que si l'électron entre dans une voie i qui correspond à un état rovibronique donné du coeur ionique, une fois diffusé par ce coeur il peut repartir dans une autre voie j correspondant à un état rovibronique du coeur différent. En d'autres termes il y a maintenant la possibilité de collision inélastique. En théorie des collisions la probabilité d'un tel événement est donnée par l'élément K_{ij} de la matrice de collision. La généralisation à plusieurs voies de l'équation (1) a été introduite pour la première fois par Seaton (1966). Par analogie avec le traitement d'une voie, celui ci résume toutes les interactions que l'électron peut subir dans le coeur à l'aide de la matrice de collision K , ce qui lui permet d'écrire une fonction d'onde d'une voie i solution de l'équation de Schrödinger, mais valide seulement à l'extérieur du coeur, sous la forme:

$$\psi_{i,r} = \sum_j |i\rangle [f_i(\epsilon_i, r) \delta_{ij} - g_i(\epsilon_i, r) K_{ij}], \quad r > r_c \quad (14)$$

Dans cette équation, r représente aussi bien la coordonnée radiale de l'électron de Rydberg que la distance internucléaire R . Le ket $|i\rangle$ est la fonction d'onde du coeur correspondant aux différents degrés de liberté (électronique, vibrationnel et rotationnel) du système à l'exception de la coordonnée radiale de la particule

éjectée. L'adjonction à la fonction régulière f_i , des différentes composantes irrégulières g_i pondérées par leurs poids K_{ii} , traduit bien le fait que la voie i est perturbée par toutes les autres voies i . Fano (1978) a même montré l'équivalence entre une interaction de configuration entre les différentes voies et ce traitement à l'aide de la matrice K . Mais le grand avantage du traitement MQDT est que la matrice K considérée, associée à des interactions à courte portée, dépend très peu de l'énergie. Ceci est d'un intérêt considérable pour les différentes applications possibles de la MQDT. Il suffit de déterminer une fois pour toutes la matrice K , soit par un calcul ab-initio soit par une méthode semi-empirique d'ajustement sur les observations expérimentales, pour rendre compte des propriétés de la molécule sur un domaine spectral très étendu. La variation en énergie est prise en compte par les propriétés des fonctions f et g mais aussi par les coefficients de chaque composante i dont la fonction d'onde générale est combinaison linéaire et qui est de la forme:

$$\begin{aligned} \Psi(E) &= \sum_i Z_i(E) \psi_i(E) \quad r > r_c \\ &= \sum_i |i\rangle \sum_j [f_j(\epsilon_i, r) \delta_{ij} - g_j(\epsilon_i, r) K_{ij}] Z_j(E) \end{aligned} \quad (15)$$

Ce sont les variations en énergie des coefficients $Z_i(E)$ qui vont nous permettre de décrire à la fois le spectre discret et les processus dynamiques tels que la préionisation et la prédissociation. Ces coefficients sont déterminés en appliquant les conditions limites à l'infini qui correspondent aux comportements asymptotiques appropriés des fonctions f et g définis précédem-

ment par les équations (3) et (4). Ce n'est qu'au niveau des conditions aux limites que la MQDT fait la différence entre les états discrets et les états du continuum. Mais avant d'aborder ce problème nous allons introduire deux variantes de la MQDT par rapport à la théorie originellement développée par Seaton. Il s'agit de l'introduction des voies propres proposée pour la première fois par Fano(1970), et de la MQDT en deux étapes développée par Giusti(1980).

III 3 LA FORMULATION EN TERME DE VOIES PROPRES

Dans la formulation précédente de Seaton, on raisonnait en terme de voies $|i\rangle$, très bien adaptées pour décrire la situation physique qui prévaut à longue distance. C'est pourquoi on appelle parfois ces voies $|i\rangle$ les voies de fragmentation (on dit aussi asymptotiques). Mais nous avons vu précédemment que la situation physique à longue distance est très différente de celle à courte distance. Il n'est alors plus très adéquat, à courte distance, de décrire la molécule excitée comme un électron gravitant dans le champ Coulombien d'un ion. Du fait de l'accélération qu'il subit de la part du champ Coulombien, l'électron acquiert une quantité de mouvement suffisante pour pouvoir interagir avec les noyaux et le cortège électronique qui les entoure. Un exemple frappant de ces interactions nous est donné par la molécule H_2 . Si l'on considère l'état de Rydberg $2p\sigma$ de H_2 qui est l'état de Rydberg de plus basse énergie, on s'aperçoit que sa fréquence de vibration

est deux fois plus petite que la fréquence de l'ion H_2^+ alors qu'on s'attend à ce que l'état de Rydberg ait une fréquence de vibration du même ordre de grandeur que celle de l'ion. Cette différence traduit bien le fait que l'électron $2p\sigma$ interagit fortement avec les noyaux et qu'il participe au potentiel qui régit le mouvement nucléaire. Fano (1970) a su le premier tirer profit de cette différence entre la situation physique à longue et à courte distance. C'est pourquoi il a introduit le concept de voies propres qui correspondent aux valeurs propres et aux vecteurs propres de la matrice K . Nous montrerons plus tard, que ces voies propres ont une signification physique et que l'on peut les relier aux états Born-Oppenheimer de la molécule. Ce faisant, il a pu connecter la théorie des collisions à tous les travaux sur les états moléculaires Born-Oppenheimer, et ainsi profiter de toutes les connaissances déjà acquises dans le domaine de la physique moléculaire.

La matrice K s'écrit en fonction de ses valeurs propres $tg\pi\mu_\beta$ et des vecteurs propres correspondants $\langle i|\beta\rangle$ comme:

$$K_{ii'} = \sum_{\beta} \langle i|\beta\rangle tg\pi\mu_{\beta} \langle \beta|i'\rangle \quad (16)$$

En reportant cette valeur de l'élément $K_{ii'}$, dans l'expression (15) de la fonction d'onde générale, on obtient:

$$\Psi(E) = \sum_i |i\rangle \sum_{i'} [f_i(\epsilon_i, r) s_{ii'} - g_i(\epsilon_i, r) \sum_{\beta} \langle i|\beta\rangle tg\pi\mu_{\beta} \langle \beta|i'\rangle] Z_{i'}(E) \quad (17)$$

Pour rendre cette expression de la fonction d'onde un peu plus symétrique, on réexprime les coefficients $Z_{i'}(E)$ en fonction de nouveaux coefficients A_{β} selon:

$$Z_{i'}(E) = \sum_{\beta} \langle i' | \beta \rangle \cos \pi \mu_{\beta} A_{\beta}(E) \quad (18)$$

En reportant cette expression (18) dans l'équation (17) et en utilisant l'unitarité de la matrice des vecteurs propres de la matrice K qui s'écrit

$$\sum_i \langle \beta | i \rangle \langle i | \beta' \rangle = \delta_{\beta\beta'} \quad (19)$$

la fonction d'onde générale de la MQDT prend la forme

$$\Psi(E) = \sum_i |i\rangle \sum_{\beta} \langle i | \beta \rangle [f_i(\epsilon_i, r) \cos \pi \mu_{\beta} - g_i(\epsilon_i, r) \sin \pi \mu_{\beta}] A_{\beta}(E) \quad (20a)$$

$$= \sum_i |i\rangle \sum_{\beta} [f_i(\epsilon_i, r) C_{i\beta} - g_i(\epsilon_i, r) S_{i\beta}] A_{\beta}(E) \quad (20b)$$

où les éléments de matrice C et S sont donnés par

$$\begin{aligned} C_{i\beta} &= \langle i | \beta \rangle \cos \pi \mu_{\beta} \\ S_{i\beta} &= \langle i | \beta \rangle \sin \pi \mu_{\beta} \end{aligned} \quad (21)$$

Ce sont ces quantités qui assurent les couplages entre les différentes voies dans le formalisme MQDT. Pour en être convaincu il faut une fois de plus réexprimer les coefficients A_{β} en fonction de nouveaux coefficients B_i selon

$$A_{\beta}(E) = \sum_i \langle \beta | i' \rangle B_{i'}(E) \quad (22)$$

En remplaçant A par sa nouvelle valeur dans l'équation (20) on obtient une fonction d'onde de la forme

$$\Psi(E) = \sum_i |i\rangle \sum_{\beta} [f_i(\epsilon_i, r) C_{ii'} - g_i(\epsilon_i, r) S_{ii'}] B_{i'}(E) \quad (23)$$

où les éléments de matrice C et S sont maintenant donnés par:

$$\begin{aligned} C_{ii'} &= \sum_{\beta} \langle i | \beta \rangle \cos \pi \nu_{\beta} \langle \beta | i' \rangle \\ S_{ii'} &= \sum_{\beta} \langle i | \beta \rangle \sin \pi \nu_{\beta} \langle \beta | i' \rangle \end{aligned} \quad (24)$$

Sous cette forme qui fait intervenir l'élément de matrice entre deux voies asymptotiques, il est plus facile de comprendre que c'est la dépendance en β des défauts quantiques qui couple les différentes voies asymptotiques. En effet, si le défaut quantique est indépendant de β , du fait de l'unitarité de la matrice des vecteurs propres $\langle i | \beta \rangle$ (éq. 19) de la matrice K, on obtient immédiatement

$$C_{ii'} = S_{ii'} = \delta_{ii'} \quad (25)$$

montrant que les voies asymptotiques i ne sont plus couplées. Ces éléments de matrice C et S traduisent bien le fait que si la particule diffusée se trouve initialement dans la voie i , quand elle pénètre dans le coeur où une situation physique différente prévaut, elle a l'amplitude de probabilité $\langle i | \beta \rangle$ de se retrouver

dans la voie propre $|\beta\rangle$, et $\langle\beta|i'\rangle$ de ressortir dans la voie i' avec le déphasage supplémentaire $\pi\mu_\beta$. On comprend donc bien le rôle primordial de ces défauts quantiques propres μ_β , qui résument les interactions à courte portée, et des éléments de matrice $\langle i|\beta\rangle$ qui connectent les voies propres aux voies asymptotiques. La transformation unitaire associée a été dénommée par Fano "transformation de repère", en référence à son interprétation physique du découplage de 1.

III 4 LA FORMULATION EN DEUX ETAPES DE LA MQDT

Cette formulation en deux étapes constitue en quelque sorte la version "perturbative" de la MQDT. Giusti part du fait qu'il n'est pas obligatoire de traiter en une seule fois les interactions à courte distance. Elle définit dans un premier temps une base diabatique du problème considéré et elle introduit dans un deuxième temps la perturbation additionnelle qui lui définit ainsi une base adiabatique, tandis que dans le traitement précédent à une étape on raisonne directement dans la base adiabatique. C'est aussi la démarche que l'on adopte dans un calcul ab-initio où l'on fait d'abord un calcul mono configurationnel, et dans une seconde étape on tient compte des interactions biélectroniques qui mélangent les différentes configurations. Cette approche est donc très naturelle dans le sens qu'elle fait appel au concept d'états diabatiques qui a été largement utilisé dans le domaine de la physique moléculaire et des collisions. Ainsi les interac-

tions entre états de Rydberg et de valence peuvent être traitées comme une perturbation supplémentaire aux interactions Rydberg-Rydberg en utilisant une représentation diabatique des états de valence. Quoique cette approche ne soit pas, en principe, limitée à des couplages faibles, en pratique elle n'est intéressante que dans le cas "perturbatif" où l'interaction prise en compte dans la deuxième étape peut être traitée au premier ou au second ordre de perturbation.

Du point de vue de la MQDT cela entraîne une partition de l'Hamiltonien total en deux parties, $H = H_0 + V$. H_0 contient les potentiels à longue distance et les interactions à courte distance autres que l'interaction V considérée qui elle aussi a une faible portée (par exemple les interactions biélectroniques). Dans la première étape seul l'Hamiltonien H_0 est pris en compte et la fonction d'onde générale qui en résulte est strictement identique à celle décrite dans le paragraphe précédent (éq. 20a). Dans cette équation Giusti remarque que le facteur $[f_1 \cos \pi \nu_\beta - g_1 \sin \pi \nu_\beta]$ peut être considéré comme une fonction d'onde radiale modifiée qui, en plus du déphasage asymptotique δ dû au potentiel à longue portée implicitement contenu dans f et g , contient le déphasage $\pi \nu_\beta$ provenant des interactions à courte distance prises en compte lors de la première étape. Cette fonction radiale modifiée va maintenant servir de nouvelle base dans la seconde étape pour traiter la perturbation additionnelle à courte distance V . De plus, comme dans la première étape on doit adjoindre à la solution régulière f une solution irrégulière qui est l'analogie de la fonction g . La nouvelle paire de fonctions

de base devient alors:

$$\begin{aligned} f_i^{(1)}(\epsilon_i, r, \beta) &= f_i(\epsilon_i, r) \cos \pi \mu_\beta - g_i(\epsilon_i, r) \sin \pi \mu_\beta \\ g_i^{(1)}(\epsilon_i, r, \beta) &= g_i(\epsilon_i, r) \cos \pi \mu_\beta + f_i(\epsilon_i, r) \sin \pi \mu_\beta \end{aligned} \quad (26)$$

A l'aide de ces deux fonctions de base on répète la même procédure que celle utilisée pour la première étape dans le paragraphe précédent. Chaque facteur [...] = $f_i^{(1)}$ doit être remplacé par une expression analogue à l'équation (14) pour tenir compte de la perturbation additionnelle à courte distance V . Cette interaction est représentée par une matrice $K_{\beta\beta'}^{(2)}$ qui est l'analogue de la matrice K_{ii} , de la première étape. La fonction d'onde générale qui tient compte de l'interaction supplémentaire V et qui n'est valide qu'à l'extérieur du coeur s'écrit alors:

$$\Psi^{(2)}(E) = \sum_i |i\rangle \sum_\beta \langle i|\beta\rangle \sum_{\beta'} [f_i^{(1)}(\epsilon_i, r, \beta) \delta_{\beta\beta'} - g_i^{(1)}(\epsilon_i, r, \beta) K_{\beta\beta'}^{(2)}] Z_{\beta'}(E), \quad r > r_c \quad (27)$$

On exprime de nouveau la matrice $K^{(2)}$ en fonction de ses vecteurs propres $\langle \beta|\alpha\rangle$ et de ses valeurs propres $\text{tg} \pi \mu_\alpha$, $\pi \mu_\alpha$ étant le déphasage propre induit par la perturbation additionnelle V , soit:

$$K_{\beta\beta'}^{(2)} = \sum_\alpha \langle \beta|\alpha\rangle \text{tg} \pi \mu_\alpha \langle \alpha|\beta'\rangle \quad (28)$$

En réexprimant les coefficients Z_β en fonction de nouveaux coefficients A_α de façon analogue à l'équation (18) du paragraphe précédent, la fonction d'onde devient:

$$\Psi^{(2)}(E) = \sum_i |i\rangle \sum_{\beta} \langle i|\beta\rangle \sum_{\alpha} \langle \beta|\alpha\rangle [f_i^{(1)}(\epsilon_i, r, \beta) \cos \pi \mu_{\alpha} - g_i^{(1)}(\epsilon_i, r, \beta) \sin \pi \mu_{\alpha}] A_{\alpha}(E) \quad (29)$$

ou bien en utilisant les expressions (26) des fonctions de base $f^{(1)}$ et $g^{(1)}$

$$\Psi^{(2)}(E) = \sum_i |i\rangle \sum_{\alpha} [f_i(\epsilon_i, r) C_{i\alpha} - g_i(\epsilon_i, r) S_{i\alpha}] A_{\alpha}(E) \quad (30)$$

avec

$$\begin{aligned} C_{i\alpha} &= \sum_{\beta} \langle i|\beta\rangle \cos \pi (\mu_{\beta} + \mu_{\alpha}) \langle \beta|\alpha\rangle \\ S_{i\alpha} &= \sum_{\beta} \langle i|\beta\rangle \sin \pi (\mu_{\beta} + \mu_{\alpha}) \langle \beta|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (31)$$

Nous obtenons donc avec l'expression (30) une fonction d'onde générale de la MQDT en deux étapes qui est tout à fait similaire à l'expression générale (20) de la MQDT en une étape. La seule différence réside dans les coefficients de couplage (31) qui maintenant résultent du produit de deux transformations unitaires successives $\langle i|\beta\rangle$ et $\langle \beta|\alpha\rangle$ et de la somme des deux phases propres $\pi \mu_{\beta}$ et $\pi \mu_{\alpha}$. L'avantage de cette méthode est donc de pouvoir découper l'Hamiltonien en autant de parties que l'on désire sans pour autant changer la structure des équations. Elle permet de plus de traiter de façon perturbative l'interaction additionnelle V , ce qui est souvent un avantage du point de vue des techniques numériques que l'on est amené à utiliser pour calculer la matrice K correspondante. Enfin, avant de conclure ce paragraphe sur la MQDT en deux étapes, il nous faut mentionner une variante à la

deuxième étape qui peut être très utile lors des applications. On peut raisonner directement sur les voies asymptotiques i plutôt que sur les voies propres β de la première étape. Pour cela il suffit de remplacer la matrice $K_{\beta\beta'}$ de la seconde étape par son expression dans la base i qui est donnée par:

$$K_{ii'} = \sum_{\beta\beta'} \langle i|\beta\rangle K_{\beta\beta'}^{(2)} \langle\beta'|i'\rangle \quad (32)$$

La diagonalisation de cette matrice $K_{ii'}$ s'écrit

$$K_{ii'} = \sum_{\alpha} \langle i|\alpha\rangle \operatorname{tg}\pi\mu_{\alpha} \langle\alpha|i'\rangle \quad (33)$$

et en utilisant le fait que les trois bases i , β , α se déduisent l'une de l'autre par des transformations unitaires qui permettent d'écrire

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \sum_{i'} \langle\beta|i'\rangle \langle i'|\alpha\rangle \quad (34)$$

les coefficients de couplages $C_{i\alpha}$ et $S_{i\alpha}$ deviennent:

$$\begin{aligned} C_{i\alpha} &= \sum_{i'} \langle i'|\alpha\rangle \sum_{\beta} \langle i|\beta\rangle \cos\pi(\mu_{\beta} + \mu_{\alpha}) \langle\beta|i'\rangle \\ S_{i\alpha} &= \sum_{i'} \langle i'|\alpha\rangle \sum_{\beta} \langle i|\beta\rangle \sin\pi(\mu_{\beta} + \mu_{\alpha}) \langle\beta|i'\rangle \end{aligned} \quad (35)$$

III 5 LES CONDITIONS ASYMPTOTIQUES DE LA MQDT

Nous avons décrit dans les paragraphes précédents diverses formes de la fonction d'onde générale de la MQDT, mais à aucun moment nous n'avons eu besoin de préciser si les voies considérées étaient des voies ouvertes ou fermées. Ceci est possible car dans un premier temps la MQDT ne s'intéresse qu'aux interactions à courte distance quasi indépendantes de l'énergie, c'est la base du traitement unifié des états discrets et des états du continu. Ces états se distinguent uniquement par leurs comportements asymptotiques différents, au travers des comportements à longue distance (éq. 2 et 3) des fonctions f et g qui les composent. En outre, l'application des conditions asymptotiques nous permettra de déterminer les coefficients A_α ou B_i qui restent les seules inconnues du problème, une fois traitées les interactions à courte distance décrites par les défauts quantiques propres et les différentes matrices de transformation $\langle i|\beta\rangle$, $\langle i|\alpha\rangle$ et $\langle\beta|\alpha\rangle$. Dans ce paragraphe on ne distinguera pas les approches à une ou deux étapes de la MQDT. On a montré que dans ces deux approches les fonctions d'onde (20) et (30) s'expriment à l'aide des mêmes fonctions de base f et g et par conséquent on obtiendra les mêmes conditions aux limites. La seule différence réside dans les coefficients de couplage C et S (21) et (31) que l'on n'a pas besoin d'explicitier pour appliquer les conditions aux limites. On va pouvoir distinguer maintenant les différentes régions spectrales définies dans l'introduction, à savoir la région des états discrets, la région de prédissociation et de

préionisation, et ce que l'on a appelé la région du continuum ouvert.

III 5.1 TRAITEMENT DU SPECTRE DISCRET

A) CAS GENERAL

Un état discret de Rydberg ou de valence est caractérisé par le fait que sa fonction d'onde totale s'annule à l'infini. La région discrète est par définition une région spectrale où toutes les voies d'ionisation ou de dissociation sont fermées. Il suffit donc d'annuler le terme exponentiel croissant qui intervient dans toutes les composantes i de l'expression de la fonction d'onde générale (20), une fois remplacées les fonctions f et g par leurs comportements asymptotiques respectifs donnés par l'équation (3). On obtient alors le système linéaire homogène défini par:

$$\sum_{\alpha} [\sin\beta_i(E) C_{i\alpha} + \cos\beta_i(E) S_{i\alpha}] A_{\alpha} = 0, \quad \forall i \quad (36)$$

avec

$$\beta_i(E) = \begin{cases} \pi(\nu_i(E)-1), & i \text{ voie d'ionisation} \\ \text{quantité numérique (12)}, & i \text{ voie de dissociation} \end{cases}$$

La condition de compatibilité du système s'écrit:

$$\det | \operatorname{tg}\beta_i(E) C_{i\alpha} + S_{i\alpha} | = 0 \quad (37)$$

L'équation (37) n'a de solution que pour certaines valeurs discrètes E_n de l'énergie qui correspondent aux états de Rydberg ou de valence cherchés. Cette recherche des solutions se fait numériquement, on balaye la région spectrale considérée pour trouver les zéros du déterminant (37) et les coefficients A_α correspondants. Il faut cependant remarquer que la fonction d'onde discrète ainsi obtenue est normalisée à l'énergie du fait que les fonctions de base f et g utilisées sont elles-mêmes normalisées à l'énergie. Ce problème n'a pas d'importance tant que l'on ne cherche à déterminer que la position des niveaux d'énergie. Mais si l'on veut aussi calculer la force d'oscillateur de ces états discrets, on est alors obligé de travailler avec des fonctions d'onde discrètes normalisées à l'unité. L'obtention de ce facteur de normalisation n'est pas un problème trivial car toutes nos fonctions MQDT ne sont définies exactement qu'à l'extérieur du coeur. Cependant, Fano (1970) puis Lee et Lu (1973) ont démontré que, si les défauts quantiques et les matrices de transformation $\langle i|\alpha\rangle$ dépendent très peu de l'énergie, le coefficient de normalisation de la fonction d'onde est donné par:

$$N_n^2 = \sum_i (d\beta_i(E)/dE) \left(\sum_\alpha [\cos\beta_i C_{i\alpha} - \sin\beta_i S_{i\alpha}] A_\alpha(E) \right)^2 \quad (38)$$

C'est le coefficient de normalisation qui a été utilisé dans ce travail pour déterminer les forces d'oscillateur des états discrets de Rydberg et de valence.

B) CAS DE DEUX VOIES D'IONISATION

On va illustrer les formules générales précédentes à travers l'exemple de deux voies d'ionisation fermées pour mieux comprendre comment la MQDT rend compte des interactions entre états discrets. C'est le cas originellement traité par Fano (1970). Considérons donc deux voies d'ionisation définies par leurs limites d'ionisation E_1 et E_2 et leurs défauts quantiques μ_1 et μ_2 . La condition de compatibilité (37) du système linéaire homogène s'écrit alors:

$$\begin{vmatrix} \operatorname{tg}\pi\nu_1 C_{11} + S_{11} & \operatorname{tg}\pi\nu_1 C_{12} + S_{12} \\ \operatorname{tg}\pi\nu_2 C_{21} + S_{21} & \operatorname{tg}\pi\nu_2 C_{22} + S_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (37')$$

En utilisant les expressions (24) qui définissent les facteurs de couplage C_{ii} , et S_{ii} , avec une matrice de transformation unitaire $\langle i|\alpha\rangle$ qui peut être représentée à l'aide d'une matrice de rotation définie par l'angle θ , la condition de compatibilité peut être mise sous la forme:

$$\operatorname{tg}\pi\nu_1 = -[\operatorname{tg}\pi\mu_1 - \sin^2\theta \cos^2\theta (\operatorname{tg}\pi\mu_{\alpha 1} - \operatorname{tg}\pi\mu_{\alpha 2})^2 / (\operatorname{tg}\pi\nu_2 + \operatorname{tg}\pi\mu_2)] \quad (38)$$

avec

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}\pi\mu_1 &= \cos^2\theta \operatorname{tg}\pi\mu_{\alpha 1} + \sin^2\theta \operatorname{tg}\pi\mu_{\alpha 2} \\ \operatorname{tg}\pi\mu_2 &= \sin^2\theta \operatorname{tg}\pi\mu_{\alpha 1} + \cos^2\theta \operatorname{tg}\pi\mu_{\alpha 2} \end{aligned} \quad (39)$$

On peut donc exprimer \mathcal{V}_1 comme une fonction analytique de la variable \mathcal{V}_2 . Dans cette expression (38) le terme $(\text{tg}\pi\mu_{\alpha 1} - \text{tg}\pi\mu_{\alpha 2})$ rend compte des interactions à courte distance entre les voies 1 et 2. En effet si les deux défauts quantiques propres $\mu_{\alpha 1}$ et $\mu_{\alpha 2}$ étaient égaux, alors celles-ci seraient nulles et les deux voies seraient complètement découplées. Les positions des niveaux de Rydberg associés aux limites d'ionisation E_1 et E_2 seraient alors données par les défauts quantiques $\mu_1 = \mu_2$ définis par l'expression (39). Les interactions à courte distance se traduisent donc par des écarts des positions des états de Rydberg par rapport à celles déterminées à l'aide des défauts quantiques μ_1 et μ_2 . Ces perturbations sont d'autant plus fortes que les niveaux respectifs des deux séries de Rydberg ont des énergies voisines. En effet, la formule (38) montre que $\mathcal{V}_1(E)$ présente une résonance chaque fois que $\mathcal{V}_2(E) + \mu_2$ prend une valeur entière, c'est à dire chaque fois que l'énergie E correspond à celle d'un niveau de Rydberg non perturbé associé à la limite d'ionisation supérieure E_2 . La deuxième relation, qui lie \mathcal{V}_1 et \mathcal{V}_2 et qui permet de déterminer la position des niveaux perturbés, s'obtient aisément à partir de la définition même de $\langle E \rangle$:

$$\mathcal{V}_1^2(E) = \text{Ry}/(E_1 - E) \text{ et } \mathcal{V}_2^2(E) = \text{Ry}/(E_2 - E)$$

où Ry représente la constante de Rydberg de la molécule considérée. On peut donc définir E en fonction de \mathcal{V}_2 et reporter son expression dans \mathcal{V}_1 , ce qui conduit à la relation:

$$Ry/\nu_1^2 = Ry/\nu_2^2 - (E_2 - E_1) \quad (40)$$

Les positions des niveaux de Rydberg sont donc données par les points d'intersection des deux courbes définies par les équations (38) et (40) .

III 4.2 TRAITEMENT DE LA PREIONISATION ET DE LA PREDISSOCIATION

A) CAS GENERAL

Le traitement de la préionisation et de la prédissociation est un peu plus complexe que celui du spectre discret car la fonction d'onde totale est composée à la fois de voies fermées et de voies ouvertes. Pour les composantes fermées (on appelle Q l'ensemble des voies fermées) on écrit comme précédemment qu'elles doivent s'annuler à l'infini. Pour les voies ouvertes (on appelle P l'ensemble des voies ouvertes), l'énergie ϵ de la particule diffusée est positive, les fonctions de base f et g ont alors, à longue distance, un comportement oscillatoire en sin et cos (éq.3). les conditions aux limites doivent traduire le fait que la particule diffusée subit un déphasage lors de la collision avec la cible. Ces conditions aux limites nous sont en fait imposées par les techniques expérimentales. Ainsi en spectroscopie photoélectronique on détecte, dans une certaine direction, un électron d'énergie donnée qui correspond à un certain état rovi-
bronique du coeur résiduel. Cela signifie que l'on doit faire

sortir l'électron comme une onde plane dans une seule voie ouverte \bar{i} préalablement sélectionnée et on imposera aussi cette condition pour toute autre particule diffusée. Pour cela, il faut réécrire les fonctions sin et cos en termes d'onde sphériques entrantes et sortantes et imposer que les coefficients des ondes sortantes dans toutes les voies ouvertes $i \neq \bar{i}$ soient nulles. Ces conditions aux limites correspondent à ce qui est appelé en théorie des collisions " la normalisation en onde entrante ". Cette condition exprime le fait que la particule diffusée peut entrer dans n'importe quelle voie i ouverte mais ne peut ressortir que dans une voie i choisie. On norme donc à l'unité l'amplitude de l'onde sphérique sortante pour la voie \bar{i} choisie et l'amplitude correspondante dans l'onde sphérique entrante pour la voie i est par définition par l'élément $i\bar{i}$ de la matrice S de collision (la dimension de la matrice S est égale au nombre N_p de voies ouvertes). On impose pour la voie \bar{i} sélectionnée le comportement asymptotique suivant:

$$\Psi_{\bar{i}} \approx \sum_{i \in P} (2/\pi k_i)^{1/2} (1/2ir) |i\rangle [e^{+k_i r} \delta_{i\bar{i}} - S_{i\bar{i}}^* e^{-k_i r}] \quad (41)$$

Dans cette expression (41) on n'a pas fait figurer les phases δ correspondant au potentiel à longue portée dans les termes exponentiels, ni la fonction angulaire de la particule diffusée. On peut considérer dans un premier temps qu'elles sont incluses dans le ket $|i\rangle$ et elles seront précisées plus tard dans les différentes applications quand cela sera nécessaire, notamment pour reconstruire l'onde plane de la particule diffusée dans le but de

déterminer sa distribution angulaire.

Il est commode d'évaluer ces éléments de matrice S_{ii} à partir des fonctions propres de collision $|\rho\rangle$ qui diagonalisent la matrice S . On note $e^{2i\pi\tau_\rho}$ ses valeurs propres, où les $\pi\tau_\rho$ sont les déphasages propres acquis par la particule diffusée en plus du déphasage provenant du potentiel à longue portée lors de sa collision avec la cible. On montrera plus tard que les fonctions d'onde $|\rho\rangle$ et les déphasages $\pi\tau_\rho$ seraient respectivement les fonctions propres à courte distance et les déphasages propres $\pi\tau_\alpha$ si toutes les voies étaient ouvertes. La diagonalisation de la matrice S s'écrit:

$$S_{ii} = \sum_{\rho} \langle i|\rho\rangle e^{2i\pi\tau_\rho} \langle \rho|i\rangle \quad (42)$$

En utilisant cette expression (42) de la matrice S et l'unitarité de la matrice de ses vecteurs propres

$$\sum_{\rho} \langle i|\rho\rangle \langle \rho|i\rangle = \delta_{ii} \quad (43)$$

la condition limite (41) s'écrit alors:

$$\Psi^{\bar{i}} \approx \sum_{\rho} \langle \rho|i\rangle e^{-i\pi\tau_\rho} \left[\sum_{l \in \rho} (2/\pi k_i)^{1/2} (1/2i) |i\rangle \langle i|\rho\rangle (e^{i(k_i r + \pi\tau_\rho)} - e^{-i(k_i r + \pi\tau_\rho)}) \right] \quad (44)$$

L'expression entre crochets n'est autre que le comportement asymptotique d'une fonction Ψ_ρ définie par:

$$\Psi_p = \sum_{i \in P} \langle i | \rho \rangle |i\rangle [f_i(\beta_i, r) \cos \pi \tau_p - g_i(\beta_i, r) \sin \pi \tau_p] + \sum_{i \in Q} |i\rangle \sum_{\alpha} A_{\alpha}^p [f_i(\beta_i, r) C_{i\alpha} - g_i(\beta_i, r) S_{i\alpha}] \quad (45)$$

On peut bien inclure dans la fonction Ψ_p les composantes des voies fermées puisque celles-ci s'annulent à l'infini. Cela permet de transformer l'équation (44) valable asymptotiquement en l'équation d'une fonction d'onde $\Psi^{\bar{i}}$ valable pour tout $r > r_c$, soit:

$$\Psi^{\bar{i}} = \sum_p \langle \rho | \bar{i} \rangle e^{-i\pi \tau_p} \Psi_p \quad (46)$$

On applique cette condition limite en deux temps. Dans une première étape on détermine les N_p fonctions Ψ_p définies par l'équation (45) (il y en a autant que de voies ouvertes), précisant ainsi la combinaison linéaire des fonctions f et g que l'on doit prendre pour les composantes ouvertes de la fonction d'onde générale (20). Pour les voies fermées on applique les mêmes conditions que celles utilisées pour traiter le spectre discret. On obtient ainsi:

$$\sum_{\alpha} A_{\alpha}^p C_{i\alpha} = \langle i | \rho \rangle \cos \pi \tau_p \quad (47a)$$

$\forall i \in P$

$$\sum_{\alpha} A_{\alpha}^p S_{i\alpha} = \langle i | \rho \rangle \sin \pi \tau_p \quad (47b)$$

$$\forall i \in Q \quad \sum_{\alpha} [C_{i\alpha} \sin \beta_i + S_{i\alpha} \cos \beta_i] A_{\alpha}^p = 0 \quad (48a)$$

Les équations (47a) et (47b) peuvent être combinées pour donner

$$\sum_{\alpha} [C_{i\alpha} \sin(-\pi\tau_p) + S_{i\alpha} \cos(-\pi\tau_p)] A_{\alpha}^p = 0 \quad (48b)$$

$\forall i \in P$

$$\sum_{\alpha} [C_{i\alpha} \cos(-\pi\tau_p) - S_{i\alpha} \sin(-\pi\tau_p)] A_{\alpha}^p = \langle i | p \rangle \quad (48c)$$

On peut noter que les équations (48b) se déduisent des équations (48a) en changeant pour les voies ouvertes β_i en $-\pi\tau_p$. L'introduction des fonctions Ψ_p permet donc de compléter les équations (48a) des voies fermées avec les équations (48b) des voies ouvertes, formant ainsi un système linéaire homogène dont les solutions A_{α}^p réelles nous donnent les composantes de la fonction sur les différentes voies asymptotiques $|i\rangle$. L'équation caractéristique du déterminant (48a,b) nous fournit les N_p déphasages propres $\pi\tau_p$ auxquels correspondent des coefficients A_{α}^p , déterminés à un facteur de normalisation près. Les déphasages propres $\pi\tau_p$ sont donc calculés en tenant compte des voies fermées, dont l'influence se traduit par une forte dépendance en énergie des $\pi\tau_p$ quand l'on se trouve près de la position d'un niveau discret. Ceci est à opposer à la faible variation avec l'énergie des défauts quantiques propres μ_{α} à partir desquels les τ_p sont calculés à travers les coefficients de couplage C et S. Une fois les phases $\pi\tau_p$ et les coefficients A_{α}^p déterminés, les éléments $\langle i | p \rangle$ qui représentent l'amplitude de la voie i dans la composante ouverte de la fonction d'onde stationnaire Ψ_p , peuvent être calculés à l'aide de l'équation (48c) à laquelle on ajoute la condition de normalisation:

$$\sum_i \langle p | i \rangle \langle i | p \rangle = 1 \quad (49)$$

Cette relation traduit l'unitarité de la matrice des vecteurs propres de S et permet d'évaluer le facteur de normalisation des coefficients A_{α}^{ρ} . Les équations (48) spécifient complètement les quantités nécessaires à la construction de la fonction d'onde Ψ_{ρ} définie par l'équation (46).

B) CAS DE DEUX VOIES D'IONISATION

Les variations avec l'énergie des phases propres de collision $\pi\tau_{\rho}$ peuvent être mieux comprises à partir du cas où seules deux voies entrent en jeu. Reprenons l'exemple considéré dans le spectre discret, mais cette fois-ci la voie 1 est une voie d'ionisation ouverte et la voie 2 est fermée. L'équation caractéristique du déterminant (48a,b) alors obtenue est identique à l'équation (37') du cas du spectre discret si l'on remplace $\pi\nu_1$ par $-\pi\tau_{\rho}$ comme on l'a fait remarquer précédemment. Ce qui nous donne donc:

$$\operatorname{tg}\pi\tau_{\rho} = [\operatorname{tg}\pi\nu_1 - \sin^2\theta \cos^2\theta (\operatorname{tg}\pi\nu_{\alpha 1} - \operatorname{tg}\pi\nu_{\alpha 2})^2 / (\operatorname{tg}\pi\nu_2 + \operatorname{tg}\pi\nu_2)] \quad (38')$$

Nous voyons que τ_{ρ} , comme $\nu_1(E)$, présentera des résonances chaque fois que l'énergie d'excitation E correspondra à l'énergie d'un état de Rydberg associé à la limite d'ionisation E_2 , c'est à dire quand $\nu_2 + \mu_2$ sera un multiple entier de π . Nous retrouvons aussi un fait bien connu, à savoir que la phase $\pi\tau_{\rho}$ varie de π au voisinage d'une résonance. Ce saut de π se fait sur un certain domaine

spectral et la largeur de la résonance peut être assimilée par la plage d'énergie délimitée par les valeurs $\pi r_{res} \pm \pi/4$ que prend πr_p lors de son saut de π . Quand il y a plus d'une voie ouverte, ce résultat se généralise: chaque fois que l'énergie d'excitation est voisine de celle d'un état discret associé à une limite d'ionisation E_i ($i > N_p$), la somme des N_p phases πr_p varie de π . A ces fortes variations des phases propres πr_p avec l'énergie correspondent des résonances dans la section efficace d'absorption ou de photoionisation. Nous allons maintenant montrer comment la MQDT nous permet d'atteindre ces quantités.

C) SECTIONS EFFICACES DE FRAGMENTATION

Dans la section précédente nous avons introduit les fonctions propres Ψ_p qui nous ont permis d'obtenir une fonction d'onde de l'état final tenant compte des interactions subies dans le coeur par la particule diffusée. Il ne nous reste plus, pour obtenir le spectre de photoabsorption ou de photoionisation théorique, qu'à préciser à l'aide des moments de transition dipolaire l'absorption du photon par la molécule. L'élément de matrice du moment dipolaire électrique entre la fonction d'onde finale Ψ^i (éq.46) et la fonction initiale Ψ'' est défini par:

$$D_i = \langle \Psi^i | z' | \Psi'' \rangle \quad (50)$$

On peut utiliser la composante z' , dans le référentiel du labora-

toire , du moment dipolaire électrique, car lors des expériences de photoabsorption ou de photoionisation en phase gazeuse avec de la lumière non polarisée et en l'absence de champ extérieur, les trois directions de l'espace sont équivalentes. En utilisant l'expression (46) de la fonction d'onde $\psi^{\bar{i}}$ et l'unitarité de la matrice des vecteurs propres de la matrice S , soit

$$\langle i | \rho \rangle = \langle \rho | i \rangle^* \quad (51)$$

l'élément de matrice dipolaire électrique peut s'écrire

$$D_{\bar{i}} = \sum_{\rho} e^{i\pi T_{\rho}} \langle \bar{i} | \rho \rangle \langle \psi_{\rho} | z' | \psi'' \rangle \quad (52)$$

Dans toutes les applications traitées, l'état initial ψ'' est l'état fondamental de la molécule considérée pour lequel la fonction radiale électronique possède une amplitude non négligeable seulement dans un domaine très limité autour des noyaux. Pour tenir compte de ce fait, il faut réexprimer les fonctions propres non plus en fonction des voies de fragmentation i , mais plutôt en fonction des voies propres à courte distance ψ_{α} . A ce stade il faut différencier deux cas selon que les voies de dissociation sont traitées dans le formalisme à une ou deux étapes. Le formalisme à une étape est bien adapté au cas où la voie de dissociation est elle-même membre d'une série de Rydberg car alors la voie de dissociation est aussi voie d'ionisation et la prédissociation résulte de la dépendance en R des paramètres MQDT. Le formalisme à deux étapes est quant à lui bien adapté au cas où la

voie de dissociation est un état de valence et elle est traitée comme une voie associée explicitement à la coordonnée R. Dans le premier cas, pour réécrire la fonction Ψ_p en fonction des voies propres α , on utilise la transformation unitaire qui relie les voies de fragmentation i aux voies propres à courte distance α , à savoir:

$$|i\rangle = \sum_{\alpha'} \langle \alpha' | i \rangle |\alpha'\rangle \quad (53)$$

En reportant cette expression dans l'équation (45) qui définit la fonction Ψ_p et en utilisant les expressions (21) pour les coefficients de couplages C et S on obtient:

$$\Psi_p = \sum_{\alpha'} \sum_{\alpha} A_{\alpha}^p |\alpha'\rangle [\sum_i \langle \alpha | i \rangle (f(\beta_i, r) \cos \pi \mu_{\alpha} - g(\beta_i, r) \sin \pi \mu_{\alpha}) \langle i | \alpha' \rangle] \quad (54)$$

Dans cette expression les fonctions $f(\beta_i, r)$ et $g(\beta_i, r)$ mises en jeu sont uniquement des fonctions de Coulomb (cf remarque précédente) et on utilise alors le fait que ces fonctions diffèrent très peu les unes des autres dans la région interne (ie on néglige la dépendance en i de β_i) du fait de la très forte accélération que l'électron subit de la part du champ Coulombien dans cette région interne. Ceci nous permet de factoriser les fonctions f et g dans l'équation (54) et de pouvoir utiliser l'unitarité de la matrice $\langle i | \alpha \rangle$ pour réécrire Ψ_p sous la forme:

$$\Psi_p = \sum_{\alpha} A_{\alpha}^p \Psi_{\alpha} \quad (55a)$$

$$\Psi_{\alpha} = |\alpha\rangle [f(\beta, r) \cos \pi \mu_{\alpha} - g(\beta, r) \sin \pi \mu_{\alpha}] \quad (55b)$$

L'expression (55b) définit la fonction d'onde correspondant aux voies propres α . Nous verrons plus tard dans les applications que ces voies α ne sont autres que les voies Born-Oppenheimer. Pour le formalisme à deux étapes, on peut aussi déduire une expression identique à l'équation (54) mais à la seule différence que les fonctions f et g peuvent être des fonctions de la distance inter-nucléaire R . Dans ce cas les potentiels moléculaires ne sont en général pas assez forts pour que l'on puisse négliger la dépendance en i des quantités β_i , et il est alors impossible d'utiliser la relation d'unitarité de la matrice $\langle i|\alpha\rangle$. Cependant, il est toujours possible d'écrire Ψ_ρ sous la forme (55a), mais alors la fonction Ψ_α est définie par:

$$\Psi_\alpha = \sum_i |i\rangle [f(\beta_i, r) C_{i\alpha} - g(\beta_i, r) S_{i\alpha}] \quad (55c)$$

La différence entre les équations (55b) et (55c) reflète le fait que le formalisme en une étape est basé sur une analyse adiabatique du problème tandis que le formalisme en deux étapes est basé sur une analyse diabatique, comme nous l'avons mentionné précédemment. C'est pourquoi on doit faire une somme sur les voies diabatiques i dans l'équation (55c), qui disparaît dans l'équation (55b) où l'on travaille directement dans la base adiabatique α . En reportant maintenant l'expression (55a) dans l'équation (52) qui donne l'élément de matrice dipolaire, on obtient:

$$D_i^- = \sum_\rho e^{i\pi\rho} \langle \bar{i}|\rho\rangle \sum_\alpha A_\alpha^\rho D_\alpha \quad (56a)$$

$$D_\alpha = \langle \Psi_\alpha | z' | \Psi'' \rangle \quad (56b)$$

L'expression (56b) définit les moments de transition dipolaire D_{α} des voies propres à courte distance, on s'attend donc à ce qu'ils soient très peu dépendants de l'énergie comme toutes les quantités liées à la zone interne. La dépendance en énergie est complètement contenue dans les phases propres τ_p , les vecteurs propres $\langle i | \rho \rangle$ et les coefficients de mélange A_{α}^{ρ} qui induiront de fortes variations dans les D_i et par conséquent dans les densités de force d'oscillateur qui leur sont associées

$$(df/dE)_{\bar{i}} = (2/3) E D_{\bar{i}}^2 \quad (57a)$$

$$= (2/3) E \left| \sum_{\rho} e^{i\tau_p} \langle \bar{i} | \rho \rangle \sum_{\alpha} A_{\alpha}^{\rho} D_{\alpha} \right|^2 \quad (57b)$$

La densité de force d'oscillateur exprimée en eV^{-1} est reliée à la section efficace exprimée en Mb par la relation

$$\sigma_{\bar{i}} = 109.8 (df/dE)_{\bar{i}} \quad (58)$$

III 6 TRAITEMENT DU CONTINUUM OUVERT

Le continuum ouvert est par définition une région spectrale pour laquelle toutes les voies d'ionisation et de dissociation importantes dans cette zone d'énergie sont ouvertes. Ce cas peut donc être traité comme la limite "toutes voies ouvertes" du cas de la préionisation et de la prédissociation. En utilisant l'équation (21) pour les coefficients de couplage C et S, le système linéaire homogène (48b) s'écrit alors:

$$\sum_{\alpha} \langle i | \alpha \rangle \sin \pi (\mu_{\alpha} - \tau_{\rho}) A_{\alpha}^{\rho} = 0, \quad \forall i \quad (59a)$$

et la condition (48c) devient:

$$\sum_{\alpha} \langle i | \alpha \rangle \cos \pi (\mu_{\alpha} - \tau_{\rho}) A_{\alpha}^{\rho} = \langle i | \rho \rangle, \quad \forall i \quad (59b)$$

En multipliant par $\langle \alpha' | i \rangle$ les deux membres de l'équation (59a), en sommant les i équations ainsi obtenues et en utilisant l'unitarité de la matrice $\langle i | \alpha \rangle$ l'équation (59a) prend la forme

$$A_{\alpha}^{\rho} \sin \pi (\mu_{\alpha} - \tau_{\rho}) = 0, \quad \forall \alpha \quad (60)$$

dont les solutions sont:

$$\tau_{\rho} = \mu_{\alpha} \quad (61a)$$

$$A_{\alpha}^{\rho} = \delta_{\alpha, \rho} \quad (61b)$$

et l'équation (59b) devient alors

$$\langle i | \rho \rangle = \langle i | \alpha \rangle \quad (61c)$$

Ces trois expressions (61a) (61b) et (61c) montrent qu'à la limite "toutes voies ouvertes" les voies propres de collision $|\rho\rangle$ caractérisées par leurs déphasages propres τ_{ρ} deviennent identiques aux voies propres à courte distance $|\alpha\rangle$. On retrouve ainsi le fait bien connu en théorie des collisions, à savoir que la matrice S et la matrice K (toutes voies ouvertes) ont les mêmes phases

propres et les mêmes vecteurs propres. Ceci montre aussi que les différences $(\mu_\alpha - \tau_p)$ et $\langle i|\alpha\rangle - \langle i|\rho\rangle$ sont des mesures directes de l'intensité de l'interaction avec les voies fermées. En outre, on comprend mieux pourquoi les défauts quantiques propres μ_α dépendent très peu de l'énergie dans la région du continuum ouvert. C'est simplement parcequ'il n'existe plus de voie fermée susceptible de provoquer une brutale variation des μ_α analogue à celle des τ_p .

La fonction d'onde générale dans une voie \bar{i} préalablement choisie se déduit donc de la fonction d'onde correspondant à la région de préionisation et de prédissociation (éq.46) en utilisant les égalités (61), ce qui conduit à:

$$\Psi^{\bar{i}} = \sum_{\alpha} e^{-i\pi M_{\alpha}} \langle \alpha|\bar{i}\rangle \Psi_{\alpha} \quad (62)$$

La densité de force d'oscillateur dans la voie i observée pour le processus d'ionisation ou de dissociation directe est alors simplement:

$$(df/dE)_{\bar{i}} = (2/3) E \left| \sum_{\alpha} e^{i\pi M_{\alpha}} \langle \bar{i}|\alpha\rangle D_{\alpha} \right|^2 \quad (63)$$

On peut remarquer la simplification de cette formule par rapport à la formule (57b) qui décrit le cas de la préionisation et de la prédissociation. On a un terme source donné par les moments de transition D_{α} , pondéré par l'amplitude de probabilité $\langle i|\alpha\rangle$ de sortir dans la voie i choisie. Le seul terme qui rend compte des interactions à courte distance est le terme de phase $e^{i\pi M_{\alpha}}$ qui in-

duit des mélanges et est susceptible de modifier les rapports de branchement entre les différentes voies i , c'est donc ce terme de phase qui est à l'origine de ce que l'on a appelé les interactions continuum-continuum. En effet supposons que tous les défauts quantiques propres soient égaux. Nous avons montré précédemment qu'il n'y avait alors plus d'interaction possible entre les voies i . Cela se traduit, au niveau de la force d'oscillateur, par le fait que maintenant la somme sur α dans l'expression (61) est une somme incohérente, soit:

$$(df/dE)_i = \sum_{\alpha} \langle i|\alpha \rangle^2 D_{\alpha}^2 \quad (62)$$

Cela signifie donc qu'il ne peut plus y avoir d'effet d'interférence entre les différentes voies i . On peut aussi remarquer que la section efficace totale, qui est par définition la somme de toutes les sections efficaces partielles i , ne dépend pas des défauts quantiques propres μ_{α} du fait de l'unitarité de la matrice de transformation $\langle i|\alpha \rangle$. On a donc

$$(df/dE)_{\text{totale}} = \sum_{\alpha} D_{\alpha}^2 \quad (63)$$

Tous ces éléments montrent que l'on ne peut étudier les effets des interactions continuum-continuum qu'au travers des sections efficaces partielles car elles contiennent des termes de phase $e^{i\pi\mu_{\alpha}}$ qui sont à l'origine d'interférences constructives ou destructives entre les différentes voies i . Il existe cependant une autre observable, encore plus sensible aux effets dynamiques que

les sections efficaces partielles, c'est la distribution angulaire des photoélectrons émis lors de ces processus d'ionisation directe ou indirecte (nous n'avons pas étudié la distribution angulaire des atomes émis lors de la dissociation directe ou indirecte). Cette sensibilité des sections efficaces différentielles tient au fait qu'elles font intervenir la phase de l'électron éjecté, d'où la possibilité d'interférences, même au niveau de la section efficace différentielle totale. Nous allons maintenant montrer comment l'on peut déterminer la distribution angulaire des photoélectrons.

IV DISTRIBUTION ANGULAIRE



IV DISTRIBUTION ANGULAIRE DES PHOTOELECTRONS DANS LE CADRE DE LA THEORIE DES MOMENTS TRANSFERES

Les études expérimentales des spectres de photoionisation comportent de plus en plus souvent une analyse de la distribution angulaire des photoélectron émis. Une telle étude est un complément indispensable à la détermination des sections efficaces intégrales, car de nombreux exemples montrent que les sections efficaces différentielles sont plus sensibles à certains effets moléculaires que les sections efficaces totales. Ainsi dans le continuum ouvert, les interactions rovibroniques à courte distance ne sont pas du tout ressenties au niveau de la section efficace totale, alors que l'on peut déjà observer leurs effets dans la distribution angulaire des photoélectrons. Cette tendance est encore plus sensible quand on étudie les processus de préionisation où les effets dynamiques sont plus marqués.

La section efficace différentielle des photoélectrons émis lors de l'ionisation en phase gazeuse de molécules, qui ont alors toutes les orientations possibles, par un faisceau lumineux linéairement polarisé, est donnée par le théorème de Yang:

$$(d\sigma/d\Omega) = (\sigma/4\pi) [1 + \beta P_2(\cos\theta)] \quad (64)$$

où σ est la section efficace intégrale, θ l'angle d'éjection mesuré à partir du vecteur champ électrique de la lumière, P_2 est le polynôme de Legendre de degré 2 $[(3\cos^2\theta - 1)/2]$. La section

efficace différentielle est caractérisée par le paramètre d'asymétrie β dont les valeurs doivent être comprises entre -1 et +2 pour que la section efficace différentielle reste positive. Par exemple la valeur $\beta = 2$ correspond à une distribution en $\cos^2\theta$ qui présente un maximum dans la direction du vecteur champ électrique de la lumière, $\beta = 0$ correspond à une distribution isotrope et $\beta = -1$ correspond à une distribution en $\sin^2\theta$, qui présente un maximum dans le plan perpendiculaire au champ électrique. Plus généralement si l'on utilise un faisceau de lumière arbitrairement polarisé on a :

$$(d\sigma/d\Omega) = a + b \cos^2\theta' \quad (65)$$

où l'angle d'éjection θ' est mesuré à partir de la direction de propagation de la lumière, a et b sont deux coefficients dépendant du degré de polarisation de la lumière. En particulier, avec de la lumière non polarisée on obtient :

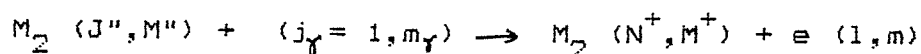
$$(d\sigma/d\Omega) = (\sigma/4\pi) [1 - 1/2 \beta P_2(\cos\theta')] \quad (66)$$

Le but des études de distribution angulaire est de tirer des informations sur la symétrie des états initiaux et finals de la cible (aspect géométrique) et des informations sur le processus de photoionisation lui même (aspect dynamique). La difficulté, une fois obtenue une valeur de β , est d'évaluer les contributions respectives de l'aspect géométrique, c'est à dire l'algèbre angulaire qui décrit l'absorption d'une unité de moment angulaire du

photon par la molécule, et l'aspect dynamique du processus, à savoir l'effet de l'anisotropie du coeur moléculaire sur l'électron excité. L'intérêt de la théorie des moments transférés de Fano et Dill (1972) est de séparer ces deux aspects en tirant profit du fait que les sections efficaces différentielles sont mesurées dans le référentiel du laboratoire, tandis qu'il est préférable de décrire les interactions dynamiques à courte distance dans le référentiel moléculaire. Ainsi en analysant les moments angulaires respectifs des réactifs et des produits finals de la collision, ils déterminent une fois pour toute les paramètres géométriques sans avoir à se préoccuper des détails du processus dynamique mis en jeu (par exemple si l'ionisation est directe ou résonnante). La distribution angulaire s'obtient alors en calculant un petit nombre de paramètres dynamiques, invariants par rotation, qui caractérisent plus spécifiquement le système étudié. Nous verrons que ces paramètres sont identiques à ceux utilisés pour déterminer les sections efficaces intégrées, c'est à dire les défauts quantiques μ_α , les éléments de la matrice de transformation $\langle i|\alpha\rangle$ et les moments de transition D_α .

IV 1 THEORIE DES MOMENTS TRANSFERES : ASPECT GEOMETRIQUE

Le processus de photionisation d'une molécules diatomique M_2 correspond à la réaction



où pour l'instant seuls les moments angulaires des réactifs et des produits sont précisés car nous nous intéressons uniquement à l'aspect géométrique. Les autres nombres quantiques n'interviendront qu'au niveau de l'aspect dynamique, ce qui explique la généralité du traitement. Précisons aussi que les projections des moments angulaires sont relatives au référentiel du laboratoire, là où sont observés les photoélectrons. L'amplitude de probabilité pour que l'électron soit émis dans la direction (θ', Ξ') peut être exprimée à l'aide des éléments de la matrice S de collision, soit:

$$\sum_{\ell} \sum_{m} Y_{\ell m}(\theta', \Xi') \langle N^+ M^+, \ell m | S | J'' M'', j_Y m_Y \rangle \quad (67)$$

où $Y_{\ell m}$ est une fonction harmonique sphérique. On doit sommer sur ℓ et m car on impose toujours à l'électron de sortir comme une onde plane qui est la superposition de tous les moments angulaires orbitaux possibles de l'électron. La section efficace différentielle est alors proportionnelle au carré du module de l'expression (67) sommée sur les projections M'' et M^+ . Il existe deux manières d'analyser l'algèbre angulaire de la réaction ci-dessus:

- soit utiliser le moment angulaire orbital total J

$$\vec{J} = \vec{J}'' + \vec{j} = \vec{N}^+ + \vec{1} \quad (68)$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan $(J'' M'', j_Y m_Y | J M^+ + m_Y)$ et $(N^+ M^+, \ell m | J M^+ + m)$ nous donnent directement l'amplitude de probabilité de former un état J en couplant respectivement les moments

angulaires J'' , j et N^+ , l . Ce qui permet d'écrire

$$\langle N^+ M^+, 1m | S | J'' M'', j_Y m_Y \rangle = \sum_J \langle N^+ M^+, 1m | J M^+ + m \rangle \langle N^+ 1 | S(J) | J'' j_Y \rangle \langle J M'' + m_Y | J'' M'', j_Y m_Y \rangle \delta_{M^+ + m, M'' + m_Y} \quad (69)$$

où l'on somme sur toutes les valeurs de J permises par l'équation de conservation (68) (la fonction δ est introduite pour respecter la règle de somme sur les projections des moments angulaires orbitaux).

- soit, comme Fano et Dill, faire intervenir le moment transféré j_t défini par:

$$\vec{j}_t = \vec{N}^+ - \vec{J}'' = \vec{j}_Y - \vec{l} \quad (70)$$

Cette relation représente une autre manière de décrire la conservation du moment angulaire, pourvu qu'aucune mesure de l'orientation de l'ion résiduel ne soit faite. En algèbre angulaire il est en règle générale judicieux de coupler les moments angulaires qui ne sont pas directement observés. L'expression (70) définit donc le vecteur \vec{j}_t comme le moment transféré au mouvement de rotation des noyaux à la suite de l'absorption d'un photon par un électron, sans pour autant spécifier l'interaction (aspect dynamique) qui est à l'origine de ce transfert. Pour introduire ce moment j_t il faut trouver une relation de transformation qui recouple maintenant respectivement les moments J'' et N^+ et les moments j_Y et l . Cette transformation est la suivante:

$$\langle N^+ M^+, 1m | JM^+ m \rangle \langle JM^+ m | J'' M'', j_Y m_Y \rangle = (-1)^{J'' - N^+ - J + M^+ + m_Y} (2J+1) \sum_{j_t} \langle N^+ - M^+, J'' M'' | j_t M'' - M^+ \rangle \langle j_t m_Y - m | 1-m, j_Y m_Y \rangle \begin{Bmatrix} 1 & N^+ & J \\ J'' & j & j_t \end{Bmatrix} \quad (71)$$

En substituant cette expression dans l'équation (69) on obtient:

$$\langle N^+ M^+, 1m | S | J'' M'', j_Y m_Y \rangle = (-1)^{j_Y + m_Y - N^+ + M^+} \sum_{j_t} \langle N^+ - M^+, J'' M'' | j_t M'' - M^+ \rangle \langle j_t m_Y - m | 1-m, j_Y m_Y \rangle \langle N^+ 1 | S(j_t) | J'' j \rangle \delta_{M^+ + m, M'' + m_Y} \quad (72)$$

où

$$\langle N^+ 1 | S(j_t) | J'' j \rangle = \sum_J (-1)^{J'' - J - j_Y} (2J+1) \begin{Bmatrix} 1 & N^+ & J \\ J'' & j & j_t \end{Bmatrix} \langle N^+ 1 | S(J) | J'' j \rangle \quad (73)$$

L'expression (73) définit un nouveau type de matrice $S(j_t)$ en fonction de la matrice habituelle $S(J)$, ceci dans le référentiel du laboratoire.

Nous allons maintenant montrer le principal avantage de la formulation de la distribution en terme de la matrice $S(j_t)$ plutôt qu'en terme de la matrice $S(J)$: la section efficace différentielle est alors, pour les différentes valeurs de j_t permises par la relation (70), une somme incohérente des carrés des modules des amplitudes $S(j_t)$. La section efficace différentielle est proportionnelle au module carré de l'expression (67) sommé sur les différentes projections M'' et M^+ des moments orbitaux initial et final de la cible, soit

$$\langle d\sigma/d\Omega \rangle \propto \sum_{M^+ M''} \left[\sum_{\ell} \sum_m Y_{\ell m}(\theta', \xi') \langle N^+ M^+, \ell m | S | J'' M'', j_\gamma m_\gamma \rangle \right. \\ \left. \sum_{\ell'} \sum_{m'} Y_{\ell' m'}^*(\theta', \xi') \langle N^+ M^+, \ell' m' | S | J'' M'', j_\gamma m_\gamma \rangle^* \right] \quad (74)$$

Dans cette expression les indices primes indiquent la possibilité de termes croisés. Cette possibilité n'est envisagée que pour le moment angulaire orbital de l'électron. Le photon, quant à lui ne peut apporter qu'une seule unité de moment angulaire $j_\gamma = 1$ et sa polarisation, dans une expérience donnée, est fixée. De même on ne considère pas la possibilité de termes croisés pour le moment J'' car en général l'état de départ est bien défini, ni pour le moment N^+ car l'on impose à l'électron de sortir dans une seule voie préalablement choisie. En injectant l'expression (72) de la matrice S dans l'équation (74) on obtient:

$$\langle d\sigma/d\Omega \rangle \propto \sum_{\ell} \sum_{m \ell' m'} Y_{\ell m}(\theta', \xi') Y_{\ell' m'}^*(\theta', \xi') \sum_{j_t} \sum_{j_t'} \langle j_t m_\gamma - m | 1 - m, j_\gamma m_\gamma \rangle \langle N^+ 1 | S(j_t) | J'' j_\gamma \rangle \\ \langle J'' j_\gamma | S(j_t') | N^+ 1 \rangle^* \langle 1' - m', j_\gamma m_\gamma | j_t' m_\gamma - m' \rangle \delta_{mm'} \\ \sum_{M^+ M''} \langle N^+ - M^+, J'' M'' | j_t M'' - M^+ \rangle \langle j_t' M'' - M^+ | N^+ M^+, J'' M'' \rangle \quad (75)$$

Les relations d'orthogonalité des coefficients de Clebsch-Gordan nous donnent

$$\sum_{M^+ M''} \langle N^+ - M^+, J'' M'' | j_t M'' - M^+ \rangle \langle j_t' M'' - M^+ | N^+ M^+, J'' M'' \rangle = \delta_{j_t j_t'} \quad (76)$$

et l'expression (75) se simplifie en

$$\langle d\sigma/d\Omega \rangle \propto \sum_{\ell} \sum_{\ell'} \sum_m Y_{\ell m}(\theta', \xi') Y_{\ell' m}^*(\theta', \xi') \sum_{j_t} \langle j_t m_\gamma - m | 1 - m, j_\gamma m_\gamma \rangle \langle N^+ 1 | S(j_t) | J'' j_\gamma \rangle \\ \langle J'' j_\gamma | S(j_t) | N^+ 1 \rangle^* \langle j_t m_\gamma - m' | 1' - m', j_\gamma m_\gamma \rangle \quad (77)$$

Nous obtenons bien la section efficace différentielle sous forme d'une somme incohérente sur les différentes valeurs de j_t , elle aurait été cohérente (ie une double somme sur J et J') si l'on avait utilisé la matrice S(J). En fait la double somme sur J et J' est cachée dans le produit $S_1(j_t)S_1(j_t)$. Nous verrons que la formulation en j_t est très avantageuse dans le cas où, pour une valeur de N^+ , une seule valeur de j_t est compatible avec la relation de conservation des moments angulaires (70) car alors le paramètre d'asymétrie β s'obtient sans aucun calcul, il a une valeur géométrique. D'abord, il faut montrer que l'expression (77) de la section efficace différentielle peut être mise sous la forme (64). Pour cela, il suffit d'exprimer le produit des deux harmoniques sphériques de l'équation (77) comme

$$Y_{1m}(\theta', \xi') Y_{1,m}^*(\theta', \xi') = (-1)^m [((2l+1)(2l'+1))^{1/2}] / 4\pi \sum_k (10, 1'0 | k0) P_k(\cos \theta') (k0 | 1m, 1'-m) \quad (78)$$

la section efficace différentielle s'écrit alors

$$\begin{aligned} (d\sigma/d\Omega) & \propto \sum_{\ell} \sum_{\ell'} \sum_{\ell''} (N^+ 1 | S(j_t) | J'' j_{\ell''}) (J'' j_{\ell''} | S(j_t) | N^+ 1')^* \\ & [((2l+1)(2l'+1))^{1/2}] / 4\pi \sum_k (10, 1'0 | k0) P_k(\cos \theta') \\ & \sum_m (-1)^m (k0 | 1m, 1'-m) (j_t m -m | 1-m, j_{\ell} m_{\ell}) (1'-m, j_{\ell} m_{\ell} | j_t m_{\ell} -m) \quad (79) \end{aligned}$$

Il ne reste plus qu'à évaluer la somme sur le nombre quantique m qui est donnée par

$$\sum_m (-1)^m \langle k0 | 1m, 1-m \rangle \langle j_t m -m | 1-m, j_t m_t \rangle \langle 1-m, j_t m_t | j_t m_t -m \rangle =$$

$$(-1)^{j_t + l + l_t + m_t} (2j_t + 1) \begin{Bmatrix} j & j & k \\ 1 & 1 & j_t \end{Bmatrix} \langle k0 | j_t m_t, j_t -m_t \rangle \quad (80)$$

On parvient ainsi à écrire la section efficace différentielle sous la forme compacte et très générale suivante

$$(d\sigma/d\Omega) \propto \sum_{l' l_t} \sum_{i_t} \langle N^+ 1 | S(j_t) | J^+ j_t \rangle \langle J^+ j_t | S(j_t) | N^+ 1 \rangle^* \Theta(j_t; j_t m_t l l'; \theta) \quad (81)$$

où les aspects dynamique et géométrique sont maintenant bien séparés. L'aspect dynamique est uniquement contenu dans les éléments de matrice $S(j_t)$ qui seront explicités dans la section suivante. L'aspect géométrique est quant à lui complètement décrit par la fonction Θ qui ne dépend que du moment transféré j_t et des moments angulaires des particules observées, mais pas de l'état quantique de la cible. C'est là que réside la très grande généralité de la théorie des moments transférés de Fano et Dill qui ne fait pas cas de l'état de la cible et peut ainsi traiter une fois pour toute l'aspect moment angulaire. Par exemple si l'on considère que lors du processus de photoionisation l'ion formé peut être excité vibrationnellement, la vibration sera prise en compte uniquement dans les éléments de matrice $S_1(j_t)$ qui dépendra alors du nombre quantique v^+ , mais on gardera la même fonction angulaire. Cette fonction, pour un faisceau de photons linéairement polarisé ($j_t = 1$ et $m_t = 0$), est donnée par

$$\textcircled{N} \langle j_t; 10 \ 11'; \theta' \rangle = (-1)^{j_t} [((2l+1)(2l'+1))^{1/2}] / 4\pi \ (2j_t+1) \sum_k \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ 1 & 1' & j_t \end{Bmatrix} \langle 10, 1'0 | k0 \rangle P_k(\cos \theta') \langle k0 | 10, 10 \rangle \quad (82)$$

Deux propriétés de la fonction \textcircled{N} découlent immédiatement de sa définition (82). Le coefficient de Clebsch-Gordan $\langle k0 | 10, 10 \rangle$ est non nul uniquement pour $k = 0, 2$, cette condition nous permet donc de retrouver le résultat très général du théorème de Yang (1948) sur les corrélations angulaires. De même, le coefficient $\langle 10, 1'0 | k0 \rangle$ est non nul si la somme $l+l'+k$ est paire. Comme k est aussi pair, on en déduit qu'il n'existe des termes d'interférence que pour des valeurs de l qui diffèrent de deux unités de moment angulaire. En d'autres termes un électron s ne peut interférer qu'avec un électron d , un électron p qu'avec un électron f etc. Il ne nous reste plus qu'à déterminer cette fonction pour les valeurs de l permises par l'équation de conservation (70), à savoir $l = j_t, j_t \pm 1$. Seules les quatre combinaisons suivantes de l et l' correspondent à des fonctions non nulles

- $l = l' = j_t$ que Fano et Dill ont classé comme un cas défavorisé du point de vue de la parité dans le sens que $-(-1)^{j_t} = (-1)^{l+j_t}$, alors

$$\langle j_t; 10 \ j_t j_t; \theta' \rangle = (1/12\pi) (2j_t+1) [1 - P_2(\cos \theta')] \quad (82a)$$

- $l = l' = j_t \pm 1$ classé comme un cas favorisé du point de vue de la parité dans le sens que $(-1)^{j_t} = (-1)^{l+j_t}$, alors

$$\textcircled{H} (j_t; 10 \ j_t+1j_t+1; \theta') = (1/12\pi) (2j_t+1) [1+(j_t+2) (2j_t+1)^{-1} P_2(\cos\theta')] \quad (82b)$$

$$\textcircled{W} (j_t; 10 \ j_t-1j_t-1; \theta') = (1/12\pi) (2j_t+1) [1+(j_t-1) (2j_t+1)^{-1} P_2(\cos\theta')] \quad (82c)$$

avec la possibilité d'un terme croisé

$$\textcircled{W} (j_t; 10 \ j_t+1j_t-1; \theta') = -(1/12\pi) 3 [j_t (j_t+1)]^{1/2} P_2(\cos\theta') \quad (82d)$$

En reportant ces expressions (82) dans l'équation (81) la section efficace différentielle peut se mettre sous la forme

$$(d\sigma/d\Omega) = \sum_{j_t} (\sigma(j_t)/4\pi) [1 - \beta(j_t) P_2(\cos\theta')] \quad (83)$$

On en déduit aisément que

$$\sigma = \sum_{j_t} \sigma(j_t) \quad (84)$$

$$\beta = [\sum_{j_t} \beta(j_t) \sigma(j_t)] / \sigma \quad (85)$$

avec dans le cas parité favorisée

$$\sigma(j_t) = \alpha (2j_t+1) [|S_+|^2 + |S_-|^2] \quad (86)$$

et

$$\beta(j_t) = \frac{(j_t+2) |S_+|^2 + (j_t-1) |S_-|^2 - 3 [j_t (j_t+1)]^{1/2} [S_+ S_- + S_- S_+]}{(2j_t+1) [|S_+|^2 + |S_-|^2]} \quad (87)$$

où les indices \pm dénotent les éléments de matrice $S_1(j_t)$ avec $l = j_t \pm 1$. Le coefficient α , dans l'équation (86), est une constante de normalisation donnée par:

$$\alpha = \lambda^e / [4\pi(2J''+1)] \quad (88)$$

où λ est la longueur d'onde du photon incident. Pour le cas parité défavorisée

$$\sigma(j_t) = \alpha (2j_t+1) |S_0(j_t)|^2 \quad (89)$$

$$\beta(j_t) = -1 \quad (90)$$

où l'indice 0 dénote la valeur $l = j_t$. Ces formules déterminent complètement l'aspect géométrique de la distribution angulaire, à savoir toutes les possibilités d'échange de moments angulaires entre l'électron l et la cible à la suite de l'absorption de l'unité de moment angulaire apporté par le photon. Les interactions dynamiques à l'origine de ces échanges sont quant à elles complètement contenues dans les éléments de matrice $S_1(j_t)$. Notons cependant que dans certains cas particuliers les quantités $\beta(j_t)$ sont connues analytiquement. Considérons par exemple le cas où une seule onde partielle l suffit pour décrire le photoélectron éjecté. Alors l'équation (87) se simplifie pour donner

$$\beta(j_t) = \begin{cases} (j_t+2)/(2j_t+1), & l = j_t+1 \\ (j_t-1)/(2j_t+1), & l = j_t-1 \end{cases} \quad (91)$$

De plus, il peut arriver que l'état quantique N^+ de la cible ne

soit compatible qu'avec une seule valeur de j_t , en ce cas β prend l'une des valeurs géométriques $\beta(j_t)$ ci-dessus. On comprend donc mieux l'avantage de la théorie des moments transférés, au moins dans les cas simples, car celle ci fournit alors la valeur du paramètre d'asymétrie β sans le moindre calcul. En général les situations physiques rencontrées sont plus complexes, il faut tenir compte alors de l'aspect dynamique propre au problème traité.

IV 2 ASPECT DYNAMIQUE

Dans la section précédente, nous avons raisonné dans le référentiel du laboratoire où l'électron est détecté, mais pour traiter l'aspect dynamique, c'est à dire les interactions à courte distance, il est préférable de se placer dans le référentiel moléculaire. En effet, à courte distance, il n'est plus possible de découpler les mouvements de l'électron excité et du coeur résiduel. Deux cas se présentent alors selon que la structure rotationnelle est résolue ou pas. Si la structure rotationnelle est résolue on raisonne obligatoirement sur les amplitudes $S(J)$ définies dans le référentiel du laboratoire, mais ces dernières peuvent s'exprimer en fonctions de paramètres dynamiques qui eux sont définis dans le référentiel moléculaire. Dans leur traitement de la distribution angulaire, Fano et Dill laissent complètement libre la manière de déterminer ces amplitudes $S(J)$ ou les amplitudes $S_1(j_t)$ qui s'en déduisent. Nous allons montrer maintenant le lien qui existe entre ces amplitudes $S(J)$ et les forces

d'oscillateur déterminées précédemment dans le traitement MQDT.

IV 2.1 CAS DE LA ROTATION RESOLUE

Pour rendre compte de la structure rotationnelle nous avons besoin de préciser le traitement MQDT général présenté dans le chapitre précédent, en particulier l'état rotationnel N^+ et le moment angulaire orbital l de l'électron éjecté dans les fonctions d'onde des voies asymptotiques i . De plus, nous ne considérons que les états $|iN^+l\rangle^J$ tels que $\vec{N}^+ + \vec{l} = \vec{J}$, c'est à dire les états correspondant à un état J donné du moment angulaire orbital total du système cible plus électron, car J est le nombre quantique qui se conserve au cours de la collision électron cible. La probabilité de former, à partir d'un ion dont le moment orbital des noyaux est N^+ et d'un électron de moment angulaire l , un état de moment cinétique J est donnée par un coefficient de Clebsch-Gordan:

$$|iN^+l\rangle = \sum_J (N^+M-m, lm|JM) |iN^+l\rangle^J \quad (92)$$

où m et M représentent respectivement les projections de l et J dans le référentiel du laboratoire. Ces précisions données, reprenons le traitement MQDT au niveau des conditions asymptotiques pour les voies ouvertes, qui seules nous intéressent dans le cadre de la distribution angulaire. Pour une valeur J donnée, la condition asymptotique (41) s'écrit alors:

$$\overline{\Psi}^{iN^+lJ} \approx \sum_{iN^+l} \sum_{iN^+l} (2/\pi k_{iN^+})^{1/2} (1/2i) |iN^+l\rangle^J Y_{lm}(\theta^*, \varphi^*)$$

$$[e^{+i(k_{iN^+}r - 1\pi/2 + \sigma_l)} \delta_{iN^+, iN^+} - S_{iN^+, iN^+}^* e^{-i(k_{iN^+}r - 1\pi/2 + \sigma_l)}] \quad (93)$$

Dans cette expression (93) nous avons maintenant précisé la phase correspondant au potentiel à longue portée, c'est à dire la phase coulombienne σ_l . En utilisant exactement la démarche suivie dans le cas général on obtient:

$$\overline{\Psi}^{iN^+lJ} = \sum_{\rho} \langle \rho | iN^+l \rangle^J e^{-i\pi r_{\rho}} \Psi_{\rho}^J \quad (94)$$

Notons que la matrice S et par conséquent ses vecteurs propres $\langle \rho | iN^+l \rangle^J$ ne dépendent pas de la projection m du moment angulaire orbital de l'électron car on suppose qu'il n'y a pas de champ extérieur susceptible de lever la dégénérescence en m. A ce stade une dernière difficulté subsiste, à savoir qu'en règle générale dans le cas moléculaire le nombre quantique l n'est pas un bon nombre quantique puisque la symétrie du champ moléculaire n'est pas sphérique. Cela signifie qu'à un état quantique donné du coeur résiduel correspondent plusieurs ondes partielles l de l'électron éjecté et nous devons maintenant sommer sur toutes ces ondes partielles pour reconstruire l'onde plane associée à l'électron quand il arrive sur le détecteur. Cette sommation conduit à:

$$\overline{\Psi}^{iN^+lJ} = \sum_{\ell} a_{\ell} \overline{\Psi}^{iN^+lJ} \quad (95)$$

Il nous faut maintenant déterminer ces nouveaux coefficients de mélange des ondes partielles a_l . Pour cela on identifie le terme onde sortante de la fonction d'onde de l'électron éjecté à celui de l'expression d'une onde plane de Coulomb, donné par:

$$\sum_{\ell} \sum_{m} i^{\ell} e^{-i\sigma_{\ell}} Y_{\ell m}(\hat{k}') [e^{+i(kr - \ell\pi/2 + \sigma_{\ell})} - e^{-i(kr - \ell\pi/2 + \sigma_{\ell})}] Y_{\ell m}(\theta', \varphi') \quad (96)$$

où \hat{k}' représente la direction d'éjection de l'électron dans le référentiel du laboratoire. De la comparaison des équations (93) et (96) on déduit

$$a_l = i^{\ell} e^{+i\sigma_{\ell}} \sum_m Y_{\ell m}^*(\hat{k}') \quad (97)$$

ce qui conduit pour l'expression de la fonction d'onde pour une voie de sortie iN^+ à

$$\psi_{iN^+}^J = \sum_{\ell} \sum_m Y_{\ell m}^*(\hat{k}') \sum_{\rho} i^{\ell} e^{-i\sigma_{\ell}} \langle \rho | iN^+ \rangle^J \quad (98)$$

Dans cette dernière expression on voit bien que c'est l'harmonique sphérique $Y_{\ell m}^*(\hat{k}')$ qui régit la distribution angulaire des photoélectrons. Il ne nous reste plus maintenant qu'à exprimer l'amplitude du processus de photoionisation dans la voie iN^+ à l'aide de cette expression (98) et de l'équation (55a), qui définit les fonctions propres de collision ρ en terme des voies propres α et qui s'écrit:

$$\Psi_{\rho}^J = \sum_{\alpha} \sum_{\Lambda^* \lambda} A_{\alpha, \Lambda^* \lambda}^{\rho J} \Psi_{\alpha, \Lambda^* \lambda}^J \quad (99)$$

Dans l'expression (99) la partie rotationnelle est caractérisée par les projections Λ^* et λ des moments angulaires N^* et l sur l'axe internucléaire. En effet la projection λ de l demeure un bon nombre quantique bien que l ne le soit plus pour la symétrie moléculaire. De plus nous avons préféré noter par $\Lambda^* + \lambda$ les fonctions propres rotationnelles plutôt que par le nombre quantique habituel Λ , projection sur l'axe moléculaire du moment cinétique total J , car par exemple dans le cas d'un électron d et d'un coeur ionique de symétrie Π , un état de symétrie totale Π peut être obtenu aussi bien en combinant ce coeur avec un électron $d\sigma$ que $d\delta$. Plus explicitement on peut définir la partie rotationnelle des fonctions $\Psi_{\alpha, \Lambda^* \lambda}^J$ par

$$\Psi_{\alpha, \Lambda^* \lambda}^J = |\alpha, \Lambda^* \lambda\rangle D_{M, \Lambda^* \lambda}^{J*}(\theta', \bar{\chi}', 0) [(2J+1)/4\pi]^{1/2} \quad (100)$$

où $D_{M, \Lambda^* \lambda}^J(\theta', \bar{\chi}', 0)$ représente une fonction d'onde de la toupie symétrique qui dépend des angles d'Euler θ' et $\bar{\chi}'$ décrivant l'orientation de l'axe internucléaire de la molécule dans le référentiel du laboratoire, le troisième angle d'Euler χ étant mis à zéro (dorénavant nous noterons cette fonction d'onde $D(\hat{R})$). Enfin pour ne pas compliquer le problème nous avons omis la symétrie moléculaire qui doit être prise en compte dès que $\Lambda^* + \lambda$ est différent de zéro (nous traiterons ce problème dans la section suivante). De même nous pouvons écrire pour l'état fondamental une fonction d'onde de la forme:

$$\Psi_{\Lambda''}^{J''} = |\Lambda''\rangle D_{\Lambda'',\Lambda''}^{J''*}(\hat{R}) [(2J''+1)/4\pi]^{1/2} \quad (101)$$

Le moment dipolaire électrique quant à lui s'écrit:

$$z' = r \cos\theta' = [4\pi/3]^{1/2} r Y_{10}(\theta', \varphi') \quad (102)$$

Les fonctions $D(\hat{R})$ peuvent aussi servir de matrice de passage du référentiel du laboratoire au référentiel moléculaire, par le développement

$$Y_{10}(\theta', \varphi') = \sum_{\lambda\gamma} Y_{1\lambda\gamma}(\theta, \varphi) D_{0,\lambda\gamma}^{1*}(\hat{R}) \quad (103)$$

qui permet d'exprimer le moment de transition dipolaire électrique dans le référentiel moléculaire sous la forme:

$$z' = [4\pi/3]^{1/2} \sum_{\lambda\gamma} r Y_{1\lambda\gamma}(\theta, \varphi) D_{0,\lambda\gamma}^{1*}(\hat{R}) \quad (104)$$

L'amplitude de la transition de l'état fondamental vers l'état quantique $\alpha, \Lambda'+\lambda$ peut être évaluée à partir des expressions (100), (101) et (104) :

$$\langle \Psi_{\alpha, \Lambda'+\lambda}^{\overline{J''}} | z' | \Psi_{\Lambda''}^{J''} \rangle = [(2J''+1)(2J'+1)]^{1/2} / 4\pi [4\pi/3]^{1/2} \sum_{\lambda\gamma} \langle \alpha, \Lambda'+\lambda | r Y_{1\lambda\gamma} | \Lambda'' \rangle \int d\hat{R} D_{M, \Lambda'+\lambda}^{\overline{J''}}(\hat{R}) D_{0,\lambda\gamma}^{1*}(\hat{R}) D_{\Lambda'', \Lambda''}^{J''*}(\hat{R}) \quad (105)$$

En utilisant la relation

$$D_{m', m}^{j*}(\hat{R}) = (-1)^{m'-m} D_{-m', -m}^j(\hat{R}) \quad (106)$$

l'intégrale sur le produit des trois toupies sphériques peut être calculée analytiquement et l'on obtient le résultat suivant:

$$\langle \psi_{\lambda, \Lambda+\lambda}^{\overline{iN^+J}} | z' | \psi_{\Lambda''}^{J''} \rangle = \langle \Lambda'+\lambda | J'' \rangle^J d_{\lambda, \Lambda'+\lambda}^{\Lambda''}(J''M'', 10 | JM) \delta_{M, M''} \quad (107)$$

où nous avons posé

$$d_{\lambda, \Lambda'+\lambda}^{\Lambda''} = [4\pi/3]^{1/2} \langle \alpha, \Lambda'+\lambda | r Y_{\lambda, \Lambda'+\lambda}^{\Lambda''} | \Lambda'' \rangle \quad (108a)$$

$$\langle \Lambda'+\lambda | J'' \rangle^J = (-1)^{J''-J-\Lambda'+\lambda+\Lambda''} (1-\Lambda'+\lambda+\Lambda'', J\Lambda'+\lambda | J''\Lambda'') \quad (108b)$$

En regroupant les équations (92), (98), (99) et (107), l'expression de l'amplitude dans la voie de sortie iN^+ choisie s'écrit:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\lambda, \Lambda+\lambda}^{\overline{iN^+J}} | z' | \psi_{\Lambda''}^{J''} \rangle &= \sum_{\ell m} Y_{\ell m}^*(\hat{R}') \sum_J \langle N^+M-m, 1m | JM \rangle \left[\sum_{\rho} i^{\bar{1}} e^{i\sigma_{\ell}} \langle iN^+1 | \rho \rangle^J e^{i\pi\tau\rho} \right. \\ &\quad \left. \sum_{\alpha} A_{\lambda, \Lambda+\lambda}^{\rho J} d_{\lambda, \Lambda'+\lambda}^{\Lambda''} \langle \Lambda'+\lambda | J'' \rangle^J (J''M'', 10 | JM) \delta_{M, M''} \right] \quad (109) \end{aligned}$$

La comparaison de cette expression avec l'équation de définition de l'amplitude $S(J)$ (éq.69) nous donne immédiatement l'expression de cette amplitude dans le cadre du traitement MQDT, à une constante de normalisation près, à savoir:

$$\langle iN^+1 | S(J) | J''j_{\delta} \rangle = \alpha \sum_{\ell} i^{\bar{1}} e^{i\sigma_{\ell}} \langle iN^+1 | \rho \rangle^J e^{i\pi\tau\rho} \sum_{\alpha} A_{\lambda, \Lambda+\lambda}^{\rho J} d_{\lambda, \Lambda'+\lambda}^{\Lambda''} \langle \Lambda'+\lambda | J'' \rangle^J \quad (110)$$

La distribution angulaire dans la voie $\overline{iN^+}$ est maintenant complètement déterminée, il ne reste plus qu'à introduire cette expression dans l'équation de définition des amplitudes $S_1(j_t)$ pour l'obtenir.

IV 2.2 CAS DE LA MOLECULE SANS ROTATION

L'étude de la molécule sans rotation est un cas particulier très important. Il est extrêmement rare, pour des molécules autres que l'hydrogène, que la structure rotationnelle des noyaux soit résolue lors de la détermination expérimentale de la distribution angulaire. Il est donc nécessaire de bien comprendre les conséquences, au niveau du calcul de la distribution angulaire des photoélectrons, de l'omission du mouvement de rotation des noyaux.

Lorsque le mouvement de rotation des noyaux est négligé, il est possible de raisonner uniquement dans le référentiel moléculaire, ce qui n'était pas le cas dans la section précédente. En effet, seul le calcul de la probabilité de transition a été conduit dans le référentiel moléculaire, mais la matrice S de collision, en fait ses valeurs propres τ_p et vecteurs propres $\langle i | \rho \rangle$ ont été évalués dans le référentiel du laboratoire. A aucun moment dans les équations de la section précédente nous n'avons fait dépendre ces valeurs et ces vecteurs propres de la projec-

tion $\Lambda^+ + \lambda$ du moment cinétique total J sur l'axe internucléaire . C'est en fait ce que nous nous proposons de mettre en oeuvre dans cette section afin de pouvoir séparer dans le traitement MQDT les différentes symétries moléculaires ($\Sigma, \Pi \dots$) et de les faire interférer uniquement au niveau de la détermination de la distribution angulaire, seulement après avoir appliqué les conditions aux limites dans chaque symétrie. Nous négligeons ainsi toutes les interactions rotationnelles car pour tenir compte de ces dernières il faut faire interagir les états moléculaires de symétries différentes avant d'appliquer les conditions aux limites. Par là même nous négligeons l'autoionisation rotationnelle et toutes les interactions continuum-continuum entre les voies d'ionisation ne différant que par le nombre quantique rotationnel.

Il existe deux façons de traiter le cas de la molécule sans rotation. La première consiste à partir d'une expression MQDT dans le référentiel moléculaire (donc sans rotation) de la fonction d'onde de la voie de sortie choisie, de la transformer dans le référentiel du laboratoire pour en déduire la section efficace différentielle. Cette approche revient en fait à retrouver l'aspect géométrique de la distribution angulaire dans le cas de la molécule sans rotation. La deuxième méthode consiste à partir de ce que l'on connaît déjà, à savoir l'expression de la section efficace différentielle dans le référentiel du laboratoire au travers des éléments de matrice $S(J)$ qu'il faut maintenant exprimer dans le référentiel moléculaire avant de moyenner sur tous les niveaux rotationnels possibles. Cette dernière approche est la plus intéressante et nous montrerons qu'elle permet de retrouver

les règles de sélection moléculaires qui découlent des règles de conservation de la parité pour lesquelles la rotation joue un rôle prédominant. De plus cette seconde approche donnera un exemple du concept de transformation de repère qui a permis de faire progresser la compréhension et le traitement des processus moléculaires tels que la prédissociation et la préionisation. C'est pourquoi cette seconde approche a été préférée.

Il est donc nécessaire d'évaluer la matrice $S(J)$ dans le référentiel moléculaire et d'exprimer les fonctions d'onde des voies d'entrée et de sortie dans ce référentiel. Nous allons commencer par examiner les voies de sortie pour lesquelles le passage au référentiel moléculaire est le plus compliqué.

Dans toute cette section, comme nous nous intéressons uniquement à la partie rotationnelle des fonctions d'onde des voies d'entrée ou de sortie, nous ne garderons, pour simplifier les notations, que les nombres quantiques nécessaires à la description des fonctions d'onde rotationnelles. Dans le référentiel moléculaire la partie rotationnelle de la fonction d'onde de l'état final N^+ de la cible peut être représentée explicitement par:

$$|N^+\rangle = [(2N^++1)/4\pi]^{1/2} [2(1+\delta_{N^+,0})]^{-1/2} [|\Lambda^+\rangle D_{M^+, \Lambda^+}^{N^+*}(\hat{R}) + \eta^+ |-\Lambda^+\rangle D_{M^+, -\Lambda^+}^{N^+*}(\hat{R})] \quad (111)$$

où Λ^+ représente la projection de N^+ sur l'axe internucléaire et η^+ combiné avec N^+ indique la parité par rapport à l'opération d'inversion I dans le référentiel du laboratoire de la fonction d'onde de rotation $|N^+\rangle$, soit $I = \eta^+ (-1)^{N^+}$. Ce nombre quantique η^+

caractérise aussi l'opération σ_v de réflexion sur un plan contenant l'axe internucléaire puisque l'inversion I dans le référentiel du laboratoire est équivalente à l'opération σ_v dans le référentiel moléculaire. En effet, l'application de l'opération I sur la fonction $|N^+\rangle$ se fait en deux temps: dans un premier temps nous appliquons l'opération σ_v aux quantités définies dans le référentiel moléculaire, puis l'opération I aux quantités définies dans le référentiel du laboratoire. L'application de σ_v donne

$$\sigma_v |N^+\rangle = (-1)^{N^+} |N^+\rangle \quad (112)$$

L'application de l'inversion I donne

$$I D_{N^+, N^+}^{N^+}(R) = (-1)^{N^+ - N^+} D_{N^+, -N^+}^{N^+}(R) \quad (113)$$

Finalement, en appliquant successivement les relations (112) et (113) à la fonction d'onde rotationnelle (111), nous retrouvons bien

$$I |N^+\rangle = \eta^+ (-1)^{N^+} |N^+\rangle \quad (114)$$

Notons que dans le cas d'un coeur ionique Σ ($N^+ = 0$), la dégénérescence de la fonction d'onde rotationnelle (111) n'existe plus, l'état du coeur possède une parité bien définie, à savoir

$$\sigma_v |N^+ = 0\rangle = \eta^+ |N^+ = 0\rangle \quad (115a)$$

Afin de conserver l'expression générale (111) et de pouvoir distinguer entre un état Σ^+ ou Σ^- , nous avons adopté comme Chang et Fano la convention

$$\eta^+ |-\Lambda^+ = 0\rangle = |\Lambda^+ = 0\rangle \quad (115b)$$

mais la parité par rapport à l'inversion est toujours donnée par l'expression (114).

En se servant des fonctions D comme matrice de passage du référentiel du laboratoire au référentiel moléculaire on peut exprimer la fonction d'onde de l'électron l dans le référentiel moléculaire comme:

$$|lm\rangle = \sum_{\lambda} |l\lambda\rangle D_{m,\lambda}^{l*}(\hat{R}) \quad (116)$$

La parité par rapport à l'opération I de cette fonction d'onde de l'électron est $(-1)^l$. Ce résultat se déduit soit en utilisant

$$I Y_{lm}(\theta', \varphi') = (-1)^l Y_{l-m}(\theta', \varphi') \quad (117)$$

ou bien

$$\sigma_v Y_{l\lambda}(\theta, \varphi) = (-1)^\lambda Y_{l-\lambda}(\theta, \varphi) \quad (118)$$

En combinant les équations (111) et (116) on trouve pour la voie de sortie N^+1 l'expression suivante:

$$|N^+1\rangle = [(2N^++1)/4\pi]^{1/2} [2(1+\delta_{\Lambda^+,0})]^{-1/2} \sum_{\lambda} Y_{\ell\lambda}(\theta,\varphi) [|\Lambda^+\rangle D_{\eta,\Lambda^+}^{N^+}(\hat{R}) D_{m,\lambda}^{\ell^*}(\hat{R}) + \eta^+ |-\Lambda^+\rangle D_{\eta,-\Lambda^+}^{N^+}(\hat{R}) D_{m,\lambda}^{\ell^*}(\hat{R})] \quad (119)$$

On peut vérifier que la parité par rapport à l'inversion de cette fonction d'onde est bien $\eta^+ (-1)^{N^++\ell}$. Le produit des deux fonctions D peut s'évaluer analytiquement à l'aide de la relation suivante:

$$D_{n,-m,\Lambda^+}^{N^+}(\hat{R}) D_{m,\lambda}^{\ell^*}(\hat{R}) = \sum_J (N^+M-m, 1m | JM) D_{M,\Lambda^++\lambda}^{J^*}(\hat{R}) (J \Lambda^++\lambda | N^+\Lambda^+, 1\lambda) \quad (120)$$

en ayant posé $M^+ = M-m$. Ce qui permet d'écrire la fonction de la voie de sortie comme:

$$|N^+1\rangle = [(2N^++1)/4\pi]^{1/2} [2(1+\delta_{\Lambda^+,0})]^{-1/2} \sum_J (N^+M-m, 1m | JM) \sum_{\lambda} Y_{\ell\lambda}(\theta,\varphi) [|\Lambda^+\rangle D_{\eta,\Lambda^++\lambda}^{J^*}(\hat{R}) (J \Lambda^++\lambda | N^+\Lambda^+, 1\lambda) + \eta^+ |-\Lambda^+\rangle D_{\eta,-\Lambda^++\lambda}^{J^*}(\hat{R}) (J -\Lambda^++\lambda | N^+\Lambda^+, 1\lambda)] \quad (121)$$

Cette expression n'est pas symétrique en $\Lambda^++\lambda$. Pour la symétriser il suffit de regrouper ensemble les termes $+\lambda$ et $-\lambda$, et elle devient alors:

$$|N^+1\rangle = [(2N^++1)/4\pi]^{1/2} [2(1+\delta_{\Lambda^+,0})]^{-1/2} \sum_J (N^+M-m, 1m | JM) |N^+1\rangle^J \quad (122)$$

avec

$$|N^+1\rangle^J = \sum_{\lambda} (J \Lambda^++\lambda | N^+\Lambda^+, 1\lambda) [|\Lambda^+\rangle Y_{\ell\lambda}(\theta,\varphi) D_{\eta,\Lambda^++\lambda}^{J^*}(\hat{R}) + \eta^+ (-1)^{N^++\ell+J} |-\Lambda^+\rangle Y_{\ell-\lambda}(\theta,\varphi) D_{\eta,-\Lambda^++\lambda}^{J^*}(\hat{R})] \quad (123)$$

où nous avons utilisé la relation

$$\langle J, \Lambda^+ + \lambda | N^+ \Lambda^+, 1 \lambda \rangle = (-1)^{N^+ + \ell + J} \langle J, -\Lambda^+ - \lambda | N^+ \Lambda^+, 1 - \lambda \rangle \quad (124)$$

Nous disposons maintenant d'une fonction d'onde de la voie de sortie dans le référentiel moléculaire, mais on préfère en général travailler dans ce référentiel avec les fonctions d'onde Born-Oppenheimer. En effet nous avons précédemment mentionné que si la structure rotationnelle n'est pas résolue, nous pouvons traiter séparément dans un premier temps les états de différentes symétries moléculaires Σ, Π etc. Rappelons que ces états sont caractérisés par la projection sur l'axe internucléaire Λ du moment cinétique orbital total J et aussi par leur parité η par rapport à l'opération de réflexion σ_v . Un petit problème de notation se pose car il est généralement admis que Λ est un nombre entier positif et dans le cas d'un coeur Π ($\Lambda^+ = 1$) et d'un électron d deux états de symétrie peuvent être formés. Pour le premier état correspondant à un électron $d\sigma$ on a $\Lambda = \Lambda^+ + \lambda$, tandis que pour le deuxième état correspondant à un électron $d\delta$ on a $\Lambda = -(\Lambda^+ + \lambda)$. C'est pourquoi nous noterons dorénavant les états de symétrie non plus par Λ mais plutôt par $\Lambda^+ + \lambda$. Les fonctions d'onde rotationnelles de ces états s'écrivent alors:

$$| \Lambda^+, \ell \lambda \rangle^J = [(2J+1) / 4\pi]^{1/2} [2(1 + \delta_{\Lambda^+, 0} \delta_{\lambda, 0})]^{-1/2} [| \Lambda^+ \rangle Y_{\ell \lambda}^{J^+} D_{M, \Lambda^+ + \lambda}^{J^+}(\hat{R}) + \eta | -\Lambda^+ \rangle Y_{\ell - \lambda}^{J^+} D_{M, -\Lambda^+ - \lambda}^{J^+}(\hat{R})] \quad (125)$$

La parité de ces fonctions d'onde (125) par rapport à l'opération

d'inversion I peut être déduite facilement à l'aide des expressions (112), (113), (115) et (118) qui conduisent à

$$I |\Lambda^+, 1\lambda\rangle = \eta (-1)^J |\Lambda^+, 1\lambda\rangle \quad (126)$$

Nous voulons utiliser la fonction d'onde (125) comme nouvelle base dans le référentiel moléculaire et il nous reste plus qu'à exprimer les fonctions d'onde des voies de sortie $|N^+1\rangle^J$ dans cette nouvelle base sous la forme:

$$|N^+1\rangle^J = \sum_{\lambda} \langle 1\lambda, \Lambda^+ | N^+1\rangle^J |\Lambda^+, 1\lambda\rangle^J \quad (127)$$

Les nouveaux coefficients $\langle 1\lambda, \Lambda^+ | N^+1\rangle^J$ représentent, en ce qui concerne l'aspect moment angulaire, la connexion entre les deux situations physiques (à courte et longue distances) que nous avons distinguées lors de notre traitement défaut quantique. A longue distance, nous avons adopté la description en terme de voies de fragmentation $|N^+1\rangle$ où le mouvement de l'électron excité est complètement découplé du mouvement de l'ion résiduel. C'est la raison pour laquelle nous avons décrit l'électron excité dans le référentiel du laboratoire dans l'expression de la fonction d'onde de fragmentation. Par contre, à courte distance, il n'est plus possible de dissocier le mouvement de l'électron excité du mouvement de l'ion résiduel ce qui nous a amené à décrire cet électron dans le référentiel moléculaire. Cette distinction n'est pas propre à la MQDT. En effet depuis bien longtemps déjà les états de Rydberg de nombre quantique principal n bas sont en gé-

néral décrits dans le cas(b) de Hund qui correspond à un couplage important entre le mouvement de rotation des noyaux et celui de l'électron de Rydberg et ils sont alors notés $n1\lambda$. Cette description devient de moins en moins adéquate lorsque l'on considère des états de Rydberg de n de plus en plus élevé et il est alors préférable de les décrire dans le cas(d) de Hund, c'est à dire considérer un découplage total entre la rotation des noyaux et le mouvement orbital de l'électron de Rydberg, celui-ci étant alors simplement noté $n1$. Fano a été le premier à transcrire ces deux descriptions bien connues des spectroscopistes en introduisant ce qu'il a appelé le "découplage de l", au niveau de la fonction d'onde de l'électron. Il est intéressant de remarquer que cet effet dynamique peut être complètement pris en compte par une simple transformation de repère qui se révèle ainsi comme un puissant concept utile à une meilleure description de la dynamique moléculaire.

De l'identification des expressions (123), (125) et (127) on déduit aisément:

$$\langle \Lambda^+, 1\lambda | N^+ 1 \rangle^J = (-1)^{N^+ - J + \lambda} (1\lambda, J - \Lambda^+, \lambda | N^+ - \Lambda^+) f_2(\Lambda^+, \lambda, \eta, \eta^+) \quad (128)$$

avec

$$f_2(\Lambda^+, \lambda, \eta, \eta^+) = (1 + \delta_{\Lambda^+, 0} (1 + \delta_{\lambda, 0}))^{-1/2} [1 + \eta \eta^+ (-1)^{N^+ + \ell + J}]^{1/2} \quad (129)$$

Notons que le facteur entre crochets dans l'expression (129) est non nul seulement lorsque les fonctions d'onde $|N^+ 1 \rangle^J$ et $|\Lambda^+, 1\lambda \rangle^J$ sont de même parité, c'est à dire

$$\eta^+ (-1)^{N^+ + 1} = \eta (-1)^J \quad (130)$$

Enfin, ajoutons que dans le cas $\Lambda^+ = 0$, pour distinguer les états Σ^+ et Σ^- , il faut dans un premier temps raisonner comme si l'on avait affaire à un état $\Lambda^+ \neq 0$, ie, considérer $|\Lambda^+ = 0\rangle$ et $|\Lambda^- = 0\rangle$ comme deux états différents et seulement dans un deuxième temps utiliser la relation (115b).

Nous savons maintenant décrire une fonction de la voie de sortie $|N^+1\rangle$ dans le référentiel moléculaire et dans la base Born-Oppenheimer habituelle. Il ne reste plus qu'à exprimer la fonction d'onde de la voie d'entrée dans le référentiel moléculaire. Pour cela nous utilisons strictement la même méthode que dans la section précédente pour le calcul des moments de transition dipolaire, prenant comme fonction d'onde rotationnelle de l'état fondamental

$$|\Lambda^+ J^+ M^+\rangle = [(2J^++1)/4\pi]^{1/2} [2(1+\delta_{\Lambda^+,0})]^{-1/2} [|\Lambda^+\rangle D_{\Lambda^+, \Lambda^+}^{J^+*}(\hat{R}) + \eta^+ |\Lambda^-\rangle D_{\Lambda^-, \Lambda^+}^{J^+*}(\hat{R})] \quad (131)$$

où de plus nous précisons la parité $\eta^+ (-1)^{J^+}$ de cette fonction par rapport à l'opération d'inversion I. En outre, nous prenons comme dans le cas $\Lambda^+ = 0$, la convention (115b) pour distinguer un état fondamental Σ^+ d'un état Σ^- . De même le photon incident peut être représenté dans le référentiel moléculaire par

$$|j_\gamma m_\gamma\rangle = \sum_{\lambda_\gamma} |j_\gamma \lambda_\gamma\rangle D_{m_\gamma, \lambda_\gamma}^{j_\gamma*}(\hat{R}) \quad (132)$$

dont la parité par rapport à l'opération d'inversion I est -1. Il

nous est maintenant possible d'exprimer la matrice S de collision dans le référentiel moléculaire en regroupant les équations (122), (123), (125), (127), (129), (131) et (132) comme

$$\begin{aligned}
 \langle N^+1 | S^{\eta''\eta'} | J''j_Y \rangle &= [(2J''+1)/4\pi]^{1/2} [2(1+\delta_{\Lambda''0})]^{-1/2} \sum_J \langle N^+M-m, 1m | JM \rangle \\
 &\sum_{\lambda} [(2J+1)/4\pi]^{1/2} [2(1+\delta_{\Lambda^+0} \delta_{\lambda 0})]^{-1/2} \langle N^+1 | \Lambda^+, 1\lambda \rangle^J \\
 &\sum_{\lambda_Y} \int d\hat{R} D_{M, \Lambda^+ + \lambda}^J(\hat{R}) D_{M'', \Lambda''}^{J''*}(\hat{R}) D_{m_Y, \lambda_Y}^{j_Y*}(\hat{R}) \langle \Lambda^+ 1 \lambda | S | \Lambda'' j_Y \lambda_Y \rangle \\
 &+ \eta \int d\hat{R} D_{M, \Lambda^+ - \lambda}^J(\hat{R}) D_{M'', \Lambda''}^{J''*}(\hat{R}) D_{m_Y, \lambda_Y}^{j_Y*}(\hat{R}) \langle -\Lambda^+ 1 -\lambda | S | \Lambda'' j_Y \lambda_Y \rangle \\
 &+ \eta'' \int d\hat{R} D_{M, \Lambda^+ + \lambda}^J(\hat{R}) D_{M'', -\Lambda''}^{J''*}(\hat{R}) D_{m_Y, \lambda_Y}^{j_Y*}(\hat{R}) \langle \Lambda^+ 1 \lambda | S | -\Lambda'' j_Y \lambda_Y \rangle \\
 &+ \eta'' \int d\hat{R} D_{M, -\Lambda^+ \lambda}^J(\hat{R}) D_{M'', -\Lambda''}^{J''*}(\hat{R}) D_{m_Y, \lambda_Y}^{j_Y*}(\hat{R}) \langle -\Lambda^+ 1 -\lambda | S | -\Lambda'' j_Y \lambda_Y \rangle
 \end{aligned} \tag{133}$$

où $\langle \Lambda^+ 1 \lambda | S | \Lambda'' j_Y \lambda_Y \rangle$ représente l'élément de la matrice S dans le référentiel moléculaire et sera explicité plus tard dans le cadre de la MQDT. Le produit des trois fonctions D(R) peut être évalué analytiquement à l'aide de la relation suivante:

$$\int d\hat{R} D_{M, \Lambda^+ + \lambda}^J(\hat{R}) D_{M'', \Lambda''}^{J''*}(\hat{R}) D_{m_Y, \lambda_Y}^{j_Y*}(\hat{R}) = 4\pi \begin{pmatrix} J & J'' & j \\ M & M'' & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J'' & j_Y \\ \Lambda^+ + \lambda & \Lambda'' & \lambda_Y \end{pmatrix} \tag{134}$$

Les règles de somme des symboles 3j sur les projections des moments angulaires réduisent la somme sur λ_Y à un seul terme qui correspond à une projection λ_Y telle que la somme des projections soit nulle. Nous retrouvons aussi le fait que dans le référentiel du laboratoire $M = M'' + m$. Par ailleurs, les éléments de la matrice S suivent les mêmes règles de sélection que les moments de transition dipolaire, c'est à dire $\Lambda^+ + \lambda = \Lambda'' + \lambda_Y$. Cette dernière règle de sélection limite quant à elle le nombre de projections λ

que contient la somme sur λ dans l'équation (126). De plus, il faut noter que les quatres éléments de la matrice S ne sont en général égaux que deux à deux, à savoir ceux qui correspondent à des signes opposés pour toutes les valeurs des projections sur l'axe internucléaire des moments angulaires mis en jeu. En utilisant ces règles pour les quatre intégrales sur D et le fait que la valeur absolue de la projection λ_γ du photon est inférieure ou égale à 1 on obtient:

$$\begin{aligned}
 \langle N^+ 1 | S^{\eta'' \eta'' \eta''} | J'' j_\gamma \rangle &= \sum_J \langle N^+ M - m, 1 m | JM \rangle \langle JM | J'' M'', j_\gamma m_\gamma \rangle \delta_{m, m'' + m_\gamma} \\
 &\quad [((2J'' + 1) / (2J + 1))^{1/2} \sum_\lambda (-1)^{N^+ - J + \lambda} f_1(\Lambda^+, \lambda, \eta, \eta^+) \\
 &\quad f_2(\Lambda^+, \lambda, \Lambda'', \eta, \eta'') (1 \lambda, J - \Lambda^+ - \lambda | N^+ - \Lambda^+) \\
 &\quad \langle J'' \pm \Lambda'' j_\gamma \Lambda^+ \pm \lambda \mp \Lambda'' | J \Lambda^+ \lambda \rangle (\Lambda^+ 1 \lambda | S | \pm \Lambda'' j_\gamma \Lambda^+ \lambda \pm \Lambda'')] \quad (135)
 \end{aligned}$$

où la fonction $f_2(\Lambda^+, \lambda, \Lambda'', \eta, \eta'')$ est donnée, selon le cas, par

$$f_2 = \begin{cases} (1 + \eta \eta'') / 2, & \Lambda'' = 0 \quad \Lambda^+ = 0 \quad \lambda = 0 \\ (1 + \eta \eta'' (-1)^{J'' + j_\gamma + J}) / (2)^{1/2}, & \Lambda'' = 0 \\ [2(1 + \delta_{\Lambda''_0} \delta_{\lambda_0})]^{-1/2} (2)^{-1/2} (1 + \eta \eta'' (-1)^{J'' + j_\gamma + J}), & \Lambda'' \neq 0 \quad \Lambda^+ + \lambda \geq 0 \\ [2(1 + \delta_{\Lambda''_0} \delta_{\lambda_0})]^{-1/2} (2)^{-1/2} (1 + \eta \eta'' (-1)^{J'' + j_\gamma + J}), & \Lambda'' \neq 0 \quad \Lambda^+ + \lambda \leq 0 \end{cases} \quad (136)$$

avec en ce qui concerne les signes \pm dans l'équation (135), la convention que le signe supérieur représente le cas pour lequel la somme des projections $\Lambda^+ + \lambda \geq 0$ et le signe inférieur le cas $\Lambda^+ + \lambda \leq 0$. Remarquons aussi que dans le cas $\Lambda^+ + \lambda = 0$ (état final de symétrie Σ), il existe deux composantes possibles si l'on part

d'un état fondamental de symétrie $\Pi (\Lambda'' \neq 0)$. Ceci est à relier au fait que dans une transition $\Sigma \leftarrow \Pi$ laissant le coeur résiduel dans un état Π , on a la possibilité d'obtenir un électron 1σ ou 1δ avec une probabilité de transition différente. Inversement, quand l'état fondamental est de symétrie Π et l'état final de symétrie Σ , ce dernier peut être atteint par une composante issue d'une orbitale σ ou δ de l'état fondamental. En outre, l'expression (136) des facteurs d'intensité f_2 nous permet de retrouver toutes les règles de sélection que nous impose la symétrie moléculaire, puisque l'amplitude de la transition n'est pas nulle que si la condition suivante se trouve réalisée

$$\eta'' (-1)^{J'' + j\sigma} = \eta (-1)^J \quad (137)$$

L'expression (137) implique que les branches R et P ($J = J'' \pm 1$) correspondent à des transitions de parité $+(-1)^J$ et que la branche Q ($J=J''$) correspond à une transition de parité $-(-1)^J$. Cela signifie que les branches R et P peuplent des niveaux de même parité que l'état initial et que la branche Q peuple des niveaux de parité opposée à celle de l'état initial.

En identifiant l'expression (135) avec l'équation (69) de définition de l'amplitude $S(J)$, on déduit immédiatement que le facteur entre crochets dans (135) n'est autre que l'expression de $S(J)$ dans le référentiel moléculaire, à savoir:

$$\begin{aligned}
 \langle N^+ 1 | S^{\eta'' \eta \eta^+} (J) | J'' j_{\gamma} \rangle &= \left(\frac{\langle 2J''+1 \rangle}{\langle 2J+1 \rangle} \right)^{1/2} \sum_{\lambda} (-1)^{N^+ - J + \lambda} f_1 (N^+, \lambda, \eta, \eta^+) \\
 &\quad f_2 (N^+, \lambda, N'', \eta, \eta'') \langle 1 \lambda, J - N^+ - \lambda | N^+ - N^+ \rangle \\
 &\quad \langle J'' \pm N'' j_{\gamma} N^+ \lambda \pm N'' | J N^+ \lambda \rangle \langle N^+ 1 \lambda | S | \pm N'' j_{\gamma} N^+ \lambda \mp N'' \rangle \quad (138)
 \end{aligned}$$

Nous disposons maintenant d'une expression de $S(J)$ dans le référentiel moléculaire et l'équation de définition (71) des amplitudes transférées nous donnera l'expression correspondante de $S_{\phi}(j_t)$ dans le référentiel moléculaire qui tiendra compte de la symétrie moléculaire. Mais avant de faire cela, nous allons d'abord montrer que le produit $f_1 f_2$, qui contient les parités respectives des états initial et final, ne dépend que de la parité η'' de l'état de départ qui fixe alors le jeu de parité η et η^+ de l'état final compatible ainsi que la valeur du nombre quantique rotationnel J qui peut être atteinte à partir d'un état initial J'' . Pour ce faire, nous utilisons le principe très général de la conservation de la parité au cours de la collision, qui se déduit immédiatement des relations (126) et (137), soit

$$\eta^+ (-1)^{N^+ + \rho} = \eta'' (-1)^{J'' + j_{\gamma}} = \eta (-1)^J \quad (139)$$

Cette relation nous fournit donc toutes les transitions permises et nous permet d'évaluer les différents facteurs f_1 et f_2 dont les produits sont donnés dans la table suivante:

Λ''	Λ^+	λ	$\Lambda^+ + \lambda$	$f_1 f_2$	transition (R et P)	transition (Q)
0	0	0	0	1	$\Sigma^\pm \rightarrow \Sigma^\pm$	
0	0	$\neq 0$	$\neq 0$	1	$\Sigma^\pm \rightarrow \Pi^\pm$	$\Sigma^\pm \rightarrow \Pi^\mp$
0	$\neq 0$	0	$\neq 0$	$\sqrt{2}$	$\Sigma^\pm \rightarrow \Pi^\pm$	$\Sigma^\pm \rightarrow \Pi^\mp$
0	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\sqrt{2}$	$\Sigma^\pm \rightarrow \Pi^\pm$	$\Sigma^\pm \rightarrow \Pi^\mp$
0	$\neq 0$	$\neq 0$	0	$\sqrt{2}$	$\Sigma^\pm \rightarrow \Sigma^\pm$	$\Sigma^\pm \rightarrow \Sigma^\mp$
$\neq 0$	0	0	0	$1/\sqrt{2}$ ou $\eta''/\sqrt{2}$	$\Pi^\pm \rightarrow \Sigma^\pm$	$\Pi^\pm \rightarrow \Sigma^\mp$
$\neq 0$	0	$\neq 0$	> 0	$\sqrt{2}$	$\Pi^\pm \rightarrow \Pi^\pm$	$\Pi^\pm \rightarrow \Pi^\mp$
$\neq 0$	0	$\neq 0$	< 0	$\eta''\sqrt{2}$	$\Pi^\pm \rightarrow \Pi^\pm$	$\Pi^\pm \rightarrow \Pi^\mp$
$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	0	1 ou η''	$\Pi^\pm \rightarrow \Sigma^\pm$	$\Pi^\pm \rightarrow \Sigma^\mp$
$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	> 0	1	$\Pi^\pm \rightarrow \Pi^\pm$	$\Pi^\pm \rightarrow \Pi^\mp$
$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	< 0	η''	$\Pi^\pm \rightarrow \Pi^\pm$	$\Pi^\pm \rightarrow \Pi^\mp$

Cette table montre que le produit $f_1 f_2$, pour des valeurs données de Λ'' , Λ^+ et λ , est indépendant du fait que la raie soit R, P ou Q. Ce résultat va nous permettre maintenant de déterminer l'expression des éléments de matrice $S_\varphi(j_t)$ dans le référentiel moléculaire. En reportant l'expression (138), dans le référentiel moléculaire, de l'amplitude $S(J)$ dans l'équation (71) de définition de l'amplitude $S_\varphi(j_t)$ en fonction de $S(J)$, nous obtenons:

$$\begin{aligned}
 \langle N^+ 1 | S_\varphi(j_t) | J'' j_\varphi \rangle &= (2J''+1)^{1/2} \sum_{\lambda} (-1)^{N^++\lambda} f_1 f_2 (\Lambda^+, \lambda, \Lambda'', \eta'') \\
 & \left[\sum_{\lambda} (-1)^{\lambda} (2J+1)^{+1/2} (1 \lambda, J-N^++\lambda | N^+ -N^+) (J'' \pm \Lambda'' j_\varphi \Lambda^+ \lambda \mp \Lambda'' | J \Lambda^+ \lambda) \right. \\
 & \left. \begin{Bmatrix} 1 & N^+ & J \\ J'' & j & j_t \end{Bmatrix} \right] J \langle N^+ 1 \lambda | S | \pm \Lambda'' j_\varphi \Lambda^+ \lambda \mp \Lambda'' \rangle \quad (140)
 \end{aligned}$$

La somme sur J, correspondant au terme entre crochets dans l'expression (140), peut s'évaluer analytiquement à l'aide de la relation suivante:

$$\sum_{j_{23}} (-1)^{j_1+j_2+j_3+j} [(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)]^{1/2} (j_2^{m_2}, j_3^{m-m_1-m_2} | j_{23}^{m-m_1})$$

$$\langle j_1^{m_1}, j_{23}^{m-m_1} | jm \rangle \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix}$$

$$= \langle j_1^{m_1}, j_2^{m_2} | j_{12}^{m_1+m_2} \rangle \langle j_{12}^{m_1+m_2}, j_3^{m-m_1-m_2} | jm \rangle \quad (141)$$

grâce à laquelle, l'expression (140) de l'amplitude $S_1(j_t)$ peut se mettre sous la forme

$$\langle N^+1 | S_1^{\eta''}(j_t) | J'' j_\gamma \rangle = (-1)^{j_\gamma} [(2N^++1)/(2j_t+1)]^{1/2} \sum_{\lambda} (-1)^{\Lambda^++\lambda-N''}$$

$$f_1 f_2 (\Lambda^+, \lambda, \Lambda'', \eta'') (j_\gamma - \Lambda^+ - \lambda \pm \Lambda'', 1\lambda | j_t - \Lambda^+ \pm \Lambda'')$$

$$(j_t - \Lambda^+ \pm \Lambda'', N^+ + | J'' \pm \Lambda'' \rangle (\Lambda^+ 1\lambda | S | \pm \Lambda'' j_\gamma \Lambda^+ \lambda \mp \Lambda'') \quad (142)$$

avec pour les signes \pm les mêmes conventions que précédemment. Cette expression (142) peut sembler compliquée, cela provient de la prise en compte de la symétrie moléculaire. Cette formule devient bien plus simple dans le cas d'un état initial Σ car alors la dépendance en J'' et N^+ de l'élément de matrice $S_1(j_t)$ peut se factoriser sous la forme suivante:

$$\langle N^+1 | S_1^{\eta''}(j_t) | J'' j_\gamma \rangle = (-1)^{N^++j_\gamma-\Lambda^+} [(2N^++1)/(2J''+1)]^{1/2}$$

$$\begin{pmatrix} N^+ & J'' & j_t \\ \Lambda^+ & 0 & -\Lambda^+ \end{pmatrix} (\Lambda^+ | M''(1; j_\gamma; j_t) | \Lambda'' = 0) \quad (143)$$

où

$$\langle \Lambda^+ | M^{\eta''}(1; j_\gamma; j_t) | \Lambda''=0 \rangle = \sum_{\lambda} (-1)^{\Lambda^+ + \lambda - \Lambda''} f_1 f_2(\Lambda^+, \lambda, \Lambda'', \eta'') \begin{pmatrix} 1 & j & j_t \\ \lambda & -\Lambda^+ - \lambda & \Lambda^+ \end{pmatrix} \langle \Lambda^+ 1 \lambda | S | \Lambda''=0 j_\gamma \Lambda^+ \lambda \rangle \quad (144)$$

Par là même, nous avons réexprimé l'élément de matrice $S_1(j_t)$ en terme d'une nouvelle quantité définie uniquement dans le référentiel moléculaire $M^{\eta''}(1, j_\gamma; j_t)$ qui ne dépend donc plus des nombres quantiques rotationnels représentant les états initial J'' et final N^+ de la cible. Dans le cas d'un état initial qui n'est pas de symétrie Σ cette factorisation ne peut apparaitre du fait que, dans les deux coefficients $3j$ correspondant au couplage des moments J'' et N^+ , la projection Λ'' de J'' est non nulle et il n'existe aucune relation entre les deux coefficients $3j$. Il est alors seulement possible d'écrire l'élément de matrice $S_1(j_t)$ comme:

$$\langle N^+ 1 | S^{\eta''}(j_t) | J'' j \rangle = (-1)^{N^+ j_\gamma - \Lambda^+} [(2N^+ + 1) / (2J'' + 1)]^{1/2} \left[\begin{pmatrix} N^+ & J'' & j_t \\ \Lambda^+ & -\Lambda'' & -\Lambda^+ \Lambda'' \end{pmatrix} \langle \Lambda^+ | M^{\eta''}(1; j_\gamma; j_t) | \Lambda'' \rangle + \begin{pmatrix} N^+ & J'' & j_t \\ \Lambda^+ & \Lambda'' & -\Lambda^+ \Lambda'' \end{pmatrix} \langle \Lambda^+ | M^{\eta''}(1; j_\gamma; j_t) | -\Lambda'' \rangle \right] \quad (145)$$

où

$$\langle \Lambda^+ | M^{\eta''}(1; j_\gamma; j_t) | \pm \Lambda'' \rangle = \sum_{\lambda} (-1)^{\Lambda^+ + \lambda - \Lambda''} f_1 f_2(\Lambda^+, \lambda, \Lambda'', \eta'') \begin{pmatrix} 1 & j_\gamma & j_t \\ \lambda & -\Lambda^+ \lambda \pm \Lambda'' & \Lambda^+ \Lambda'' \end{pmatrix} \langle \Lambda^+ 1 \lambda | S | \pm \Lambda'' j_\gamma \Lambda^+ \lambda \pm \Lambda'' \rangle \quad (146)$$

avec, dans l'expression (146), la convention que la somme sur λ ne porte que sur les valeurs telles que $\Lambda^+ + \lambda \geq 0$ pour la compo-

sante $+\Lambda''$ et $\Lambda^+ + \lambda \leq 0$ pour la composante $-\Lambda''$.

Notre intention dans cette section étant de traiter le cas de la molécule sans rotation, il ne nous reste plus maintenant qu'à sommer sur tous les niveaux rotationnels N^+ possibles de l'état final afin d'éliminer la dépendance en N^+ et J'' de la section efficace différentielle. Pour cela il suffit d'injecter l'expression (145) de l'amplitude $S_1(j_t)$ dans le référentiel moléculaire dans l'équation de définition (81) et d'utiliser la règle de somme suivante pour les symboles $3j$:

$$\sum_{N^+} (2N^+ + 1) \begin{pmatrix} N^+ & J'' & j_t \\ \Lambda^+ & \Lambda_1'' & \Lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N^+ & J'' & j_t \\ \Lambda^+ & \Lambda_2'' & \Lambda_2 \end{pmatrix} = \delta_{\Lambda_1'', \Lambda_2''} \delta_{\Lambda_1, \Lambda_2} \quad (147)$$

La section efficace différentielle sommée sur les différents états rotationnels finals de la cible s'exprime alors comme:

$$\sum_{N^+} (d\sigma/d\Omega)_{N^+} = (2j+1)/4\pi \sum_{\ell} \sum_{\ell'} \sum_{\ell''} \sum_{\ell'''} [\langle \Lambda^+ | M^{\eta''}(1; j_\gamma; j_t) | \Lambda'' \rangle + \langle \Lambda^+ | M^{\eta''}(1; j_\gamma; j_t) | -\Lambda'' \rangle] [\langle \Lambda'' | M^{\eta''}(1'; j_\gamma; j_t) | \Lambda^+ \rangle + \langle -\Lambda'' | M^{\eta''}(1'; j_\gamma; j_t) | \Lambda^+ \rangle]^* \Theta(j_t; j_\gamma, 0, 11'; \theta) \quad (148)$$

en se souvenant que dans le cas d'un état fondamental Σ chaque facteur entre crochets ne comporte qu'un seul terme et que dans les autres cas, la relation (147) impose qu'il n'y ait pas de terme croisé du type

$$\langle \Lambda^+ | M^{\eta''}(1; j_\gamma; j_t) | \Lambda'' \rangle \langle -\Lambda'' | M^{\eta''}(1'; j_\gamma; j_t) | \Lambda^+ \rangle^*$$

L'équation (148) représente l'expression de la distribution angulaire dans le cadre de l'approximation des noyaux fixes. Cette expression est très générale car elle traite uniquement le cou-

plage des moments angulaires des réactifs et des produits de la réaction. Si l'on veut préciser les états vibroniques initial et final de la cible il suffit de préciser les nombres quantiques correspondant dans l'expression des amplitudes $\langle i\nu + \Lambda^+ | M^{N''}(1, j_\gamma; j_t) | \nu'' \Lambda'' \rangle$, sans avoir à changer la structure de l'équation (148) car à aucun moment lorsque nous avons établi cette équation nous n'avons eu besoin de faire intervenir ces nombres quantiques supplémentaires. Nous allons maintenant montrer comment ces éléments $\langle i\nu + \Lambda^+ | M^{N''}(1, j_\gamma; j_t) | \nu'' \Lambda'' \rangle$ s'expriment dans le cadre de la MQDT.

IV 2.3 CAS DE LA MOLECULE SANS ROTATION DANS LE CADRE DE LA MQDT

Dans la section précédente la démarche suivie pour éliminer la structure rotationnelle est très générale dans le sens que:

- nous sommes partis du cas où la structure rotationnelle finale était résolue

- nous avons transformé toutes les fonctions d'onde rotationnelles mises en jeu du référentiel du laboratoire au référentiel moléculaire. Par la même nous avons retrouvé que l'amplitude dans une voie N^+ résulte de la contribution de plusieurs symétries moléculaires $\Lambda^+ + \lambda = (\Sigma, \Pi, \dots)$, à travers les éléments de matrice $\langle \Lambda^+ 1 \lambda | S | \Lambda'' j_\gamma \Lambda^+ \lambda - \Lambda'' \rangle$ définis uniquement dans le référentiel moléculaire et qui ne dépendent plus du nombre quantique rotationnel de

la cible (c'est ce que l'on appelle habituellement le découplage de l). C'est pour cette raison que l'expression MQDT de l'amplitude $S(J)$ (éq.110) dans le référentiel du laboratoire est une superposition d'amplitudes de probabilité calculées dans le référentiel moléculaire et correspondant aux différentes symétries possibles.

-nous avons ensuite établi une expression de l'amplitude transférée $S_1(j_t)$ dans le référentiel moléculaire pour chaque voie N^+ et nous avons finalement montré que la somme sur tous les niveaux rotationnels N^+ de la cible de la section efficace différentielle rotationnelle conduisait à une distribution angulaire, moyennée sur la rotation, indépendante de tout nombre quantique rotationnel.

Il est alors tentant de penser que pour déterminer l'expression MQDT de l'amplitude $\langle N^+ 1\lambda | S | N^+ j_t N^+ \lambda - N^+ \rangle$, il suffit de partir dans le référentiel du laboratoire de l'expression MQDT de l'amplitude $S(J)$ et d'utiliser les transformations de repère décrites précédemment pour trouver une expression de $S(J)$ dans le référentiel moléculaire qui laisse apparaître les contributions des différentes symétries entrant en jeu. Malheureusement la contribution de chaque symétrie dans l'amplitude $S(J)$ ne peut pas être précisée puisque les phases propres τ_p et les vecteurs propres $\langle i | \rho \rangle$ qui la définissent, sont déterminés à partir d'un système linéaire dont les coefficients sont déjà des mélanges de contributions de différentes symétries. En d'autres termes l'expression (110) de l'amplitude $S(J)$ tient compte de l'autoionisation rotationnelle puisque les différentes symétries ont été mélangées

avant d'appliquer les conditions asymptotiques. Il est donc impossible d'essayer, dans le cas général, de déterminer l'expression MQDT de l'amplitude $\langle \Lambda^* 1 \lambda | S | \Lambda'' j_g \Lambda^* \lambda \Lambda'' \rangle$ pour une symétrie moléculaire donnée, à partir de l'expression MQDT de l'amplitude $S(J)$ dans le référentiel du laboratoire.

Nous allons maintenant montrer que pour trouver l'expression MQDT de l'amplitude $\langle \Lambda^* 1 \lambda | S | \Lambda'' j_g \Lambda^* \lambda \Lambda'' \rangle$ dans le référentiel moléculaire, nous devons partir d'une fonction d'onde MQDT qui néglige complètement la rotation moléculaire et en particulier le découplage du moment orbital l de l'électron excité de celui des noyaux (l uncoupling). Cela signifie que les états de symétries différentes ne sont plus mélangés, c'est à dire que nous pouvons caractériser chaque état par la projection Λ du moment cinétique total J sur l'axe internucléaire, c'est l'approximation de Born-Oppenheimer pour le mouvement de rotation. Une conséquence immédiate en est que la projection du moment cinétique orbital l de l'électron excité sur l'axe internucléaire a une valeur bien définie λ , même lorsqu'il gravite très loin du coeur résiduel. D'un point de vue MQDT cela signifie que nous pouvons définir alors une voie d'ionisation par $|i1\lambda\rangle$ plutôt que par $|ilm\rangle$ et qu'ensuite nous appliquerons les conditions aux limites dans le référentiel moléculaire plutôt que dans le référentiel du laboratoire, en considérant seulement les perturbations homogènes entre états de même symétrie Λ . En fait l'expression de la fonction d'onde MQDT, dans le cas de la molécule sans rotation, est formellement identique à l'expression générale (20) à la seule différence que tous les éléments qui la composent sont définis par un indice

supplémentaire Λ qui correspond à la symétrie moléculaire considérée. Il nous suffit donc de reprendre le traitement MQDT au niveau des conditions asymptotiques pour les voies d'ionisation ouvertes. Pour une valeur de λ donnée, la condition asymptotique (41) s'écrit alors:

$$\psi^{\bar{i}\ell\lambda\Lambda} \approx \sum_{i\ell\lambda} \sum_{\rho} (2/\pi k_i)^{1/2} (1/2i) |i1\lambda\rangle^{\Lambda} Y_{1\lambda}(\theta, \varphi) [e^{+ik_i r} S_{i\ell\lambda, i\ell\lambda}^{\Lambda} - S_{i\ell\lambda, \ell\lambda}^{\Lambda*} e^{-ik_i r}] \quad (149)$$

avec

$$S_{i\ell\lambda, i\ell\lambda}^{\Lambda} = \sum_{\rho} i^{-1} e^{i\sigma_{\rho}} [\langle i1\lambda | \rho \rangle^{\Lambda} e^{2i\pi\tau_{\rho}} \langle \rho | i1\lambda \rangle] i^{-\bar{1}} e^{i\sigma_{\bar{\rho}}} \quad (150)$$

A partir de ces expressions (149) et (150), en utilisant la méthode prescrite dans le cas général, on aboutit à :

$$\psi^{\bar{i}\ell\lambda\Lambda} = \sum_{\rho} i^{\bar{1}} e^{-i\sigma_{\bar{\rho}}} \langle \rho | i1\lambda \rangle^{\Lambda} e^{-i\pi\tau_{\rho}} \sum_{\alpha} A_{\alpha}^{\rho\Lambda} \psi_{\alpha}^{\Lambda} \quad (151)$$

De nouveau, insistons sur le fait que les valeurs propres τ et les vecteurs propres $\langle \rho | i1\lambda \rangle^{\Lambda}$ représentent les valeurs et vecteurs propres de la matrice S exprimée dans le référentiel moléculaire et par conséquent correspondent à une symétrie unique. A cette fonction d'onde MQDT (151) correspond une amplitude de transition dipolaire exprimée dans le référentiel moléculaire

$$\langle \psi^{\bar{i}\ell\lambda} | z | \psi^{\Lambda''} \rangle = \sum_{\rho} i^{\bar{\ell}} e^{i\sigma_{\bar{\rho}}} \langle i1\lambda | \rho \rangle^{\Lambda} e^{i\pi\tau_{\rho}} \sum_{\alpha} A_{\alpha}^{\rho\Lambda} d_{\alpha, \Lambda''+\lambda}^{\Lambda''} \quad (152)$$

où le moment de transition $d_{\alpha, \Lambda''+\lambda}^{\Lambda''}$ a exactement la même définition (108a) que nous lui avons donné dans le traitement de la distri-

bution angulaire (section 2.1.1) dans le cas de la rotation résolue. Par ailleurs, dans la section 2.1.1 nous avons montré que le moment de transition dipolaire et l'amplitude de collision définie à partir d'un élément de matrice S sont deux quantités proportionnelles. Par conséquent l'expression (152) représente aussi, à un facteur de proportionnalité près, l'élément de matrice $\langle N' \ell \lambda | S | N'' \ell \lambda, N'+\lambda, N'' \rangle$, soit

$$\langle N' \ell \lambda | S | N'' \ell \lambda, N'+\lambda, N'' \rangle \propto \sum_{\rho} i^{-\ell} e^{i\sigma_{\rho}} \langle i1\lambda | \rho \rangle^{\wedge} e^{i\pi\tau_{\rho}} \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{\rho\lambda} d_{\lambda, N'+\lambda}^{N''} \quad (153)$$

Il suffit alors d'introduire cette expression (153) dans l'équation (146) de définition de l'amplitude transférée M(jt) pour en déduire la distribution angulaire des photoélectrons lorsque le mouvement de rotation des noyaux n'est pas résolu. Notons à nouveau, l'intérêt de la séparation entre l'aspect géométrique et l'aspect dynamique puisque nous avons pu établir dans la section précédente des formules très générales en ne traitant que les couplages entre les moments angulaires et qu'ensuite nous avons pu introduire, dans le cadre de la MQDT, les couplages (électroniques ou vibrationnels) entre les différentes voies de sortie. Ces derniers couplages auraient très bien pu être déterminés dans n'importe quelle autre théorie et c'est un très grand avantage de la théorie des moments transférés.

Pour être tout à fait complet, nous allons donner quelques indications sur l'autre manière d'obtenir l'expression de la distribution angulaire dans le cas de la molécule sans rotation. Cette première approche commence par la détermination d'une fonc-

tion d'onde de l'électron éjecté dans le référentiel moléculaire. Nous disposons déjà d'une telle fonction avec l'expression MQDT (151). Il suffit de la transformer dans le référentiel du laboratoire puisque c'est tout de même bien là que l'électron est détecté. Nous savons que le passage du référentiel moléculaire au référentiel du laboratoire a pour effet de mélanger les différentes symétries moléculaires puisque Λ n'est plus un bon nombre quantique dans le référentiel du laboratoire. De plus nous savons aussi, depuis la section 2.1.1, que le moment orbital l de l'électron n'est en général pas un bon nombre quantique du fait de l'anisotropie du champ moléculaire. Il est alors nécessaire de resommer sur toutes les ondes partielles pour reconstruire l'onde plane associée à l'électron que le détecteur reçoit. L'expression MQDT de la fonction d'onde dans le référentiel du laboratoire prend la forme:

$$\Psi^{\bar{e}} = \sum_{\bar{e}\lambda} a_{\bar{e}\lambda} \Psi^{i\bar{e}\lambda} \quad (154)$$

Les coefficients $a_{\bar{e}\lambda}$ sont déterminés comme dans la section 2.1.1, c'est à dire en imposant à l'onde plane associée à l'électron éjecté d'être une onde plane de Coulomb (éq.96), ce qui nous donne:

$$a_{\bar{e}\lambda} = \sum_m Y_{1m}^*(\hat{k}') D_{m,\lambda}^{e*}(\hat{R}) \quad (155)$$

En reportant cette expression dans l'équation (154), nous aboutissons à l'expression générale d'une fonction d'onde MQDT dans

le référentiel du laboratoire pour une orientation quelconque de la molécule

$$\psi^{\bar{i}} = \sum_{\bar{\ell}} \sum_{\bar{\lambda}} Y_{\bar{\ell}m}^*(\hat{k}^{\bar{r}}) D_{m,\bar{\lambda}}^{\bar{\ell}*}(\hat{R}) \psi^{i\bar{\ell}\lambda} \quad (156)$$

La fonction d'onde de la toupie sphérique $D(\hat{R})$ définit l'orientation de la molécule dans le référentiel du laboratoire et l'harmonique sphérique $Y_{\bar{\ell}m}^*(\hat{k}^{\bar{r}})$ gouverne la distribution angulaire du photoélectron pour une orientation donnée de la molécule. Comme l'examen de l'expression (156) le montre, le passage du référentiel moléculaire au référentiel du laboratoire fait ressurgir le problème de la séparation entre l'aspect géométrique et l'aspect dynamique de la distribution angulaire. En effet, les coefficients $a_{\bar{\ell}\lambda}$ sont d'origine purement géométrique, ils ne décrivent que le changement de référentiel et n'interviennent pas au niveau de l'aspect dynamique. Pour s'en convaincre, il suffit de se rappeler qu'ils ont été introduits pour mélanger des fonctions d'onde asymptotiques et nous savons bien que les effets dynamiques ne se produisent qu'à courte distance. L'aspect dynamique est quant à lui complètement contenu dans la fonction d'onde $\psi^{i\bar{\ell}\lambda}$. Nous pourrions maintenant déterminer à l'aide de cette fonction d'onde (156) la section efficace différentielle. Mais cette démonstration porterait uniquement sur la partie géométrique de la fonction d'onde, puisqu'il s'agit d'éliminer la somme sur m et la toupie sphérique de l'expression de la section efficace différentielle. Ce serait en fait traiter une deuxième fois l'aspect géométrique de la distribution angulaire dans le cas de la molé-

cule sans rotation, pour aboutir à une expression identique à celle obtenue dans la section précédente.

Nous allons maintenant appliquer ces différentes formules à un cas particulier ne faisant intervenir qu'une seule onde partielle 1, afin de mieux comprendre les déviations de β de la valeur 2 à laquelle on pourrait s'attendre quand on utilise de la lumière linéairement polarisée.

IV 2.4 CAS D'UNE SEULE ONDE PARTIELLE

Nous allons traiter le cas le plus simple possible, où l'on part d'un état fondamental de symétrie Σ pour obtenir, avec une énergie d'excitation correspondant à la région du continuum ouvert, un photoélectron 1σ ou 1π en négligeant à la fois les mouvements de vibration et de rotation des noyaux. Cet exemple peut paraître très simple mais il est très instructif pour une bonne compréhension de la distribution angulaire. Il nous faut donc évaluer les différents éléments de matrice $\langle \Lambda^* | M^{\lambda\mu} | j_v; j_t \rangle | \Lambda'' \rangle$ (éq.146) et en particulier les éléments de matrice $\langle \Lambda^* 1\lambda | S | \Lambda'' j_v \Lambda^* \lambda - \Lambda'' \rangle$ (éq.153) qui les définissent. Dans la région du continuum ouvert l'expression MQDT (éq.153) se simplifie considérablement (cf section III6), et l'élément de matrice S se réduit à un seul terme

$$\langle \Lambda^* 1\lambda | S | \Lambda'' j_v \lambda \rangle = d_\lambda e^{i\pi\mu\lambda} \quad (157)$$

où d_λ est le moment de transition dipolaire associé à la composante l avec la convention $d_\lambda = d_{-\lambda}$ et π_λ est le déphasage de la fonction d'onde de l'électron du continuum $l\lambda$ qui rend compte des interactions autre que l'interaction coulombienne. En fait, dans l'expression (154) nous avons omis de préciser le terme $e^{i\pi l}$ correspondant à la phase de Coulomb puisque nous ne considérons qu'une seule onde partielle. De plus, l'élément de matrice S n'est que proportionnel au moment de transition d_λ , mais le facteur de proportionnalité n'intervient pas dans l'évaluation du paramètre d'asymétrie car la définition de ce dernier ne fait intervenir que des rapports de ces éléments de matrice S . Il suffit de reporter l'expression (157) dans l'équation de définition (146) de l'amplitude transférée et l'on obtient

$$\langle \Lambda^* = 0 | M(1, j_\gamma, j_t) | \Lambda'' = 0 \rangle = \sum_\lambda (-1)^\lambda \begin{pmatrix} 1 & 1 & j_t \\ \lambda & -\lambda & 0 \end{pmatrix} d_\lambda e^{i\pi l \lambda} \quad (158)$$

où la somme sur λ est limitée aux valeurs $\lambda = 0, \pm 1$ puisqu'à partir d'un état fondamental Σ on ne peut atteindre qu'un état Σ ou Π par une transition dipolaire. Il faut maintenant évaluer cet élément de matrice pour toutes les valeurs possibles du moment transféré $j_t = 1, l \pm 1$, soit

$$M(1, j_\gamma, j_t = l - 1) = \frac{(-1)^l}{\sqrt{(2l+1)(2l-1)}} \left[\int \sqrt{l} d\sigma e^{i\pi l \sigma} + \sqrt{2(l+1)} d\pi e^{i\pi l \pi} \right]$$

$$M(1, j_\gamma, j_t = 1) = 0 \quad (159)$$

$$M(1, j_t, j_t=1+1) = \frac{(-1)^l}{\sqrt{(2l+1)(2l+3)}} [-\sqrt{l+1} d\sigma e^{i\mu\sigma} + \sqrt{2l} d\pi e^{i\mu\pi}]$$

On en déduit immédiatement à l'aide de l'expression (89) la section efficace intégrée correspondant à chaque valeur de j_t

$$\sigma(j_t = l-1) = \frac{1}{2l+1} [l d\sigma^2 + 2(l+1) d\pi^2 + 2\sqrt{2l(l+1)} d\sigma d\pi \cos(\mu\sigma - \mu\pi)]$$

$$\sigma(j_t = l) = 0 \tag{160}$$

$$\sigma(j_t = l+1) = \frac{1}{2l+1} [(l+1) d\sigma^2 + 2l d\pi^2 - 2\sqrt{2l(l+1)} d\sigma d\pi \cos(\mu\sigma - \mu\pi)]$$

Les valeurs de $\beta(j_t)$ correspondantes sont quant à elles purement géométriques, c'est le grand avantage de la théorie des moments transférés et elles sont données par l'équation (91), soit:

$$\beta(j_t = l-1) = \frac{j_t+2}{2j_t+1} = \frac{l+1}{2l-1}$$

(161)

$$\beta(j_t = l+1) = \frac{j_t-1}{2j_t+1} = \frac{l}{2l+3}$$

Il ne nous reste plus qu'à sommer sur les différentes valeurs de j_t à l'aide des formules (84) et (85) pour obtenir la section efficace intégrée et la section efficace différentielle à travers le paramètre d'asymétrie β . On obtient respectivement

$$\sigma = d\sigma + 2d\pi \quad (162)$$

$$\beta = \frac{2}{(2l-1)(2l+3)} \left[\frac{l(l+1)d\sigma + (2l^2 + 2l+3)d\pi + 3\sqrt{2l(l+1)}d\sigma d\pi \cos\pi(\mu\sigma - \mu\pi)}{d\sigma + 2d\pi} \right] \quad (163)$$

Nous retrouvons bien le fait que la section efficace intégrée est une somme incohérente des deux composantes σ et π . Au contraire l'expression (163) prouve que la section efficace différentielle est elle une superposition cohérente des deux composantes σ et π . Le terme d'interférence est gouverné par la différence $(\mu\sigma - \mu\pi)$, ce qui est à rapprocher de la remarque faite dans le traitement du continuum ouvert, à savoir que la différence entre les phases propres $\mu\alpha$ et $\mu\alpha'$ était à l'origine des interactions continuum-continuum. De plus cette formule (163) reflète tout à fait l'anisotropie du champ moléculaire. En effet, considérons par exemple un électron p ($l=1$) et supposons que l'approximation atome uni soit valable, c'est à dire $d\sigma=d\pi$ et $\mu\sigma=\mu\pi$. Nous obtenons alors pour β la valeur attendue 2, ce qui signifie que seule la valeur $j_t=1-1=0$ contribue à la section efficace puisque $\beta(j_t=0)=2$. La contribution de la valeur $j_t=1+1=2$, correspondant à la valeur $\beta(j_t=2)=1/5$, est nulle comme nous pouvons le vérifier dans la formule (160). C'est donc l'anisotropie du champ moléculaire, caractérisée par la différence $\mu\sigma - \mu\pi \neq 0$, qui est à l'origine d'une composante $j_t=2$ non nulle et par la même de la déviation de β de la valeur 2. Par ailleurs, plus le champ moléculaire est anisotrope plus la distribution angulaire est isotrope. Cette affirmation peut sembler paradoxale, mais elle correspond tout à fait à

l'image que nous avons suggérée précédemment, à savoir que le champ moléculaire exerce, du fait de son anisotropie, un couple sur le photoélectron lors de son éjection. Plus l'anisotropie du champ est grande, plus le couple exercé est important et donc plus l'électron est dévié de sa direction initiale imposée par la polarisation du photon incident. La contribution correspondant à la valeur $j_t=2$ du moment transféré n'est que la transcription quantique de ce couple en terme d'échange de moments angulaires.

L'application que nous venons de présenter est très simple et constitue plutôt un cas modèle, permettant de mieux comprendre les paramètres qui régissent la distribution angulaire. En outre, aussi paradoxal que cela puisse paraître, bien que l'expression (163) du paramètre d'asymétrie β ait été établie pour la région du continuum ouvert, elle permet également de comprendre le comportement de la distribution angulaire au maximum d'une résonance. Prenons par exemple le cas d'un état de Rydberg $n\rho\sigma$ à coeur Σ pouvant s'autoioniser électroniquement du fait d'une interaction avec un continuum d'ionisation ($\Sigma + \epsilon l\sigma$). Il est bien connu qu'en règle générale l'amplitude correspondant à un processus résonnant est bien plus importante que l'amplitude correspondant à un processus direct. Par conséquent dans la formule (163), le maximum de la résonance correspond à la situation où le terme $d\sigma$ et le terme d'interférence $d\sigma d\sigma$ sont négligeables devant le terme $d\sigma$ et alors le paramètre d'asymétrie β est donné par

$$\beta_{\sigma} = 2l(l+1) / (2l-1)(2l+3) \quad (164)$$

Inversement si l'état de Rydberg autoionisé est un état $n\pi$, le paramètre d'asymétrie β au maximum de la résonance est donné par

$$\beta_{\pi} = (2l^2 + 2l + 3) / (2l - 1)(2l + 3) \quad (165)$$

L'analyse de la distribution angulaire permettrait donc, dans certains cas simples, de préciser la symétrie d'un état de Rydberg. Par exemple, pour un électron p, nous obtenons respectivement $\beta_{\sigma} = 4/5$ et $\beta_{\pi} = 6/5$, c'est une différence facilement détectable au niveau expérimental. Par contre pour un électron d, $\beta_{\sigma} = 4/7$ et $\beta_{\pi} = 5/7$ sont deux valeurs souvent trop proches pour être différenciées expérimentalement, et ceci devient de plus en plus vrai pour les moments orbitaux l plus élevés.

Enfin, pour être tout à fait complet et permettre de mieux comprendre l'analyse de la distribution angulaire dans N_2 , nous donnons succinctement les expressions de la section efficace et du paramètre d'asymétrie dans le cas d'un coeur résiduel de symétrie et toujours d'une seule onde partielle l ($l \geq 2$). Nous avons alors

$$\sigma = 2 \frac{d\sigma}{d\sigma} + 2 \frac{d\pi}{d\pi} + 2 \frac{d\delta}{d\delta} \quad (166)$$

$$\begin{aligned} \beta = & \left[1 / (2l-1)(2l+3) \left(\frac{d\sigma}{d\sigma} + \frac{d\pi}{d\pi} + \frac{d\delta}{d\delta} \right) \right] \\ & \left[-1(1+1) \frac{d\sigma}{d\sigma} + 2 \left(l^2 + 1 - 3 \right) \frac{d\pi}{d\pi} - (l^2 + 1 - 12) \frac{d\delta}{d\delta} \right. \\ & - 3\sqrt{2l(l+1)} \, d\sigma d\pi \cos\pi(\mu\sigma - \mu\pi) \\ & + 6\sqrt{2(l-1)l(l+1)(l+2)} \, d\sigma d\delta \cos\pi(\mu\sigma - \mu\delta) \\ & \left. + 9\sqrt{2(l-1)(l+2)} \, d\pi d\delta \cos\pi(\mu\pi - \mu\delta) \right] \quad (167) \end{aligned}$$

Comme précédemment, au maximum d'une résonance, selon la symétrie de l'état qui s'autoionise, le paramètre d'asymétrie β est donné par

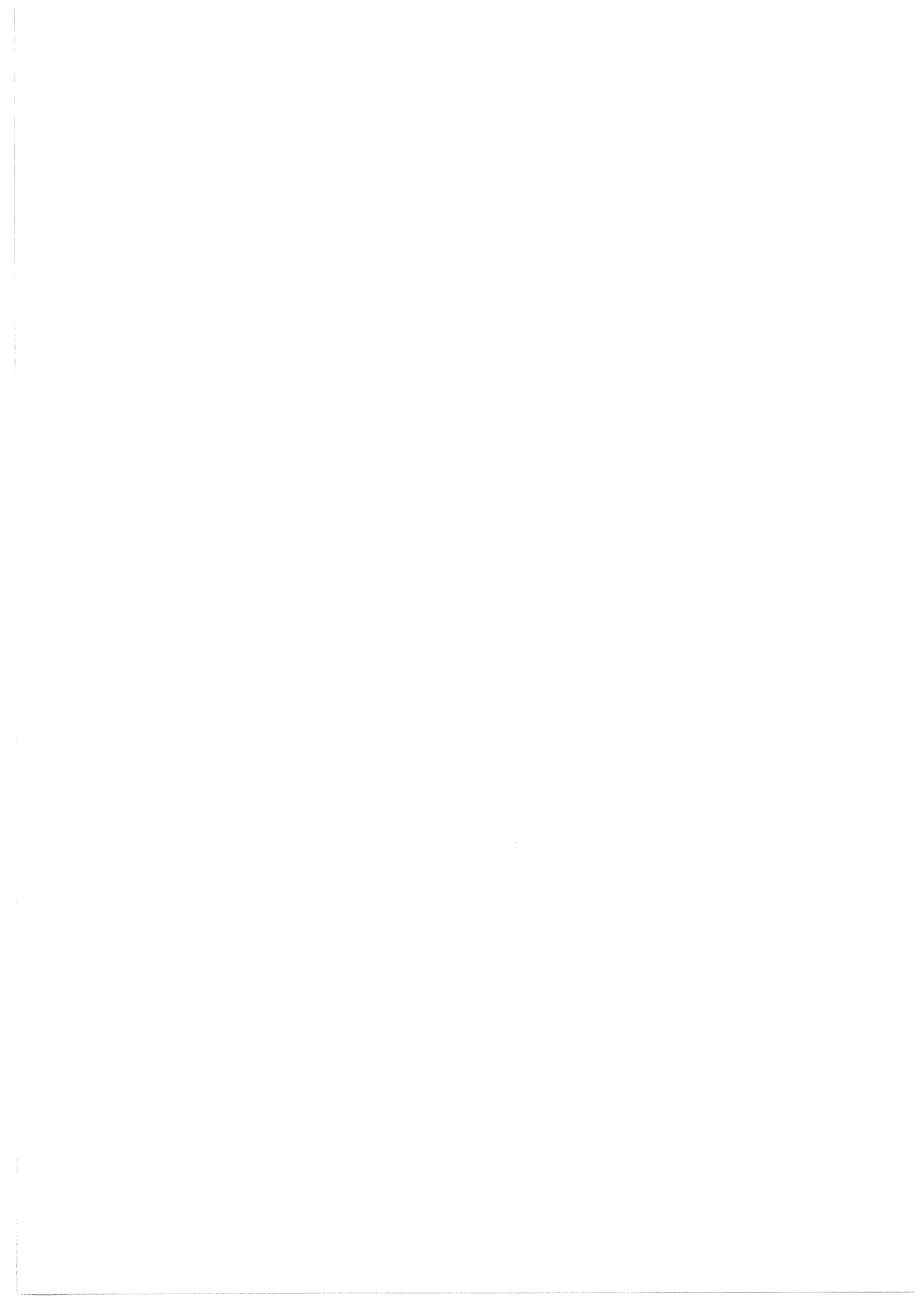
$$\begin{aligned}\beta_{\sigma} &= -1(1+1) / (2l-1)(2l+3) \\ \beta_{\pi} &= 2(l^2 + l - 3) / (2l-1)(2l+3) \\ \beta_{\delta} &= -(l^2 + l - 12) / (2l-1)(2l+3)\end{aligned}\tag{168}$$



V RESULTATS



V.1 LES RESONANCES COMPLEXES DANS H_2



V.1 LES RESONANCES COMPLEXES DANS H₂

La notion de résonance complexe n'est apparue que très récemment en physique moléculaire. Cette notion a été introduite sur un plan théorique pour décrire des résonances, observées dans les spectres de photoionisation expérimentaux, qui n'ont pas un comportement usuel, à savoir une allure type profil de Fano. Elle a d'ailleurs été proposée pour la première fois lors de l'étude de la préionisation vibrationnelle et rotationnelle dans H₂. Depuis, de nombreux exemples de telles résonances ont été répertoriés, notamment dans la molécule d'azote. Pour qu'une résonance complexe puisse être observée dans une certaine région spectrale, les conditions minimales suivantes doivent être remplies:

- au moins trois voies d'ionisation sont en interaction mutuelle.

- l'une de ces voies est ouverte, c'est donc dans cette voie que l'électron détecté est éjecté.

- les deux autres voies sont fermées. L'une d'entre elle n'est que "faiblement" fermée, c'est à dire que le domaine spectral étudié est proche de sa limite d'ionisation et recouvre des états de Rydberg de nombre quantique principal n élevé. La densité d'états pour cette voie est alors suffisamment grande pour que cette dernière puisse être assimilée à un quasi-continuum d'états discrets. La deuxième voie est quant à elle "fortement" fermée, la région spectrale étudiée correspond alors à une faible densité d'états, en général à un seul état de Rydberg de nombre quantique principal n petit.

L'aspect du spectre de photoionisation correspondant à la situation que nous venons de décrire peut présenter une allure complexe du fait qu'il résulte de trois termes d'interférence: deux termes liés aux interférences de la voie ouverte avec les deux voies fermées (processus d'autoionisation), le troisième traduisant quant à lui l'interférence entre les deux voies fermées.

Annick Giusti et Hélène Lefebvre ont par la suite modélisé dans le cadre de la MQDT ce problème à trois voies et ont étudié les différents aspects possibles de ces résonances complexes selon les forces relatives des couplages discret-discret ou discret-continuum.

Dans cet exemple sur H_2 , nous avons traité le cas où l'interaction entre les différentes voies est rovibrationnelle, donc de l'autoionisation vibrationnelle et rotationnelle, en considérant uniquement les états de Rydberg ayant pour coeur l'ion H_2 dans son état électronique fondamental. Cet exemple illustre parfaitement la puissance du concept de changement de représentation entre les descriptions physiques à longue et à courte distances. En effet comme nous l'avons montré lors de l'étude de la distribution angulaire, la transformation est analytique pour le mouvement de rotation et elle est une fonction numérique simple pour le mouvement de vibration des noyaux. Précisons ces changements de représentation. Dans cet exemple, les voies de fragmentation sont définies par l'état rovibrationnel $i = v+N^+$ de l'ion $2\Sigma^+$ résiduel. Les voies propres α qui diagonalisent les interactions à courte distance ne sont autres que les états Born-Oppenheimer

de la molécule. Ceux-ci sont définis par la projection du moment cinétique total J sur l'axe internucléaire (notons que $\alpha = l$, la projection du moment orbital l de l'électron de Rydberg puisque le coeur est de symétrie Σ) et par la valeur de la distance internucléaire R qui est bien le nombre quantique qui caractérise la position des noyaux puisque ceux-ci sont fixes, en d'autres termes la fonction de vibration est une fonction $\delta(R, R')$ de Dirac, donc $\alpha = R$. Pour connecter ces deux représentations il suffit de projeter la base des voies asymptotiques sur la base des voies propres:

$$|i\rangle = \sum_{\alpha} \langle \alpha | i \rangle | \alpha \rangle \quad (169a)$$

Ce qui s'écrit maintenant

$$|v+N^+{}^J\rangle = \sum_{\Lambda} \int dR \langle R | v+ \rangle \langle \Lambda | N^+{}^J \rangle | R \rangle \quad (169b)$$

où le terme $\langle \Lambda | N^+{}^J \rangle$ est donné par les formules (128) et (129), et rappelons-le, provient du découplage du mouvement orbital de l'électron du mouvement de rotation des noyaux. Le terme $\langle R | v+ \rangle$ connectant la description courte et longue distances du mouvement nucléaire n'est autre que la fonction de vibration $X_{v+}(R)$ de l'ion résiduel H_2 qui peut être déterminée par une méthode numérique standard. Nous allons de nouveau montrer, dans ce cas particulier, comment ces simples changements de représentation permettent de prendre en compte les interactions entre les différentes voies rovibrationnelles. Pour cela, réécrivons par exemple

les coefficients de couplage C_{ii} , (éq.24) entre deux voies d'ionisation

$$C_{v+N^+, v+N^+}^J = \sum_{\Lambda} \langle N^+ | \Lambda \rangle^J \langle v+N^+ | C_{\Lambda} | v+N^+ \rangle \langle \Lambda | N^+ \rangle^J \quad (170a)$$

$$\langle v+N^+ | C_{\Lambda} | v+N^+ \rangle = \int dR X_{v+}^{N^+}(R) \cos \pi \mu_{\Lambda}(R) X_{v+}^{N^+}(R) \quad (170b)$$

L'expression (170a) (resp. (170b)) montre clairement que la transformation $\langle N^+ | \Lambda \rangle$ (resp. $X_{v+}(R)$) et la dépendance en Λ (resp. R) des défauts quantiques propres rendent compte des interactions entre les différentes voies rotationnelles (resp. vibrationnelles). En effet, si les défauts quantiques propres ne dépendent pas de Λ , le terme $\langle v+N^+ | C_{\Lambda} | v+N^+ \rangle$ se factorise dans l'équation (170a) et les éléments de matrice C non diagonaux en N^+ s'annulent de part l'unitarité de la matrice de transformation de repère. De même si les défauts quantiques propres ne varient pas avec R , le terme $\cos \pi \mu_{\Lambda}$ se factorise dans l'équation (170b) et les éléments de matrice C non diagonaux en $v+$ s'annulent. Insistons encore une fois sur la puissance et la simplicité du concept de changement de représentation, qui ramène la description de processus dynamiques à priori compliqués tel que l'autoionisation vibrationnelle ou rotationnelle, à la détermination d'une phase ou d'un défaut quantique.

Spectroscopy in the Ionisation Continuum

Vibrational Preionisation in H_2 Calculated by Multichannel Quantum-defect Theory

BY CH. JUNGEN AND M. RAOULT

Laboratoire de Photophysique Moléculaire du C.N.R.S., † Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Received 9th February, 1981

Multichannel quantum-defect theory has been used to calculate the effect of vibrational-rotational preionisation on the total and partial oscillator-strength distributions and photoelectron angular distribution in H_2 for excitation between 800 and 750 Å. The total oscillator-strength profiles obtained agree well with the high-resolution photoionisation data of Dehmer and Chupka. The results of these authors concerning the final vibrational state distributions obtained by exciting preionisation resonances are also in excellent agreement with the present calculations. Particular attention is given to Rydberg levels which preionise *via* $\Delta v < -1$ processes. Preionisation is found to affect all partial vibrational cross-sections σ_{v^+} near narrow $\Delta v < -1$ resonances, while near broad $\Delta v = -1$ peaks only $\sigma_{v^+ = v - 1}$ is perturbed (v^+ and v are the vibrational quantum numbers of the final state and of the preionised Rydberg level, respectively). Further, it is found that peaks which preionise *via* $\Delta v < -1$ and fall among the higher members of a series with less vibrational energy tend to appear as "complex" resonances, consisting of a sharp central peak surrounded by an extensive structure of broader satellites.

1. INTRODUCTION

Molecular photoionisation cross-sections near threshold often exhibit a rich line structure consisting of peaks of variable intensity, width and shape, which appear superimposed on an otherwise smooth intensity distribution. Such resonances are the manifestation of *preionisation*, *i.e.* they reveal the existence of an "indirect" photoionisation process which can be envisaged as consisting of two successive steps. Absorption of a photon in the first step carries one electron into a highly excited Rydberg orbit and simultaneously induces some vibrational excitation if the radiative transition involves a change in molecular geometry. During subsequent collisions with the loosely bound electron the vibrationally excited residual core exchanges part or all of its vibrational energy with the electron, allowing the latter to escape to infinity.¹ It was pointed out many years ago² that the conversion of vibrational into electronic energy should occur preferentially by exchange of a single vibrational quantum of energy. Indeed, if the vibrational motion is strictly harmonic and the quantum defect of the Rydberg electron varies linearly with internuclear distance, the selection rule $\Delta v = \pm 1$ for the non-radiative *coupling* holds strictly.³ One purpose of the present paper is to show that this selection rule, even when it is valid, cannot be applied without precautions to *observable* quantities such as photoionisation cross-sections or photoion currents.

We have recently used⁴ multichannel quantum defect theory (MQDT)^{5,6} to calculate the profiles of several broad preionisation resonances in the photoionisation spectrum of H_2 , corresponding to Rydberg levels $8p\sigma$, v , $J = 1$ and $8p\pi$, v , $J = 1$,

† Laboratoire associé à l'Université de Paris-Sud.

which preionise through exchange of a single quantum of vibrational energy, and we have found good agreement with the high-resolution photoionisation relative cross-sections measured by Dehmer and Chupka⁷ for this molecule. Here we extend the calculations to a broader spectral range, and we focus in particular on the profiles of resonances $np\lambda, v, J$ which lie below the ionisation threshold corresponding to the vibrational state $v^+ = v - 1$ of the ion. Near such resonances preionisation therefore proceeds by conversion of at least two vibrational quanta and yields the ion in a final state $v^+ \leq v - 2$. At the same time the absorption oscillator strength associated with the quasi-bound Rydberg level $np\lambda, v$ is relatively high, since the principal quantum number is relatively low (typically $n \leq 7$).

> It has often been argued (as again recently in the cases of the NO and NH₃ molecules),^{8,9} that such levels should not appear in the photoionisation spectrum since they are so weakly coupled to the ionisation continua that the alternative processes, fluorescence and predissociation, can compete successfully against preionisation, and in fact take over completely. The shortcoming of this argument is that it takes into consideration only one Rydberg level (or series) and one single continuum, or, in other terms, one closed and one open *ionised channel*. It overlooks the *multichannel* character of a real situation where, for example, the Rydberg levels with high n associated with the closed channel $v - 1$ are coupled to both the continuum $v - 2$ and the low- n Rydberg levels v , and thereby *induce* preionisation. In the present paper we document this in detail on the basis of experimentally well-studied examples in the H₂ spectrum. We find that interchannel coupling tends to spread the oscillator strength associated with a low- n /high- v Rydberg level over several Rydberg "satellites" $v - 1$ covering a spectral range much broader than the preionisation width of the Rydberg level $np\lambda, v$ itself. Our examples show further that most of the individual satellites are substantially broader than the central peak. Such a situation then, if not recognised, may lead to apparently conflicting experimental results, namely, when a broad resonance is seen in the photoionisation spectrum at low resolution, yet fluorescence is also observed at the same excitation wavelength, implying a level width which is orders of magnitude smaller. Only little attention has been given in the past to this aspect of molecular photoionisation. We think, however, that the appearance of such "complex" resonances—as we propose to call them—may become a widely observed phenomenon. A previously documented example appears in H₂ right at threshold.¹⁰

In addition to the calculations of the total oscillator strength profile we present detailed predictions concerning the partial vibrational-rotational cross-section profiles as well as photoelectron angular distributions. Our calculations also yield a slightly improved experimental value for the vibrational quantum $\Delta G(1/2)$ of the H₂⁺ ion.

2. CALCULATIONS

The calculations of total and partial integrated cross-sections (oscillator strengths) have been carried out as previously described.¹⁰ Briefly, we suppose that the molecule is initially in the $J'' = 0$ level of the $X^1\Sigma_g^+, v'' = 0$ ground state of H₂ (*para*-H₂ cooled to liquid-nitrogen temperature as in Dehmer and Chupka's⁷ experiment) and that only the $l = 1$ partial wave, corresponding to a p electron, contributes near threshold.¹¹ Fluorescence and predissociation are neglected, although some evidence for their presence will emerge below. In these circumstances the photoabsorption-photoionisation spectrum is fully characterised by the following set of parameters: (i) the ionisation potential $I.P._{\text{theor}} = 124\,417.3 \text{ cm}^{-1}$ of H₂ calculated¹² including

radiative and relativistic effects, as well as non-adiabatic corrections for the H_2 ground state; (ii) the adiabatic potential-energy curve $V^+(R)$ for the H_2^+ ion in its $^2\Sigma_g^+$ ground state, which serves to generate the rotation-vibration levels E_{v^+,N^+} of the ion in the adiabatic approximation and the associated vibrational wavefunctions $\chi_{v^+,N^+}^{N^+}(R)$; ¹³ (iii) the adiabatic potential-energy curve $V^X(R)$ of the H_2 ground state, which is used to evaluate the vibrational wavefunction $\chi_{v^0}^{J^0}(R)$ for the initial state; ¹⁴ (iv) two electronic dipole transition-moment functions $d_\Lambda(R)$, $\Lambda = 0$ and 1 , for excitation from the ground state to $np\Lambda$ Rydberg levels; (v) two quantum-defect functions $\mu_\Lambda(R)$, $\Lambda = 0$ and 1 , which measure the net effect on the motion of the $p\lambda$ ($\lambda = \Lambda$) photoelectron of all its interactions with the individual particles inside the core.

The quantum defect functions are the key quantities in the present calculations. Their magnitudes determine where the Rydberg resonances occur with respect to those given by the Balmer formula, $\varepsilon = -1/(2n^2)$. Further, their variations with internuclear distance R account for the coupling between nuclear and electronic motion which is responsible for vibrational preionisation. The functions $\mu_\Sigma(R)$ and $\mu_\Pi(R)$ have been determined previously ^{4,10} from accurate Rydberg line positions measured in the absorption spectrum ³ of H_2 for the range of electron energies of interest here. In the following we review briefly how they are used together with the other quantities listed above in order to evaluate the photoionisation oscillator strength as a function of excitation energy E . The reader who is not interested in the theoretical details or who is familiar with MQDT may at this point move directly to the beginning of section 3.

2.1. SPECTRAL DISTRIBUTION OF OSCILLATOR STRENGTH

The oscillator strength for photoionisation of H_2 , leaving the ion in a given rovibrational state $\bar{i} = v^+, N^+$, can be expressed ¹⁰ as a coherent superposition of dipole amplitudes D_i , $i = v^+, N^+$, referring to excitation of alternative channel components which are present in the molecular wavefunction at short range with amplitude B_i . At long range by definition only the component \bar{i} remains. The expression for the oscillator strength is

$$df/dE|\bar{i} = \frac{2}{3} \frac{(2J+1)}{(2J^0+1)} (E - E_0) \left| \sum_\rho \langle \bar{i} | \rho \rangle e^{i\pi\tau_\rho} \sum_i B_i^{\rho} D_i \right|^2 \tag{1}$$

where the dipole amplitudes are given by

$$D_{v^+,N^+} = \sum_{\Lambda=0,1} \langle N^+ | \Lambda \rangle^J \langle \Lambda | J^0 \rangle^J \int \chi_{v^+,N^+}^{N^+}(R) d_\Lambda(R) \chi_{v^0}^{J^0}(R) dR. \tag{2}$$

For a given value J of the total angular momentum, the ion rotational quantum number values N^+ implicit in the summations over ρ and i are restricted to the three values $N^+ = J \pm 1$ and $N^+ = J$ for parity $(-1)^J$ and $(-1)^{J+1}$, respectively, owing to the fact that the photoelectron departs with $l = 1$. The corresponding experimental fact is that only two electronic Rydberg series are observed in absorption, $np\sigma$ and $np\pi$, of which the latter is doubly degenerate. In eqn (1) the $\sum_\rho \dots$ includes all channels which are open at the given total energy E , $E - E_0$ being the transition energy, while the $\sum_i \dots$ includes all vibrational-rotational channels, open or closed, which are of physical importance at E . The τ_ρ are the asymptotic eigenphase-shifts of the open-channel interaction. Their number equals that of open channels and their sum

increases by unity each time when the energy E passes through a preionisation resonance. The rate of change of the phases is proportional to the lifetime of the preionised level.¹⁵ The eigenphases are related to the scattering matrix which pertains to the collision of a p electron with a rotating-vibrating ion by

$$S_{i,i'} = \sum_p \langle i|\rho\rangle e^{i2\pi\tau_p} \langle \rho|i'\rangle \quad (3)$$

An explicit expression for the elements $\langle i|\rho\rangle$ of the unitary transformation which diagonalises the S matrix is mentioned below.

The phases τ_p and channel mixing coefficients B_p^i are determined by the following homogeneous algebraic linear system which results from the application of the appropriate boundary conditions to the molecular wavefunction at infinity and on the boundary of the core, and which hence is set up in terms of the quantum defect functions $\mu_\Lambda(R)$:

$$\begin{aligned} i\varepsilon Q: \sum_{i'} (\sin\pi\nu_i \langle i|c|i'\rangle^J + \cos\pi\nu_i \langle i|s|i'\rangle^J) B_{i',\rho}^i &= 0 \\ i\varepsilon P: \sum_{i'} (-\sin\pi\tau_p \langle i|c|i'\rangle^J + \cos\pi\tau_p \langle i|s|i'\rangle^J) B_{i',\rho}^i &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Here $i = v^+, N^+$, and P and Q refer to open and closed channels, respectively. The matrix elements $\langle i|c|i'\rangle$ and $\langle i|s|i'\rangle$ are

$$\begin{aligned} \langle i|c|i'\rangle^J &= \sum_\Lambda \langle N^+|\Lambda\rangle^J \langle v^+, N^+|c_\Lambda|v^{+'}, N^{+'}\rangle \langle \Lambda|N^{+'}\rangle^J, \\ \langle v^+, N^+|c_\Lambda|v^{+'}, N^{+'}\rangle &= \int \chi_{v^+}^{N^+}(R) \cos\pi\mu_\Lambda(R) \chi_{v^{+'}}^{N^{+'}}(R) dR; \end{aligned} \quad (5)$$

with a similar expression for $\langle i|s|i'\rangle^J$ where \cos is replaced by \sin . In the separated ion plus electron system the total energy E is shared between the two fragments according to $E = \text{I.P.} + E_i + \varepsilon_i$ where E_i are the levels of the ion. The electron energy ε_i is negative for closed channels, $\varepsilon_i = -1/(2\nu_i^2)$, while it is positive for open channels where the quantity $\pi\nu_i$ in the linear system eqn (4) is replaced by $-\pi\tau_p$. The unitary transformation which diagonalises the scattering matrix is also expressed in terms of the phases τ_p and coefficients B_i . The elements of the transformation matrix are

$$\langle i|\rho\rangle = \sum_{i'} (\cos\pi\tau_p \langle i|c|i'\rangle^J + \sin\pi\tau_p \langle i|s|i'\rangle^J) B_{i',\rho}^i. \quad (6)$$

Finally, the transformation matrix elements $\langle N^+|\Lambda\rangle^J$ occurring in eqn (2) and (5) connect Hund's case (d) with case (b) states, that is, they account for the uncoupling of l from the molecular axis occurring when the electron ranges far from the core. They are analytically known.⁵ The coefficients $\langle \Lambda|J^m\rangle^J$ are in essence the Hönl-London factors for the optical transition. They happen to be the same as the $\langle N^+|\Lambda\rangle^J$ in the present case where the angular momenta of the photon and the photoelectron are the same.¹⁰

Comparison of eqn (1) and (3) shows how MQDT treats the photoionisation process as a half-collision in which the dipole elements D_i act as a source term. Note also how explicit reference to discrete states (closed channels) has been eliminated from eqn (1) and (3). It is the channel mixing coefficients B_p^i and phases τ_p which by means of their rapid variation near a resonance account for preionisation. On the other hand the basic parameters $\mu_\Lambda(R)$ and $d_\Lambda(R)$ vary slowly, on the scale of the total energy E , since they refer to the motion of the excited electron at short range where its kinetic energy is very high. In the following we regard the quantum defects as being

independent of energy over the range of *ca.* 1 eV. On the other hand we neglect the dependences on R and Λ of the electronic dipole elements, but we include a slight variation with energy. We take

$$d_z(R) = d_{\pi}(R) = d \quad (7)$$

with the values $d = 1.86$ a.u. near threshold (804 Å) and $d = 1.73$ a.u. near the $v^+ = 4$ limit (755 Å) obtained from the measurements of Backx *et al.*,¹⁶ whose low-resolution experiment did not resolve vibrational and rotational fine structure.

2.2 PHOTOELECTRON ANGULAR DISTRIBUTIONS

The theory of photoelectron angular distributions has been discussed in detail by Dill¹⁷ and has recently been adapted to the treatment of vibrational preionisation.¹¹ We mention here briefly that for $J'' = 0$ and $l = 1$ the asymmetry parameter β_{v^+, N^+} relating the differential cross-section to the integrated cross-section according to

$$d\sigma_{v^+, N^+}/d\Omega = \frac{\sigma_{v^+, N^+}}{4\pi} [1 - \frac{1}{2}\beta_{v^+, N^+} P_2(\cos \theta)] \quad (8)$$

(randomly oriented molecules, unpolarised light; θ is the angle between the incoming light beam and the outgoing electron), depends solely on the geometry of the process and not on its dynamics. It is therefore independent of energy with values $\beta = 2$ for $N^+ = J'' = 0$ and $\beta = 1/5$ for $N^+ = J'' + 2 = 2$. However, if the final rotational state of the ion is not resolved because of insufficient experimental resolution, the effective value β_{v^+} observed will reflect the rotational photoelectron branching ratio

$$s_{v^+, N^+}^{\text{rot}} = \frac{\sigma_{v^+, N^+ = 0 \text{ or } 2}}{\sigma_{v^+, 0} + \sigma_{v^+, 2}} \quad (9)$$

according to

$$\beta_{v^+} = 2s_{v^+, 0}^{\text{rot}} + \frac{1}{5}s_{v^+, 2}^{\text{rot}} \quad (10)$$

[The integrated cross-section in eqn (8) and (9) is to within the factor 1.098×10^{-16} cm² eV equal to the oscillator strength d^2/dE of eqn (1).] The rotational branching ratio s , in turn, is predicted to oscillate strongly near preionisation resonances, with the result that such resonances are expected to show up conspicuously in the (partial vibrational or total) differential cross-section (oscillator strength) distribution. We predict below that most of the resonances just below the $v^+ = 1$ ionisation limit have preionisation widths smaller than the Doppler width (*ca.* 0.5 cm⁻¹ at 78 K). Yet we expect that they should give rise to dips in the spectral distribution of the asymmetry parameter β_{v^+} which are several wavenumbers wide and hence should be observable with conventional light sources.

We have evaluated eqn (1), (9) and (10) by including between 14 and 20 rovibrational channels (*i.e.* $v^+ = 0$ to 6 or 9 with $N^+ = 0$ and 2). The energy was varied in steps of typically 0.02 or 0.2 cm⁻¹ near sharp resonances, and of 2 cm⁻¹ in the smoother parts of the spectrum.

3. RESULTS

We have selected two spectral regions for calculation, corresponding to excitation wavelengths near 791 and 754 Å, respectively. Fig. 1 is an energy-level diagram showing the Rydberg levels falling into these regions and the continua involved in the photoionisation process.

3.1 THE REGION NEAR 791 Å

The first region chosen for calculation is dominated by the $7p\sigma$, $v = 2$, $J = 1$ and $5p\pi$, $v = 3$, $J = 1$ photoionisation peaks. At this energy only the $v^+ = 0$, $N^+ = 0$ and $v^+ = 0$, $N^+ = 2$ channels are open (cf. fig. 1). Fig. 2 shows the total photoionisation cross-section observed by Dehmer and Chupka⁷ between 790.7 and 791.7 Å (points) along with our calculated spectrum (full line). The resonance profiles

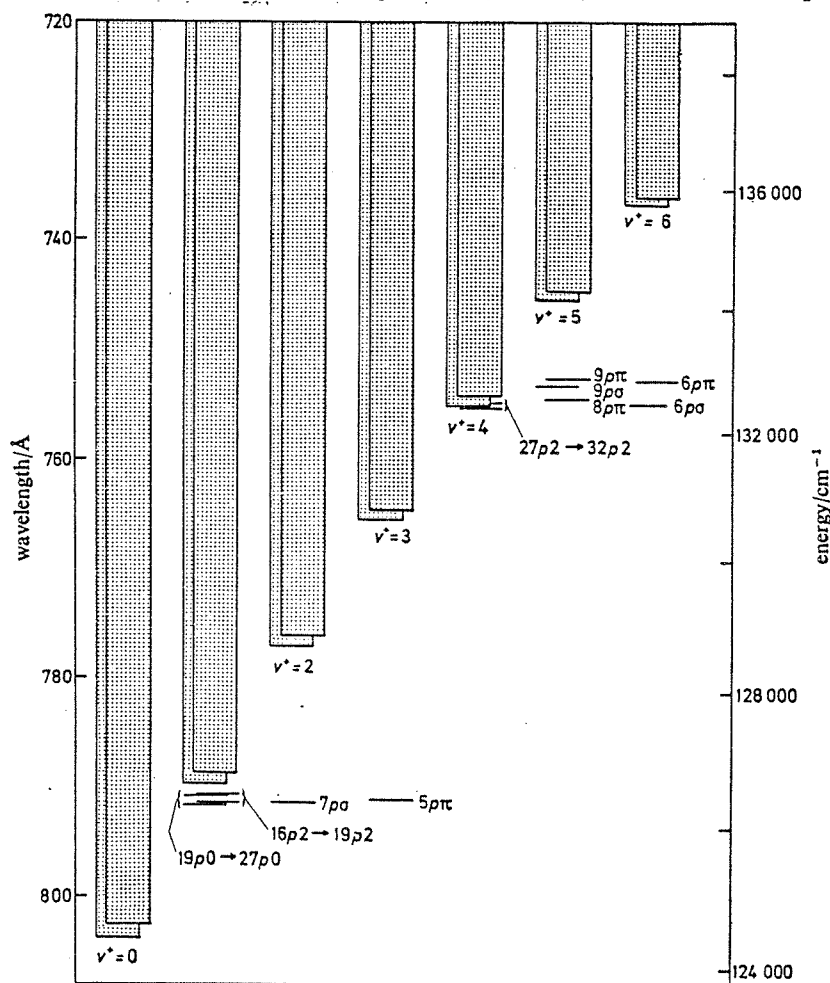


FIG. 1.—Schematic illustration of vibrational-rotational preionisation in H_2 ($J = 1$, negative parity). Continua are indicated by shading: for each given v^+ of the ion H_2^+ there are two continua corresponding to rotational numbers $N^+ = 0$ and 2 of the ion. Selected discrete Rydberg levels are indicated below the vibrational ionisation limit with which they are associated. All ionisation channels (i.e. continua plus associated Rydberg series) interact as a consequence of rotation-vibration-electron coupling.

calculated in this range have widths ca. one order of magnitude smaller than the experimental resolution width of 0.016 Å (f.w.h.m.). In order to compare the observed and calculated spectra we therefore had to convolute the calculated spectrum with a corresponding triangular apparatus function. In addition, since Dehmer and Chupka

give only the *relative* photoionisation cross-section curve, we must match the theoretical to the experimental spectrum at one point. This matching was done in ref. (4) at the maximum of the broad $8p\sigma, v=2, J=1$ peak near 788 Å; the resulting scaling factor has been taken over into the present work. Table 1 contains complementary data concerning the observed and calculated peak energies, unconvoluted peak maxima and widths.

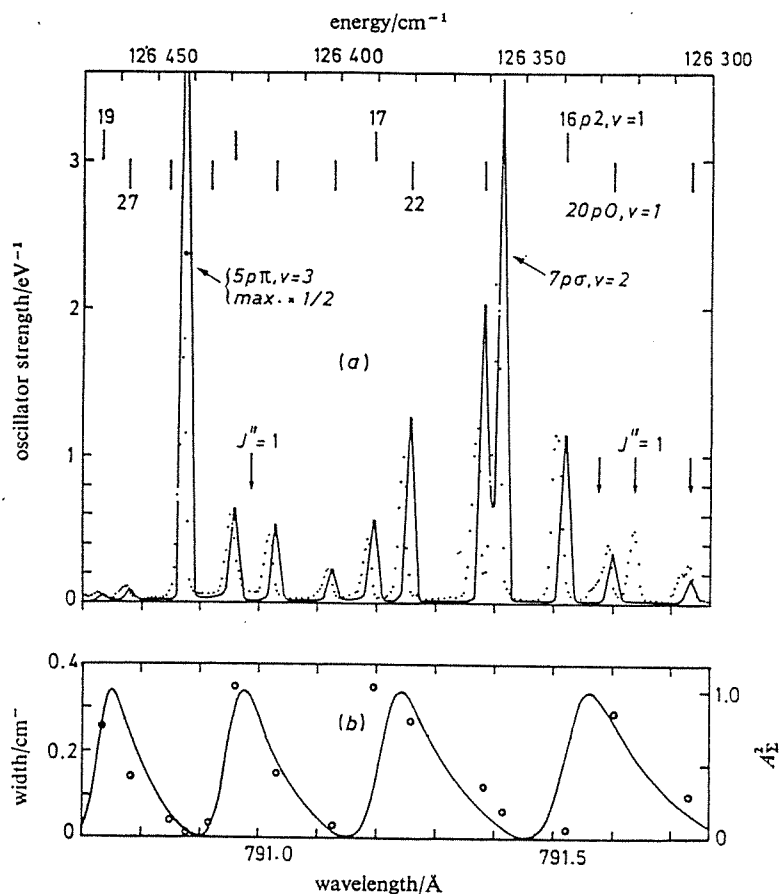


FIG. 2.—(a) (top) Observed and calculated photoionisation spectra near the $\nu^+ = 1, N^+ = 0$ threshold (789.836 Å) in H_2 ($J = 1, J'' = 0$). The experimental points are from Dehmer and Chupka [ref. (7)]. The calculated spectrum is broadened to a resolution of 0.016 Å to correspond to the experimental measurements. (b) (bottom) Calculated preionisation widths. Each circle refers to the peak situated at the same wavelength in the upper part of the figure. Note the difference in the energy scales on the ordinate (bottom) and the abscissa (top). See text for further explanations.

The good overall agreement between the experimental and theoretical data displayed in fig. 2 is evident, in particular when the highly perturbed and irregular character of this portion of the spectrum is taken into account. A dominant feature are the two pronounced maxima in the distribution of the intensity among the various Rydberg peaks. These maxima are centred around the positions of the $7p\sigma, v=2$ and $5p\pi, v=3$ lines, indicating that the high oscillator strength associated with these lines is distributed by vibration-electron (vibronic) coupling among several lines belonging to the $\nu^+ = 1$ Rydberg series. Indeed, by arbitrarily removing the $\nu^+ = 2$

260 SPECTROSCOPY IN THE IONISATION CONTINUUM

and 3 channels from the calculation, we have found that none of the remaining $v = 1$ lines has an intrinsic intensity of more than 0.2 eV^{-1} in the plot of fig. 2. Thus the present situation is somewhat complex: the photoionisation oscillator strength originates primarily from the two low- n /high- v interlopers, while the coupling with the $v^+ = 0$ continuum, necessary for the peaks to appear in the photoionisation spectrum, is provided by the quasi-discrete levels with $v = 1$. We conclude that the enhanced

TABLE 1.—EXCITED LEVELS OF H_2 NEAR THE $v^+ = 1$ IONISATION THRESHOLD ($J = 1$, NEGATIVE PARITY): ENERGIES, PREIONISATION WIDTHS AND OSCILLATOR STRENGTHS

approximate description	obs. E_{obs}^a	calculated E_{calc}^b	$E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}}$	$\Delta v(\beta_{\text{min}})^c$	Γ^d	calculated $(\frac{df}{dE})_{\text{max}}^e$	calc. $(\frac{df}{dE})_{\text{max}}^f$	obs. $(\frac{df}{dE})_{\text{max}}^g$	$\frac{\sigma^i}{\sigma^h}$	$\frac{\sigma^i}{\sigma^l}$
19p2, $v = 1$	126 464.8	126 465.0 _s	-0.2	-0.4	0.26	0.31	0.05	0.06	93	—
27p0, $v = 1$	457.1	457.5 ₂	-0.4	-0.2	0.14	1.1	0.09	0.10	90	—
26p0, $v = 1$	—	446.7 _s	—	-0.0 _s	0.03 _s	0.009 ^k	—	—	—	—
5pπ, $v = 3$	442.3	442.2 _s	(+0.1)	+0.9	0.008 _s	880	4.75	1.79	38	67
25p0, $v = 1$	435.0	435.2 _s	-0.3	+0.0 _s	0.03 _s	0.7 _s	—	—	—	—
18p2, $v = 1$	428.7	428.8 _s	-0.2	-1.1	0.35	3.2	0.65	0.59	89	—
24p0, $v = 1$	417.5	417.6 _s	-0.1	-0.5	0.15	6.1	0.53	0.45	85	—
23p0, $v = 1$	401.9	402.1 _s	-0.2	+0.0 _s	0.03 _s	12.8	0.24	0.23	96	—
17p2, $v = 1$	390.9	391.1 _s	-0.3	-1.3	0.35	2.8	0.58	0.43	74	—
22p0, $v = 1$	380.8	381.2 _s	-0.4	-1.3	0.27	8.0	1.28	0.99	77	—
21p0, $v = 1$	360.7	361.1 _s	-0.5	-0.5	0.12	28.6	2.07	1.19	57	—
7pσ, $v = 2$	355.7	356.5 _s	(-0.8)	-2.3	0.06 _s	96.8	3.57	2.18	61	71
16p2, $v = 1$	338.7	339.1 _s	-0.5	+1.2	0.02 _s	88.0	1.15	1.15	100	—
20p0, $v = 1$	325.6	326.4 _s	-0.8	+0.9	0.29	2.0	0.35	0.40	(114) ^l	—
19p0, $v = 1$	304.6	305.1 _s	-0.5	-0.0 _s	0.10	2.9	0.17	0.26	(153) ^l	—

^a cm^{-1} ; $R(0)$ absorption lines from ref. (3). ^b cm^{-1} ; energy of intensity maximum. ^c cm^{-1} ; $\Delta v(\beta_{\text{min}}) = E(\beta_{\text{min}}) - E_{\text{calc}}$ where $E(\beta_{\text{min}})$ is the energy at which the asymmetry parameter $\beta_{v^+ = 0}$ has a minimum (see the text). ^d cm^{-1} ; preionisation width. ^e eV^{-1} ; intensity maximum. ^f eV^{-1} ; intensity maximum after convolution with apparatus function of width (f.w.h.m.) 2.6 cm^{-1} . ^g eV^{-1} ; from ref. (7) with overall normalisation as described in the text. ^h %; evaluated according to $\frac{\sigma^i}{\sigma^h} = \frac{(df/dE)_{\text{max}}(\text{eff. obs})}{(df/dE)_{\text{max}}(\text{eff. calc})}$. ⁱ %; obtained in ref. (7) from a comparison of the photoabsorption and photoionisation spectra. ^k Intensity minimum (window resonance). ^l Overlapped by $J'' = 1$ absorption line. Note: The widths Γ have been obtained by fitting the calculated intensity profiles by a Fano profile. The shape index q (defined only for "isolated" resonances) is related to the peak height by $(df/dE)_{\text{max}} = 3.35 \times 10^{-7} (E - E_0) (\text{cm}^{-1}) \times d^2 (\text{a.u.}) \langle v^+ = 0 | v'' = 0 \rangle^2 (q^2 + 1)$ with $d = 1.86 \text{ a.u.}$ and $\langle v^+ = 0 | v'' = 0 \rangle = 0.298$. The factor multiplying $(q^2 + 1)$ is the intensity of the unperturbed $v^+ = 0, N^+ = 0$ and 2 continua and has the value 0.0130 eV^{-1} .

Rydberg lines flanking the two dominating resonances can be regarded as "satellites" resulting from the breakdown of the independence of the nuclear and electronic motions. The whole spectral section shown in fig. 2 can be viewed as consisting of two "complex" resonances characterised by a broad distribution of intensity and a rather sharp fine structure. Indeed, under low experimental resolution all the lines seen in fig. 2 fuse into two broad photoionisation peaks which have apparent widths of ca. 20 cm^{-1} . This is illustrated, for example, by the fig. 1 of the paper by Dehmer and Chupka¹⁸ representing a spectrum taken with a wavelength resolution of 0.08 \AA .

If on the other hand we examine the spectrum calculated for infinite resolution (*i.e.*, without convolution) the picture once more changes drastically. The calculated widths and peak heights are compared in table 1 with the convoluted data from fig. 2. The non-convoluted preionisation widths are also plotted as circles in fig. 2(b). It appears that the unconvoluted peak heights, along with the preionisation widths, vary from level to level according to a pattern which could not have been foreseen from the lower resolution plot. Two interesting features show up in the bottom part of fig. 2. The first is that in spite of the broad spectral distribution of their oscillator strengths the interlopers with $v > 1$ remain very narrow themselves, owing to the weakness of the direct vibronic coupling between the $v \geq 2$ and $v = 0$ channels. The second is that the widths of the $v = 1$ lines, while generally being larger than those of the interlopers, show a characteristic cyclic variation with energy.

The origin of the second effect can be understood when one considers the structure of the electron wavefunction at short range where the interconversion of electronic and vibrational energy takes place. It is known^{3,4} that the vibration-electron coupling is carried almost exclusively by the electronic-wavefunction component of Σ symmetry since only the quantum defect μ_{Σ} varies strongly with R . (The Π component has a nodal plane parallel to the molecular axis and is little affected by vibration.) As a consequence the preionisation widths are largest near energies where the Σ amplitude of the wavefunction near the core is largest. The decomposition of the wavefunction into components of a definite value Λ is obtained from the channel mixing coefficients B_{v^+, N^+} by the transformation^{6,19}

$$A_{v^+, \Lambda} = \sum_{N^+} \langle \Lambda | N^+ \rangle B_{v^+, N^+} \quad (11)$$

from Hund's case (d) to case (b). In fig. 2 (bottom) we have plotted the curve $(A_{v^+ = 1, \Sigma})^2$, calculated from eqn (11) [with coefficients $B_{v^+ = 1, N^+}$ obtained by eliminating all but the $v^+ = 1, N^+ = 0$ and 2 channels from eqn (4)] and normalised according to $(A_{v^+ = 1, \Sigma})^2 + (A_{v^+ = 1, \Pi})^2 = 1$, which directly gives the Σ content of the molecular wavefunction near the core as a function of energy: it is seen that its oscillatory behaviour indeed parallels that of the calculated preionisation widths. The present data furnish a good illustration of Fano's concept of short-range or eigen-channels which are connected to the ionisation channels by a frame transformation such as described by eqn (11) for the angular coordinates of the excited electron. The eigen-channel functions are appropriate at short range, as in the present example where the Born-Oppenheimer classification of states is valid when the excited electron is near or inside the core. This is the case in the lowest Rydberg levels. As the energy increases and the Rydberg electron ranges progressively farther from the core, the short-range part of the molecular wavefunction begins to oscillate between the two limiting situations [case (b): $\Lambda = 0$ or 1; case (d): $N^+ = 0$ or 2] with a period determined by the spacing of the Rydberg series converging to the $N^+ = 2$ limit. These oscillations have been illustrated by Fano²⁰ in an instructive figure. The present example is a prediction which remains to be tested by a sub-Doppler experiment.

Returning to the line profiles of the interlopers $7p\sigma, v = 2$ and $5p\pi, v = 3$ we note that their small calculated preionisation widths imply lifetimes as long as 0.6 ns for $5p\pi, v = 3$ and 0.1 ns for $7p\sigma, v = 2$, that is, sufficiently long that molecular fluorescence may begin to compete. Breton *et al.*²¹ have indeed been able to induce fluorescence by exciting H_2 near 791.41 Å ($7p\sigma, v = 2$). Excitation near 790.87 Å ($5p\pi, v = 3$) on the other hand gave a negative result: the failure of the $5p\pi, v = 3$ level to fluoresce, in spite of its calculated sharpness, suggests that it must be predissociated. The observation near 791.41 Å is one of the six known cases in H_2 where fluorescence from levels with parity $(-1)^J$ situated above the ionisation threshold has been seen, and it represents the *only* case where the fluorescing level has (approximate) Σ^+ symmetry. [Levels having parity $(-1)^{J+1}$ are not affected by l -uncoupling; they have pure ${}^1\Pi_g^-$ symmetry and are so little broadened by preionisation that fluorescence can be observed in many cases]. The exceptional behaviour of the $7p\sigma, v = 2$ level is only in part related to the weakness of the $\Delta v = 2$ coupling as can be inferred from the width of $6p\sigma, v = 2$ at 797.32 Å: this level falls among the widely spaced $v = 1$ Rydberg levels with $n = 8 \dots 10$ and does not form a "complex" resonance. The calculation gives the substantial width $\Gamma = 1.2 \text{ cm}^{-1}$, *i.e.*, the resonance is *ca.* 20 times broader than $7p\sigma, v = 2$, in total contradiction to the rule stating that the peak widths vary along a series as $(n^*)^{-3}$. The experimental information available on $6p\sigma, v = 2$ is in accordance with the present result: this

SPECTROSCOPY IN THE IONISATION CONTINUUM

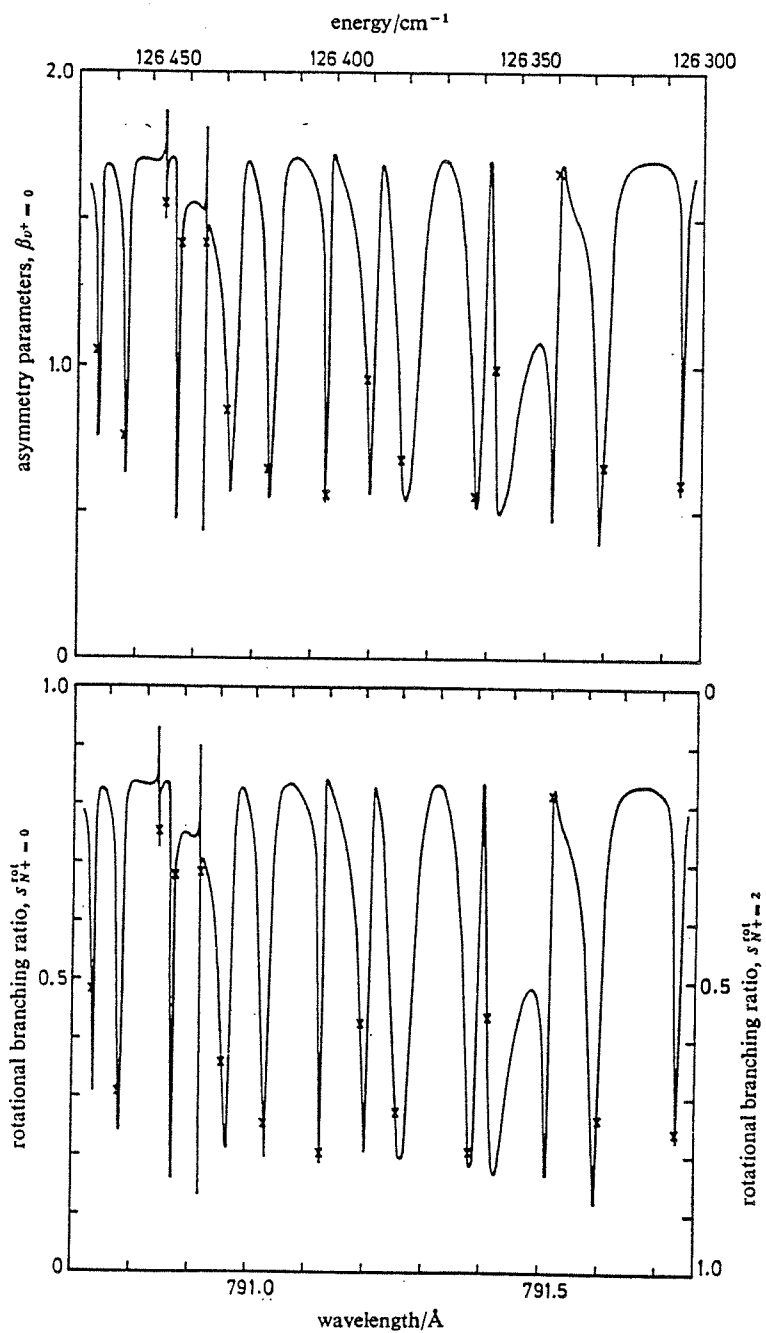


FIG. 3.—Asymmetry parameter β (top) and rotational branching ratios (bottom) as functions of wavelength for the spectral range shown in fig. 2. The positions of the peak maxima seen in fig. 2 are indicated by crosses.

level is 100% preionised⁷ and does not fluoresce.²¹ Note on the other hand that $8p\sigma$, $v = 2$ is situated above the $v^+ = 1$ limit, preionises *via* $\Delta v = -1$ and is very broad ($\Gamma = 9.7 \text{ cm}^{-1}$), while $5p\sigma$, $v = 2$ lies lower than the ionisation potential.

In view of the foregoing discussion we can interpret the discrepancies between the systematically too high calculated and the observed photoionisation peaks in fig. 2 as being due to our neglect of the fluorescence and dissociation channels. Table 1 lists the photoionisation efficiencies σ_1/σ_2 (second last column) derived with this assumption and compares them with the available purely experimental data of Dehmer and Chupka⁷ (last column). σ_1 and σ_2 are here defined as the ionisation and absorption cross-sections integrated over each peak profile with the experimental apparatus function from ref. (7). Considering the relatively crude approximations used in our evaluation of the dipole amplitudes D_i [neglect of the R , Λ dependences of the functions $d_\Lambda(R)$], we think that the deviations from 100% are probably significant only in the few cases where they exceed 20%. We note good agreement with the result of ref. (7) for $7p\sigma$, $v = 2$, but a substantial discrepancy for $5p\sigma$, $v = 3$.

We finally turn to the discussion of the calculated asymmetry parameter $\beta_{v^+ = 1}$. This quantity, evaluated according to eqn (9) and (10), is plotted in fig. 3 along with the related rotational branching ratios derived from the partial oscillator strength distributions. A surprising result is that the resonances which are calculated to appear with sub-Doppler widths in the integrated oscillator strength curve, are predicted to exhibit β_{v^+} profiles orders of magnitude broader and hence readily measurable with the wavelength resolution of the monochromator used in ref. (7). The characteristic variation of broadness as a function of energy is again seen in fig. 3. The wavelengths corresponding to the *maxima* of photoionisation intensity are indicated by crosses in the figure: we see that they do not exactly coincide with the predicted *minima* of the β parameter. We find in fact that the corresponding energy differences, listed in table 1, in most cases are larger than the resonance widths Γ themselves.

3.2 IONISATION POTENTIAL OF H_2 AND FIRST VIBRATIONAL QUANTUM OF H_2^+

The reader may have noticed that there is a systematic small shift of *ca.* 0.01 \AA between the calculated and observed spectra shown in fig. 2. The origin of this shift is experimental; it arises⁷ from an imperfection of the wavelength drive used by Dehmer and Chupka. On the other hand, the corresponding wavenumbers entered in table 1 stem from the high-resolution photoabsorption photographic plates obtained by Herzberg;³ they have an absolute accuracy of $\pm 0.0010 \text{ \AA}$ ($\pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$). It can be seen from table 1 that a small systematic shift of *ca.* -0.3 cm^{-1} between experiment and theory nevertheless persists, although this would not show up on the scale of fig. 2. It is quite unlikely that this shift arises from the limitation of the accuracy of the quantum defects used in the calculations. We estimate on the basis of the accuracy with which these have been determined^{4,19} and of their known variation with energy,⁴ that this source of error explains only 10% of the observed discrepancy. Other possible sources of error are the limited accuracy of the theoretical ionisation potential of H_2 and the fact that non-adiabatic effects in the ion H_2^+ have not been included in the rovibrational limits E_{v^+, N^+} (*cf.* section 2).

In order to check this hypothesis we have calculated several discrete $R(0)$ lines corresponding to high Rydberg levels ($n = 16$ to 27) associated with the $v^+ = 0$, $N^+ = 0$ and 2 ionisation limits, which are free from blending by strong low n /high v lines [*cf.* fig. 1 of ref. (3)]. The results are presented in table 2: it is seen that there is again a systematic, but this time much smaller, discrepancy between experiment

and theory. Adjustment of the ionisation limits on the basis of the combined data of tables 1 and 2, yields the following slightly revised observed values for the ionisation potential of H_2 and the first vibrational quantum of H_2^+ :

$$\begin{aligned} \text{I.P.}_{\text{obs}} &= 124\,417.2 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta G(1/2)_{\text{obs}} &= 2191.1 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

which are to be compared with the theoretical values^{12,22}

$$\begin{aligned} \text{I.P.}_{\text{theor}} &= 124\,417.3 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta G(1/2)_{\text{theor}} &= 2191.14 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

The value of the observed ionisation potential given here is the same as in ref. (3); the uncertainty, however, is reduced by a factor of two. The present $\Delta G(1/2)$ value is slightly smaller than that of ref. (3) and also has a reduced uncertainty. The slight improvement is due to the more sophisticated treatment by MQDT of the strong vibronic effects in excited H_2 . The very weak vibronic coupling in the ion H^+ itself has been calculated by Bishop²² to lower the $\Delta G(1/2)$ value by 0.18 cm^{-1} : this corre-

TABLE 2.—EXCITED LEVELS OF H_2 NEAR THE $v^+ = 0$ IONISATION THRESHOLD ($J = 1$, NEGATIVE PARITY)

approximate description	E_{obs}^a	E_{calc}^b	$E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}} \times 5$	$f_{\text{calc}} \times 10^{4c}$
27p0, $v = 0$	124 266.8	124 266.78	0.0	20	0.11
26p0, $v = 0$	256.1	256.02	+0.1	20	0.20
18p2, $v = 0$	247.9	247.97	-0.1	15	0.09
25p0, $v = 0$	240.9 ^e	240.43	(+0.5) ^e	25	0.06
24p0, $v = 0$	226.8	226.94	-0.1	30	0.20
23p0, $v = 0$	212.2	212.27	-0.1	25	0.24
17p2, $v = 0$	205.0 ^d	204.09	(0.9) ^d	0	0.002
22p0, $v = 0$	189.7	189.98	-0.3	30	0.25
21p0, $v = 0$	169.9	169.97	-0.1	30	0.33
unidentified	162.0	—	—	30	—
16p2, $v = 0$	155.0 ^d	156.13	(-1.1) ^d	0	0.005
20p0, $v = 0$	141.2	141.51	-0.3	30	0.33

^a cm^{-1} ; $R(0)$ absorption line from ref. (3); ^b cm^{-1} ; calculated energy of discrete level; ^c oscillator strength. ^d These lines are calculated and observed very weak; the experimental values are probably less reliable in these cases. ^e This line is calculated weak but observed strong; it is possibly blended with an unidentified line.

sponds essentially to the shift which we have found in table 1. A more accurate experimental test of the theoretical predictions for H_2^+ , such as has been possible for HD^+ ,²³ cannot be made on the basis of the present data.

3.3 THE REGION NEAR 754 Å

The second region chosen for calculation lies almost 1 eV higher in energy than the first, near the $v^+ = 4$ ionisation limit. In this range a total of ten vibrational-rotational ionisation channels is available for ionisation. At the same time the interactions between channels due to vibration-electron coupling are stronger because the average kinetic energy of the nuclei is higher. The consequences are

clearly reflected by the photoionisation spectrum in this range, shown in fig. 4: instead of the quasidiscrete many-line spectrum of fig. 2 we see now mostly broad continuous variations of oscillator strength density. Two resonances with $v = 6$, $6p\sigma$ and $6p\pi$, fall into this range, and appear strongly in spite of their high vibrational quantum number, which implies $\Delta v \leq -2$.

The $6p\sigma$ peak located between the $N^+ = 0$ and $N^+ = 2$ thresholds associated with $v^+ = 4$ is an extreme example of a "complex" resonance of the type encountered previously near $7p\sigma$, $v = 2$ and $5p\pi$, $v = 3$. It is the strongly preionised Rydberg series $np2$, $v = 4$, represented by the strongly enhanced members $n = 28$ to 32 ,

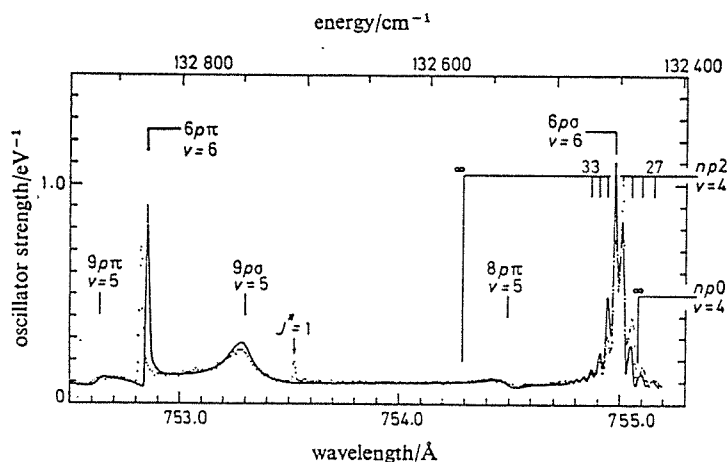


FIG. 4.—Preionisation near the $v^+ = 4$, $N^+ = 0$ and 2 thresholds in H_2 ($J = 1$, $J'' = 0$). The observed and calculated total oscillator strengths are shown as functions of photon wavelength. The experimental points from Dehmer and Chupka [ref. (7)] have been shifted by -0.068 \AA such as to bring the observed and calculated $9p\sigma$, $v = 5$ peaks into coincidence. The calculated spectrum is broadened to a resolution of 0.016 \AA to correspond to the experimental measurements.

which in this case provides the link with the continua. The "complex" $6p\sigma$ resonance is quite broad (ca. 15 cm^{-1}), yet the $6p\sigma$, $v = 6$ level intercalated between the $n = 30$ and 31 $N^+ = 2$ members is calculated to be quite sharp, though this may not be appreciated from the convoluted spectrum of fig. 4. The unconvoluted data showing this are summarised in table 3: the $np2$, $v = 4$ lines are broad, with widths of the order of 2 cm^{-1} , to be compared with the Rydberg spacing of ca. 10 cm^{-1} . $6p\sigma$, $v = 6$, with its width of only 0.35 cm^{-1} , on the other hand, is a counter-example to the common rule which states that Rydberg resonances are broader, the lower their principal quantum number.

More insight into the vibration-electron coupling mechanism can be gained by examining the channel mixing coefficients $A_{v^+, \Lambda}$ or B_{v^+, N^+} [eqn (4) and (11)] calculated for the Rydberg levels under consideration. The data of table 3 indicate the presence of strong mixing between the closed channels, which does not involve just $v = 4$ and 6 but affects all vibrational components from $v = 4$ - 7 . Thus it is clear that simple rules concerning vibrational preionisation cannot be verified here, and that spectroscopic assignments can be made only in terms, for example, of the largest vibrational component present in the molecular wavefunction at a given energy, or on intensity grounds. It is not surprising in this context that out of the five peaks with $n < 20$ seen in fig. 4 only two had previously been attributed.

TABLE 3.—EXCITED LEVELS OF H₂ NEAR THE $v^+ = 4$ THRESHOLD ($J = 1$, NEGATIVE PARITY)

approximate description	$\lambda_{\text{obs}}/10^{-8}\text{cm}$	E_{obs}^a	E_{calc}^b	$E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}}$	width ϵ	dJ/dE_{max}	channel mixing coefficients for discrete level ^c								
							$v^+ = 4$	$v^+ = 5$	$v^+ = 6$	$v^+ = 7$	$v^+ = 8$	$v^+ = 9$			
29p2, $v = 4$	755.055	132.440.6	132.440.8	-0.2	3.6	0.34	B_1	A_{Σ}	A_{Π}	A_{Σ}	A_{Π}	A_{Σ}	A_{Π}	A_{Σ}	A_{Π}
30p2, $v = 4$	755.016	447.5	448.0	-0.5	1.1	1.8	0.26	0.18	0.31	-0.72	-0.13	0.48	0.14	0.12	0.12
6pr, $v = 6$	754.992	451.7	454.1	-2.4	0.35	5.7	0.12	-0.20	-0.38	0.72	0.13	-0.48	-0.14	-0.14	-0.12
31p2, $v = 4$	754.956	458.1	460.0	-1.9	2.2	0.71	0.34	-0.20	-0.44	0.70	0.13	-0.47	-0.14	-0.14	-0.11
32p2, $v = 4$	754.917	464.9	466.4	-1.5	2.6	0.30	0.55	-0.18	-0.48	0.63	0.11	-0.42	-0.13	-0.13	-0.10
8pr, $v = 5$	754.50	538.7	539.7 ^g	-1.7	13	0.11	—	-0.46	0.58	0.55	-0.08	-0.34	-0.10	-0.10	-0.10
9pr, $v = 5$	753.30	749	751.7	-3	26	0.28	—	-0.79	0.49	0.10	-0.30	0.13	-0.13	-0.13	-0.13
6pr, $v = 6$	752.866	825.7	827.6	-1.9	0.8	2.6	—	—	—	-0.21	0.96	-0.10	0.10	0.10	0.10
9pr, $v = 5$	752.63	867.7	867.9 ^g	-1	12	0.11	—	-0.70	0.68	-0.10	-0.10	-0.12	-0.10	-0.14	-0.14

^a cm⁻¹; R(0) absorption lines from ref. (3) (unpublished). ^b cm⁻¹; calculated position of intensity maximum. ^c cm⁻¹, ^d eV⁻¹; calculated intensity maximum. The unperturbed back-ground intensity ($v^+ = 0, J = 4, N^+ = 0$ and 2) is calculated to be 0.092 eV⁻¹. ^e Coefficients B_1, A_{Σ}, A_{Π} or A_{Σ}, A_{Π} , eqn (4) and (11), calculated by eliminating the open channels from the linear system eqn (4). Only coefficients with absolute values greater than 0.1 are shown. ^f Boundary between absorption and apparent emission zones. ^g Discrete level p_0 calculated by eliminating the open channels from the linear system eqn (4). Note: The $2p_{1r}, v = 14$ R(0) line is observed in the absorption spectrum at 132 791.5 cm⁻¹. This line does not appear in the photoionisation spectrum due to predissociation; it has not been calculated since the linear system eqn (4) was truncated at $v^+ = 9$.

Fig. 5 presents calculated (unconvoluted) partial vibrational oscillator strength densities for the same region, obtained by summing over the rotational components $(dE/df)|_{v^+, N^+}$ with $N^+ = 0$ and 2 where these are both open. Fig. 6 contains the vibrational branching ratios defined as

$$s_{v^+}^{v_1 b} = \sigma_{v^+} / \sum_{v^+} \sigma_{v^+} \quad (12)$$

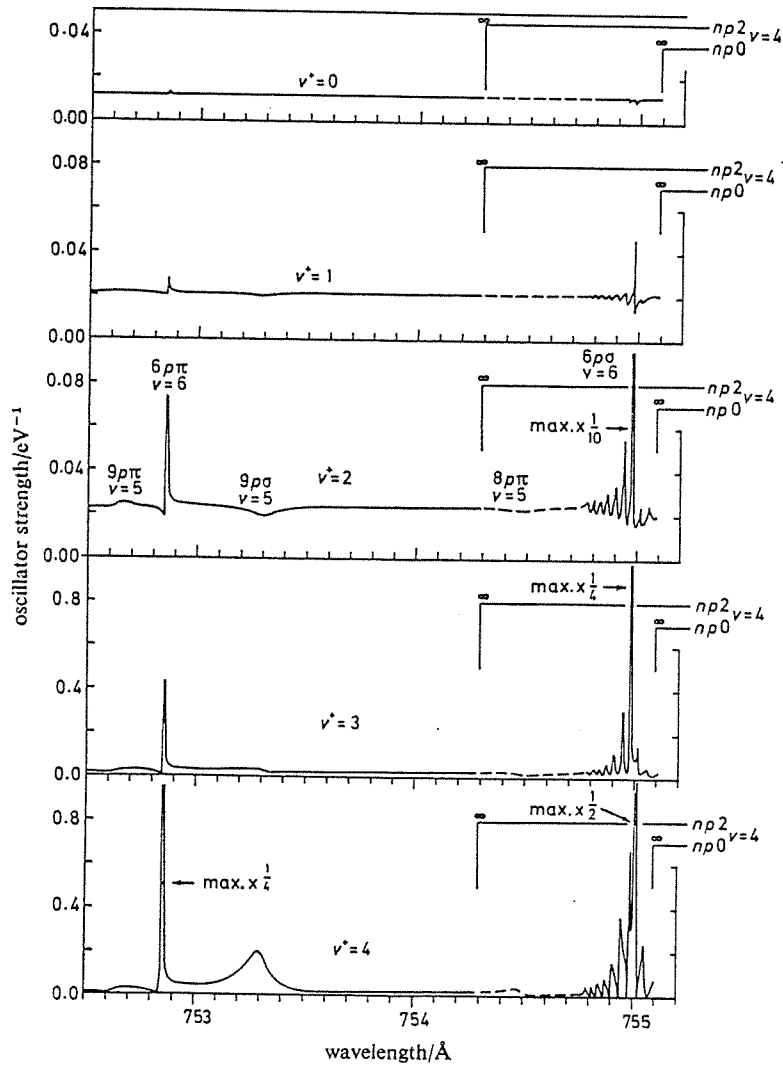


FIG. 5.—Calculated partial vibrational oscillator strength distributions for the spectral range shown in fig. 4. Near the $v^+ = 4, N^+ = 2$ limit the data have been averaged over the dense Rydberg structure arising from the $np2, v = 4$ ($n > 36$) Rydberg series (broken line).

in terms of the partial vibrational cross-sections (oscillator-strength densities) together with the vibrational asymmetry parameters β_{v^+} . The main features of these plots are the following. One and the same resonance can according to our predictions present

quite different shapes depending on the vibrational photoelectron group selected for observation, although its width will always be the same. Notice, for example, how the $6p\sigma$, $v = 6$ fine-structure peak in the "complex" resonance yields essentially a Lorentzian profile (Fano profile with $|q| \gg 1$) in the $v^+ = 4$ and 3 channels, but shows up with the shape of a dispersion curve ($|q| \cong 1$) in the $v^+ = 1$ channel.

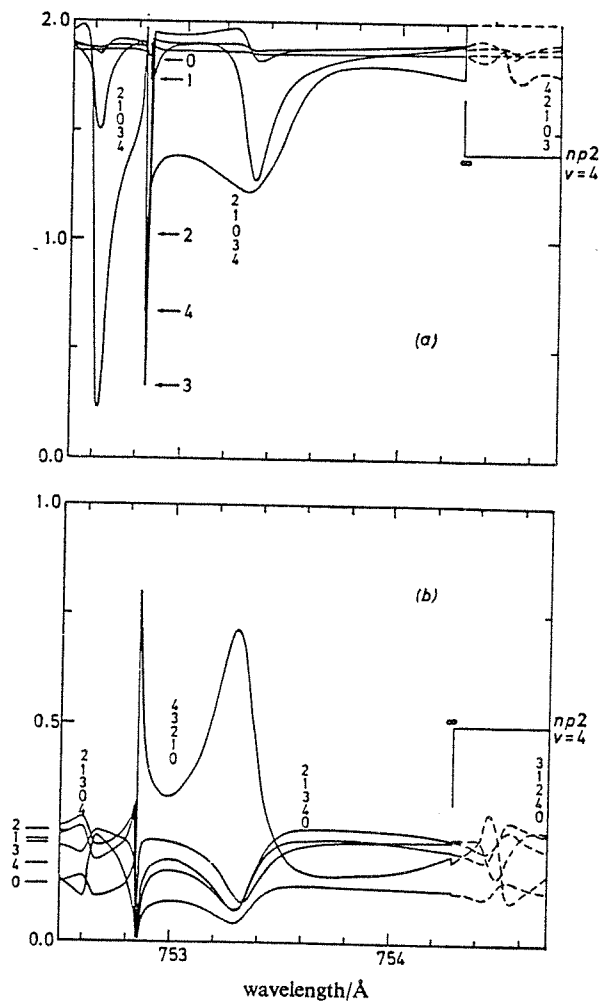


FIG. 6.—Calculated vibrational asymmetry parameter β (a) and vibrational branching ratios (b) as functions of photon wavelength near 753 Å. The numbers $v^+ = 0-4$ give the ordering of the various vibrational components shown. Franck-Condon values are indicated by horizontal straight lines on the left.

The vibrational branching ratios near resonances deviate substantially from the Franck-Condon values (indicated by horizontal straight lines in fig. 6). The component corresponding to the least change of v , giving the highest energetically possible final v^+ , is strongly enhanced at the expense of all other channels in the neighbourhood of the intense photoionisation peaks, independently of whether preionisation proceeds

with $\Delta v = -1$ or with $\Delta v = -2$. Near the less intense peaks this behaviour is less pronounced although strong oscillations still occur.

Dehmer and Chupka¹⁸ have utilised the strong dependence on vibrational quantum number of the rate of reaction between H_2^+ and rare gases in order to establish which are the preferred ionisation channels in the photoionisation of H_2 . They studied in particular the three peaks seen at 755.0, 753.3 and 752.9 Å in fig. 4, and they found that the final vibrational state distributions of H_2^+ are nearly the same regardless of the vibrational quantum number of the preionised level. This conclusion is confirmed by the calculated data shown in fig. 6. Dehmer and Chupka were able to push their analysis somewhat further, by showing that there are small but systematic differences between those peaks which decay through exchange of a single vibrational quantum and those which decay through exchange of several quanta. They showed that in the second case the number of ions formed in the highest available vibrational state is ca. 15-20% less than in the first case. These findings appear at first sight to be in contradiction with the present fig. 6, but they can be explained if account is taken of the procedure of analysis used by Dehmer and Chupka. Their method consisted essentially in measuring peak heights in their spectra *after subtraction* of the background continuum intensity. Now, as fig. 5 shows, *all* intensity exceeding the background near $9p\sigma$, $v = 5$ is picked up by the $v^+ = 4$ channel, just as Dehmer and Chupka had assumed. On the other hand near $6p\pi$, $v = 6$ about 1/4 of the additional intensity shows up in the $v^+ = 3$ channel and 1/40 shows up in the $v^+ = 2$ channel, as can be inferred directly from the peak heights seen in fig. 5. Somewhat more precise values, taken at the intensity maximum, are in excellent agreement with experiment:

Final vibrational state distribution in photoionisation of H_2 at 752.866 Å ($6p\pi$, $v = 6$ peak)

	$v^+ = 4$	$v^+ = 3$	$v^+ = 2$
theoretical (%)	82	16	2
experimental ¹⁸ (%)	82	15	3.

The $6p\sigma$, $v = 6$ "complex" resonance behaves similarly as $6p\pi$, $v = 6$ in that it affects *all* partial cross-sections down to $v^+ = 0$ (fig. 5). An interesting predicted feature is that in the $v^+ = 0$ channel the only traces of preionisation are one small spike associated with $6p\pi$, $v = 6$, and two dips belonging to the $6p\sigma$, $v = 6$ "complex". Inspection of table 3 shows that these spectral features correspond to three of the sharpest levels listed there. This suggests that $|\Delta v| \gg 1$ preionisation processes are favoured near narrow resonances where the ejection of the photoelectron is delayed substantially with respect to direct ionisation. In this way several collisions between electron and nuclei can occur before ionisation takes place, allowing the electron to pick up several quanta of vibrational energy.

We finally remark that the calculated and observed peak maxima in fig. 4 all agree to within 20%. Thus we find no clear evidence for predissociation and/or fluorescence in this range (*cf.* the discussion in section 3.1). The displacement of the observed with respect to the calculated $6p\pi$, $v = 6$ peak in fig. 4 is an experimental artefact as evidenced by the more precise absorption data listed in table 3. The displacement of the intensity distribution in the $6p\sigma$, $v = 6$ "complex" resonance on the other hand is genuine and no doubt arises from the fact that the quantum defect curve $\mu_{n=6, \Sigma}(R)$ was fitted in ref. (4) on the basis of observed peak positions up to $v = 5$ only because the present $v = 6$ "complex" was not assigned at the time. Further refinement of the $\mu_{n=6, \Sigma}(R)$ curve published in ref. (3) would involve values

$R \geq 4$ a.u., that is, larger than the classical outer turning point of the $v^+ = 5$ level, and adjustments of the order of 0.01 would probably be sufficient to remove the observed discrepancy.

4. CONCLUSIONS

In the present work we have presented a quantitative treatment of vibrational-rotational preionisation in molecular hydrogen. The power of multichannel quantum defect theory is evident, considering the ease with which it handles a variety of aspects of molecular preionisation. We stress that the same theory, with virtually the same molecular parameters (in particular quantum defects), has previously been applied¹⁹ with success to the discrete level spectrum of the lowest Rydberg states of H_2 with $n = 2$ and 3. In these low-lying states the effects of vibration-rotation-electron coupling are quite different from those encountered in the continuum, and they are commonly referred to in spectroscopic terms, as adiabatic and non-adiabatic corrections, Λ -doubling, spectral perturbations and so forth. Thus, while the observed phenomena are varied and complex (and can only partly be understood in terms of simple rules such as the " $\Delta v = -1$ " selection rule), multichannel quantum defect theory is characterised by an inherent simplicity. This derives from the fact that the physics of electron-core interactions at short range is separated in the approach^{5,20,24} from the details of electron motion at long range, where the potential field is purely Coulombic and local solutions of the Schrödinger equation are known analytically.⁵ The overall qualitative behaviour of the quantum defect functions $\mu_\Lambda(R)$ from which the whole discrete and continuous spectrum emerges, can be understood simply on the basis of a correlation diagram for electron orbitals connecting the united-atom and separated-atoms limits.²⁵ The fitting procedure or *ab initio* calculation, in which the quantum defects are determined, then has to deal only with the details of their evolution between the known limits.

We finally point out that the formation of "complex" resonances is not restricted to vibrational-rotational preionisation, but occurs also, and possibly more typically, in *electronic* preionisation. The N_2 spectrum near 785 Å furnishes a striking example.²⁶ Here the perturbing interloper is a low Rydberg level associated with the $N_2^+ X^2\Sigma_g^+$ state, and interferes with the Rydberg series converging to the $N_2^+ X^2\Sigma_g^+$, $v^+ = 1$ limit.²⁷ To what degree the detailed characteristics of the "complex" resonance in N_2 are the same as we have found in H_2 is not yet known. The sharpness of the central components of the resonance "complexes", with the simultaneous broad distribution of intensity among the "satellites", emerges as a striking feature of molecular preionisation. A more detailed theoretical study of the conditions required for its appearance might be worthwhile.

We thank Dr. D. Gauyacq (Orsay) for her help in the initial calculations. We also thank Drs. A. Giusti, S. Leach and H. Lefebvre-Brion (Orsay), and Dr. E. Miescher (Basel), for their comments on the manuscript, and Dr. A. Beswick (Orsay) for helpful discussions.

¹ V. H. Dibeler, R. M. Reese and M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 2045.

² R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 1228; R. S. Berry and S. E. Nielsen, *Phys. Rev.*, 1970, **A1**, 383, 395.

³ G. Herzberg and Ch. Jungen, *J. Mol. Spectrosc.*, 1972, **41**, 425.

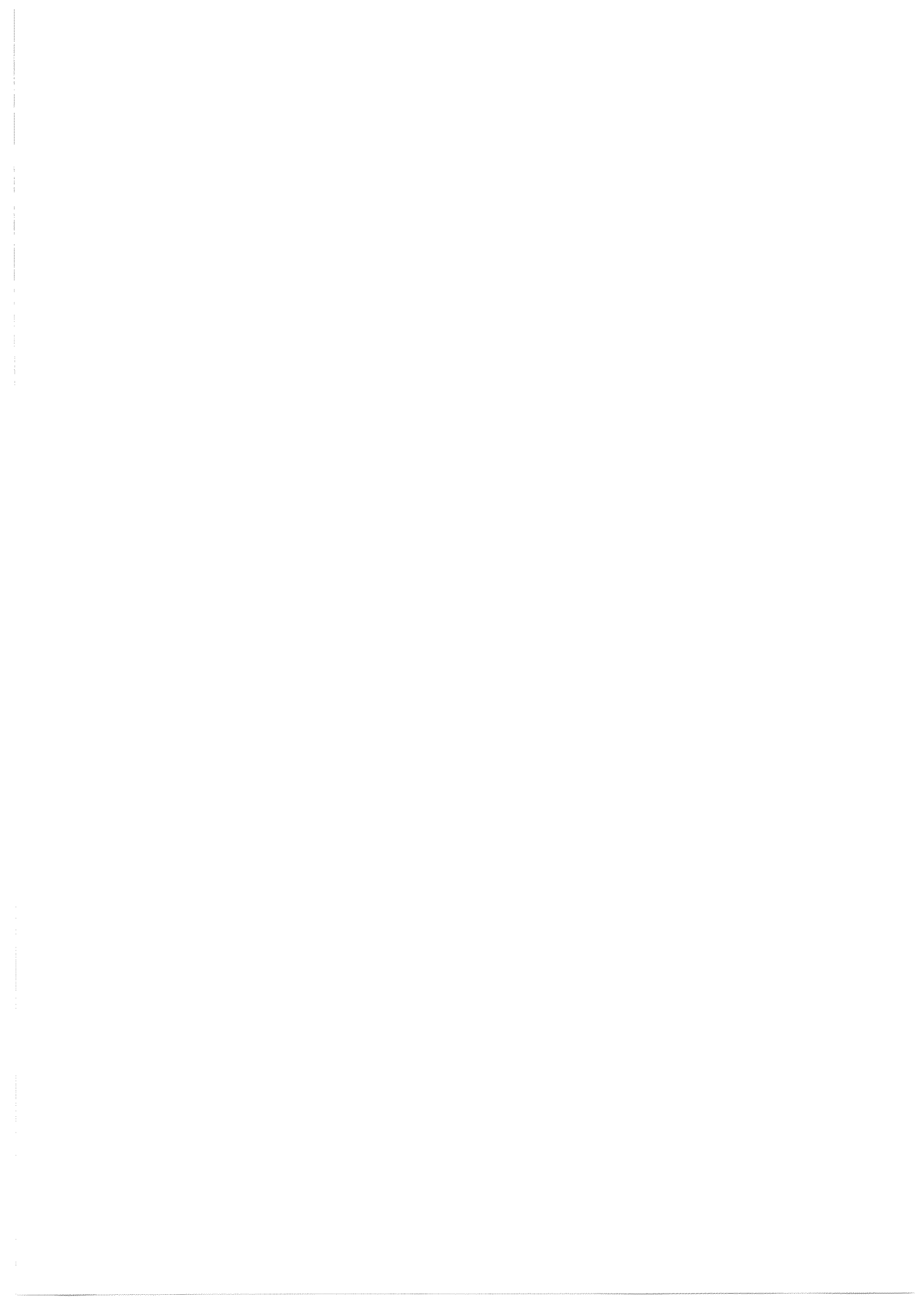
⁴ M. Raoult and Ch. Jungen, *J. Chem. Phys.*, 1981, in press.

⁵ M. J. Seaton, *Proc. Phys. Soc. London*, 1966, **88**, 801.

- ⁶ U. Fano, *Phys. Rev.*, 1970, **A2**, 353.
- ⁷ P. M. Dehmer and W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 2243.
- ⁸ J. H. D. Eland, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 1980, **77**, 613; C. Y. Ng, B. H. Mahan and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 1956.
- ⁹ See, however, also the following papers for a reinterpretation of the NO photoionisation spectrum: E. Miescher, Y. T. Lee and P. Gürtler, *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 2753; Y. Ono, S. H. Lin, H. F. Prest, C. Y. Ng and E. Miescher, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 4855.
Note also that neither R. S. Berry [ref. (2)] nor J. N. Bardsley, *Chem. Phys. Lett.*, 1967, **1**, 229, explicitly come to this conclusion.
- ¹⁰ Ch. Jungen and Dan Dill, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 3338.
- ¹¹ M. Raoult, Ch. Jungen and Dan Dill, *J. Chim. Phys., Phys. Chim. Biol.*, 1980, **77**, 599.
- ¹² B. Jeziorski and W. Kołos, *Chem. Phys. Lett.*, 1969, **3**, 677.
- ¹³ H. Wind, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 2371; W. Kołos, *Acta Phys. Acad. Hung.*, 1969, **27**, 241; D. M. Bishop and R. W. Wetmore, *Mol. Phys.*, 1973, **26**, 145; 1974, **27**, 279.
- ¹⁴ W. Kołos and L. Wolniewicz, *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, **54**, 303.
- ¹⁵ U. Fano, Lecture Notes, 1979, unpublished.
- ¹⁶ C. Backx, G. P. Wight and M. J. Van der Wiel, *J. Phys. B*, 1976, **9**, 315.
- ¹⁷ Dan Dill, *Phys. Rev. A*, 1972, **6**, 160.
- ¹⁸ P. M. Dehmer and W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 1972.
- ¹⁹ Ch. Jungen and O. Atabek, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 5584.
- ²⁰ U. Fano, *J. Opt. Soc. Am.*, 1975, **65**, 979.
- ²¹ J. Breton, P. M. Guyon and M. Glass-Maujean, *Phys. Rev. A*, 1980, **21**, 1909.
- ²² D. M. Bishop, *Mol. Phys.*, 1974, **28**, 1397.
- ²³ W. H. Wing, G. A. Ruff, W. E. Lamb, Jr and J. J. Spezeski, *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**, 1488.
- ²⁴ Dan Dill and Ch. Jungen, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 2116.
- ²⁵ R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3183; 1966, **88**, 1849; 1969, **91**, 4615.
- ²⁶ P. M. Dehmer and W. A. Chupka, 1978, unpublished results.
- ²⁷ A. Giusti-Suzor and H. Lefebvre-Brion, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **76**, 132; *Abstracts of the Workshop Electron Atom and Molecule Collisions, Bielefeld, May 1980* (Plenum Press, New York), to be published.



V.2 LES SERIES D'HOPFIELD DE N_2



V 2 L'AUTOIONISATION ELECTRONIQUE DANS N_2 : LES SERIES D'HOPFIELD

L'autoionisation électronique n'est pas en lui-même un processus dynamique plus compliqué que l'autoionisation vibrationnelle ou rotationnelle. La difficulté réside dans l'obtention des paramètres MQDT. En effet, la transformation entre la représentation des voies propres à courte distance et des voies de fragmentation à longue distance n'est plus simplement un changement de repère ou une simple fonction de vibration comme dans le cas de H_2 . Nous avons montré dans le traitement MQDT que la matrice de transformation est constituée des vecteurs propres de la matrice K du problème considéré. Pour déterminer ces éléments de matrice nous avons utilisé une démarche inverse de celle suivie dans H_2 . Rappelons que dans H_2 nous avons tiré profit d'une bonne connaissance de la spectroscopie des états discrets pour déterminer les défauts quantiques propres et les utiliser ensuite pour étudier l'autoionisation. Dans le cas de N_2 , au contraire nous tirons profit du traitement unifié des états discrets et du continuum, en commençant par étudier la région du continuum ouvert, réputée plus simple, pour laquelle il existe des techniques de calcul ab-initio, notamment la méthode développée par G. Raseev pour calculer la fonction d'onde de l'électron du continuum. Malheureusement, ces techniques ne permettent, pour le moment, que de traiter le cas d'un coeur électronique à la fois. C'est le même niveau d'approximation, pour un état du continuum, qu'un calcul Hartree-Fock coeur figé pour un état discret. Néanmoins, cela nous permet de déterminer le mélange entre les différentes

ondes partielles associées à chaque état électronique du coeur. Il est très important d'avoir une bonne estimation de ce mélange. En effet, Ch.Jungen a le premier mis en évidence l'importance du mélange s-d dans NO et montré que ce mélange était à peu près constant dans une série de Rydberg. Cela signifie que ce mélange se construit à courte distance et donc sa détermination dans la région du continuun permettra aussi une bonne description de ce mélange dans le discret. Dans le cas de N_2 , rappelons que deux séries attendues sont $B^2\Sigma_u^+ n\sigma_g$ et $B^2\Sigma_u^+ n\sigma_g$. Supposons maintenant que le mélange s-d soit moitié-moitié et que les moments de transition associés aux ondes s et d soient du même ordre de grandeur. De ce mélange résulterait un état correspondant à une interférence constructive (état qui présente une forte absorption dans le spectre) et un deuxième état correspondant à une interférence destructive (état qui se traduit par une émission dans le spectre). On aurait alors une explication très simple des séries d'Hopfield. Nous verrons plus tard que la réalité n'est pas aussi schématique. Cependant cette idée nous a guidé dans le choix des orbitales atomiques de la base utilisée dans le calcul, notamment pour bien représenter l'orbital $3\sigma_g$ qui est l'orbital moléculaire à l'origine du mélange s-d.

La détermination de la fonction d'onde de l'électron du continuun associée à chaque coeur électronique constitue la première étape de notre calcul, et nous fournit les éléments de la matrice de changement de représentation pour la première étape de la MQDT. La deuxième étape consiste à introduire les interactions biélectroniques entre les voies d'ionisation qui correspondent à

des coeurs électroniques différents. Ces interactions sont elles aussi calculées ab-initio à l'aide d'une méthode développée par H.Le Rouzo. Cette méthode est capable de déterminer l'interaction entre un état discret et un état du continuum. Dans le cas d'un état de Rydberg de nombre quantique principal effectif n^* , la valeur de l'interaction obtenue, multipliée par le facteur de normalisation $n^{*3/2}$, fournit une bonne approximation de l'interaction entre les deux continua électroniques. Depuis H.Le Rouzo a étendu sa méthode pour calculer directement les interactions continuum-continuum. La diagonalisation de la matrice K correspondant à ces interactions inter-voies nous donne la matrice de transformation pour la seconde étape du traitement MQDT.

Ce travail, bien que très rudimentaire dans le sens qu'il s'agit d'un calcul purement atomique, la vibration et la rotation des noyaux étant négligées, n'en constitue pas moins le premier calcul ab-initio de l'autoionisation électronique dans une molécule diatomique. Les méthodes ab-initio actuelles ne sont pas encore assez sophistiquées pour fournir des paramètres MQDT conduisant à un excellent accord avec les observations expérimentales. Néanmoins elles permettent de comprendre la physique contenue dans les séries d'Hopfield et c'est sans doute l'aspect le plus positif de ce travail. En particulier l'étude de la distribution angulaire, largement développée dans les sections précédentes, nous a permis d'analyser les sections efficaces différentielles expérimentales. Celles-ci, à résolution égale, nous fournissent plus de renseignements sur les processus dynamiques que les sections efficaces intégrées. Ainsi, nous avons pu mettre en évi-

dence , pour le premier membre ($B^2\Sigma_g^+$) $3d\sigma_g$ de l'une des séries autoionisées, une compétition entre l'autoionisation vibrationnelle et électronique dans la voie de sortie $A^2\Pi_u$. En général, les interactions vibrationnelles sont plus faibles que les interactions électroniques et leurs effets sont masqués par les effets électroniques. Cependant, nos calculs montrent que les interactions électroniques entre les voies $B^2\Sigma_g^+$ et $A^2\Pi_u$ sont très faibles , ce qui rend de nouveau possible l'observation des effets des interactions vibrationnelles. Enfin, l'un des résultats le plus inattendu de ce travail est sans doute la remise en question des attributions données aux séries de Rydberg qui convergent vers l'état $A^2\Pi_u$ de N_2^+ . En effet, il est assez surprenant que la série la plus intense ait été attribuée aux états de Rydberg $n\sigma_g$, alors que notre calcul indique qu'ils devraient constituer la série la moins intense. Par contre, la série de Rydberg $nd\delta$, qui selon nos calculs devrait présenter la plus forte intensité, n'a jamais été identifiée. Nous pensons donc que ce travail constitue une nouvelle base de départ, pour une meilleure compréhension de la spectroscopie des séries de Rydberg convergeant vers l'état $A^2\Pi_u$ de N_2^+ .

***Ab initio* approach to the multichannel quantum defect calculation of the electronic autoionisation in the Hopfield series of N₂**

M Raoult, H Le Rouzo, G Raseev and H Lefebvre-Brion

Laboratoire de Photophysique Moléculaire†, Bâtiment 213, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Received 11 July 1983

Abstract. The two-step formulation of the multichannel quantum defect theory, applied to molecular electronic autoionisation by Giusti-Suzor and Lefebvre-Brion, is used to calculate the total and partial photoionisation cross sections in the region of the Hopfield series of N₂, the 700–730 Å wavelength range. The electronic quantities necessary for this treatment are obtained from *ab initio* calculations. The cross sections and the photoelectron angular distribution parameters are in satisfying agreement with experiment. The results clearly show that the absorption series correspond to the (B²Σ_u⁺)ndσ_g series and the apparent emission series to the (B²Σ_u⁺)ndπ_g series.

1. Introduction

Recent improvements in experimental photoionisation techniques provide a better insight in the understanding of the relaxation of highly excited Rydberg states. The main relaxation process is the electronic autoionisation which strongly affects the photoionisation spectrum, giving rise to resonances in the photoionisation cross sections and in the angular distribution of the ejected electron. This process corresponds to an energy transfer from an electronically excited core to an electron which escapes with some kinetic energy, leaving the ion core in a lower electronic state.

In order to study the electronic autoionisation, we have chosen the Hopfield series in the spectrum of N₂ (Hopfield 1930a, b) because they are among the most regular autoionised molecular Rydberg series (see figure 1). In addition, numerous experimental studies have been made in the region of the Hopfield series, the 650–730 Å wavelength range. They included measurements of absorption cross sections (Gurtler *et al* 1977), total photoionisation (Dehmer *et al* 1983), electronically resolved (Plummer *et al* 1977) and vibrationally resolved partial cross sections (Woodruff and Marr 1977, Parr *et al* 1981, Morin *et al* 1983). The angular distribution of the photoelectron has been also measured as a function of the energy (West *et al* 1981).

The Hopfield series correspond to Rydberg series converging to the B²Σ_u⁺ state of N₂⁺. Three Rydberg series may be expected from the ground state of N₂ in the photoabsorption spectrum: two series of Σ symmetry, namely (B²Σ_u⁺)nsσ_g and (B²Σ_u⁺)ndσ_g, and one series of Π symmetry, (B²Σ_u⁺)ndπ_g. More than fifty years ago, Hopfield (1930a, b) observed two of these series in the absorption spectrum of N₂.

† Laboratory associated with the Université Paris-Sud.

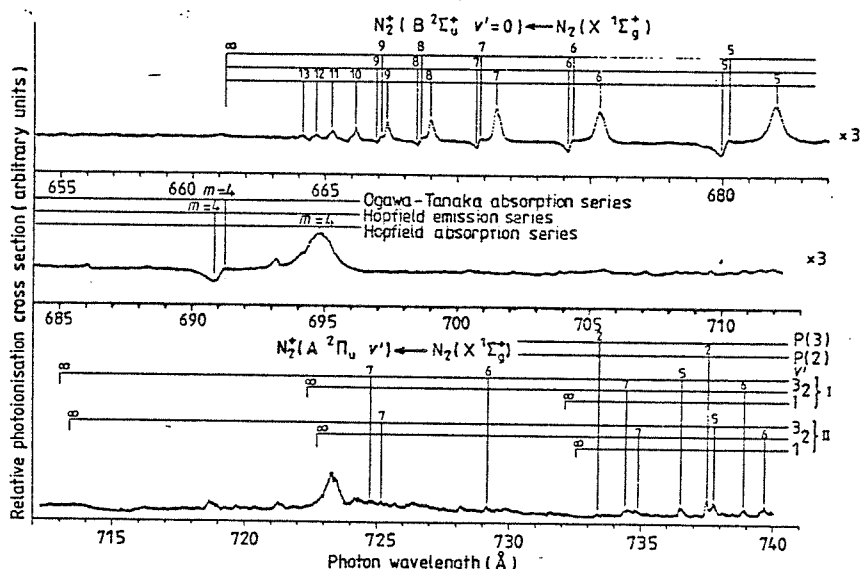


Figure 1. Total photoionisation cross section of N_2 taken at 77 K with a resolution of 0.023 \AA for the $732\text{--}712 \text{ \AA}$ range and 0.07 \AA for the $712\text{--}654 \text{ \AA}$ range (from Dehmer *et al* 1983).

One of the series appeared in absorption but the other resembled an emission series. These series manifest themselves in the photoionisation spectrum by peaks and windows respectively. Mulliken (1934) attributed the absorption series to the $nd\sigma_g$ or $ns\sigma_g$ series. Ogawa and Tanaka (1962) found a third series, which appeared as absorption shoulders on the long-wavelength side of the emission series and which they attributed to the $ns\sigma_g$ series. Tuckwell (1970) proposed a $nd\pi_g$ assignment for these absorption series, whereas Woodruff and Marr (1977) gave this assignment to the window resonances.

In this work, we have tried to clarify these assignments and to explain how the electronic autoionisation can give rise to such a large difference in the behaviour of these series. This process results from the interactions between the Rydberg states and the adjacent electronic continua, as it is schematically displayed in figure 2. This figure shows that a Rydberg state with a $B^2\Sigma_u^+$ core may autoionise electronically both in the $X^2\Sigma_g^+$ and $A^2\Pi_u$ continua.

The multichannel quantum defect theory (MQDT) is well adapted to solving such a problem, because it takes into account the discrete and continuum states in a unified treatment. For the case of the molecular electronic autoionisation, a two-step procedure has been proposed by Giusti-Suzor and Lefebvre-Brion (1980). This theory needs some electronic quantities which can be either taken as empirical parameters or calculated by *ab initio* methods. In a previous application of this method (Morin *et al* 1982), the calculation of the autoionisation profiles in the vibrationally resolved partial photoionisation cross sections of O_2 , the number of electronic quantities was reduced to three parameters. Here, we shall show that forty seven electronic quantities must be determined, corresponding to five electronic channels for Σ symmetry and six for Π symmetry. All these parameters cannot be deduced from experimental data and a fitting procedure seems very difficult with such a number of parameters. Consequently

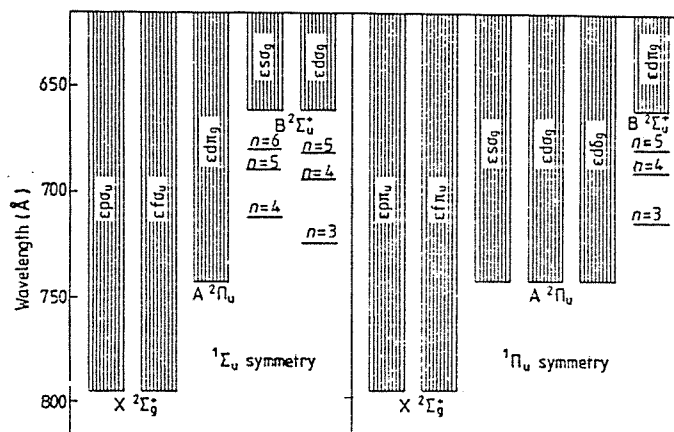


Figure 2. Schematic illustration of electronic autoionisation in N_2 : the different continua of N_2^+ for $1\Sigma_u^+$ and $1\Pi_u$ symmetries are represented by vertical hatching. The first members of the Hopfield series are indicated in the expected energy region.

these quantities have been determined by *ab initio* calculations. The total and partial photoionisation cross sections have been obtained and, using the angular momentum transfer formulation of Fano and Dill (1972), the photoelectron angular distribution has been calculated in the 700–730 Å wavelength range.

In § 2, we recall the MQDT equations previously developed and we connect them to the photoelectron angular distribution expressions. In § 3, we describe the *ab initio* methods used to determine the electronic quantities. In the last section, results are compared with the experimental data and the main features of the photoionisation spectrum are discussed.

2. Theoretical framework

The MQDT is based on the notion of channel. Each Rydberg series corresponds to a closed channel and each continuum is correlated to an open channel. These ionisation channels are labelled $|n^+\Lambda^+l\rangle = |i/l\rangle$ by the core state n^+ with the value Λ^+ of the projection on the internuclear axis of its electronic angular momentum and by the electronic angular momentum l of the external electron. They are well adapted to the description of the physical situation far from the ionic core, where the Coulomb field is dominant. The total wavefunction is thus developed in the external region on the basis of the ionisation channel functions $|i/l\rangle$. But the knowledge of molecular dynamics is linked to a good representation of short-range interactions. In the internal region, the electron is strongly coupled to the core and exchange interactions occur. There, it is more appropriate to develop the total wavefunction on the eigenchannel functions $|\alpha\Lambda\rangle$ which diagonalise the short-range interactions and which are characterised by their eigenphase shifts $\pi\mu_\alpha^\Lambda$. The purpose of the MQDT is to connect the eigenchannel and the ionisation channel functions by a unitary matrix $U_{i/\alpha}^\Lambda$. The total wavefunction is thus written as a linear combination of the ionisation channel functions with coefficients which contain all the short-range information.

4604 *M Raoult, H Le Rouzo, G Raseev and H Lefebvre-Brion*

Several approximations are made in this work. First, we neglect the rotational motion of the molecule. In particular, we neglect the l uncoupling which mixes the states of different Λ symmetries. Consequently, each state has a defined Λ value and the external electron has a well defined projection $\lambda = \Lambda - \Lambda^+$ of its electronic angular momentum l on the internuclear axis, even far from the core. This means that an ionisation channel is defined by $|i\lambda\rangle$ and that MODT boundary conditions will be applied in the molecular frame. We neglect also the vibrational motion of the nuclei in order to simplify the problem. The number of channels is thus reduced to the number of the electronic channels. Accordingly, we do not introduce any dependence of the MODT electronic quantities on the internuclear distance R . The total MODT wavefunction is thus written (see e.g. Jungen and Atabek 1977, Dill 1981, Raseev and Le Rouzo 1983):

$$\Psi^\Lambda(E)_{r>r_0} = \sum_{\alpha} A_{\alpha}^{\Lambda}(E) \Psi_{\alpha}^{\Lambda}(E) \quad (1a)$$

with

$$\Psi_{\alpha}^{\Lambda}(E) = \sum_{i\lambda} \Phi_i Y_{i\lambda}(\theta, \phi) (f_i(\nu_i, r) \mathcal{C}_{i\lambda, \alpha}^{\Lambda} - g_i(\nu_i, r) \mathcal{S}_{i\lambda, \alpha}^{\Lambda}) \quad r > r_0 \quad (1b)$$

where Λ is the state symmetry, r_0 the radius of the short-range interactions, Φ_i the ionic core wavefunction. f_i and g_i are, respectively, the regular and irregular Coulomb functions, and $\nu_i = \sqrt{2(E - E_i)}$ with E the total energy and E_i the ion energy. We have further:

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{i\lambda, \alpha}^{\Lambda} &= U_{i\lambda, \alpha}^{\Lambda} \cos \pi \mu_{\alpha}^{\Lambda} \\ \mathcal{S}_{i\lambda, \alpha}^{\Lambda} &= U_{i\lambda, \alpha}^{\Lambda} \sin \pi \mu_{\alpha}^{\Lambda} \end{aligned} \quad (2)$$

where μ_{α}^{Λ} and $U_{i\lambda, \alpha}^{\Lambda}$ are the eigenphases and the eigenvectors of the total short-range K matrix. No *ab initio* methods are yet available to calculate these quantities in a single step when several electronic molecular core states are involved. For studying molecular electronic autoionisation, Giusti-Suzor and Lefebvre-Brion (1980) have proposed a two-step treatment which has been recently reviewed by Giusti-Suzor and Jungen (1983). In the first step, we treat, for each ionic core, $n^+ \Lambda^+$, and for each symmetry, Λ , the interactions between the outer electron and the Coulomb and exchange molecular core potential. This gives rise to the l mixing for the continuum wavefunctions. The resulting $K^{(1)}$ matrix, block diagonal in $n^+ \Lambda^+$, is then diagonalised giving the eigenvalues $-\pi^{-1} \tan \pi \mu_{\beta}^{\Lambda}$ and the eigenvectors $u_{i\lambda, \beta}^{\Lambda}$ which characterise the eigenchannel functions Ψ_{β}^{Λ} . The expression of the Ψ_{β}^{Λ} wavefunctions has the form (1b) with $U_{i\lambda, \alpha}^{\Lambda}$ replaced by $u_{i\lambda, \beta}^{\Lambda}$ and μ_{α}^{Λ} by μ_{β}^{Λ} in the equations (2).

In the second step, we introduce the residual electrostatic interaction due to the $1/r_{12}$ term in the electronic Hamiltonian between the Ψ_{β}^{Λ} eigenfunctions corresponding to different ionic cores. The corresponding matrix of this second step, denoted by $K^{(2)}$, is approximated by the V interaction matrix given by:

$$V_{\beta_1 \beta_2}^{\Lambda} = \langle \Psi_{\beta_1}^{\Lambda} | 1/r_{12} | \Psi_{\beta_2}^{\Lambda} \rangle \quad \beta_1 \neq \beta_2. \quad (3)$$

This $K^{(2)}$ matrix is diagonalised. Its eigenvalues are $-\pi^{-1} \tan \eta_{\alpha}^{\Lambda}$ and its eigenvectors form the $U_{\beta\alpha}^{\Lambda}$ matrix. The final wavefunction is still given by equation (1) with now:

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{i\lambda, \alpha}^{\Lambda} &= \sum_{\beta} u_{i\lambda, \beta}^{\Lambda} U_{\beta\alpha}^{\Lambda} \cos(\pi \mu_{\beta}^{\Lambda} + \eta_{\alpha}^{\Lambda}) \\ \mathcal{S}_{i\lambda, \alpha}^{\Lambda} &= \sum_{\beta} u_{i\lambda, \beta}^{\Lambda} U_{\beta\alpha}^{\Lambda} \sin(\pi \mu_{\beta}^{\Lambda} + \eta_{\alpha}^{\Lambda}). \end{aligned} \quad (4)$$

The $U_{i\lambda,\alpha}^\Lambda$ matrix of the one-step treatment is here replaced by the matrix product $u_{i\lambda,\beta}^\Lambda U_{\beta\alpha}^\Lambda$ and the eigenphases $\pi\mu_\alpha^\Lambda$ by the sum $\pi\mu_\beta^\Lambda + \eta_\alpha^\Lambda$. Once these quantities are calculated by *ab initio* methods, the coefficients A_α^Λ of equation (1a) are determined by applying the boundary conditions in each ionisation channel.

At this point only, the MQDT makes the distinction between discrete and continuum states. The wavefunction of a closed channel, associated to a Rydberg series, vanishes at infinity. For the open channels, associated to the continuum states, the MQDT imposes the so-called incoming wave boundary condition (see for example Jungen and Dill 1981). This condition ensures that the electron is ejected in only one selected ionisation channel $i\bar{\lambda}$. This gives us:

$$\Psi_{i\bar{\lambda}}^\Lambda(E) = \sum_\rho T_{i\bar{\lambda},\rho}^\Lambda(E) \exp(-i\pi\tau_\rho(E)) \sum_\alpha A_\alpha^{\rho,\Lambda}(E) \Psi_\alpha^\Lambda(E) \quad (5)$$

where $\pi\tau_\rho$ and $T_{i\bar{\lambda},\rho}^\Lambda$ are the eigenphases and the corresponding eigenvectors of the scattering matrix. This matrix is block diagonal in Λ , the dimension of each block is given by the number of open channels of this Λ symmetry. The scattering matrix elements give the coefficients of each open $i\lambda$ incoming component of the wavefunction (1) which must be taken to obtain the desired $i\bar{\lambda}$ outgoing ionisation channel. The τ_ρ , $T_{i\bar{\lambda},\rho}^\Lambda$ and $A_\alpha^{\rho,\Lambda}$ values are determined by resolving the MQDT homogeneous linear system for each symmetry and each energy E :

$$\sum_\alpha [\mathcal{C}_{i\lambda,\alpha}^\Lambda \sin \pi\nu_i(E) + \mathcal{S}_{i\lambda,\alpha}^\Lambda \cos \pi\nu_i(E)] A_\alpha^{\rho,\Lambda}(E) = 0 \quad (6a)$$

for closed channels

$$\sum_\alpha [\mathcal{C}_{i\lambda,\alpha}^\Lambda \sin(-\pi\tau_\rho(E)) + \mathcal{S}_{i\lambda,\alpha}^\Lambda \cos(-\pi\tau_\rho(E))] A_\alpha^{\rho,\Lambda}(E) = 0 \quad (6b)$$

for open channels with the additional relation

$$\sum_\alpha [\mathcal{C}_{i\lambda,\alpha}^\Lambda \cos(-\pi\tau_\rho(E)) - \mathcal{S}_{i\lambda,\alpha}^\Lambda \sin(-\pi\tau_\rho(E))] A_\alpha^{\rho,\Lambda}(E) = T_{i\bar{\lambda},\rho}^\Lambda(E) \quad (6c)$$

for open channels.

Now to calculate the differential cross section $d\sigma/d\Omega$, we must express the wavefunction (5) in the laboratory frame where the photoelectron is detected. This frame transformation gives rise to interferences between the Σ and Π symmetries since Λ is no longer a good quantum number in the laboratory frame. This means that a laboratory frame wavefunction $\Psi_{\bar{\Gamma}}$ is the sum over $\lambda = \Lambda - \Lambda^+$ of all the $\Psi_{i\bar{\lambda}}$ components. In addition, as the electron angular momentum l is not detected in photoelectron measurements, we must superpose all the partial waves involved. This leads to the laboratory frame wavefunction:

$$\Psi_{\bar{\Gamma}} = \sum_{i\bar{\lambda}=\Lambda-\Lambda^+} a_{i\bar{\lambda}} \Psi_{i\bar{\lambda}} \quad (7)$$

The $a_{i\lambda}$ coefficients are determined by the method previously suggested by Dill and Dehmer (1974). They are such that the ejected electron wavefunction is identical to the incoming wave normalised Coulomb plane wave. This leads to:

$$\Psi_{\bar{\Gamma}} = \sum_{i\lambda=\Lambda-\Lambda^+} i^l \exp(-i\sigma_l) \sum_m Y_{lm}^*(\hat{k}') \mathcal{D}_{m,\lambda}^{l*}(\hat{R}) \sum_\rho T_{i\lambda,\rho}^\Lambda \exp(-i\pi\tau_\rho) \sum_\alpha A_\alpha^{\rho,\Lambda} \Psi_\alpha^\Lambda \quad (8)$$

where σ_l is the Coulomb phase shift, $\mathcal{D}_{m,\lambda}^l(\hat{R})$ is the rigid rotator wavefunction, \hat{k}' is the wavevector of the ejected electron in the laboratory frame. Thus the $Y_{lm}(\hat{k}')$

4606 *M Raoult, H Le Rouzo, G Raseev and H Lefebvre-Brion*

spherical harmonic governs the angular distribution of the photoelectron. Following Dill and Dehmer (1974), the differential cross section in the \bar{l} channel is evaluated by averaging over the molecule orientation \hat{R} in the laboratory frame the square modulus of the transition moment from the ground state Ψ^{Σ} . This yields to:

$$\frac{d\sigma_{\bar{l}}}{d\Omega} \propto \sum_h \sum_l \sum_{l'} (2j_t + 1)^{-1} S_{\bar{l}l}(j_t) S_{\bar{l}l'}(j_t) \Theta(j_t, 1, 0, l, l', \theta'). \quad (9)$$

The transferred angular momentum is $j_t = 1 - l$ where 1 is the angular momentum of the photon (electric dipole moment). The functions $\Theta(j_t, 1, 0, l, l', \theta')$ are identical to those of the Fano and Dill (1972) paper. In our MQDT treatment the amplitude $S_{\bar{l}l}(j_t)$ is given by:

$$S_{\bar{l}\bar{\lambda}^+ l}(j_t) = \sum_{\lambda = \bar{\lambda} - \bar{\lambda}^+} i^{-l} \exp(i\sigma_l) (-1)^{\bar{\lambda} - \bar{\lambda}^+ + \lambda} (j_t - \bar{\lambda}^+ | \lambda 1 - \lambda - \bar{\lambda}^+) \\ \times \sum_{\rho} T_{\bar{l}\lambda, \rho}^{\Lambda} \exp(i\pi\tau_{\rho}) \sum_{\alpha} A_{\alpha}^{\rho, \Lambda} D_{\alpha}^{\Lambda} (2 - \delta_{\bar{\lambda}^+, 0})^{1/2}. \quad (10)$$

The expression between brackets is a Clebsch-Gordan coefficient, D_{α}^{Λ} is the transition moment from the ground state Ψ^{Σ} to the eigenchannel Ψ_{α}^{Λ} , namely:

$$D_{\alpha}^{\Lambda} = \sqrt{\frac{4}{3}} \pi \langle \Psi_{\alpha}^{\Lambda} | r Y_{1\Lambda} | \Psi^{\Sigma} \rangle. \quad (11)$$

The D_{α}^{Λ} of equation (11) are approximated by:

$$D_{\alpha}^{\Lambda} = \sum_{\beta} U_{\beta\alpha}^{\Lambda} D_{\beta}^{\Lambda} \quad (12)$$

where the D_{β}^{Λ} are the transition moments from the ground state to the Ψ_{β}^{Λ} continuum functions. This approximation implies that the effect of the additional η_{α} phaseshifts of the Ψ_{α}^{Λ} functions is neglected in the inner region. This is justified as long as the electrostatic interactions $V_{\beta_1, \beta_2}^{\Lambda}$ between two continuum functions of same symmetry but with different ionic cores are small. The equation (10) connects the MQDT quantities to the photoelectron angular distribution formalism of Fano and Dill (1972). The resulting partial cross section $\sigma_{\bar{l}}$ and the corresponding asymmetry parameter $\beta_{\bar{l}}$ are calculated in this paper, using the formulae of Dill (1976) where S is given by equation (10).

3. *Ab initio* calculations of the electronic quantities

The number of Σ electronic channels is five (see figure 2) corresponding to a $\epsilon p\sigma_u$ or a $\epsilon f\sigma_u$ electron in the $X^2\Sigma_g^+$ ion field of N_2^+ , a $\epsilon d\pi_g$ electron in the $A^2\Pi_u$ field and a $\epsilon d\sigma_g$ or a $\epsilon s\sigma_g$ electron in the $B^2\Sigma_u^+$ field. For the six Π electronic channels, we consider the $\epsilon p\pi_u$ and $\epsilon f\pi_u$ electron in the $X^2\Sigma_g^+$ field, the $\epsilon s\sigma_g$, $\epsilon d\sigma_g$ and $\epsilon d\delta_g$ electron in the $A^2\Pi_u$ field and the $\epsilon d\pi_g$ electron in the $B^2\Sigma_u^+$ field. The other $\epsilon l\lambda$ electron wavefunctions such as $\epsilon g\pi_g$, give negligible contributions to the transition moments and are neglected in the calculations.

First, for each symmetry and each ionic core, the Ψ_{β}^{Λ} electronic continuum wavefunctions are obtained by using the single-centre frozen core static exchange approximation (Raseev 1980), using the same expansions as in a previous calculation for the $X^2\Sigma_g^+$ ion core (Raseev *et al* 1980). The diagonalisation of the resulting $K^{(1)}$ matrix gives the *eleven* quantum defects, μ_{β}^{Λ} . The $u_{i\lambda, \beta}^{\Lambda}$ corresponding eigenvectors represent only

six independent quantities. The *eleven* transition moments D_β^λ used in equation (12) are calculated in the dipole length approximation. The number of the interactions $V_{\beta_1\beta_2}^\lambda$ is *nineteen*, eight for Σ symmetry, eleven for Π symmetry. Thus, we find a total of forty seven independent electronic quantities.

Unfortunately, a computer program for obtaining the bielectronic integrals between continuum wavefunctions is not yet available. We have used a program which calculates the electrostatic interaction between a numerical continuum wavefunction centred on the centre of gravity and a discrete Rydberg wavefunction expanded on a basis of Slater orbitals, centred either on the atoms or on the centre of gravity. This program, made by one of us (HLR), is an extension to three centres of Schaefer's program (Miller *et al* 1972). We obtain the $V_{\beta_1\beta_2}^\lambda$ continuum-continuum interactions from the discrete continuum integrals $V_{n_1\beta_2}^\lambda$ (in au) by the relation:

$$-V_{\beta_1\beta_2}^\lambda = n_1^{*3/2} V_{n_1\beta_2}^\lambda \quad n_1^* = n_1 - \mu_{\beta_1} \quad (13)$$

The n_i th Rydberg state is obtained as the n th natural orbital in the corresponding frozen i th core (Lefebvre-Brion 1973). The quantum defects of the discrete states are calculated from experimental ionisation potentials and can be compared with the μ_β^λ quantities, obtained from the numerical continuum wavefunctions Ψ_β^λ . In order to have the same phase convention for the discrete wavefunction as for the corresponding continuum wavefunctions, we have calculated the discrete transition moment $D_{n_1}^\lambda$ and compared with the continuum $D_{\beta_1}^\lambda$ by the relation $n_1^{*3/2} D_{n_1}^\lambda$. If the signs of the two quantities $D_{\beta_1}^\lambda$ and $n_1^{*3/2} D_{n_1}^\lambda$ are the same, we keep the $V_{n_1\beta_2}^\lambda$ unchanged.

4. Results and discussion

4.1. *Ab initio* calculations

The calculations have been performed at the N_2 ground state equilibrium internuclear distance $R = 2.068$ au. The static potentials necessary to the continuum wavefunction calculations have been built on the $X^1\Sigma_g^+$ ground state orbitals of N_2 . The Slater basis set, deduced from the calculations of Cade *et al* (1966), are the orbitals of table 1 centred on the nuclei. The scf ground-state energy is -108.99205 au very close to the Hartree-Fock energy of -108.9928 au (Cade *et al* 1966). The calculated quadrupole moment is -0.891 au (Hartree-Fock value: -0.9546 au).

The $u_{i\lambda,\beta}^\lambda$ matrix, the μ_β^λ quantum defects and the D_β^λ transitions moments, deduced from *ab initio* calculations of the continuum wavefunctions in respectively the $X^2\Sigma_g^+$ and $A^2\Pi_u$ ionic cores for a photon wavelength of 719.42 \AA , are given in table 2. For the $\epsilon d\pi_g$ wavefunction in the $A^2\Pi_u$ core, the equations have been solved for the $^3\Sigma_u^+$ state instead of the $^1\Sigma_u^+$ state. As suggested by previous authors (Rescigno *et al* 1979, Lucchese *et al* 1982), this avoids the inclusion of the $b^1\Sigma_u^+$ valence state in the $^1\Sigma_u^+$ continuum. The continuum wavefunctions in the $B^2\Sigma_u^+$ ionic core, have been calculated just above the threshold, namely for a photon wavelength of 656.33 \AA and the results are also given in table 2.

We can see from the $u_{i\lambda,\beta}^\lambda$ matrix elements in table 2 that there is a strong l mixing of the s and d waves for the σ component both in the Σ or Π symmetry. This mixing is 45% for the $A^2\Pi_u$ core, and 27% for the $B^2\Sigma_u^+$ state. Following Jungen (1970) the mixing of the near degenerate $nd\sigma$ and $(n+1)s\sigma$ states is induced by the presence in the molecular field of the $3\sigma_g$ orbital which presents both a $s(54\%)$ and $d(42\%)$

4608

M Raoult, H Le Rouzo, G Raseev and H Lefebvre-Brion

Table 1. Basis set for calculations.

Centre	Orbital	Exponent		
N_A, N_B	1s σ	10.501	5.819	
	2s σ	2.464	1.513	
	3s σ	7.166		
	2p σ	6.217	2.57	1.384
	2p π	5.692	2.533	1.384
	3d σ	2.917	1.341	
	3d π	2.706	2.057	
	4f σ	2.594		
	4f π	3.069		
	G	3s σ	0.482	
4s σ		0.361		
5s σ		0.29		
6s σ		0.24		
3d σ , 3d π , 3d δ		0.343		
4d σ , 4d π , 4d δ		0.257		
5d σ , 5d π , 5d δ		0.206		

Table 2. *Ab initio* calculated quantum defects μ_β^Λ , transition moments D_β^Λ and matrix elements $u_{i\beta}^\Lambda$.

(a) $^1\Sigma_u^+$ symmetry						
	$X^2\Sigma_g^+ \epsilon'p'\sigma$	$X^2\Sigma_g^+ \epsilon'l'\sigma$	$A^2\Pi_u \epsilon'd'\pi$	$B^2\Sigma_u \epsilon's'\sigma$	$B^2\Sigma_u^+ \epsilon'd'\sigma$	
μ_β^Σ	0.4819	0.0212	-0.0854	-0.18	0.10	
D_β^Σ (au)	1.004	-0.453	-0.229	0.438	-0.919	
$u_{i\beta}^\Sigma$	0.9999	0.0036	0		0	
	-0.0036	0.9999	0		0	
	0	0	1.0000		0	
	0	0	0	0.8557	0.5175	
	0	0	0	-0.5175	0.8557	
(b) $^1\Pi_u$ symmetry						
	$X^2\Sigma_g^+ \epsilon'p'\pi$	$X^2\Sigma_g^+ \epsilon'l'\pi$	$A^2\Pi_u \epsilon's'\sigma$	$A^2\Pi_u \epsilon'd'\sigma$	$A^2\Pi_u \epsilon'd'\delta$	$B^2\Sigma_u^+ \epsilon'd'\pi$
μ_β^π	-0.3219	0.0168	-0.1601	0.109	0.0219	-0.11
D_β^π (au)	-0.733	-0.331	-0.376	-1.195	-1.634	-0.212
$u_{i\beta}^\pi$	0.9999	-0.0059	0	0	0	0
	0.0059	0.9999	0	0	0	0
	0	0	0.7392	0.6735	0	0
	0	0	-0.6735	0.7392	0	0
	0	0	0	0	1.0	0
	0	0	0	0	0	1.0

character. We shall denote by 'l' the wave which has the largest weight on the l component.

The electronic partial photoionisation cross sections corresponding to the D_β^Λ transition moments are respectively 4.28, 14.63 and 2.11 Mb for the $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$ core states. These values are very close to the values calculated previously both

by the Stieltjes-Tchebycheff moment theory approach (Rescigno *et al* 1978, 1979) and by the one-centre static exchange method (Raseev *et al* 1980, Lucchese *et al* 1982). The resulting electronic branching ratio A/X , equal to 3.4, is rather far from the off-resonance experimental value which is about 2.0 (Woodruff and Marr 1977, West *et al* 1981, Morin *et al* 1983).

The calculated β asymmetry parameter is equal to 1.4, -0.235 and 0.67 for the production of the $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ and $B^2\Sigma_u^+$ states, respectively, in good agreement with the values reported by Lucchese *et al* (1982). As pointed out by Thiel (1982)†, the negative value for $\beta(A^2\Pi_u)$ is due to the interference term between the $s\sigma$ and $d\delta$ waves which is governed by the cosine of the Coulomb phase difference $\sigma_2 - \sigma_0$. Near the threshold, the fast increase of β with the photon energy is due to the strong cosine variation with the electron energy.

The continuum-continuum interactions, as explained in the previous section, have been obtained from discrete state calculations for the Rydberg states converging to the $B^2\Sigma_u^+$ state. For these calculations, we have added to the basis set diffuse atomic orbitals of g symmetry, centred on the centre of gravity (see table 1). These interactions are reported in table 3. It can be noticed that the $^2\Sigma/^2\Sigma$ interaction is stronger than the $^2\Sigma/^2\Pi$ one. This is qualitatively consistent with experiment as will be shown.

Table 3. *Ab initio* calculated continuum-continuum interactions $V_{\beta_1\beta_2}^A$.

(a) $^1\Sigma_u^+$ symmetry						
	$X^2\Sigma_g^+ \epsilon'p'\sigma$	$X^2\Sigma_g^+ \epsilon'l'\sigma$	$A^2\Pi_u \epsilon'd'\pi$	$B^2\Sigma_u^+ \epsilon's'\sigma$	$B^2\Sigma_u^+ \epsilon'd'\sigma$	
$V_{\beta_1\beta_2}^X$	0	0	-0.0156	-0.0975	-0.0205	
	0	0	0.0158	0.0601	-0.1060	
	-0.0156	0.0158	0	-0.0358	-0.0126	
	-0.0975	0.0601	-0.0358	0	0	
	-0.0205	-0.1060	-0.0126	0	0	
(b) $^1\Pi_u$ symmetry						
	$X^2\Sigma_g^+ \epsilon'p'\pi$	$X^2\Sigma_g^+ \epsilon'l'\pi$	$A^2\Pi_u \epsilon's'\sigma$	$A^2\Pi_u \epsilon'd'\sigma$	$A^2\Pi_u \epsilon'd'\delta$	$B^2\Sigma_u^+ \epsilon'd'\pi$
$V_{\beta_1\beta_2}^\Pi$	0	0	-0.0097	0.0078	0.0069	0.0406
	0	0	-0.0194	-0.0195	0.0141	0.0898
	-0.0097	-0.0194	0	0	0	0.0152
	0.0078	-0.0195	0	0	0	-0.0112
	0.0069	0.0141	0	0	0	0.0482
	0.0406	0.0898	0.0152	-0.0112	0.0482	0

Finally, we have noted the sensibility of the values of quantum defects and transition moments to the type of calculations and to the molecular basis sets. The quantum defects and the transition moments for the discrete Rydberg states with a $B^2\Sigma_u^+$ core have been calculated with a configuration interaction function including Rydberg states with a $C^2\Sigma_u^+$ core. We have found that the respective positions of the $4's'\sigma_g$ and $3d\pi_g$ states are inverted. The transition moments of the $4's'\sigma_g$ and $3'd'\sigma_g$ states are in better agreement with experiment, but the $3d\pi_g$ state transition moment is worse. Anyway, it is not yet possible to include in the numerical continuum wavefunctions the correlation of the final state which is certainly important (Williams and Langhoff 1981).

† Note the misprint in table 1 for $\beta_{d\delta} = 0.1$ instead of 0.29.

4610 *M Raoult, H Le Rouzo, G Raseev and H Lefebvre-Brion*

4.2. MQDT results

The photoionisation cross sections have been calculated in the 700–730 Å wavelength range, because the partial cross sections and the angular distribution of the photoelectron have been extensively measured only in this spectral region. Note that the Rydberg states belonging to series converging to the $A^2\Pi_u v^+ \geq 2$ limits appear in the experimental photoionisation spectrum of Dehmer *et al* (1983) (see figure 3) but they are not taken into account in our calculations. Neglecting the vibrational motion of the nuclei, we assume that all the vibrational $A^2\Pi_u$ channels are open from the threshold. Thus the strong rise in the $A^2\Pi_u$ partial cross section near the threshold will not be accounted for, since our calculations give a step function at the threshold.

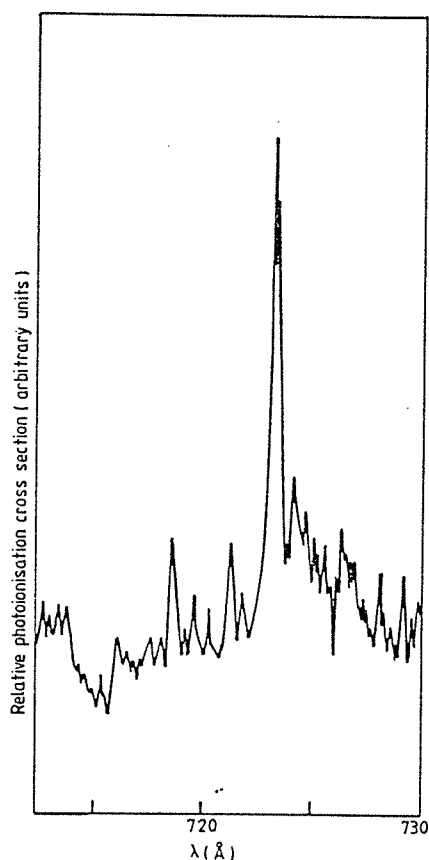


Figure 3. The same as figure 1 but only in the spectral region of interest with a resolution of 0.023 Å (courtesy of P M Dehmer).

Our calculated partial cross sections are compared in figures 4(a) and (b) with the experimental results of Morin *et al* (1983). The plotted experimental points represent the sum of the vibrationally resolved partial cross sections $X^2\Sigma_g^+ v^+ = 0, 1, 2, 3$ and $A^2\Pi_u v^+ = 0, 1$ measured with a resolution of 0.8 Å. This resolution is too weak to separate the contribution of the first members of the Hopfield series and of the

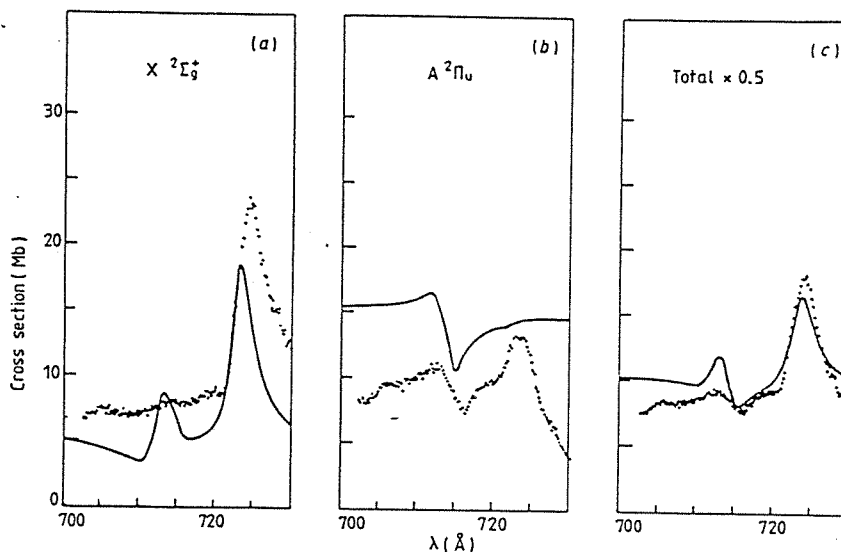


Figure 4. Partial photoionisation cross section of N_2 leading to N_2^+ (a) in the $X^2\Sigma_g^+$ state; (b) in the $A^2\Pi_u$ state. The sum of these two partial cross sections is given in (c). Dots correspond to the experimental results of Morin *et al* (1983) taken with a resolution of 0.8 Å. The full lines are the calculated cross sections.

vibrationally excited Rydberg states converging to $A^2\Pi_u v^+ \geq 2$. The calculated background is smaller than the experimental one for the $X^2\Sigma_g^+$ partial cross section and larger for the $A^2\Pi_u$ one. Note, however, that the experimental results do not account for the $v^+ \geq 2$ contributions to the $A^2\Pi_u$ partial cross section (about 33%). The same discrepancy has been pointed out by Lucchese *et al* (1982). These authors argue that a better agreement with experiment could be obtained if the continuum-continuum interactions were introduced in the treatment. The effect of these interactions is included in our MQDT calculation. The off-resonance A/X branching ratio is lowered from 3.4 without interactions (pure static exchange calculation) to 2.85 with interactions (MQDT results). These theoretical values must be compared with the 2.0 experimental one. The residual discrepancy is probably due to the neglect of correlation effects in the final state.

The assignment of the different features in the photoionisation spectrum is easily deduced from figure 5 where the contributions to the partial cross sections of the $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ symmetries are plotted. We see clearly that the peak at 724 Å corresponds to a $3'l'\sigma_g^+ ^1\Sigma_u^+$ state. Owing to its largest calculated d component, this peak is assigned to the $3'd'\sigma_g^+ ^1\Sigma_u^+$ state. The window resonance at 714 Å is due to the $3d\pi_g^+ ^1\Pi_u$ Rydberg state which is superimposed on the $4's'\sigma_g^+ ^1\Sigma_u^+$ Rydberg state. Figure 5 also shows that the $^1\Sigma_u^+$ symmetry contributes mainly to the $X^2\Sigma_g^+$ partial cross section, whereas the $^1\Pi_u$ symmetry contributes predominantly to the $A^2\Pi_u$ one.

In the $X^2\Sigma_g^+$ partial cross section (see figure 4(a)) the absorption peak at 724 Å is in satisfactory agreement with the experimental one. On the other hand, there is no correspondence with experiment for the resonance at 714 Å. Two reasons may explain this disagreement. The shape of the calculated resonance is strongly dependent of the relative positions of the $4's'\sigma_g^+$ and $3d\pi_g^+$ Rydberg states. As previously mentioned, these positions are very sensitive to the type of calculation and to the molecular

4612

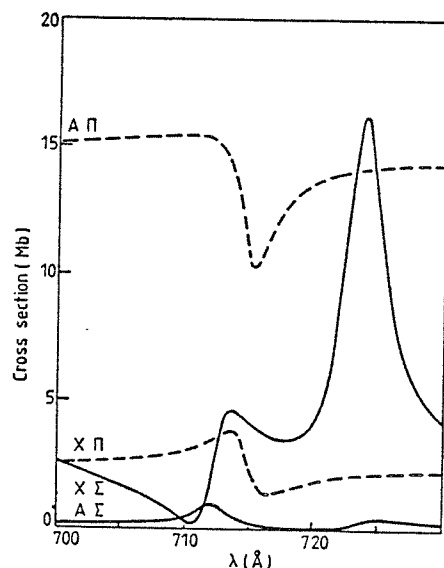
M Raoult, H Le Rouzo, G Raseev and H Lefebvre-Brion

Figure 5. Different calculated contributions to the cross sections for the ${}^1\Sigma_g^+$ and ${}^1\Pi_u$ continua of each $X^2\Sigma_g^+$ and $A^2\Pi_u$ state.

basis set. If the $4's'\sigma_g$ Rydberg state is slightly shifted to a larger wavelength, the resonance should be strongly weakened. Furthermore, if the depletion in the cross section at 714 \AA is real, it can be filled up by the autoionisation of the members of the Rydberg series converging to $A^2\Pi_u v^+ \geq 3$ limits. Such states may be seen in the very high resolved photoionisation spectrum of Dehmer *et al* (1983) (figure 3). Also, the $(B^2\Sigma_u^+ v^+ = 1)3'd'\sigma_g$ state can be predicted to appear around 711 \AA . Note that the other members of this series with $v^+ = 1$ have been observed by Ogawa and Tanaka (1962). Similarly, the $(B^2\Sigma_u^+ v^+ = 1)3d\pi_g$ and $4's'\sigma_g$ states are expected around 704 \AA . All these Rydberg states may autoionise electronically in the $X^2\Sigma_g^+$ continuum and fill up the depletion in the cross section. This interpretation seems to be confirmed by the photoelectron angular distribution measurements. Furthermore, the $X^2\Sigma_g^+$ partial cross sections of Woodruff and Marr (1977), below 700 \AA , show similar depletions after each peak corresponding to the $n'd'\sigma_g$ states ($n \geq 4$).

The window resonance induced by the $3d\pi_g$ state in the $A^2\Pi_u$ partial cross section may be qualitatively understood. The $A^2\Pi_u$ partial cross section is dominated by the contribution of the $\epsilon d\delta_g$ continuum, where the $3d\pi_g$ state decays. As the transition moment from the N_2 ground state to the $(A^2\Pi_u)\epsilon d\delta_g$ continuum is eight times larger than the $(B^2\Sigma_u^+)3d\pi_g$ discrete state one, the Fano shape index q is almost zero for this resonance. On the other hand the calculated interactions of the $4's'\sigma_g$ or the $3'd'\sigma_g$ states with the $(A^2\Pi_u)\epsilon d\pi_g$ continuum are weak (see table 3). Consequently the contribution of these Rydberg states to the $A^2\Pi_u$ partial cross section is weak as is shown in figure 5, and the experimental peak at 724 \AA is not reproduced in our calculations. The experimental autoionisation rate of the $3'd'\sigma_g$ state in the $X^2\Sigma_g^+$ or $A^2\Pi_u$ continuum can be roughly estimated from the experimental peak areas in the X and A partial cross sections. We found 85% in the $X^2\Sigma_g^+$ continuum and 15% in the $A^2\Pi_u$ continuum. This gives a discrepancy of only 15% compared with our results (100% and 0% respectively). These experimental values are consistent with the results

of Woodruff and Marr (1977) and with the electronic branching ratio $A/X \approx 0.6$ determined by West *et al* (1981) at the energy of the resonance. This ratio includes the direct ionisation process and must be compared with the 2.0 off-resonance value. The experimental value includes also the contribution of the $(A \ ^2\Pi_u \ v^+ \geq 2) n l \lambda$ vibrationally excited Rydberg states (see figure 3), which may autoionise vibrationally in the $(A \ ^2\Pi_u \ v^+ = 0, 1) \epsilon l \lambda$ continua. These states are probably responsible for the splitting of the peak at 724 Å in the experimental $A \ ^2\Pi_u$ partial cross section of Morin *et al* (1983). This seems to be confirmed by the photoelectron angular distribution measurements. Note that this electronic branching ratio for the $3'd'\sigma_g$ resonance is in a complete disagreement with that suggested by Tabche-Fouhaile *et al* (1982) from the fluorescence excitation spectroscopy measurements.

The total cross section is shown in figure 4(c) and is in good agreement with experiment. This agreement is somewhat fortuitous. It results from a balance between the discrepancies for the partial cross sections. Therefore, the apparent agreement between the sign of the experimental and calculated profile index for the window resonance is due to the contribution of the vibrationally excited Rydberg states to the experimental cross section. We must recognise that for the other members of the Hopfield series ($n \geq 4$) (see figure 1) where such vibrationally excited states are not present, the sign of the experimental profile index q changes in disagreement with our prediction (in our model, q should be the same for all the members of a given series). As mentioned above, this discrepancy results probably from a bad description in our model of the relative position of the $nd\pi_g$ and $n's'\sigma_g$ Rydberg states. Finally, it can be pointed out in figure 1, around 724 Å, that the $3'd'\sigma_g$ peak width is smaller than that of the $4'd'\sigma_g$, in disagreement with the n^{-3} scaling factor. This could be interpreted in

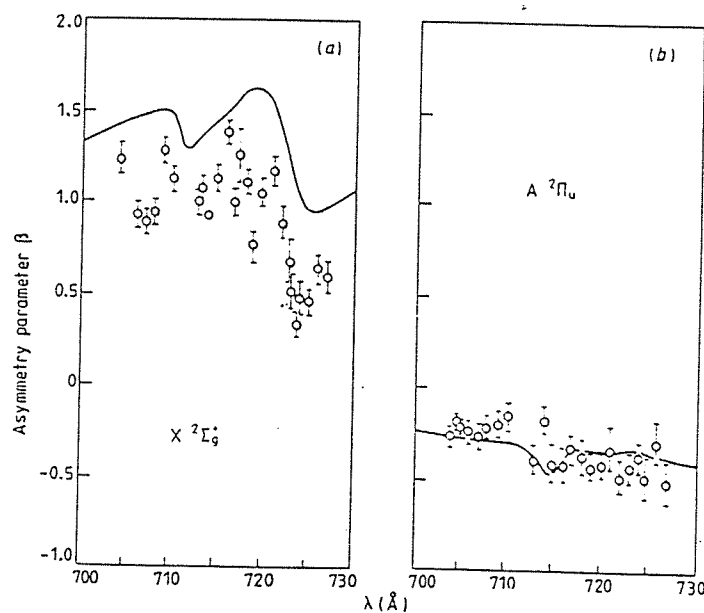


Figure 6. (a) Asymmetry parameter β . The points correspond to experimental values of β in the $v_+ = 0$ component of the $X \ ^2\Sigma_g^+$ state of N_2^+ (West *et al* 1981). The full curve is the vibrationally unresolved calculated values; (b) the same for the $A \ ^2\Pi_u$ state of N_2^+ .

4614 *M Raoult, H Le Rouzo, G Raseev and H Lefebvre-Brion*

terms of a 'complex resonance' due to the interaction of the $3'd'\sigma_g$ state with the surrounding highest members of the Rydberg series converging to the $A^2\Pi_u, v^+ \geq 2$ limits (Giusti-Suzor and Lefebvre-Brion 1980, Jungen and Raoult 1981, Dehmer *et al* 1983). This interaction modulates the electronic cross section which thus appears narrower (see figure 3). The intensity of the vibrationally excited Rydberg states is also enhanced.

Figure 6 displays the variation of the β asymmetry parameter with the photon energy. The calculated β value is purely electronic and has been obtained for $R = 2.068$ au. We have chosen to compare our calculations with the vibrationally resolved experimental β values for the $v^+ = 0$ component of both the $X^2\Sigma_g^+$ and $A^2\Pi_u, N_2^+$ states. Indeed, the effect of the electronic autoionisation is expected to be largest in the $X^2\Sigma_g^+, v^+ = 0$ and $A^2\Pi_u, v^+ = 0$ continua, because the corresponding vibrational wavefunctions have the largest overlap with the $B^2\Sigma_u^+, v^+ = 0$ vibrational wavefunction. (We assume that the Rydberg states and the corresponding ionic core have the same vibrational functions).

The asymmetry parameter β calculated for the $X^2\Sigma_g^+$ core state is globally in agreement with the experimental results (see figure 6(a)). The calculated off-resonance value is due to an interference between the p and f waves. If only the p wave (or respectively the f wave) is considered, with the transition moments given in table 2, the β value should be 1.7 (respectively 0.73). For the 700 Å wavelength, the calculated β value is 1.33, intermediate between these two previous values. The two depletions around 712 and 725 Å reproduce the observed features well. The β energy variation may be understood as follows. If a resonant state decays mainly in one specific channel λ at the energy corresponding to the maximum of the resonance in the cross section, only one term is predominant in the β expression and then β takes a geometrical value β_{λ} . These geometrical values are listed in table 1 of Thiel's paper (1982). Thus, the depletion at 725 Å is clearly understood when we look at figure 7(a) where the

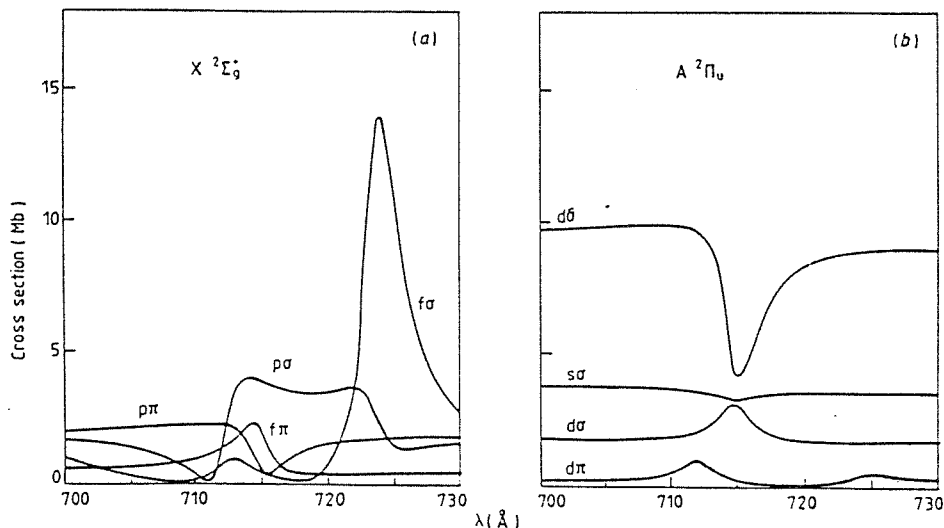


Figure 7. Different calculated contributions to the cross sections of each λ wave for (a) $X^2\Sigma_g^+$ state; (b) $A^2\Pi_u$ state.

different $l\lambda$ contributions to the $X^2\Sigma_g^+$ partial cross section are plotted. The $(B^2\Sigma_u^+)3'd'\sigma_g$ Rydberg state autoionises preferentially in the $(X^2\Sigma_g^+)\epsilon f\sigma_u$ continuum and at 724 Å, the maximum in the cross section, the β value must be $\beta_{f\sigma} = 0.53$. Indeed, this value is attained experimentally (see figure 6(a)). Our calculated value is larger because the resonance in the $f\sigma$ cross section is evaluated too small (see figure 4). Nevertheless, this proves that our calculations are consistent with experiment, since the continuum=continuum interaction $(B^2\Sigma_u^+)\epsilon d\sigma_g/(X^2\Sigma_g^+)\epsilon f\sigma_u$ is computed greater than the $(B^2\Sigma_u^+)\epsilon d\sigma_g/(X^2\Sigma_g^+)\epsilon p\sigma_u$ one. The depletion at 712 Å is more difficult to interpret because the β value results from the conjugated effects of the $3d\pi_g$ and $4s\sigma_g$ resonances. Indeed no $l\lambda$ contribution is predominant in this region (see figure 7(a)). Two experimental features are not reproduced. The feature at 719 Å corresponds to the peak which is seen in the total cross section of figure 3. This state was previously assigned to the $(A^2\Pi_u v^+ = 3)10s\sigma_g$ state by Ogawa and Tanaka (1962). It is difficult to be confident in this assignment, because the vibrational overlap between $A^2\Pi_u v^+ = 3$ and $X^2\Sigma_g^+ v^+ = 0$ is very weak. However, this confirms that this unknown state autoionises electronically in the $(X^2\Sigma_g^+)\epsilon l\lambda$ continua as argued in the partial cross section discussion. Similarly, the depletion around 705 Å is not assigned to a $(A^2\Pi_u v^+ = 4)n l\lambda$ Rydberg state but rather to the $(B^2\Sigma_u^+ v^+ = 1)4's'\sigma_g$ and $(B^2\Sigma_u^+ v^+ = 1)3d\pi_g$ states which are expected in this spectral range. We see that for equivalent energy resolution, features which appear very weakly in the partial cross sections can be seen in the β energy variation measurements.

In contrast with the $X^2\Sigma_g^+$ continuum, the β energy variation corresponding to the $A^2\Pi_u v^+ = 0$ continuum is flat (see figure 6(b)). We can see in figure 7(b) that, off-resonance, the $s\sigma$ and $d\delta$ waves are the principal contributions to the $A^2\Pi_u$ partial cross section. As already noted, the interference term between these two waves governs the slight β increase with energy. This increase appears much more pronounced in the $A^2\Pi_u v^+ = 1$ continuum (see figure 6 of West *et al* (1981) in the 720–700 Å range), because the results are reported for a smaller electron energy (the $A^2\Pi_u v^+ = 1$ threshold is located at 732 Å). Although the $3d\pi_g$ state gives rise to a sharp variation around 715 Å in the $(A^2\Pi_u)\epsilon d\delta_g$ cross section (see figure 7(b)), the corresponding β energy variation presents only a small dip. We verify that the $3'd'\sigma_g^1\Sigma_u^+$ resonance at 724 Å autoionises weakly in the $(A^2\Pi_u)\epsilon d\pi_g^1\Sigma_u^+$ continuum since in this range the experimental β variation is small and that with respect to the β background value the geometrical $\beta_{d\pi} = 0.29$ is not reached at 724 Å (see figure 6(b)). Finally, we have previously argued that the vibrationally excited $(A^2\Pi_u v^+ = 2)n l\lambda$ Rydberg states contribute to the $A^2\Pi_u$ partial cross section in the 725 Å energy range. These states are expected to autoionise vibrationally predominantly in the $(A^2\Pi_u v^+ = 1)\epsilon l\lambda$ continuum. Their contribution is clearly observed in the β energy variation for the $v^+ = 1$ component of the $A^2\Pi_u$ state (see figure 6 of the paper of West *et al* (1981)). In the $A^2\Pi_u v^+ = 1$ continuum, they manifest themselves by an increasing of β from a negative value to the zero value around 725 Å. In agreement with this explanation, in the spectral range of the $n = 4$ members of the Hopfield series located above all the $A^2\Pi_u$ state vibrational limits, the β energy variation is identical for the $v^+ = 0, 1$ and 2 components of the $A^2\Pi_u$ state (see figure 6 of West *et al* paper (1981)).

Finally we have studied the polarisation of the fluorescence issued from the $B^2\Sigma_u^+ N_2^+$ state, formed by photoionisation, to the $X^2\Sigma_g^+ N_2^+$ ground state (see Poliakoff *et al* 1981, Guest *et al* 1983). The polarisation P of the fluorescence is given by $P = (1 - R)/(7 + 13R)$ where $R = \sigma_{\Pi}/\sigma_{\Sigma}$ is the ratio of the Π and Σ separate contributions to the $B^2\Sigma_u^+$ cross section. Thus P measurements give additional information which is

4616 *M Raoult, H Le Rouzo, G Raseev and H Lefebvre-Brion*

lost in the cross section and photoelectron angular distribution measurements. First, we have calculated P at 656 Å, just above the $B^2\Sigma_u^+$ ionisation threshold without taking into account the continuum–continuum interactions. From the transition moments given in table 2, we find $R = 0.0435$ and $P = 0.125$. These two values are in disagreement with the experimental values $R = 0.39$ and $P = 0.05$ reported by Poliakoff *et al* (1981) around 646 Å (in this range the P variation with energy is slow) and $R = 0.22$ and $P = 0.079$ taken from Guest *et al* (1983) (these last values are corrected for depolarisation, caused by spin rotation and hyperfine interactions). On the other hand, if the continuum–continuum interactions are introduced, as it is the case in our MQDT treatment, we find $R = 0.185$ and $P = 0.087$ in better agreement with experiment. This very striking improvement demonstrates the importance of the continuum–continuum interactions.

5. Conclusion

This work represents, to our knowledge, the first *ab initio* study of the electronic autoionisation profiles in molecules. In spite of the crude model used in our calculations, we have been able to give an assignment for the absorption and emission Hopfield series. They correspond respectively to the $n'd'\sigma_g^+ 1\Sigma_u^+$ and $nd\pi_g^+ 1\Pi_u$ Rydberg states converging to the $B^2\Sigma_u^+ N_2^+$ ion state. The $n's'\sigma_g^+ 1\Sigma_u^+$ states do not appear clearly because they are superimposed on the $(n-1)d\sigma_g$ states. Our calculations also show, in agreement with experiment, that the electronic autoionisation process affects more the photoionisation cross section in the $X^2\Sigma_g^+$ continuum than in the $A^2\Pi_u$ one. In order to go further and to obtain a better agreement with experiment, more sophisticated calculations introducing the correlation in the final states would be useful (Raseev and Le Rouzo 1983, Le Rouzo and Raseev 1983). Such improvements in the model would be necessary before taking into account the vibrational motion of the nuclei.

We must also emphasise the usefulness of the photoelectron angular distribution measurements. Either the results confirm the partial cross section measurements or they point out details which are hardly seen in cross sections, as for instance the feature around 704 Å in figure 6(a). The β measurements can help to give an assignment to the observed peaks by depicting the dynamical process involved. Thus from a comparison between observed and calculated β values, we have suggested that the Rydberg states ($A^2\Pi_u v^+ = 2$) $n\lambda$ around 725 Å autoionise vibrationally whereas the unknown state at 719 Å autoionises electronically. Therefore, this last state cannot be confidently assigned to the ($A^2\Pi_u v^+ = 3$) $10s\sigma_g$ state, as previously done by Ogawa and Tanaka (1962), from vibrational overlap arguments.

In this work we have focused our attention on the Hopfield series. In principle, with our *ab initio* electronic quantities, it should be straightforward to calculate by a MQDT treatment the photoionisation spectrum in the spectral range between the $X^2\Sigma_g^+$ and $A^2\Pi_u$ ionisation limits. But, in this region, in addition to the vibrational and dissociation effects, it would be important to include the perturbation by the valence states and the intensity borrowing of the ($A^2\Pi_u$) $^3\Pi_u$ states from the $^1\Pi_u$ states. Simultaneously with these improvements in the calculations, new measurements of the partial cross sections and of the photoelectron angular distribution would be useful to clarify the assignments of numerous unidentified bands in this region. In particular, the ($A^2\Pi_u$) $n d\delta_g$ series has not yet been identified in spite of its expected strong transition moment.

Acknowledgments

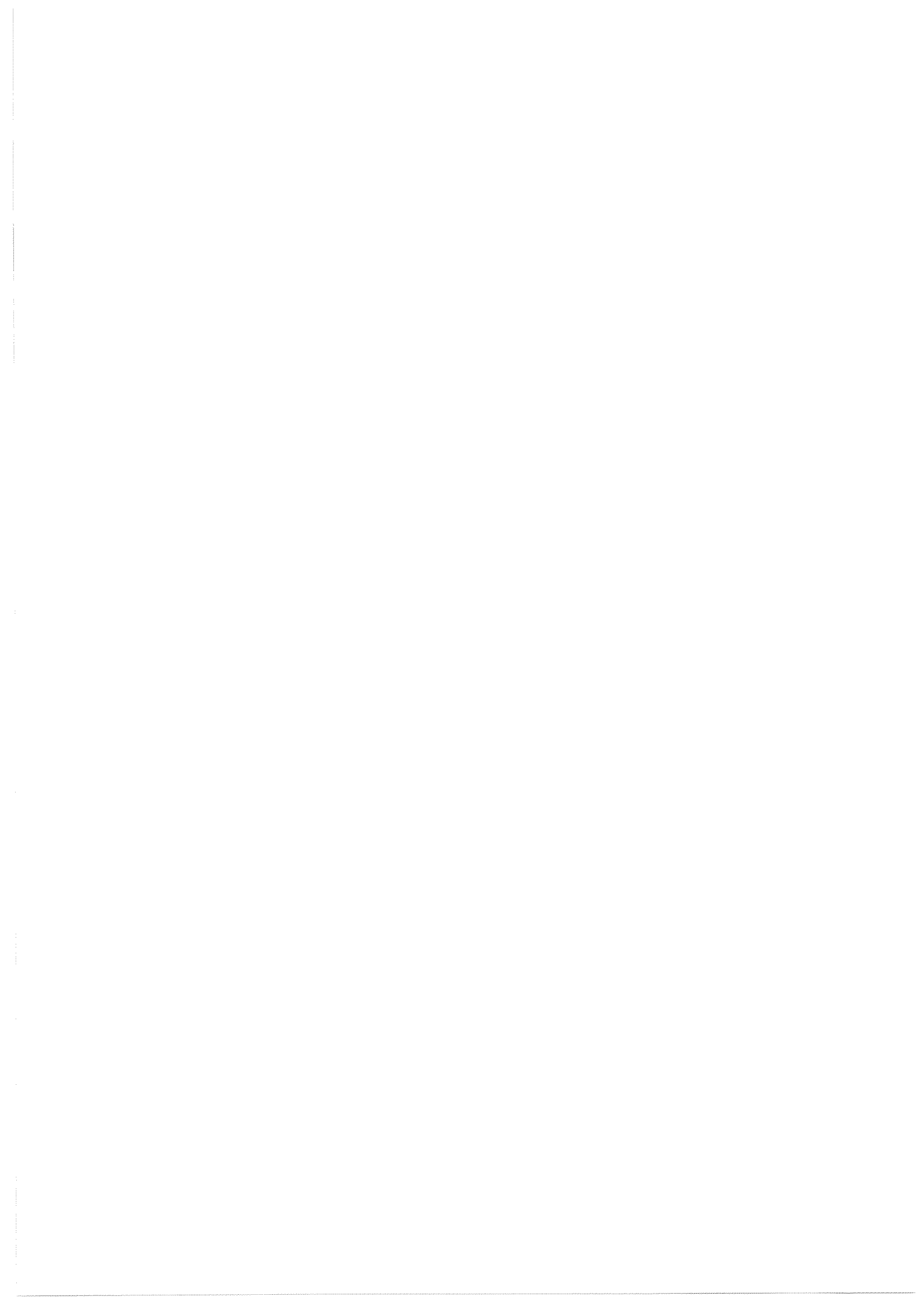
One of us (MR) wishes to thank Ch Jungen for suggesting this problem, for many helpful discussions and his continuous encouragement throughout this work. He thanks also A L Roche for her help in the early stage of this work. The authors are indebted to A Giusti-Suzor for very helpful discussions and critical reading of the manuscript. We also thank P M Dehmer (Argonne), P Morin, I Nenner, M Y Adam, P Lablanquie, J Delwiche and M J Hubin-Franskin (LURE) for providing their experimental data prior to publication and J A Guest for her comments on the manuscript.

References

- Cade P E, Sales K D and Wahl A C 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 1973-2003
 Dehmer P M, Miller P J and Chupka W A 1983 *J. Chem. Phys.* submitted
 Dill D 1976 *Photoionisation and Other Probes of Many-Electron Interactions* ed F J Wuilleumier (New York: Plenum) p 387-94
 — 1981 *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** 166-9
 Dill D and Dehmer J L 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 692-9
 Fano U and Dill D 1972 *Phys. Rev. A* **6** 185-92
 Giusti-Suzor A and Jungen Ch 1983 *J. Chem. Phys.* to be published
 Giusti-Suzor A and Lefebvre-Brion H 1980 *Chem. Phys. Lett.* **76** 132-5
 Guest J A, Jackson K H and Zare R N 1983 *Phys. Rev. A* in press
 Gürtler P, Saile V and Koch E E 1977 *Chem. Phys. Lett.* **48** 245-50
 Hopfield J J 1930a *Phys. Rev.* **35** 1133-4
 — 1930b *Phys. Rev.* **36** 789-9
 Jungen Ch 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 4168-82
 Jungen Ch and Atabek O 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 5584-609
 Jungen Ch and Dill D 1981 *J. Chem. Phys.* **73** 3338-45
 Jungen Ch and Raoult M 1981 *Faraday Disc. Chem. Soc.* **71** 253-71
 Lefebvre-Brion H 1973 *J. Mol. Spectrosc.* **19** 103-7
 Le Rouzo H and Raseev G 1983 *Phys. Rev.* to be published
 Lucchese R R, Raseev G and McKoy B V 1982 *Phys. Rev. A* **25** 2572-87
 Miller W H, Slocumb C A and Schaefer H F 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 1347-58
 Morin P, Nenner I, Adam M Y, Hubin-Franskin M J, Delwiche J, Lefebvre-Brion H and Giusti-Suzor A 1982 *Chem. Phys. Lett.* **92** 609-14
 Morin P, Nenner I, Adam M Y, Lablanquie P, Delwiche J and Hubin-Franskin M J 1983 to be published
 Mulliken R S 1934 *Phys. Rev.* **46** 144-6
 Ogawa M and Tanaka Y 1962 *Can. J. Phys.* **40** 1593-607
 Parr A C, Ederer D L, Cole B E, West J B, Stockbauer R, Codling K and Dehmer J L 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 22-5
 Plummer E W, Gustafsson T, Gudat W and Eastman D E 1977 *Phys. Rev. A* **15** 2339-55
 Poliakov E D, Dehmer J L, Dill D, Parr A C, Jackson K H and Zare R N 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 907-10
 Raseev G 1980 *Comput. Phys. Commun.* **20** 275-89
 Raseev G, Le Rouzo H and Lefebvre-Brion H 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 5701-9
 Raseev G and Le Rouzo H 1983 *Phys. Rev.* **27** 268-84
 Rescigno T N, Bender C F, McKoy B V and Langhoff P W 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 970-82
 Rescigno T N, Gerwer A, McKoy B V and Langhoff P W 1979 *Chem. Phys. Lett.* **66** 116-20
 Tabche-Fouhaile A, Ito K, Nenner I, Fröhlich H and Guyon P M 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 182-8
 Thiel W 1982 *Chem. Phys. Lett.* **87** 249-53
 Tuckwell H C 1970 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **3** 293-305
 West J B, Codling K, Parr A C, Ederer D L, Cole B E, Stockbauer R and Dehmer J L 1981 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14** 1791-801
 Williams G R J and Langhoff P W 1981 *Chem. Phys. Lett.* **78** 21-7
 Woodruff P R and Marr G Y 1977 *Proc. R. Soc. A* **358** 87-103



V.3 INTERACTIONS RYDBERG VALENCE
ET PREDISSOCIATION DANS NO



V 3 INTERACTIONS RYDBERG-VALENCE ET PREDISOCIATION DANS NO

Depuis le travail de Giusti sur la recombinaison dissociative, on sait comment inclure, dans le cadre de la MQDT, une voie de dissociation ouverte. Ce travail a représenté la première généralisation de la MQDT à des problèmes ne faisant pas intervenir que des voies d'ionisation. C'est aussi dans ce travail qu'a été introduit le traitement MQDT en deux étapes. Puis Giusti et Jungen se sont intéressés à la prédissociation dans NO avec l'idée suivante: les perturbations ou la prédissociation des états de Rydberg par un état de valence ne sont que deux manifestations différentes de la même interaction Rydberg-valence. Cette vision unifiée, qui paraît maintenant tout à fait naturelle, ne l'était pas à l'époque. Le choix de la molécule NO était intéressant à deux points de vue. Tout d'abord, la prédissociation des séries de Rydberg $n\pi, v$ par les états de valence $B^2\Pi$ et $L^2\Pi$ est le processus prédominant. IL est à l'origine des "marches" que l'on peut voir dans le spectre de photoionisation de NO à chaque seuil vibrationnel d'ionisation. Sur chacune de ces marches viennent se greffer des résonances dues à l'autoionisation vibrationnelle "pure" (couplage vibrationnel entre les différentes voies d'ionisation) ou induite par les couplages électroniques avec les deux états de valence. Giusti et Jungen ont pu étudier avec succès cette compétition entre l'autoionisation et la prédissociation, c'est le second point, en tirant profit de la bonne connaissance du spectre discret.

La suite logique de ce travail était donc de voir si la MQDT

était capable de rendre compte des interactions Rydberg-valence dans la région du spectre discret (i.e. en-dessous de la limite de dissociation). La MQDT était originellement conçue pour traiter le cas de voies d'ionisation, considérant sur un pied d'égalité les états de Rydberg et les états du continuum électronique. En cela, elle ne faisait que tirer profit de la ressemblance, à courte distance électron-ion, entre la fonction d'onde radiale d'un électron de Rydberg de nombre quantique principal n élevé et celle d'un électron du continuum. En fait il en est strictement de même pour les fonctions d'onde nucléaires associées au potentiel d'un état de valence. A courte distance internucléaire R , les fonctions d'onde d'un niveau vibrationnel lié de v élevé et d'un niveau du continuum de dissociation situé juste au-dessus de la limite sont elles aussi très semblables. Il existe donc, pour les voies d'ionisation et les voies de dissociation, la même continuité au passage à travers le seuil. Ce premier constat de similitude entre les voies d'ionisation et de dissociation laissait entrevoir la possibilité de trouver un traitement unifié pour une voie de dissociation. La question qui restait en suspend était: quelle est la différence fondamentale entre un état discret et un état du continuum? C'est essentiellement que le premier possède un nombre entier et fini de noeuds. En apportant cette réponse très simple Greene, Rau et Fano nous ont donné la clef du problème de la voie de dissociation fermée. En effet, on sait depuis les débuts de la mécanique quantique que le nombre de noeuds d'un état de Rydberg est $(n-l-1)$. Il suffit donc, pour obtenir une expression MQDT de la voie de dissociation fermée, de

remplacer, dans l'expression de la fonction d'onde radiale d'une voie d'ionisation, $(\nu - l)$ par le nombre de noeuds de la fonction d'onde nucléaire. Cette généralisation ne change donc en rien la structure des équations MQDT.

Ce travail constitue, à ma connaissance, la première application de la MQDT généralisée à un problème faisant intervenir des voies fermées autres que des voies d'ionisation. Les difficultés rencontrées dans ce travail ne sont pas situées au niveau des paramètres MQDT proprement dits. Ceux-ci sont très peu nombreux : un défaut quantique pour décrire la série de Rydberg $n\pi$, deux interactions électroniques pour décrire les interactions de cette série avec les états de valence B et L et trois moments de transition. La seule véritable difficulté rencontrée est inhérente à la physique moléculaire, à savoir l'obtention des courbes de potentiel diabatiques des états de valence B et L. Les méthodes existantes ne peuvent donner des courbes de potentiel précises du fond du puits jusqu'à la limite de dissociation. J'ai donc été obligé de développer une méthode complètement numérique, basée sur l'interpolation d'un jeu d'une vingtaine de points judicieusement répartis pour décrire l'allure du potentiel, chaque point devenant un nouveau paramètre à déterminer. Paradoxalement, il faut fournir beaucoup d'effort pour obtenir des courbes de potentiel diabatiques qui n'ont qu'un sens physique très limité puisqu'elles dépendent du modèle de déperturbation choisi. En effet, seules les courbes adiabatiques, qui s'en déduisent, ont un sens physique bien précis. Au cours de ce travail, j'ai dû également introduire le second ordre de perturbation pour le cal-

cul de la matrice K de la seconde étape. Giusti et Jungen dans leur étude n'avaient pas eu besoin de l'introduire car ils s'intéressaient principalement à l'étude des largeurs d'autoionisation ou de prédissociation des états de Rydberg. Celles-ci dépendent essentiellement de la valeur de l'interaction sur la couche d'énergie (premier ordre), et il faudrait pousser le calcul de la matrice K au troisième ordre de perturbation pour obtenir la faible contribution résultant des interactions hors couche d'énergie. Par contre le second ordre est indispensable lorsque l'on s'intéresse à des niveaux liés car la contribution provenant des interactions hors couche d'énergie (second ordre) peut être parfois aussi ou sinon plus importante que la contribution résultant des interactions sur la couche d'énergie (premier ordre).

Ce travail représente un test très sérieux de la faisabilité de la MQDT généralisée. Ainsi il a été montré qu'à une meilleure connaissance du spectre discret correspond une meilleure représentation de la région du continuum. Enfin, cette généralisation de la MQDT, en particulier la méthode de Milne utilisée pour obtenir le nombre de noeuds d'une fonction d'onde associée à un potentiel, se révélera dans le futur un outil très puissant qui permettra d'étendre les domaines d'application de la MQDT.

A UNIFIED TREATMENT OF ${}^2\Pi$ - ${}^2\Pi$ RYDBERG-VALENCE STATE
INTERACTIONS IN NO

M. RAOULT

Laboratoire de photophysique moléculaire du CNRS, bât. 213, Université de Paris-
Sud, 91405 ORSAY, FRANCE

ABSTRACT

Generalized Quantum Defect Theory is used to study the ${}^2\Pi$ - ${}^2\Pi$ Rydberg-valence state perturbations in the NO molecule. The work is a generalization of the two-step quantum defect treatment used previously by Giusti-Suzor and Jungen for the calculation of competing preionization and predissociation processes in NO. The existing high-resolution spectroscopic data, mainly from Miescher and coworkers, are used to extract a set of quantum defect parameters relating to the $p\pi$ Rydberg channel associated with the $\text{NO}^+ X^1\Sigma^+$ state, and to determine potential energy curves for the B ${}^2\Pi$ and L ${}^2\Pi$ states as well as Rydberg-valence interaction parameters. Based on these parameters, the observed term values including rotational and spin-orbit effects are reproduced with a mean deviation of 4 cm^{-1} for all the ${}^2\Pi$ levels from 45500 to 71600 cm^{-1} (i.e. to within 200 cm^{-1} of the dissociation limit). The fit is better than that previously obtained by Gallusser and Dressler in a vibronic perturbation approach, particularly for the levels near the dissociation limit. The set of parameters is used for the calculation of competing electronic predissociation and vibrational preionization of Rydberg levels lying above the dissociation limit and the $v=0$ ionization limit. The resonance widths and energies measured recently by Anezaki et al by a MPI double resonance technique are better reproduced by the present calculation than in the previous work of Giusti-Suzor and Jungen.

INTRODUCTION:

Recent generalization of the Multichannel Quantum Defect Theory ^{1,2} to arbitrary long-range fields has opened the way to unified treatments of the photoionization and photodissociation spectra of diatomic molecules. Until now, MQDT has been used to study Rydberg-Rydberg interactions ^{3,4}, interactions between Rydberg states and ionization continua (preionization) ^{5,6,7}, as well as interactions between Rydberg states and dissociative continua (predissociation) ^{8,9}. In this work generalized MQDT is applied to treat Rydberg-valence state interactions in the discrete range.

A schematic representation of the various processes involved is given in the energy level diagram of Fig. 1. In this figure the Rydberg states are grouped into sets of Rydberg series converging to different vibrational levels of the electronic ground state of the ion. These vibrational Rydberg series constitute the closed portion of a single electronic ionization channel, its open portion being represented by the set of associated ionization continua. Interactions occur between the vibrational components of this ionization channel. Below the ionization limit where all channel components are closed these interactions give rise to perturbations in the discrete photo-absorption spectrum. Above the ionization limit where some channel components are closed and some are open, preionization of Rydberg states occurs, as indicated in the figure by arrows pointing to the left. In general, the Rydberg states are not the only states present in a molecule, but valence states exist as well. Two such states are represented in Fig. 1. Their levels have been grouped into vibrational series such as to suggest an analogy with the electronic Rydberg series on the left. In other words, just as the Rydberg series represents the closed portion of a ionization channel, the vibrational levels of a valence state can be viewed as the closed portion of a dissociation channel. Again the associated continuum represents the open portion of the channel. A further complication arises because the ionization channels

(at the left) and the dissociation channel (at the right) are coupled by Rydberg-valence state interactions. In each spectral range these additional channel interactions manifest themselves in a characteristic manner. When both the dissociation and ionization channels are closed (i. e., in the figure, below the common dissociation limit of the two valence states,) the interactions between them give rise to the well-known Rydberg-valence state spectral perturbations, indicated by double-headed arrows in the figure. Above the dissociation limit where the dissociation channels are open, predissociation of the Rydberg levels occurs as indicated by arrows pointing to the right. Finally, above the ionization limit, electronic predissociation enters in competition with vibrational preionization of Rydberg levels as indicated by arrows pointing in both directions.

This unified view of Rydberg-valence state interactions in NO was first pointed out and implemented by Giusti-Suzor and Jungen⁹ in their MQDT study of the competition between vibrational preionization and electronic predissociation in the 2Π Rydberg states of NO. These authors did not, however, apply QDT to all spectral regions in a uniform way. Instead they based their study of the continuum processes on the diabatic potential energy curve and interaction energies which previously had been extracted from spectroscopic data by Gallusser and Dressler¹⁰ in a vibronic perturbation framework. Here, we by-pass this step and apply the generalized version of quantum defect theory directly to the high-resolution spectroscopic data of Miescher and coworkers^{11, 12, 13, 14} pertaining to the discrete range. The motivation of this approach is threefold. First of all, this work constitutes to our knowledge the first application of generalized quantum defect theory to a complex molecular problem. The generalized formulation of QDT put forward by Greene, Rau and Fano¹ which is applicable to potentials of arbitrary form, will be used. Second, it seemed desirable to the author to check whether a better theoretical representation of the discrete vibronic levels than previously possible could be obtained with this new

approach, in particular near the dissociation limit. The main advantages of the generalized quantum defect method in the present problem are (i) the interaction of Rydberg states lying below the dissociation limit with the valence state dissociation continua above it is included and (ii) the whole Rydberg series and associated ionization continua are described in terms of a single R -dependent quantum defect function $\mu(R)$. Thereby the effect of the ionization continua on the discrete valence levels is in principle also accounted for and truncation errors are eliminated. Lastly, it seemed necessary to check whether this unified approach would also lead to an improved description of the continuum processes. The continuum range has been studied without any further adjustment of the parameters determined in the discrete. The corresponding calculated widths reported here improve the agreement between theory and experiment of the previous work of Glusti-Suzor and Jungen ⁹.

In the section II. 1-II. 3, a brief review is presented of multichannel quantum defect theory and in particular of the generalization needed to treat the closed dissociation channels. In section II.4 molecular rotation and rotational spin uncoupling is introduced in order to obtain a correct representation of the rotational structure. Section II5 describes the numerical techniques used. Section III contains the discussion of the results obtained for the discrete range as well as their extension to the continuum range.

II THEORETICAL FRAMEWORK:

II.1 MQDT FORMALISM:

All the processes described in the introduction are manifestations of interchannel interactions. From a scattering point of view, they are interpreted as the result of an inelastic collision either between the Rydberg electron and the residual ionic core or between a nitrogen atom and an oxygen atom. The electron core collision takes place since the Rydberg electron has a non zero probability amplitude in the core. During the collision the ionic core can relax vibrationally and transfer its excess energy to the electron. The excess energy may be sufficient to eject the electron to infinity. This is the process of vibrational preionization. If the excess energy is not sufficient for ionization to occur, the electron will end up in a new Rydberg level corresponding to a lower vibrational ionic core level but a higher principal quantum number value. Another possibility is that during the collision the whole system relaxes electronically to form a valence state. In this event the excess energy is transferred to the nuclear motion. Again the transferred energy may be sufficient such as to lead to the fragmentation of the molecule. When this happens the chemical bond is breaking, i. e., electronic predissociation of the Rydberg level by the valence state occurs. If predissociation is not possible energetically, the net result of the collision is the transformation of a Rydberg state into a vibrationally excited valence state. This is the main subject of this paper. The basic task of MQDT is to describe these inelastic electron-ion and atom-atom collisions.

In this paper the perturbative form of MQDT shall be used which Giusti-Suzor and Jungen⁹ have described in detail in their paper. These authors made simultaneous use of two equivalent formulations of quantum defect theory. The first corresponds to the original formulation by Seaton¹⁵ and is in terms of non-diagonal reactance matrices K_{ij} connecting the so-called asymptotic channels $|i\rangle$. The

second formulation has originated with Fano¹⁶; it emphasizes the so-called eigen- or short-range channels $|\gamma\rangle$. These are defined by the eigenvectors $\langle i|\gamma\rangle$ and eigenvalues $\tan\pi\mu_\gamma$ of the reactance matrix $K_{ii'}$ according to

$$K_{ii'} = \sum_{\gamma} \langle i|\gamma\rangle \tan\pi\mu_{\gamma} \langle \gamma|i'\rangle \quad (1)$$

The treatment proceeds in two stages. In a first stage, the ionization and dissociation channels are treated as uncoupled channels. A corresponding $K^{(1)}$ matrix is set up which is block diagonal. The ionization channels may be coupled among themselves by a vibrational interaction which in the MQDT framework is accounted for by the R dependence of the quantum defect³. On the other hand, no direct coupling between different dissociation channels is assumed. The eigen channels associated with the $K^{(1)}$ matrix are labeled $|\gamma\rangle$ as in Eq. 1. In a second stage the coupling between ionization and dissociation channels, or in other words the Rydberg-valence state interaction, is introduced. The corresponding $K^{(2)}$ matrix is constructed in the framework of perturbation theory as the solution of the Lippman-Schwinger equation:

$$K^{(2)}(E, E') = -\pi \left\{ V(E, E') + P \int \frac{V(E', E'') K^{(2)}(E', E'')}{E' - E''} dE'' \right\} \quad (2)$$

where $V(E', E'')$ is the ionization-dissociation channel interaction matrix and P indicates the principal part of the integral. In principle, in K matrix theory the contribution "off the energy shell" (i. e., the dependence on E' of the K matrix) has to be included. Fano¹⁷ has shown that in MQDT the $K^{(2)}$ matrix needs to be determined only "on the energy shell" (i. e., $E' = E$), the contribution "off the energy shell" being accounted for by the adjunction of the irregular solution g to the channel wavefunction (cf. Eq. 3 below). This matrix $K^{(2)}$ describing the ionization-

dissociation channel interactions is also diagonalized, and the associated eigenchannels are labelled $|\alpha\rangle$. Then a general two step MQDT wavefunction may be written (see equation(13) of Giusti-Suzor and Jungen) as:

$$\psi_r^{(2)}(E) = \sum_i |i\rangle \sum_{\alpha} A_{\alpha}(E) \{f_i(\epsilon_i, r) C_{i\alpha} - g_i(\epsilon_i, r) S_{i\alpha}\} \quad (3a)$$

with

$$\begin{aligned} C_{i\alpha} &= \sum_{\gamma} \langle i | \gamma \rangle \cos\pi(\mu_{\gamma} + \mu_{\alpha}) \langle \gamma | \alpha \rangle \\ S_{i\alpha} &= \sum_{\gamma} \langle i | \gamma \rangle \sin\pi(\mu_{\gamma} + \mu_{\alpha}) \langle \gamma | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (3b)$$

In this general expression r stands for either the radial coordinate of the external electron or for the internuclear distance. The expression (3a) is valid only outside the reaction zone limited by r_c . The ket $|i\rangle$ represents a vibronic (resp. electronic) wavefunction of the ion (resp. valence state) for an ionization (resp. dissociation) channel. The functions f_i and g_i are the energy normalized regular and irregular Coulomb functions when i stands for a ionization channel, and the regular (F_D) and Irregular (G_D) vibrational wavefunctions of the valence state potential energy curve when i stands for a dissociation channel. These functions depend on the energy ϵ_i of relative motion of the fragments in the channel i . The matrix elements $C_{i\alpha}$ and $S_{i\alpha}$

contain the effects of the short range interactions. The interactions involved in the first step are characterized by the eigenphase shift $\pi\mu_{\gamma}$ and the eigenvector $\langle i | \gamma \rangle$ of the $K^{(1)}$ matrix. The interactions between ionization and dissociation channels introduced in the second step are accounted for by the additional eigenphase shift $\pi\mu_{\alpha}$ and the eigenvectors $\langle \gamma | \alpha \rangle$ of the $K^{(2)}$ matrix.

Giusti-Suzor and Jungen⁹ have identified these different matrix elements in the specific case of NO (see their table I for more details). In the first step only the coupling between the ionization channels $|v^+ \rangle$ is included, while the dissociation

channels are left uncoupled. One then has:

$$K_{v+,v+'}^{(1)} = \int \chi_{v+}(R) \tan\pi\mu(R) \chi_{v+'}(R) dR \quad (4a)$$

$$K_{v+,d}^{(1)} = K_{d,d'}^{(1)} = 0 \quad (4b)$$

where $\chi_{v+}(R)$ is the vibrational wavefunction of the NO^+ electronic ground state, and $v+$ is the vibrational quantum number. In Eq. 4a μ_β from Eq. 1 has been identified as the R-dependent quantum defect relating the Rydberg state potential energy curves to that of the ion by an R-dependent Rydberg equation:

$$U_n(R) = U^+(R) - \frac{1}{2(n - \mu(R))^2} \quad (5)$$

In equation (4b) d stands for the dissociation channels (B or L).

The Rydberg-valence interactions introduced in the second step take the form of a vibrational overlap integral (similar as in the matrix approach of Gallusser and Dressler¹⁰), namely:

$$V_{v+,d}(E) = \int \chi_{v+}(R) V_d(\epsilon, R) F_d(E, R) dR \quad (6a)$$

and one also has

$$V_{v+,v+} = V_{d,d} = V_{v+,v+'} = V_{d,d'} = 0 \quad (6b)$$

In Eq. 6a $V_d(\epsilon, R)$ is the electronic interaction between the Rydberg series and the valence state d. This quantity is in general a function of the internuclear distance R and the electron energy ϵ . The function $F_d(E, R)$ is the energy normalized regular vibrational wavefunction corresponding to the potential energy curve $U_d(R)$ of the valence state d at energy E. In this work the $K^{(2)}$ matrix will be evaluated to second order. Inserting the expression (6a) for the interaction matrix V in equation (2) and

neglecting the small ϵ dependence of V_d , we obtain the following K-matrix elements:

$$K_{v+,d}^{(2)}(E) = -\pi V_{v+,d}(E) \quad (7a)$$

$$K_{v+,v+'}^{(2)}(E) = -\pi \sum_d P \int \frac{V_{v+,d}(E') V_{v+',d}(E')}{E - E'} dE' \quad (7b)$$

$$K_{d,d'}^{(2)} = 0 \quad (7c)$$

Note how the Rydberg-valence state interaction contributes in second order to the couplings within the Rydberg channels $v+$. This contribution will turn out to be crucial for the quantitative representation of the Rydberg and valence state levels in NO.

Once the $K^{(2)}$ matrix has been evaluated, its diagonalization yields the eigenvalues $\tan\mu_\alpha$ and eigenvectors $\langle \gamma | \alpha \rangle$, and the matrix element of $C_{i,\alpha}$ and $S_{i,\alpha}$ of Eq. 3b can be calculated. The channel mixing coefficients A_α in the wave function expansion (3a) remain unknown at this stage. They are determined through application of the appropriate boundary conditions in each channel at infinity.

It is only at this stage that QDT makes a distinction between discrete and continuum states. The long range behaviour of the total wave function (3a) is governed by the asymptotic behaviour of the functions f and g . The main objective of this work is to treat the discrete range, so let us consider the case of a closed channel (i.e. $\epsilon_i = -1/2 \kappa_i^2$). The long range behaviour of f_i and g_i is given by¹

$$f_i(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (\pi \kappa_i)^{-1/2} (D_i^{-1} \sin\beta_i e^{\kappa_i r} r^{-\nu_i} - D_i \cos\beta_i e^{-\kappa_i r} r^{\nu_i}) \quad (8a)$$

$$g_i(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (\pi \kappa_i)^{-1/2} (D_i^{-1} \cos\beta_i e^{\kappa_i r} r^{-\nu_i} + D_i \sin\beta_i e^{-\kappa_i r} r^{\nu_i})$$

where D_i is a scaling factor (see ref. 1 for more details) and

$$\nu_i = (2\epsilon_i)^{-1/2} \quad i = v+ \quad (8b)$$

$$\nu_i = 0 \quad i = d$$

The phase parameter $\beta_i(\epsilon_i)$ appearing in Eq. 7 characterizes the long-range field and will be specified below. By inserting the asymptotic form (8a) into Eq. 3a and imposing the bound state condition requiring that the coefficient of the rising exponential be zero at infinity, we find

$$\sum_\alpha A_\alpha(E) [\sin\beta_i(E) C_{i,\alpha} + \cos\beta_i(E) S_{i,\alpha}] = 0 \quad \forall i \text{ closed} \quad (9)$$

In the case of a closed ionization channel ($i = v+$) the functions f_i and g_i are just Coulomb functions and the phase parameter $\beta_i(E_i)$ is just π times the effective principal quantum number defined by Eq. 8, namely

$$\beta_i(E_i) = \pi\nu_i(E_i) \equiv \pi\nu_{v+}(E_{v+}) \quad . \quad (10)$$

The case of a dissociation channel $i = d$ is more complicated because $\beta(E)$ is not analytically known for a valence state potential. We have to find the analog of ν for a long range potential which is not Coulombic. The generalized quantum defect theory^{1,2} provides the recipe for obtaining $\beta(E)$ in any potential.

The basic idea is the following. The quantity $(\nu - \ell - 1)$ (ℓ being the angular momentum of the Rydberg electron) represents the number of nodes of the Rydberg electron radial wave function. By analogy, $((\beta/\pi) - 1)$ represents the number of nodes of the nuclear wave function when the potential is molecular. The numerical procedure given by Greene, Rau and Fano¹ for the evaluation of this quantity $\beta(E)$ is based on Milne's approach¹⁸ to the solution of the one-dimensional radial Schrödinger equation. First, the regular solution of the nuclear Schrödinger equation is written in phase-amplitude form as :

$$F_d(R) = (2/\pi)^{1/2} \alpha(R) \sin \varphi(R) \quad . \quad (11a)$$

As Milne showed, the amplitude function $\alpha(R)$ is solution of the inhomogeneous differential equation

$$\alpha''(R) + (U_d(R) - E) \alpha(R) = \frac{1}{\alpha^3(R)} \quad , \quad (12a)$$

and the phase φ is related to the amplitude α by

$$\varphi(R) = \int_0^R \frac{dR'}{\alpha^2(R')} \quad . \quad (12b)$$

The phase parameter $\beta(E)$ is then defined as the asymptotic accumulated phase:

$$\beta_d = \varphi(\infty) \quad (13)$$

Bound levels occur whenever $F(R)$ vanishes at infinity, that is, when

$$\varphi(\infty) = (n+1)\pi \quad (n = 0, 1, \dots), \quad (14)$$

where n is the number of nodes of the wave function. Greene, Rau and Fano have shown that the phase parameter β of Eq. 13 is the quantity required in Eq. 9 to replace Eq. 10 for the case of non-Coulombic potential. Note that if the irregular wave function $g(R)$ is needed, it is given directly by

$$G_d(R) = - (2/\pi)^{1/2} \alpha(R) \cos \varphi(R) \quad (11b)$$

Now, at this point we are in a position to solve the QDT linear system (9) in the discrete range and to obtain the Rydberg and valence levels by scanning the spectral range of interest.

The higher spectral ranges, where dissociation and ionization channels are open, are treated exactly as in the work of Giusti-Suzor and Jungen⁹. The only difference arises in the evaluation of the transition moments. In order to determine the oscillator strength in the discrete range or the cross section in the continuum, QDT introduces the transition moments D_α corresponding to the eigenchannels $|\alpha\rangle$ of the second step of the treatment. In their paper Giusti-Suzor and Jungen have approximated these transition moments D_α by :

$$D_\alpha = \sum_\gamma \langle \alpha | \gamma \rangle D_\gamma \quad , \quad (15)$$

where D_γ is the transition moment associated with the eigenchannels $|\gamma\rangle$ of the first step. In doing this they have supposed that the additional quantum defect μ_α in the

wave function (1a) has no effect on the D_α transition moments. Starace¹⁹ has shown that the correct expression for D_α is :

$$D_\alpha(E) = \sum_\gamma (D_\gamma(E) + P \int \frac{K^{(2)}(E') D_\gamma(E')}{E - E'} dE') \langle \alpha | \gamma \rangle \cos \pi \mu_\alpha . \quad (16)$$

For the evaluation of the D_α transition moments we shall below set $K^{(2)} \equiv V$ in Eq. 16. This means that the $K^{(2)}$ matrix is evaluated here to second order and the D_α to first order. By comparison, Glusti-Suzor and Jungen have calculated their $K^{(2)}$ matrix to first order and their D_α to zeroth order.

Before concluding this brief review of the two-step MQDT, we mention an alternative type of quantum defect which will be useful below. This is the so-called η defect introduced by Seaton¹⁵, which corresponds to a different normalisation of the Coulomb functions than that implied by the quantum defect μ of Eq. 3b. Denoting Coulomb basis functions corresponding to the η defect by $f^{(0)}$ and $g^{(0)}$, respectively, we have the following relationship between the two types of function :

$$f = A^{1/2} f^{(0)} \quad (17)$$

$$g = A^{-1/2} g^{(0)} ,$$

where according to Seaton the function $A(\nu, \epsilon)$ is given by

$$A(\nu, \epsilon) = \prod_0^{\infty} \left(1 - \frac{\epsilon^2}{\nu^2} \right) . \quad (18)$$

Use of the η defect presents two advantages. The first is that a part of the energy variation at short range of the f and g functions is explicitly included in the coefficient A . Consequently f^0 and g^0 and the related η defect have a smoother energy dependence than f , g and μ (some examples are given in Seaton¹⁵ review). At threshold ($\nu \rightarrow \infty$, $\epsilon \rightarrow 0$), A equals unity, and the η and μ defects coincide. As

mentioned by Seaton, the second advantage is that spurious solutions of the linear system (9) at low energy may be eliminated. A drawback is that owing to the energy dependence of A even a single unperturbed Rydberg series (i. e. Eq. 9 for a single channel) is no longer represented by an analytic expression. The choice of $f^{(0)}$, $g^{(0)}$ and η leads to a slight modification in Eq. 9 for the ionization channels, where $\sin\pi\nu_l$ must be replaced by $A^{-1/2}(\nu_l) \sin\pi\nu_l$ and $\cos\pi\nu_l$ by $A^{1/2}(\nu_l) \cos\pi\nu_l$, respectively.

II. 2 DIABATIC AND ADIABATIC POTENTIAL ENERGY CURVES

The preceding section has dealt with the vibrational-electronic quantum defect treatment of perturbations between vibronic Rydberg and valence levels. We have presented a two-step approach based on diabatic or crossing potential energy curves. These are, on the one hand the valence state potential energy curves $U_d(R)$. On the other hand, the infinite manifold of Rydberg potential curves $U_n(R)$ is related to the η defect by

$$\frac{\tan\pi\nu_n(\epsilon)}{A(\epsilon)} + \tan\pi\eta(\epsilon, R) = 0 \quad (19a)$$

$$U_n(R) = U^+(R) - \frac{1}{2\nu_n^2} \quad , \quad (19b)$$

where n denotes the n 'th solution and $A(\epsilon)$ is the normalization factor of Eq. 18. We are also interested in the adiabatic, or non-crossing, curves which would be obtained in an ab-initio calculation of the electronic structure. The adiabatic curves implicit in our treatment can be evaluated by carrying out the MQDT treatment of Sec. II. 1 for fixed R , with R varying as a parameter. We return to Eq. 6 where we

have now a single ionization channel, i , and two valence state channels, d . Eq. 6a becomes

$$V_{id}(E) = V_d(\epsilon, R) \quad , \quad (20)$$

and Eq. 6b remains unchanged. The K matrix of Eq. 7 has now dimension 3 by 3, and we have

$$\begin{aligned} K_{id}^{(2)}(E) &= -\pi V_d(\epsilon, R) \\ K_{ii}^{(2)}(E) &= -\pi \sum_d \frac{V_d^2(R)}{E - U_d(R)} \\ K_{dd'}^{(2)} &= 0 \end{aligned} \quad (21)$$

From Eq. (1) we see that $\eta_\alpha = (1/\pi) \arctg K_{ii}^{(2)}$ is to be inserted for μ_α in Eq. 3b. Since the motion of the nuclei is frozen we have $\beta_d = 0$ for the valence channels, with the result that non-trivial solutions of the linear system Eq. 9 arise only in the perturbed Rydberg channel. From Eq. 9 we obtain easily

$$\frac{\tan \pi \nu_i(\epsilon)}{A(\epsilon)} + \tan \pi \left\{ \eta(\epsilon, R) - \sum_d \frac{V_d^2(R)}{E - U_d(R)} \right\} = 0 \quad (22)$$

This formula has been given by Mies²⁰; it is a one channel expression, whereby the two valence states give rise to resonant contributions to the quantum defect.

113. SPIN ORBIT COUPLING

Since this work deals with doublet states it is necessary to account for the electron spin. If the non-rotating molecule is considered, the theoretical treatment of the preceding section must be carried out for $\Omega=1/2$ and $\Omega=3/2$ states separately, and there will be two independent sets of potential energy curves $U_{1/2}(R)$ and $U_{3/2}(R)$ as well as quantum defects $\eta_{1/2}(R)$ and $\eta_{3/2}(R)$, respectively. We write

$$U_{3/2}(R) = U_{1/2}(R) + A(R) \quad , \quad (23)$$

where $A(R)$ is the spin-orbit coupling constant. It turns out that the global behaviour of $A(R)$ between $R=0$ and $R=\infty$ is not known a priori. For small internuclear distances the valence states are energetically well separated so that a description of the spin orbit coupling according to Hund's case(a) is appropriate. At large R the situation becomes more complex. The B and L valence states have the same dissociation limit, namely $N(^2D) + O(^3P)$. Near the limit the spin orbit interaction becomes comparable and even greater than the separation of electronic states, so that a description according to Hund's case(c) becomes more appropriate. Field, Gottscho and Miescher²¹ have tabulated expressions for the spin-orbit interaction matrix elements between the three single-configuration valence states B, L and P arising from the $N(^2D)+O(^3P)$ limit. It turns out that the separated atom spin-orbit splitting cannot be reproduced in this single configuration picture. As suggested by Mulliken²², the reason may be a major configuration mixing between the different valence states at large R , which is not included in the formulas of Field, Gottscho and Miescher who assumed the single configuration $(5\sigma)^2 (1\pi)^3 (2\pi)^2$ for the B, L and P states. Indeed, inspection of the diagram relating the united-atom to the separated-atom orbitals, shows that the 5σ molecular orbital correlates with $\sigma 2p_O$ at large R , while 1π with correlates with $\pi 2p_O$ and 2π correlates with $\pi 2p_N$. Thus at

large R the configuration of B, L and P can be described by $(\sigma 2p_O)^2(\pi 2p_O)^3(\pi 2p_N)^2$ which leads to $(2p_O)^5(2p_N)^2$ in the limit of separated atoms. This configuration, however, correlates with the ionic dissociation limit $N^+ + O^-$ rather than with the limit $N + O$ which corresponds to $(2p_N)^3 + (2p_O)^4$. This means that major configuration mixing has occurred. A similar problem has been encountered by Roche and Lefebvre-Brion²³ in the PO molecule. These authors have shown that the configuration mixing between the different valence states of PO changes considerably with the internuclear distance, and thereby gives rise to a strong R dependence of the corresponding spin orbit constants. For the present purpose it will be simply assumed that the components $\Omega = 1/2$ and $\Omega = 3/2$ of the B and L valence states correlate with the lowest dissociation limit, namely $N(^2D_{5/2}) + O(^3P_2)$, and that the spin splitting structure is fully embodied in the R variation of the spin-orbit constants of the B and L states, respectively.

The situation is more straightforward with regards to the $np\pi$ Rydberg series which converges to the spinless $^1\Sigma$ ground electronic state of NO^+ . Any spin-orbit coupling in the Rydberg states is therefore tantamount to an electron-core interaction. It is mainly induced by the Rydberg-valence state interactions, but a small spin-orbit coupling characterizing the unperturbed Rydberg channel may also be present. This latter contribution is included by allowing the quantum defect η to be slightly different for $\Omega=1/2$ and $\Omega=3/2$.

II. 4 MOLECULAR ROTATION AND UNCOUPLING PHENOMENA

The vibronic as well as the spin fine structures are profoundly modified by molecular rotation. In a first stage we include rotational motion according to a Hund's case(a) description. We add the rotational energy $\hbar^2/2\mu R^2[J(J+1) - \Omega^2 + 1/2]$ to the fixed nuclei potential energy curves $U_D^{(\Omega)}(R)$ of the dissociation channels. In

the ionization channel the corresponding energy must be added to the rotationless potential energy curve $U^+(R)$ of the ionic core; we add an additional correction $+\hbar^2/2\mu R^2$ to $U^+(R)$ for reasons that will become apparent later.

As the total angular momentum J increases, the rotational energy spacings may become comparable or greater than the spin fine structure. As a consequence the spin uncouples from the molecular frame, i. e., a transition from Hund's case(a) to case(b) takes place, and the rotational levels are now given by $B[N(N+1)-\Lambda^2]$ ($\Lambda=1$) instead of $B[J(J+1)-\Omega^2+1/2]$ ($\Omega=1/2, 3/2$). In the ionization channel the orbital motion may also uncouple from molecular frame (transition towards Hund's case(d)), namely when n becomes sufficiently high so that the rotational energy spacings become comparable or larger than the electronic level spacings. In this event the rotational energy goes as $B[N^+(N^++1)-\Lambda^{+2}]$ ($\Lambda^+=0$) instead of $B[N(N+1)-\Lambda^2]$. In quantum-mechanical terms, the rotational spin-uncoupling gives rise to a mixing of $\Omega=1/2$ and $\Omega=3/2$ levels, while the rotational ℓ -uncoupling gives rise to a mixing of levels corresponding to different values of Δ . We shall not consider the effects of ℓ -uncoupling in detail in this paper, that is, we shall treat only those levels of the p ionization channel for which no quantum mechanical mixing occurs, i. e., for which $N^+ = N$. This is the case for the levels whose rotational level parities behave as in a $^2\Sigma^-$ state and which in case(b) correspond to the $p\Pi^-$ component. Rotational ℓ -uncoupling solely contributes a diagonal correction $+\hbar^2/2\mu R^2[\ell(\ell+1)-\Lambda^2]$ to these levels, i. e., $+\hbar^2/2\mu R^2$ when $\ell=\Lambda=1$ is taken (see for example the paper of Fredin et al²⁴ for details). This correction has already been added to the potential of the ionic core: it ensures that the $p\Pi$ Rydberg levels converge to the correct rotational ionization limits $E_{v^+}+BN^+(N^++1) = E_{v^+}+BN(N+1)$.

Rotational spin-uncoupling, like ℓ -uncoupling, is in principle treated best in the framework of MQDT. The main element of such a treatment is the case(a)-case(b) frame transformation which projects states $|\Omega\rangle$ onto states $|N\rangle$ and is

entirely analogous to the familiar case(b)-case(d) frame transformation which connects states $|\Lambda\rangle$ with states $|N^+\rangle$ (see Greene and Jungen²⁵). Here we prefer instead a perturbation approach to the spin-uncoupling. In the perturbation approach the rotational spin-uncoupling is induced by the operator $J^+S^-+J^-S^+$ of the rotational Hamiltonian, which yields matrix elements of the form

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [(J-1/2)(J+3/2)]^{1/2} \quad (24a)$$

between $\Omega=1/2$ and $\Omega=3/2$ levels. We must thus evaluate elements of the type:

$$- [(J-1/2)(J+3/2)]^{1/2} \langle \Psi_{1/2}(E_1) | \frac{1}{R} | \Psi_{3/2}(E_2) \rangle \quad (24b)$$

where $\Psi_{1/2}(E_1)$ and $\Psi_{3/2}(E_2)$ are two MQDT wavefunctions defined by Eq. 3 with coefficients $A_\alpha^{(\Omega)}(E)$ which are solutions of the linear system (9) set up for each value of Ω . Strictly speaking these wavefunctions Ψ_Ω are defined only outside the reaction zone, i.e., for $R > R_C$, whereas we require them for small R values in the integration over $1/R^2$. We avoid this difficulty by neglecting the small admixture of the irregular valence state vibrational function $G_d(E_d, R)$ to $\Psi_{1/2}$ and $\Psi_{3/2}$ in Eq. 24b, which is proportional to $\sin\pi\mu_\alpha$. We set $\mu_\alpha = 0$ in Eq. 3b and write Eq. 3a explicitly as a sum over ionization channels v^+ and dissociation channels d . Thus making use of Eq. 4 we have

$$\begin{aligned} \Psi_\Omega(E) = & \sum_{v^+} \phi_{\text{core}}(q, R) \chi_{v^+}^{(N^+)}(R) \sum_{\alpha} A_{\alpha}^{(\Omega)}(E) \{ f_{\alpha}(\epsilon_{v^+}, r) c_{i\alpha}^{(\Omega)} - g_{\alpha}(\epsilon_{v^+}, r) s_{i\alpha}^{(\Omega)} \} \\ & + \sum_d \phi_d^{(\Omega)}(q, r, R) F_d^{(J, \Omega)}(E_d, R) \sum_{\alpha} A_{\alpha}^{(\Omega)} \langle i | \alpha \rangle^{(\Omega)} \end{aligned} \quad (25)$$

where $\phi_{\text{core}}(q, R)$ is the electronic NO^+ ion function and $\phi_d(q, r, R)$ is the electronic

valence state function as defined in table I of Giusti-Suzor and Jungen⁹. Based on Eq. 25 it is now easy to evaluate the matrix elements of $1/R^2$. We consider that spin uncoupling takes place only within the electronic states. Making use of their orthonormality we obtain

$$- [(J-1/2)(J+3/2)]^{1/2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \sum_i A_{\alpha}^{(1/2)}(E_1) A_{\alpha'}^{(3/2)}(E_2) \langle i | \alpha \rangle^{(1/2)} \langle i | \alpha' \rangle^{(3/2)} \int dR \frac{X_i(R, E_1) X_i(R, E_2)}{R^2} \quad (24c)$$

where X_i stands respectively for the vibrational wavefunction of the ionic core X_{v+} , or of the valence state F_d , depending on whether i represents an ionization or a dissociation channel. This procedure is analogous to that used by Giusti-Suzor and Jungen when they evaluated the transitions moments using Eq. 15 of the present paper instead of Eq. 16. The main point is that the mixing of the channels embodied in the coefficients $A_{\alpha}^{(\Omega)}$ is retained; only the small modification of the vibrational wavefunctions due to the Rydberg-valence interactions is neglected.

The rotational structure is calculated for each J value by constructing the interaction matrix built on all the $^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ levels lying in the spectral range from 45000 to 71600 cm^{-1} . The diagonal elements are the MQDT term values of these levels. The off diagonal elements are zero for the levels of same Ω value and are given by Eq. 24c for levels of different Ω . The eigenvalues of this matrix can then be directly compared to the experimentally observed term values.

II. 5 NUMERICAL DETAILS:

The MQDT calculation requires a set of parameters which describes the $n\pi\pi$ Rydberg series, the B and L valence states and the Rydberg-valence interaction energies. These parameters are determined in this work by a least squares fit to the experimental $^2\Pi$ vibronic levels of NO. These have been observed for the most part by Miescher and coworkers^{11,12,13,14} in absorption but we shall also include a number of levels observed by multiphoton ionization by Ebata et al²⁶ and Cheung et al²⁷.

II. 5. 1 QUANTUM DEFECTS AND POTENTIAL ENERGY CURVES

The $\text{NO}^+ X^1\Sigma^+$ potential energy curve is quite well known²⁸. It serves to generate the vibrational functions $\chi_{v^+}(R)$ and energies E_{v^+} . The ionization potential is also precisely known³⁶. Therefore the $n\pi\pi$ Rydberg channel is completely characterized once its quantum defect η is provided. In principle the η defect has a double parametric dependence, on R as well as on ϵ . We use the following expansion near the equilibrium internuclear distance R_e^+ of the $X^1\Sigma^+$ ion core and $\epsilon=0$:

$$\eta(R) = \eta(\epsilon=0, R_e^+) + \frac{\partial\eta}{\partial\epsilon} \epsilon + \frac{\partial\eta}{\partial R} (R - R_e^+) + \frac{\partial^2\eta}{\partial R^2} (R - R_e^+)^2 \quad . \quad (26)$$

According to Eq. 25 the energy dependences of $\partial\eta/\partial R$ and $\partial^2\eta/\partial R^2$ are neglected. The quadratic R dependence in Eq. 25 will serve primarily to reproduce the vibrational intervals of the $3\pi\pi, v=0 \dots 8$ levels. The energy dependence of $\eta(R_e^+)$ will serve for the correct representation of the electronic spacings between the $n\pi\pi$, $n=3, \dots, 6$ levels.

In the treatment outlined in the preceding sections we have identified the

eigenchannels γ by $v+$ implying the use of vibrational functions $\chi_{v+}(R)$ with associated energies E_{v+} as the basis set for the description of the vibrational motion in the ionization channels. For a given total energy E the electron energy ϵ in the channel $v+$ is

$$\epsilon = \epsilon_{v+} = E - E_{v+} \quad . \quad (27)$$

A difficulty arises here in the evaluation of an off-diagonal element $K^{(\pm)}_{v+,v+'}$ with $v+ \neq v+'$ (Eq. 4a), since it is not clear whether $\epsilon = \epsilon_{v+}$ or $\epsilon = \epsilon_{v+'}$ should be taken. In addition, both choices lead to an unsymmetric and hence unphysical $K^{(\pm)}$ matrix. Greene and Jungen²⁹ have shown how a combined (ϵ, R) dependence of the quantum defect can be correctly incorporated into MQDT. In the case of NO there is no need to resort to their full treatment because the energy variation of the quantum defect is quite weak and the off-diagonal matrix elements $K_{v+,v+'}$ are quite small (they are typically one order of magnitude smaller than the diagonal elements). Therefore it suffices to account for the energy variation of the quantum defect in the diagonal matrix element $K^{(\pm)}_{v+,v+}$ where $\epsilon = \epsilon_{v+}$ can be taken.

Finally, each of the four quantum defect parameters to be fitted according to Eq. 26 occurs in principle twice, once for $\Omega=1/2$ and once for $\Omega=3/2$. Since the spin-orbit coupling in the ionization channel is very small we have assumed that the derivatives of η with respect to R and ϵ are the same for $\Omega=1/2$ and $3/2$ states. The ionization channel is then characterized by altogether five parameters, namely $\eta_{1/2}(R_e^+)$, $\eta_{3/2}(R_e^+)$, $\partial\eta_{1/2}/\partial R(R_e^+)$, $\partial^2\eta_{1/2}/\partial R^2(R_e^+)$ and $\partial\eta_{1/2}/\partial\epsilon(\epsilon=0, R_e^+)$.

Since the dissociation limit of the B and L states is well known, the dissociation channels are fully characterized once their potential energy curves are

specified. In the early stage of this work a RKR procedure was used as in the work of Gallusser and Dressler to obtain these potential energy curves from the unperturbed level energies and rotational constants. However, numerical difficulties were encountered at high vibrational energies where the potential energy curve presented unstable irregularities at small R . To avoid this difficulty we have defined the potential energy curves by a set of distinct points $(R, U_d(R))$ which were chosen on a coarse mesh. Typically 15 to 20 points have been necessary to get a good representation of each curve. A cubic spline procedure was then used to obtain the potential on a much finer mesh, consisting typically of 1400 points. This representation of the potential served subsequently for the integration of Milne's equation (12) which yielded the nuclear wavefunctions $F_d(E, R)$ as well as the accumulated phase β required in the MQDT treatment. Each point $U_d(R)$ on the coarse mesh was treated as a parameter and was adjusted in the fitting procedure. A disadvantage of this approach is that by comparison with the RKR procedure it requires about twice the number of parameters for the representation of a potential energy curve. On the other hand these parameters have an obvious physical meaning and since they are constricted to lie on a smooth curve they are in fact strongly inter-related.

II. 5. 2 ENERGY AND R DEPENDENCE OF RYDBERG-VALENCE INTERACTIONS

At this stage only the Rydberg-valence state interaction remains to be conveniently parametrized. The following combined dependence on ϵ and R has been assumed

$$V_d(\epsilon, R) = \begin{cases} V_d(R) & \epsilon \leq \epsilon_0 \\ V_d(R) e^{-a(\epsilon - \epsilon_0)^2} & \epsilon > \epsilon_0 \end{cases} \quad (28a)$$

$$V_d(R) = \begin{cases} V_d & R \leq R_0 \\ V_d e^{-b(R-R_0)^2} & R > R_0 \end{cases} \quad (28b)$$

where $d=B$ or L and the following parameters have been adopted (In atomic units) :
 $a= 49170$, $\epsilon_0= 0.142$, $b=25$, $R_0=2.46$. These values were kept fixed throughout the calculations, whereas V_B and V_L have been adjusted such as to best represent the observed perturbations.

The R -dependence $V_d(\epsilon, R)$ in Eq. 28b has been introduced on physical grounds because the interactions must vanish beyond a certain distance $R=R_C$, i. e., outside the "reaction zone". The values adopted for b and R_0 ensure that the Rydberg-valence state interactions are negligible for $R > R_C = 2.65$ a. u. . In practice the appropriate choice of R_C is dictated by the size of the vibrational basis set used for the $n\pi$ Rydberg channel: in order that truncation errors be avoided, R_C must be smaller than the largest outer classical turning point of the truncated set $\{\chi_{v^+}(R)\}$ of vibrational functions of the NO^+ ionic core. We have included functions with v^+ up to 13, i. e., larger than the largest v value encountered in the spectral range of interest ($v = 8$). It should be noted that the diabatic potential energy curves resulting from the fit of course depend somewhat on the choice of R_C . To the extent, however, that the present treatment is complete, the adiabatic curves given by Eq. 22 should be independent of R_C . The significance of Eq. 28 is that it serves to pass from a diabatic description of the Rydberg-valence state interactions used for $R < R_C$ to a adiabatic one used for $R > R_C$. Non-adiabatic effects are neglected only for $R > R_C$, i. e., outside the "reaction" zone. Considering the large energy separation of the Rydberg and valence states curves in this range as well as their smooth evolution with R , we estimate that these effects should be quite small. These considerations underline the well known fact that the diabatic states, while being very useful for the treatment of

non-adiabatic interactions, can never be chosen strictly in a unique fashion. By contrast, the corresponding adiabatic curves are only of limited use for the realistic calculation of vibronic levels, but they are conceptually perfectly defined.

According to Eq. 28a the Rydberg-valence state interactions are cut off at energies below 32000 cm^{-1} , i.e., in the range far below the lowest $3p\pi$ Rydberg curve (cf. Fig. 2a). The justification of this choice is the following. In the initial calculations the electronic interactions were assumed to remain constant over the whole spectral range of total energy of interest. Somewhat surprisingly it was then found that for R values larger than the crossing point with the $3p\pi C$ state curve, the B state curve (given by the lowest solution of Eq. 22) was actually shifted upwards from its unperturbed position, in contradiction with the physical expectations. Correspondingly the B0 to B5 levels exhibited positive positive perturbation shifts. Fig. 3 is designed to show how this behaviour arises.

Fig. 3. a represents the graphical solution of Eq. 22 for $R=2.2 \text{ a.u.}$ in the case where the Rydberg-valence state interactions are assumed to vanish and the resonant term in the argument of the second term function in Eq. 22 is therefore absent. The horizontal straight line corresponds to the second term, $-\tan\pi\eta$, while the resonating full (dashed) lines represent the first term $\tan\pi\nu/A$ ($\tan\pi\nu$), respectively. The solutions are given by the crossing of the curves: it can be seen how use of the η defect, corresponding to inclusion of the normalisation factor $A(\epsilon, \ell)$ from Eq. 18 in Eq. 22, eliminates the spurious Rydberg solution ' $2p\pi$ ' near $\epsilon=-70000 \text{ cm}^{-1}$ which occurs when the μ defect is used.

Figs. 3b and 3c represent the graphical solution of Eq. 22 with the η defect for the case where the Rydberg-valence state interaction does not vanish and is independent of the energy. The second (quantum defect term) of Eq. 22 now also exhibits a resonating behavior: Fig. 3b corresponds to a small R value for which the B state lies just below $3p\pi C$, while Fig. 3c corresponds to a large R value for which B

lies far below C. The perturbation shifts are indicated by arrows. In Fig. 3b their signs are exactly as physically expected. On the other hand, it is clear from Fig. 3c that the upward shift of the solution representing the B state is due to interaction with the unphysical '2p π ' solution, in spite of the fact that the solution itself does not actually occur. This physically unsatisfactory situation is improved by the use of Eq. 28a. It should be stressed, however, that inclusion of energy dependent Rydberg-valence state interactions merely modifies the fitted diabatic (crossing) curves; the resulting adiabatic (non-crossing) remain the same.

All the parameters which are necessary to evaluate the second order matrix $K^{(2)}$ of Eq. 7 have now been specified. In the first stage of the quantum defect calculation this $K^{(2)}$ matrix has been evaluated on a coarse energy mesh, with successive points separated by 2000 cm^{-1} . The range of energy over which the integration was carried out was chosen sufficiently large so that the shifts of the Rydberg levels due to the Rydberg-valence state interaction off the energy shell (Eq. 7b) were converged. It was found that in order to achieve this convergence the range of integration had to extend from 45500 up to 140500 cm^{-1} . In the second stage of the calculation the range between 45000 and 71600 cm^{-1} was scanned with an energy step of 10 cm^{-1} . At each energy the matrix $K^{(2)}$ was interpolated by a cubic spline procedure from the values calculated on the coarse mesh in the first stage. Diagonalization then yielded the eigen phases η_α and the corresponding eigen vectors $U_{\gamma,\alpha}$ necessary to evaluate the $C_{l,\alpha}$ and $S_{l,\alpha}$ matrix elements. The phase parameters $\beta_d(E)$ for the B and L valence states were also calculated by Milne's method at each energy. Finally all these quantities served to construct the MQDT linear system (9) whose solution subsequently yielded the vibronic level structure.

As the consequence of the mixing of the $\Omega=1/2$ and $\Omega=3/2$ components by molecular rotation (spin-uncoupling) the $^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ levels cannot be treated separately. However, for the lowest J values the s-uncoupling is weak, and for $J=1/2$

It is altogether absent. We have therefore initially fitted the levels ${}^2\Pi_{1/2}, J=1/2$ and ${}^2\Pi_{1/2}, J=3/2$. Subsequently, the $\Omega=3/2, J=3/2$ levels were fitted and the spin orbit constants $A(R)$ extracted. In this way a good preliminary set of parameters was obtained using a least squares procedure. In a final step the $\Omega=1/2$ and $\Omega=3/2$ levels were included simultaneously in a full rotational calculation including also the spin uncoupling. The parameters were then fitted directly to the rovibronic levels observed for $J=1\frac{1}{2}$ and $J=8\frac{1}{2}$. These levels were chosen because they have been observed for almost every Rydberg and valence state vibronic level. Note that no reference is made to the concept of "molecular constants" in this procedure. Instead, potential functions and quantum defect functions are fitted directly to the observed rovibronic term values. As a drawback, it has been found that the least squares fitting procedure became too difficult to handle numerically. The last fine adjustments of the parameters therefore had to be carried out by a trial and error method. This concerns particularly the L state for which the data are not so complete.

III RESULTS

III.1 MQDT PARAMETERS

Table I contains the parameters used to represent the potential curve of the $X^1\Sigma^+$ state of NO^+ as well as the defects η representing the $p\pi$ Rydberg channel and the Rydberg-valence state interactions resulting from the fitting procedure. Table II gives the fitted diabatic potential energy curves of the $B^2\Pi$ and $L^2\Pi$ states as well as their spin-orbit coupling constants. As has been mentioned in the section II.1, the η quantum defect and the μ quantum defect coincide at threshold ($\epsilon=0$). We find indeed that our value $\eta(\epsilon=0) = 0.73$ is very close to that reported by Gallusser and Dressler in their table VII (0.72). The derivative $\partial\eta/\partial R$ of the η quantum defect is determined here with a negative sign as in the work of Giusti-Suzor and Jungen, indicating that the $p\pi$ Rydberg orbitals in NO are very slightly bonding. The magnitude of the derivative however is 40% smaller than estimated by Giusti-Suzor and Jungen on the basis of the deperturbed molecular constants given by Gallusser and Dressler for the $3p\pi C$ state. The differences $\mu_{3/2} - \mu_{1/2}$ and $\eta_{3/2} - \eta_{1/2}$ given in Table I characterize the spin-orbit coupling in the $p\pi$ ionization channel. It can be seen that the present value is about three times smaller than the analogous quantity which can be derived from the parameters given by Gallusser and Dressler. We shall come back to this discrepancy in section III.3 below. Table I further shows that the Rydberg-valence state interaction V_B differs by only 10% from the value which can be inferred from Gallusser and Dressler's fit. By contrast the present value of V_L is almost a factor of two larger than the previous value. This difference is no doubt related in part to the fact that since Gallusser and Dressler's work new experimental data concerning the L state have become available. Ebata et al²⁶ and Cheung et al²⁷ have observed additional levels using a multiphoton ionization technique which had escaped detection in earlier photoabsorption measurements, mainly because of the

lack of oscillator strength. The new observations have improved the knowledge of the higher vibrational levels of the L state, in particular of L6($\Omega=3/2$), L8($\Omega=1/2, \Omega=3/2$), L9($\Omega=1/2$) and L11($\Omega=3/2$).

The diabatic $^2\Pi_{1/2}$ potential energy curves and the spin orbit constants of the B and L valence states from Table II are represented in Fig. 2a. The R dependence of the spin orbit constant is very similar to that calculated for the corresponding states of PO by Roche and Lefebvre-Brion²³. In their calculation the strong variations of A are a consequence of the strong configuration mixing which sets in large R values (see also section II.3). Fig. 2b gives the corresponding adiabatic curves which are derived at each R value from the curves of Fig. 2a and the interactions V_B and V_L through evaluation of Eq. 22. As has been mentioned already, these non-crossing curves represent only a poor starting point for a calculation of the vibronic level structure, but on the other hand, they should be directly comparable to those obtained in a high-quality ab-initio calculation. The numerical values of the adiabatic curves are given in Table III.

Table I also gives our fitted electronic transition moments for absorption from the ground state to the Rydberg channel and to the B and L states. Following Gallusser and Dressler, we have adjusted the transition moments of the Rydberg channel and of the B state such as to reproduce the oscillator strength measurement of Bethke³⁰. The transition moment to the Rydberg channel is very close to that implied by Gallusser and Dressler's work. On the other hand in order to achieve a satisfactory fit of the B-X vibronic intensities, a linear R dependence of the transition moment D_B had to be introduced. For vertical excitation from the ground state, at $R=2.175$ a.u., we obtain a value $D_B(R_0(X)) = -0.073$ a.u. very close to the value given by Gallusser and Dressler. The comparison with the observed values is made in Table IV. The agreement is good for the Rydberg levels and less satisfactory for the higher B vibrational levels, where Gallusser and Dressler have obtained a better

agreement. The transition moment value $D_L = -0.05$ a.u reported in Table I is only qualitative. This value has been chosen such that the L4 and L5 levels observed by Miescher and coworkers photoabsorption obtain a non-negligible oscillator strength. There is not enough quantitative Intensity Information available to fit D_L and to study the Interference effects due to the perturbations. We have assumed the transition moments for the two spin components $\Omega=1/2$ and $\Omega=3/2$ to be equal.

Finally comparison of Table I with Table I of Gallusser and Dressler's paper shows that MQDT yields a more consistent representation of the Rydberg-valence state interactions than the matrix perturbation method used previously. Since the manifold of Rydberg states is treated as a single ionization channel, the spurious sign reversals of the Rydberg-valence state interactions and Rydberg spin-orbit constants present in Gallusser and Dressler's Table I have been eliminated. We now proceed to a comparison of the observed vibronic band origins with those calculated on the basis of the parameters of Tables I and II.

III 2 DISCRETE RANGE

III 2.1 The vibronic $\Omega=1/2, J=1/2$ and $\Omega=3/2, J=3/2$ term values

Table V lists the observed and calculated term values with $J=1/2$ and $J=3/2$ corresponding to the ${}^2\Pi_{1/2}$ and ${}^2\Pi_{3/2}$ Rydberg and valence vibronic states in the range from 45000 and 71600 cm^{-1} . The overall agreement with the experimental term values of Miescher and coworkers^{11,12,13,14}, Ebata et al²⁵ and Cheung et al²⁶ is quite satisfactory. The mean deviation observed-calculated is 4 cm^{-1} , to be compared with the value 11 cm^{-1} obtained by Gallusser and Dressler. In order to assess to what extent the $J=1/2$ levels are affected by the Rydberg-valence state interactions, a set of "deperturbed" $J=1/2$ levels, E°_{calc} , have also been calculated by setting $V_B=V_L=0$ in the MQDT treatment of Section II. These "deperturbed" calculated vibronic origins of course have no strict physical meaning. They are slightly different from those derived by Gallusser and Dressler and they also differ somewhat from the empirical deperturbed energies obtained originally by Miescher and coworkers. Here they serve here as reference energies for the definition of the level perturbation:

$$\Delta E_{\text{calc}} = E_{\text{calc}} - E^{\circ}_{\text{calc}} \quad (29a)$$

where E_{calc} is the $J=1/2$ term value calculated in the full MQDT calculation. These calculated perturbation shifts can be compared to the experimental shifts which we define by:

$$\Delta E_{\text{obs}} = E_{\text{obs}} - E^{\circ}_{\text{calc}} \quad (29b)$$

where E_{Obs} is the observed $J=1/2$ energy level. Fig. 4 presents the perturbation shifts plotted on the abscissa versus the total energy (ordinate) in the range from 45000 to 71600 cm^{-1} . Experimental values are connected by full lines and calculated values are connected by broken lines. It can be seen that all levels are more or less perturbed, and that experiment and theory are in very good agreement. The perturbations involving the $3p\pi C$ state are strongest and they decrease for the $4p\pi K$ state and the higher Rydberg states. This trend is expected because the probability amplitude of the Rydberg electron in the core region decreases as $n^{*-3/2}$.

As already Lagerqvist and Miescher¹¹ and later Gallusser and Dressler¹² have pointed out, the perturbation shift is the sum of two contributions. The first contribution arises "on the energy shell" and accounts in essence for the local perturbations. In the present treatment it corresponds to the first order term Eq. 7a of the $K^{(2)}$ matrix. The second contribution originates "off the energy shell" and resumes the effect of distant levels. In our treatment it is embodied in the second order term Eq. 7b of the $K^{(2)}$ matrix. As again Gallusser and Dressler have remarked, the second order contribution to the interaction may also affect local interactions. The effect of first and second order interactions may be illustrated using the C0 and C1 levels as examples. Fig. 5 shows the first order interaction $V_{v+,B}(E)$ evaluated according Eq. 6a and plotted versus the total energy E for $v+=0$ and $v+=1$ respectively. It can be seen that the interactions "on the energy shell" (essentially C0-B7 and C1-B10) are quite small. The large calculated negative perturbation shifts of the order of 100 cm^{-1} are the result of second order interactions ("off the energy shell") represented in Fig. 5 by the large maxima which occur near 85000 cm^{-1} for $v+=0$, and near 65000 and 90000 cm^{-1} for $v+=1$. This behavior was already borne out in the calculation of Gallusser and Dressler. It is much more pronounced in the present calculation since we include also the interactions involving the dissociation continua of the B and L states which were neglected in the earlier work.

At higher energies the interacting pairs C3-B15, C5-B21 and K1-B25 are clear cut examples of local perturbations in which the contribution "on the energy shell" dominates. They are recognized in Fig.4 by the characteristic resonance patterns of the perturbation shift, which oscillates between negative and positive values of about equal magnitude. Note, however, that B21 does not interact primarily with its nearest neighbor, which is K0, but rather interacts with the more distant level C5. At yet higher energies this sort of behaviour becomes general, i. e. , the regime of what Gallusser and Dressler have termed 'multistate interactions' is approached. A very well known example for this is the C6-B24-L5 interaction which has been studied extensively by Miescher and coworkers (see in particular the paper by Dressler and Miescher¹⁴). Our interpretation of this interaction differs somewhat from that given by Gallusser and Dressler who argue that the observed perturbation shifts are due to direct coupling between the states involved. The situation is less clear cut in the present calculation. Only one half of the C6 perturbation shift arises from its direct coupling with the B24 and L5 levels, while the other half shift originates "off energy shell", from interaction with the L state dissociation continuum (similar as for the C0 level). for this reason the perturbation shift of the C6 level is here calculated to be considerably larger than in Gallusser and Dressler's work

As already Gallusser and Dressler have shown, the L state has a very weak intrinsic oscillator strength and thus can be observed only through perturbations with the Rydberg levels. The perturbation pattern of Fig.4 shows clearly why in spite of the interactions the L state levels are difficult to observe in absorption. According to Fig.4 only the L4, L5, L7, L8 J=1/2 levels are strongly perturbed. Miescher and coworkers have indeed observed only the L3, L4 and L5 levels for the lowest J values. L7 interacts with C7 which itself has a weak oscillator strength and cannot lend intensity to L7. L8 has been detected by Cheung et al²⁶ by a multiphoton ionization technique. This level had not previously been assigned in the absorption

spectrum owing to overlapping structures.

III. 2. 2 ISOTOPE EFFECTS

The present calculations fully confirm the new vibrational numbering of the L state proposed recently by Dressler and Miescher¹⁴ which differs from the earlier tentative numbering adopted by Lagerqvist and Miescher¹³. Their new assignment was based on the study of the isotope shifts of the L4, L5 and L6 levels observed in the spectra of $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ and $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$. The available experimental $J=1/2$ and $3/2$ $^2\Pi$ levels of these two isotopes are collected in Table VI and compared with our calculations. These calculated term values were obtained with the parameters of Table I simply by changing the reduced mass. The isotopic ratios $\rho=0.9821$ and 0.9737 were used for the $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ and $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ isotope, respectively. It can be verified in the Table that the levels L4, L5 and L6 are very well reproduced by the calculation in both isotopes. The deviations observed-calculated are indeed much smaller than the vibronic perturbations affecting the L levels shown in Fig. 4.

The overall agreement between the observed and calculated vibronic structure in the two isotopes is also quite good. A mean deviation observed-calculated of 8 cm^{-1} for $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ and 14 cm^{-1} for $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ is obtained, to be compared with the values 14 and 19 cm^{-1} , respectively, obtained by Gallusser and Dressler. This result is satisfactory considering that the isotope data have not been used in the fitting; the internal consistency of our treatment is thereby confirmed. A close inspection of Table VI shows that the increased mean deviations between observed and calculated term values in fact stem from a small number of major discrepancies. In the $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ it is the $Q_0(J=3/2, \Omega=3/2)$ level which stands out since it is calculated 25 cm^{-1} below its observed position. This level was originally assigned as L6 by Dressler and Miescher¹². Our calculation, like that of Gallusser

and Dressler, indicates that this assignment cannot be correct. The large observed oscillator strength also shows that this level must have a predominant Rydberg character. The $Q_0(J=1/2, \Omega=1/2)$ level is calculated only 2 cm^{-1} from its observed position; it is the spin-orbit splitting of 43 cm^{-1} determined by Miescher and coworkers which is surprisingly large for a Rydberg level and is not well reproduced by our calculations as well as by those of Gallusser and Dressler. In the $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ isotope, major discrepancies between experiment and theory concern the levels $B_{21}(\Omega=1/2, \Omega=3/2)$, $C_6(\Omega=1/2, \Omega=3/2)$, $B_{24}(\Omega=1/2)$ and $B_{26}(\Omega=3/2)$. In the two latter cases the present calculation agrees in fact much better with the level energies given in the earlier Ref. 12 than with the more recent values reported in Ref. 13. For instance $B_{26}(J=3/2, \Omega=3/2)$ is calculated at 66948 cm^{-1} , observed at 66940 cm^{-1} in Ref. 12 and at 66975 cm^{-1} in Ref. 13. In the $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ isotope the corresponding level is calculated exactly at the energy observed by Ebata et al²⁵.

III. 2. 3 ROTATIONAL STRUCTURE

The preceding discussion has dealt uniquely with the lowest, $J=1/2$ and $J=3/2$, levels derived from the $^2\Pi$ Rydberg and valence states. We shall now examine the effect of the Rydberg-valence state interactions on the rotational structure, and see how the perturbations evolve from the low to the high J values. The vibronic structure has been calculated from $J=1/2$ to $J=10\pm/2$, including the spin uncoupling as outlined in section II. 4. The results are presented in Figs. 6-13. In the right panel of each figure the total level energies are plotted versus $J(J+1)$. The points corresponding to the calculated term values are joined adiabatically while the open circles or squares, respectively, correspond to the experimental observations from Miescher and coworkers^{11,12,13,14} and Cheung et al²⁶. In the left panel the oscillator strengths corresponding to the lowest J levels are represented by sticks at

the calculated transition energy. The oscillator strengths of the $^2\Pi_{3/2}$ levels presented in figures represent only 10% of those calculated, since we have assumed a Boltzman population for the $\Omega=1/2$ and $\Omega=3/2$ spin components of NO ground electronic state which corresponds to liquid nitrogen temperature. Spin uncoupling has been neglected in the evaluation of band intensities, since it was not intended to calculate a full rotational spectrum.

(a) C0~B7

The interacting pair C0~B7 provides a unique opportunity for studying the spin-orbit coupling in the $p\pi$ Rydberg channel. No near coincidence between Rydberg and valence $\Omega=1/2$ states occurs for $J=1/2$ while for $J > 1/2$ both the $\Omega=1/2$ and $\Omega=3/2$ components are involved. In Fig. 6 the C0($\Omega=1/2, \Omega=3/2$) and B7($\Omega=3/2$) level sequences are seen to cross and to perturb each other in the range between $J=2\frac{1}{2} \rightarrow 5\frac{1}{2}$. The level pattern becomes simple again for higher J values where, owing to complete spin uncoupling, the two C0 spin components follow Hund's case(b), i. e., two spin levels corresponding to the same N value (joined by dashed lines in Fig. 6) lie at nearly the same energy. The pattern of Fig. 6 suggests that the lowest, $J=1/2$ and $J=3/2$; levels are also nearly unperturbed. The case(b) pattern observed for $J > 5\frac{1}{2}$ suggests that spin-orbit coupling in the unperturbed Rydberg must be small. Ackermann and Miescher³² have exploited the peculiar configuration of rovibronic levels depicted by Fig. 6 in order to determine the unperturbed spin-orbit coupling constant A of the C0 level. They performed a local deperturbation involving just the four rovibronic level sequences arising from the C0 and B7 levels. They obtained $A = 2.5 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ and they have also reported a more precise value $A = 3.2 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ based on the analysis of the rotational structure of the isotopes where the coincidence C0-B7 is removed by the vibrational isotope shift. Amiot and Verges³³ have recently given the value $A = 3.19 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ determined with a

similar method.

This value must now be confronted with the quantum defect difference $\eta_{3/2}(R_{\infty}^+) - \eta_{1/2}(R_{\infty}^+)$ from Table I which is determined in the present global approach. This test of the theory is crucial since we have seen that in our calculation the C0 level is not pure but is in fact significantly perturbed by the high lying valence levels. The η values of Table I imply a deperturbed value $A=3.2 \text{ cm}^{-1}$ for the $3p\pi, v=0$ (i. e., C0) level in very good agreement with the values given by Ackermann and Miescher, and Amlot and Verges. Fig.6 shows that our calculation reproduces the observed spin-rovibronic fine structure quite accurately.

In their vibronic coupling calculations Gallusser and Dressler determined a deperturbed spin-orbit coupling constant $A=7.6 \text{ cm}^{-1}$ for the $3p\pi C$ state, i. e., a much larger value than the values discussed above. As they point out, their value is required in their treatment in order to account for the spin-orbit splittings in the higher B and C levels. The fact that this is not necessary in our approach which in principle is more complete, brings our Rydberg spin-orbit coupling into line with the empirical value of Ackermann and Miescher and also with the atomic spin-orbit coupling parameter $\xi \approx 2 \text{ cm}^{-1}$ characterizing the 3p orbital in the N and O atoms.

(b) C5~B21, K0~L3

The C5~B21~K0~L3 rotational structure shown in Fig.7 furnishes a good example of a multistate interaction. The overall agreement between experiment and theory is quite satisfactory. It was pointed out already by Lagerqvist and Miescher¹³ that the L3($\Omega=3/2$) component becomes observable because of the K0~L3 mixing. As explained by Gallusser and Dressler and confirmed by the present work, this mixing is not induced by a direct K0~L3 interaction which is very weak due to the very small vibrational overlap. This interaction is building up through the much stronger C5~B21~L3 and B21~K0 interactions. The role of the C5 Rydberg level is found to be

particularly important: inspection of the B21 and L3 MQDT wave functions shows that the C5 Rydberg level is the largest Rydberg contribution to the B21 wavefunction and is nearly as important as the K0 component in the L3 wave function. Conversely, the two vibronic components which are called C5 do not approach Hund's case(b) for the higher J values. It must be noted that the term value 64300 cm^{-1} of L3($J=3/2, \Omega=3/2$) given by Dressler and Miescher¹⁴ is slightly different from the value 64306.0 cm^{-1} given by Lagerqvist and Miescher¹³. Moreover, inspection of the wave function coefficients indicates that the level lying at 64306 cm^{-1} has more K0($\Omega=3/2$) character than L3($\Omega=3/2$) character. It has been entered in Table V accordingly. Note finally that the calculated oscillator strengths reported here are in qualitative agreement with the observations. The L3($\Omega=1/2$) component has effectively no observable oscillator strength (experimentally it is detected through a perturbation with the F $^2\Delta$ state), while the $\Omega=3/2$ component is calculated with an intensity comparable to the observed K0($\Omega=3/2$) and C5($\Omega=3/2$) components.

(c) C6~B24~L5

The rotational structure of the three mixed levels C6~B24~L5 is illustrated in Fig. 8. The notation adopted in the figure is the same as in Dressler and Miescher's work, namely C6 → L5 for the two lower rovibronic level sequences, B24 for the two intermediate ones and L5 → C6 for the two upper ones. The overall agreement between calculation and experiment is again quite satisfactory. Our calculation indicates, however, that the predominant character of the levels does not correspond to the notation adopted by Dressler and Miescher¹⁴. For low J values our calculation gives the following energetic order of the levels: C6($\Omega=3/2$), C6($\Omega=1/2$), B24($\Omega=1/2$), L5($\Omega=3/2$), B24($\Omega=3/2$) and L5($\Omega=1/2$). This ordering corresponds to B24 with $A = 98 \text{ cm}^{-1}$ and L5 with $A = -113 \text{ cm}^{-1}$ and is in better correspondence with the unperturbed spin-orbit coupling constants of the B and L states (cf. Table II) than the notation adopted by Dressler and Miescher. For example the B23 and B26 levels, which are not strongly affected by the Rydberg-valence state interaction (see Fig. 4), have observed spin splittings of 69 and 72 cm^{-1} , respectively, for $J=3/2$. The effective spin orbit splitting implied by our calculation is much closer to this value than the splitting implied by the notation of Dressler and Miescher. The same argument also holds for the inverted L5 level for which the spin splitting is expected to be about -80 cm^{-1} to be compared to the spin splitting value of 11 cm^{-1} implied by Dressler and Miescher's notation and to the value -113 cm^{-1} implied by our calculated eigenvectors. Similarly, our calculations indicate that for $J \geq 10\frac{1}{2}$ the ordering of the levels is best described as L5($\Omega=3/2$), B24($\Omega=1/2$), L5($\Omega=1/2$), B24($\Omega=3/2$), C6($\Omega=3/2, \Omega=1/2$). This is quite in agreement with the calculation reported by Lefebvre-Brion and Field³¹ in their local perturbation scheme.

Fig. 9 illustrates the level pattern up to $J=17\frac{1}{2}$. A discrepancy of the order of 15 cm^{-1} between experiment and theory appears in the lowest level sequence for

$J > 10\pm/2$. In spite of a considerable effort spent in the fitting of the C6~B24~L5 rovibronic level structure it was found that this discrepancy could not be removed within the present model. We have already seen (cf. Table VI) that C6 and B24 are only poorly reproduced in the $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ isotope. Dressler and Miescher have stressed that the C6~B24~L5 multistate perturbation (to which the D6 $^2\Sigma^+$ level must be added which also occurs in this region) represent a particularly fine example of molecular interactions where Rydberg-valence state couplings, electron spin effects and molecular rotation combine to yield a complex level structure. A detailed quantitative understanding of the observations appears particularly desirable in this case. In view of the present MQDT calculations we may add the following: this example is one of the rare instances in NO where levels of the B and L valence states happen to fall virtually on top of each other (cf. Figs. 1 and 4) and in addition become coupled through their interaction with a Rydberg level. It is therefore tempting to seek an explanation for the discrepancies between experiment and calculation which appear at this point, in the fact that we have not allowed for any direct interaction between B and L states. Indeed, there is no reason for the vibronic interaction between the two $^2\Pi$ states to vanish exactly, and as we have seen in Sec. II. 3, off-diagonal spin-orbit interaction should also contribute to vibronic interactions at large R values.

(d) K1~B25

The interaction K1~B25 is illustrated in fig. 10. As mentioned above, this is a good example of a pairwise interaction. It has been crucial in the work of Gallusser and Dressler for the determination of the electronic interaction energy between the K and B states. In the present treatment, where a single interaction parameter serves to characterize all Rydberg-valence state perturbations, this example furnishes a test of the correctness of the approach. The agreement between experiment and theory (see Fig. 10) is indeed very good. Fig. 10 indicates that the B25($\Omega=3/2$) component has a very weak intensity in agreement with the finding of Miescher and coworkers who could not detect this component.

(e) Q0~L8

The previous examples concerned perturbations observed by Miescher and coworkers and already reported in Gallusser and Dressler's work. Fig. 11 presents the L8~Q0 level structure which in part is known through the recent MPI observation of Cheung et al.²⁷. The level structure of the pair Q0~L8 is strikingly similar to that of the C0~B7. L8 is a key level in the determination of the potential energy curve and spin orbit constant of the L state since both spin components have been observed. Gallusser and Dressler predicted term values of 68529 cm^{-1} ($J=3/2, \Omega=3/2$) and 68614 cm^{-1} ($J=1/2, \Omega=1/2$) for the L8 level. These two values must be compared to 64604.4 cm^{-1} and 68669.1 cm^{-1} obtained by Cheung et al. We fit these new levels quite well since we calculate term values which are respectively 68605.2 cm^{-1} and 68668.0 cm^{-1} . As mentioned above, the difference between the potential energy curves and interaction energies obtained for the L state in the present work and in Ref. 10 originates here. The rotational structure is also well reproduced in our work. Fig. 11 shows that the L8($\Omega=1/2$) component is only weakly perturbed by the Q0 level at low J. On the other hand Fig. 4 indicates that L8 is shifted by $+70 \text{ cm}^{-1}$ by

interaction with more distant levels. Inspection of the coefficients of the L8 wave function reveals indeed that the C7 level is the most important Rydberg interaction partner and therefore that this is a case of a multistate interaction which is not obvious. The weak oscillator strength of the L8 level is also explained since L8 cannot borrow intensity from C7 which itself has little oscillator strength. The calculated intensities of Fig. 11 agree with the fact that only the $Q_0(\Omega=1/2)$ component has been detected in the absorption work.

(f) L11~W0~B34

Fig. 12 illustrates the interactions L11~W0~B34. The L11($\Omega=3/2$) level is at present the last observed vibrational level of the L state. In spite of its weak oscillator strength the $\Omega=3/2$ component has already been found by Miescher³⁴. L11 is only little perturbed by W0 Rydberg as Fig. 4 shows, and therefore the L potential energy curve can be determined nearly up to the dissociation limit. The present calculations reproduce quite well the W0-B34 interaction which Gallusser and Dressler had not accounted for since they excluded the $6p\pi W$ Rydberg state from their calculations. In the lower part of Fig. 12 are also shown the levels L11 and B33. This is the second instance where the spin components of the B and L states happen to occur at nearly the same energy (here B33($\Omega=3/2$) and L11($\Omega=3/2$)). Again a discrepancy between observation and calculation appears, which is major in the sense that it is several times larger than the overall mean deviation.

Finally, Fig. 13 displays the very complex level structure between 71000 and 71600 cm^{-1} , i. e., just below the dissociation limit (71658 cm^{-1}). Lagerqvist and Miescher¹³, referring to an early remark by Mulliken³⁵, called this the "no-man's land" where observed energy levels can no longer be assigned to predicted electronic states even in a first approximation. The labels given in the Figure are highly

approximate for the lowest J values and devoid of any meaning at higher J 's. Nevertheless the observations in absorption are really quite complete. The calculated intensities of Fig. 13 show indeed that owing to the strong interactions the oscillator strength is almost evenly distributed over all $J=1/2, \Omega=1/2$ levels. This is also the region where Gallusser and Dressler's vibronic matrix method ceases to give quantitative results (cf. their Fig. 6). Our MQDT approach still does quite well: the only major discrepancy concerns the levels $J > 5\pm/2$ of the level sequence which very approximately may be called B36($\Omega=1/2$). Having reached the dissociation limit, we are now ready to examine the decay processes which take place in the continuous energy range.

III. 3 THE CONTINUOUS RANGE

The study of the continuous range has been undertaken first by Giusti-Suzor and Jungen⁹ who used MQDT to study the competition between vibrational preionization and electronic predissociation of the $^2\Pi$ Rydberg levels by the B and L valence states. These two decay processes occur simultaneously in the spectral region situated above the dissociation and ionization limits. In Ref. 9 the B and L diabatic potential energy curves, Rydberg-valence interaction energies and quantum defect were taken directly from the paper of Gallusser and Dressler. In Sec. III. 1 we have redetermined the diabatic potential energy curves, Rydberg-valence interaction energies and quantum defects, and we have obtained slightly different results. It appears worthwhile at this point to repeat the calculation of the preionization and predissociation using the new set of MQDT parameters. We use the MQDT approach developed by Giusti-Suzor and Jungen with the difference that the $K^{(2)}$ matrix is now calculated to second order. However the calculated widths of Rydberg levels are only

little changed by this improvement because the most important contribution to the width comes from the "on the energy shell" Rydberg-valence interaction through the matrix element $K_{v^+,d}$ which is equal to $V_{v^+,d}$ in second as in first order. Therefore the present calculations and those of Ref. 9 in principle estimate the predissociation and the preionization widths at the same level of approximation.

Table VII presents decay widths calculated for a number of $n\pi, v$ levels and compares them with the values obtained in Ref. 9 as well as with experimental values where these are available. We first compare the two sets of calculated values. It is evident from Table VII that the two calculations lead in some cases to a rather different result. The most extreme case concerns $5\pi, v=4$ where we obtain a width of 40 cm^{-1} whereas Giusti-Suzor and Jungen obtained 1.5 cm^{-1} . The origin of these discrepancies can be traced to the fact that Gallusser and Dressler did not include in their calculations the effect of the valence state dissociation continua on the Rydberg states. As a consequence their $3\pi C$ curve is too low by roughly 30 cm^{-1} (cf. the perturbation shift of the C_0 level in Ref. 10 and in this work), and its outer limb is slightly displaced towards larger R values. The energy of the crossing point between B and C state curves was determined in Ref. 10 from the $C_4 \sim B_{18}$ interaction which experimentally is known to be minimal (cf. Fig. 4). As a consequence the crossing energy is the same as in the present work, but the repulsive part of the B state curve is also shifted to larger R values (about 0.02 a. u. near the crossing energy). This in turn has consequences on the matrix elements $V_{v^+,d}$ in the continuum which are illustrated by Fig. 14. This figure is analogous to Fig. 5 and displays $V_{v^+,d}$ as function of the energy for $v^+ = 1, 2, 3, 4$, calculated with the present B state curve and with that used by Giusti-Suzor and Jungen. The energies of a few resonances are also indicated in the Figure. One sees in Fig. 14 that in the case of the $5\pi, v=4$ resonance the interaction energy is near a minimum for both B and L state in the calculation of Giusti-Suzor and Jungen, whereas it is near a maximum in the present

calculation. On the other hand, in the case of the $5p\pi, v=3$ resonance, the interactions are accidentally near a maximum in both calculations and yield nearly the same width.

We now compare our calculated widths with the available experimental widths. Miescher and Alberti³⁶ have given estimates of the levels widths based on their photoabsorption spectra. These authors caution, however, that their values which are based on the study of photographic plates, represent visual impressions more than actual measurements. On the other hand, the development of laser techniques has allowed rotationally selective photoionization spectra of NO to be recorded. In some cases it has been possible to determine the level widths directly from the observed line profile. Anezaki et al³⁷ have used a MPI technique and determined the widths of the $np\pi, v=1$ ($n=8, 9, 10$) Rydberg resonances. Miller et al³⁸ have combined the techniques of third harmonic generation (THG) and supersonic jet expansions and have also been able to determine the widths of some Rydberg resonances. All these three type of measurements have been included in Table VII. On the whole the present calculated widths agree rather better with the observations than the values of Glusti-Suzor and Jungen. This is true in particular for the widths determined by Anezaki et al which no doubt are at present the most reliable experimental determinations. The resonance positions calculated for these resonances are also in excellent agreement with the experiment. However, a striking discrepancy arises in the case of the $5p\pi, v=4$ Rydberg resonance for which Miller et al give a width of 3 cm^{-1} in agreement with Miescher and Alberti who reported a value of 1 cm^{-1} , while the present evaluation gives 40 cm^{-1} .

The large discrepancy found for the width of the $5p\pi, v=4$ resonance is puzzling, mainly in view of the reasonable overall agreement obtained for the other resonances, and also because the calculated resonance position is in excellent agreement with the experimental energy. A possible explanation could be that the

absorption band assigned by Miescher and Alberti as the $5p\pi, v=4$ resonance has in reality a different origin. Indeed, as a consequence of the line broadening only a partial rotational analysis has been carried out which does not permit an unambiguous assignment of the upper state symmetry. The spectral resolution in the work of Miller et al is lower, but since their experiment was carried out with a supersonically cooled jet at 4K, only the $J^*=1/2, ^2\Pi_{1/2}$ ground level of NO is significantly populated and a simple rotational band structure may be expected. Only two rotational lines $Q_{21}+R_{11}(N'=1)$ and $R_{21}(N'=2)$ appear in a $\text{case}(b)\leftarrow\text{case}(a)$ $^2\Pi \leftarrow ^2\Pi$ transition with $J^*=1/2$ (neglecting Λ -doubling). Three lines $Q_{11}(N'=0)$, $Q_{21}+R_{11}(N'=1)$ and $R_{21}(N'=2)$ are expected in a $^2\Sigma \leftarrow ^2\Pi$ transition. The expected rotational intensity structure is displayed in Fig. 15 for the two types of transitions. Also shown are some typical cases of $^2\Sigma \leftarrow ^2\Pi$ and $^2\Pi \leftarrow ^2\Pi$ bands observed by Miller et al. It appears that the band attributed to the $5p\pi, v=4$ resonance does not have the appearance of an unperturbed $^2\Pi \leftarrow ^2\Pi$ band, but could equally well be interpreted as a $^2\Sigma \leftarrow ^2\Pi$ band. Miescher and Alberti have based their assignments of broadened bands in the region of the ionization potential mainly on the use of the Rydberg formula combined with a careful study of observed vibrational isotopes shifts. However, a few of the expected Rydberg resonances $n\ell\lambda, v$ have never been identified, and among these is the $5p\sigma, v=4$ which has never been found. This level might be a candidate to explain the absorption band at 77850 cm^{-1} . Since a comprehensive treatment of the predissociated $^2\Sigma^+$ states of NO has not appeared in print to this date, it is not possible to say anything more about this problem from a theoretical point of view.

CONCLUSION

To the author's knowledge, this work represents the first detailed application of generalized quantum defect theory to the study of molecular bound states. It has been possible to obtain a better representation of the Rydberg-valence states ${}^2\Pi \leftarrow {}^2\Pi$ interactions of NO than has been achieved previously, and in particular the potential energy curve of the L state has been better characterized on the basis of recent experimental data. In addition Rydberg-valence interactions in the dissociation and ionization continua as well as in the discrete range have for the first time been treated within a unified framework. Besides attaining an improved representation also of the observed decay widths, new questions concerning nature the of some of the observed resonances have also been raised. It will be interesting to see in the future whether the predictions made in the present work turn out to be correct.

A direct application of this work could be the study of the intensity distribution in the photoelectron spectra obtained from NO using MPI techniques. In this type of experiment, ionization proceeds through an intermediate state which often is a Rydberg level with a valence level admixture. Using MQDT one may hope to achieve a quantitative representation of the intensity distributions obtained in the photoelectron spectra. Generalized QDT could also be applied to study NO in a matrix. Recently, Chergui et al³⁹ have observed Rydberg levels of NO in rare gas matrices. As in the gas phase, the ${}^2\Pi$ Rydberg states are perturbed by the B and L valence states, but since the Rydberg states are now shifted to much higher energies, the vibronic perturbations are different. In this problem the use of generalized quantum defect theory will have to be extended to the description of electronic motion because Coulomb field is modified by the matrix. It appears also possible to address problems where only dissociation channels are involved. Thus generalized QDT may be used for the treatment of vibrational and/or electronic of

predissociation in polyatomic molecules such as, for instance, H_2O . Along the same lines it appears that generalized QDT could be useful in the study of the predissociation of Van der Waals complexes.

ACKNOWLEDGMENTS

I wish to thank Ch. Jungen (Orsay) for suggesting this problem, for many stimulating discussions, for his continuous encouragement throughout this work and for his extensive help in the preparation of the manuscript. I am also indebted to Dr. K. Dressler (Zürich) for critical reading of the manuscript and for pertinent suggestions which have led to a decisive improvement of the manuscript. Thanks are also due to Professor E. Miescher (Basel) who made available his unpublished data and offered his competent advice on many points concerning the interpretation of the experimental data. The calculations have been carried out at the C.I.R.C.E. computation center at the Université Paris-Sud.

References

- ¹C. H. Greene, A. R. P. Rau and U. Fano, *Phys. Rev. A* **26**, 2441 (1982)
- ²F. H. Mies, *J. Chem. Phys.* **80**, 2514 (1984)
- ³Ch. Jungen and O. Atabek, *J. Chem. Phys.* **60**, 5584 (1977)
- ⁴P. Labastie, M. C. Bordas, B. Tribollet and M. broyer, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1681 (1984)
- ⁵Ch. Jungen and D. Dill, *J. Chem. phys.* **73**, 3338 (1980)
M. Raoult and Ch. Jungen, *J. Chem. Phys.* **74**, 3388 (1981)
- ⁶P. Morin, I. Nenner, M. Y. Adam, M. J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, H. Lefebvre-Brion and Giusti-Suzor, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 609 (1982)
- ⁷M. Raoult, H. Le Rouzo, G. Raseev and H. Lefebvre-Brion, *J. Phys. B* **16**, 4601 (1983)
- ⁸Giusti-Suzor, *J. Phys. B* **13**, 3867 (1980)
- ⁹A. Giusti-Suzor and Ch. Jungen, *J. Chem. Phys.* **80**, 986 (1984)
- ¹⁰G. Gallusser and K. Dressler, *J. Chem. Phys.* **76**, 4311 (1982)
- ¹¹A. Lagerqvist and E. Miescher, *Helv. Phys. acta* **31**, 221 (1958)
- ¹²K. Dressler and E. Miescher, *Astrophys. J.* **141**, 1266 (1965)
- ¹³A. Lagerqvist and E. Miescher, *Can. J. Phys.* **44**, 1525 (1966)
- ¹⁴K. Dressler and E. Miescher, *J. Chem. Phys.* **75**, 4310 (1981)
- ¹⁵M. J. Seaton, *Rep. Prog. Phys.* **46**, 167 (1983)

- ¹⁶U. Fano, Phys. Rev. A 2, 353 (1970)
- ¹⁷U. Fano, Phys. Rev. A 17, 93 (1978)
- ¹⁸W. E. Milne, Phys. Rev. 35, 863 (1930)
- ¹⁹A. F. Starace, "Theory of atomic photoionization" in Handbuch der Physik, Vol. 31, edited by W. Mehlhorn, (Springer, Berlin) (1980)
- ²⁰F. H. Mies, Phys. Rev. A 20, 1773 (1979)
- ²¹R. W. Field, R. A. Gottscho and Miescher, J. Mol. Spect. 58, 394 (1975)
- ²²R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1894 (1966)
- ²³A. L. Roche and H. Lefebvre-Brion, J. Chem. Phys. 59, 1914 (1973)
- ²⁴S. Fredin, D. Gauyacq, M. Horani, Ch. Jungen, G. Lefevre and F. Masnou, Mol. - Phys. 60, 825 (1987)
- ²⁵C. H. Greene and Ch. Jungen, Adv. in At. and Mol. Phys. 21, 51 (1985)
- ²⁶T. Ebata, N. Mikami and M. Ito, J. Chem. Phys. 78, 1132 (1983)
- ²⁷W. Y. Cheung, W. A. Chupka, S. D. Colson, D. Gauyacq, P. Avouris and J. J. Wynne, J. Phys. Chem. 90, 1086 (1986)
- ²⁸K. P. Huber and G. Herzberg, "Constants of Diatomic Molecules", edited by Van Nostrand Reinhold Company (1979)
- ²⁹C. H. Greene and Ch. Jungen, Phys. Rev. Lett. 55, 1066 (1985)
- ³⁰G. W. Bethke, J. Chem. phys. 31, 662 (1959)
- ³¹H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules", edited by academic Press, Orlando, Florida (1986)

- ³²F. Ackermann and E. Miescher, Chem. Phys. Lett. **2**, 351 (1968)
J. Mol. Spect. **31**, 400 (1969)
- ³³C. Amiot and J. Verges, Physica Scripta **25**, 302 (1982)
- ³⁴E. Miescher unpublished results
- ³⁵R. S. Mulliken, J. Phys. Chem. **41**, 51 (1937)
- ³⁶E. Miescher and F. Alberti, J. Phys. Chem. Ref. Data **5**, 309 (1976)
E. Miescher, Can. J. Phys. **54**, 2074 (1976)
- ³⁷Y. Anezaki, T. Ebata, N. Mikami and M. Ito, Chem. Phys. **89**, 103 (1984)
- ³⁸P. J. Miller, P. Chen and W. A. Chupka, Chem. Phys. Lett. **120**, 217 (1985)
- ³⁹M. Chergui, N. Schwentner and W. Bohmer, J. Chem. Phys. **85**, 2472 (1986)
N. Schwentner and M. Chergui, J. Chem. Phys. **85**, 3458 (1986)

Table I

MQDT parameters describing the $n\pi$ Rydberg series, the Rydberg-valence interactions energies and the transition moments

Giusti and Jungen				this work	
NO	Σ	ω_e	ω_{exe}	R_e / a.u.	T_e / cm ⁻¹
		2376.46	16.26	2.0092	73537.4
$\mu_{1/2}$	$= 0.75 - 0.10 (R - R_e)^b$			$\eta_{1/2}(\epsilon, R) = 0.7297 - 0.1405 \epsilon$	
$\mu_{1/2} - \mu_{3/2}$	$= 0.0004^a$			$-0.066 (R - R_e) + 0.526 (R - R_e)^2$	
				$\eta_{1/2} - \eta_{3/2} = 0.00016$	
Rydberg-valence interaction energies					
V_B	$= 0.018$ a.u. ^b			V_B	$= 0.0198$ a.u.
V_L	$= 0.0074$ a.u. ^a			V_L	$= 0.0112$ a.u.
transition moments					
D_B	$= -0.08$ a.u. ^a			D_B	$= -0.073 - 0.447 (R - R_e)^c$ a.u.
D_L	$= 0.0$ a.u. ^a			D_L	$= -0.05$ a.u.

a after Gallusser and Dressler¹⁰

b after Giusti-Suzor and Jungen⁹ (see their paper for details concerning the unites used)

c $R_e(X) = 2.175$ is the equilibrium Internuclear distance of NO ground state

Table II

Diabatic potential energy curves of the B and L valence states used in this work.

B state Te = 44969.0 cm ⁻¹			L state Te = 61136.8 cm ⁻¹		
R(a.u.)	energy(cm ⁻¹)	A(cm ⁻¹)	R(a.u.)	energy(cm ⁻¹)	A(cm ⁻¹)
2.0836	25544.4	31.0	2.2689	16000.0	-92.0
2.1243	20240.0	31.0	2.3075	9700.0	-92.0
2.1650	16155.0	31.0	2.3413	6790.0	-92.0
2.2193	12430.0	31.0	2.3754	4810.0	-92.0
2.2600	9804.3	31.0	2.4073	3640.0	-92.0
2.3143	6784.7	31.0	2.4402	2640.0	-92.0
2.3686	4470.4	31.0	2.4839	1640.3	-92.0
2.4229	2830.0	31.0	2.5538	699.2	-92.0
2.5043	1200.0	31.0	2.6895	0.0	-92.0
2.6807	0.0	31.0	2.8524	600.0	-92.0
2.8571	900.0	31.0	2.9881	1790.0	-92.0
2.9929	2445.0	32.5	3.1238	3265.0	-88.0
3.1286	4395.0	42.0	3.2521	4745.0	-78.0
3.2914	7050.0	59.0	3.3952	6385.0	-57.0
3.4679	10170.0	76.0	3.5221	7775.0	-30.0
3.8750	17085.0	100.0	3.6666	9055.0	-20.0
4.3500	22300.0	106.0	3.9460	10100.0	-15.0
5.1643	25628.8	101.0			
6.2500	26480.0	85.0			

Table III

Adiabatic potential energy curves corresponding to the five first states (cf. Fig.2b),⁻¹ which result from the Rydberg-valence state interactions (the energies are given in cm^{-1})

R a.u.	Curve 1	Curve 2	Curve 3	Curve 4	Curve 5
1.6493	89640.8	101960.0	106431.9	108569.4	109757.9
1.7036	76358.9	88598.7	93049.0	95178.2	96362.8
1.7511	67833.8	80008.7	84442.1	86564.7	87746.5
1.7986	61455.8	73570.3	77987.6	80104.4	81283.4
1.8529	56360.4	68410.2	72811.1	74921.9	76098.2
1.9004	53493.9	65492.6	69880.6	71986.7	73160.9
1.9479	51854.8	63805.4	68181.7	70283.7	71456.1
2.0089	51209.3	63103.0	67466.9	69565.4	70736.6
2.0700	51855.0	63688.3	68032.9	70118.4	71271.6
2.0768	51991.4	63814.9	68148.8	70205.1	71214.1
2.0836	52139.1	63950.6	68260.6	70143.1	70801.7
2.0904	52297.7	64093.2	68332.9	69642.5	70723.6
2.0971	52466.5	64238.8	68206.1	69150.4	70840.1
2.1039	52645.1	64381.2	67670.7	69061.7	71000.0
2.1107	52831.8	64503.3	66981.5	69172.8	71180.0
2.1175	53028.7	64561.3	66340.9	69340.6	71374.1
2.1243	53233.8	64442.2	65902.2	69533.7	71580.1
2.1311	53446.6	64051.3	65775.9	69743.1	71796.7
2.1379	53666.6	63500.2	65856.6	69965.2	72023.2
2.1446	53892.9	62910.2	66023.9	70198.2	72259.4
2.1514	54124.6	62329.2	66231.6	70441.1	72504.3
2.1989	55727.1	59246.7	68099.6	72372.6	74441.2
2.2193	56013.5	58658.8	69026.0	73304.8	75374.0
2.2261	55929.8	58645.5	69346.8	73627.1	75696.7
2.2532	54837.7	59387.1	70683.4	74965.3	77033.8
2.3007	52382.6	61694.2	71641.9	73344.7	77526.9
2.3482	50224.8	64122.6	67634.9	75936.9	80213.6
2.4025	48349.2	64742.5	67746.4	79164.1	83439.9
2.4975	46275.4	62543.5	73401.7	84981.1	89258.3
2.5993	45190.4	61464.4	79655.5	91222.3	95496.4
2.6807	44970.1	61146.1	84452.8	96020.2	100294.4
2.7011	44987.3	61134.6	85574.9	97143.9	101418.6
2.8029	45429.3	61428.6	90731.3	102316.7	106595.9
2.9996	47504.6	63045.5	98881.2	-	-
3.2032	50546.3	65315.9	105567.0	-	-
3.4000	53922.1	67576.4	-	-	-
3.5968	57455.3	69635.6	-	-	-
3.8004	60912.3	70859.7	-	-	-
3.9971	63722.2	71331.0	-	-	-
4.2007	65979.9	71534.4	-	-	-
4.3975	67621.6	71607.2	-	-	-
4.6011	68854.9	71636.7	-	-	-
4.7979	69687.4	71648.1	-	-	-
5.0014	70270.7	71653.2	-	-	-
5.5036	71052.6	71656.5	-	-	-
5.9989	71366.1	71656.9	-	-	-

Table IV

Comparison between Bethke's experimental oscillator strengths ($\times 10^4$)³⁰ and those fitted in this work

level	Bethke	this work
B2	0.0155	0.023
B3	0.0461	0.058
B4	0.138	0.138
B5	0.264	0.259
B6	0.462	0.458
B7+C0	24.9	20.8
B9	3.58	3.46
B10+C1	57.8	57.8
B11	3.62	4.56
B12	23.1	29.7
C2	27.4	28.3
B14	2.0	2.7

Table V

$2\Pi_{1/2}$ and $2\Pi_{3/2}$ levels of ^{14}N ^{16}O

level	obs. J=1/2	obs. J=3/2	calc. J=1/2	calc. J=3/2	obs-calc J=1/2	obs-calc J=3/2
B0	45485.7	45489.1	45485.8	45489.0	-0.1	0.1
B0	-	45518.1	-	45518.0	-	0.1
B1	46507.7	46511.0	46508.5	46511.7	-0.8	-0.7
B1	-	46540.9	-	46540.8	-	0.1
B2	47515.5	47518.8	47517.3	47520.4	-1.8	-1.6
B2	-	47550.5	-	47549.8	-	0.7
B3	48509.6	48512.8	48509.9	48513.0	-0.3	-0.2
B3	-	48545.3	-	48543.3	-	2.0
B4	49484.0	49487.2	49487.8	49490.9	-3.8	-3.7
B4	-	49516.0	-	49522.6	-	-5.6
B5	50452.6	50455.6	50452.6	50455.7	0.0	-0.1
B5	-	50492.5	-	50489.3	-	3.2
B6	51406.4	51409.7	51405.5	51406.5	0.9	1.2
B6	-	51448.1	-	51444.2	-	3.9
B7	52346.0	52349.3	52345.7	52346.7	0.3	0.6
C0	52372.6 ^a	52380.3	52372.4	52379.8	0.2	0.5
C0	-	52373.3	-	52373.0	-	0.3
B7	-	52391.1	-	52389.8	-	1.3
B8	53273.5	53276.6	53273.9	53276.8	-0.4	-0.2
B8	-	-	-	53316.8	-	-
B9	54183.4	54186.7	54185.2	54188.1	-1.8	-1.4
B9	-	54229.6	-	54229.9	-	-0.1
C1	-	54692.6	-	54705.2	-	-12.6
C1	-	54699.1	54702.5	54712.1	-	-13.0
B10	55090.5	55093.7	55091.3	55094.2	-0.8	-0.5
B10	-	55138.3	-	55137.7	-	0.6
B11	55960.3	55963.4	55962.5	55965.4	-2.2	-2.0
B11	-	56009.2	-	56010.5	-	-1.3
B12	56739.4	56743.4	56745.0	56746.4	-5.6	-5.0
B12	-	56774.6	-	56780.4	-	-5.8
C2	57069.1	57073.4	57065.9	57070.0	3.2	3.4
C2	-	57096.8	-	57092.3	-	4.5
B13	-	-	57744.3	57747.2	-	-
B13	-	-	-	57794.6	-	-
B14	58539.0	58542.4	58539.2	58542.2	-0.2	0.2
B14	-	58590.4	-	58589.9	-	0.6
C3	-	59212.0	59201.9	59205.6	-	6.4
C3	-	59242.8	-	59237.1	-	5.7
B15	59644.7	59648.4	59646.2	59649.8	-1.5	-1.4
B15	-	59685.7	-	59686.2	-	-0.5
B16	60313.2	60316.5	60318.7	60321.6	-5.5	-5.1
B16	-	60370.8	-	60374.3	-	-3.5
B17	61074.9	61077.5	61079.4	61082.2	-4.5	-4.7
B17	-	-	-	61138.6	-	-

L0	-	-	-	61530.2	-	-
L0	-	-	61621.1	61624.5	-	-
C4	-	61725.2	61717.6	61721.4	-	3.8
C4	-	61735.2	-	61730.1	-	5.1
B18	61862.5	61865.5	61861.6	61864.5	0.9	1.0
B18	-	61920.4	-	61919.9	-	0.5
L1	-	-	-	62479.5	-	-
L1	62570.0	62573.4	62570.2	62573.5	-0.2	-0.1
B19	-	62592.5	62590.9	62593.5	-	-1.0
B19	-	62653.3	-	62654.3	-	-1.0
B20	63294.2	63296.9	63295.2	63297.9	-1.0	-1.0
B20	-	-	-	63355.8	-	-
L2	-	-	-	63398.7	-	-
L2	63490.0	63493.4	63486.5	63491.7	1.5	1.7
C5	63825.5	63829.6	63827.8	63831.7	-2.3	-2.1
C5	-	63859.0	-	63860.3	-	-1.3
B21	64162.9	64166.6	64163.6	64167.2	-0.7	-0.6
B21	-	64205.7	-	64202.6	-	3.1
K0	64289.2	64293.7	64290.2	64293.3	1.0	0.4
K0	-	64306.0	-	64300.4	-	5.6
L3	-	64312.9	-	64314.2	-	-1.3
L3	64390.0	64393.2	64392.4	64395.5	-2.4	-2.3
B22	64800.2	64803.0	64803.7	64806.3	-3.5	-3.3
B22	-	64869.4	-	64871.1	-	-1.7
L4	-	-	-	65179.0	-	-
L4	65266.7	65271.9	65265.1	65266.2	3.6	3.7
B23	65447.4	65449.9	65447.3	65449.8	0.1	0.1
B23	-	65516.7	-	65516.7	-	2.0
C6	-	65925.6	-	65927.5	-	-1.7
C6	65940.6	65945.2	65939.2	65944.1	1.4	1.1
B24	66101.0	66103.6	66105.1	66107.1	-4.1	-3.4
L5	-	66115.6	-	66111.0	-	-4.6
B24	-	66207.6	-	66207.0	-	0.6
L5	66214.5	66216.5	66210.6	66215.9	3.7	2.6
K0	66593.6	66596.1	66595.8	66599.8	-2.0	-1.7
K0	-	66620.7	-	66622.7	-	-2.0
B25	66791.6	66795.0	66794.9	66796.2	-3.1	-3.2
B25	-	-	-	66852.2	-	-
L6	-	66901.0 ^b	-	66906.1	-	-5.1
L6	-	-	66966.0	66989.0	-	-
B26	67326.0 ^b	67328.5 ^{ab}	67324.4	67326.7	1.6	1.8
B26	-	67401.0 ^b	-	67400.3	-	0.7
L7	-	-	-	67700.4	-	-
L7	67770.0	67773.1	67772.7	67775.8	-2.7	-2.7
B27	-	-	67871.3	67873.5	-	-
B27	-	67951.7 ^b	-	67946.1	-	5.6
C7	-	-	68286.1	68286.3	-	-
C7	-	-	-	68292.8	-	-
B28	68427.9	68430.5	68427.1	68429.8	0.6	0.7
B28	-	68481.6	-	68482.3	-	-0.7
L8	-	68604.6 ^c	-	68605.2	-	-0.6
Q0	68646.0	68650.5	68644.2	68649.2	1.8	1.3

Q0	-	68669.0	-	68666.3	-	2.7
L8	68669.2 ^C	68675.0 ^C	68666.0	68673.3	1.2	1.7
B29	68907.5	68910.3	68905.1	68907.8	2.4	2.5
B29	-	68965.7	-	68963.1	-	2.6
K2	69019.3	69024.0	69025.9	69030.6	-6.6	-6.6
K2	-	69047.4	-	69052.9	-	-5.5
L9	-	-	-	69311.9	-	-
L9	69361.0 ^b	-	69358.2	69360.5	2.8	-
B30	69390.3 ^C	69392.6 ^C	69394.2	69396.7	-3.9	-4.2
B30	-	69460.4 ^C	-	69458.7	-	1.7
B31	69782.0	69784.8	69781.6	69783.7	0.2	0.4
B31	-	69864.0	-	69864.8	-	-0.8
L10	-	-	-	70030.0	-	-
L10	-	-	70084.6	70087.2	-	-
B32	-	-	70145.4	70147.4	-	-
B32	-	-	-	70216.7	-	-
C8	70391.7 ^C	70395.1 ^C	70395.8	70399.0	-4.1	-3.9
C8	-	70434.7 ^C	-	70441.6	-	-7.1
B33	70567.6 ^C	70570.3 ^C	70570.3	70573.0	-2.7	-2.7
B33	-	70629.1 ^C	-	70637.9	-	-8.9
L11	-	70680.7 ^{C,d}	-	70681.4	-	-0.7
L11	-	-	70733.3	70735.6	-	-
W0	70746.5	70749.6 ^d	70741.4	70745.4	5.1	4.2
W0	-	70755.5 ^C	-	70754.1	-	1.4
B34	70833.1 ^C	70835.3 ^C	70823.5	70825.9	9.6	9.6
B34	-	70905.9 ^C	-	70897.9	-	6.0
Q1	71002.6	71006.7 ^d	70997.9	71001.6	4.9	5.1
Q1	-	71029.6 ^C	-	71027.4	-	2.2
B35	71086.5	71089.7 ^d	71085.8	71086.6	0.7	0.9
B35	-	71148.0 ^C	-	71149.9	-	-1.9
L12	-	-	-	71199.9	-	-
K3	71211.0	71214.6 ^d	71212.8	71216.2	-1.8	-1.6
L12	-	-	71248.4	71250.2	-	-
K3	-	-	-	71260.4	-	-
B36	71303.5	71305.5 ^d	71304.6	71307.4	-0.8	-1.9
B36	-	-	-	71376.6	-	-
B37	71431.8	71433.7 ^d	71430.6	71432.2	1.0	1.5
B37	-	-	-	71516.4	-	-
B38	-	-	71535.6	71536.9	-	-
L13	-	-	-	71549.6	-	-

The observed energy are taken from: 11, 12, 13, 14

- no indication : Miescher and coworkers³³
- a : Arriot and Verges²⁶
- b : Ebata et al²⁶
- c : Cheung et al²⁷
- d : Miescher unpublished results³⁴
- * : this value is not observed but determined from the B value reported by the authors.

Table VI

$2\Pi_{1/2}$ and $2\Pi_{3/2}$ levels of $^{15}_N$ $^{16}_O$ and $^{14}_N$ $^{18}_O$ isotopes

level	$^{15}_N$ $^{16}_O$					$^{14}_N$ $^{18}_O$						
	obs. J=1/2	obs. J=3/2	calc. J=1/2	calc. J=3/2	obs-calc J=1/2 J=3/2	obs. J=1/2	obs. J=3/2	calc. J=1/2	calc. J=3/2	obs-calc J=1/2 J=3/2		
B0	-	-	45493.8	45497.0	-	-	-	-	45497.2	45500.3	-	-
B0	-	-	-	45526.0	-	-	-	-	-	45529.3	-	-
B1	-	-	46498.5	46501.6	-	-	-	-	46493.4	46496.4	-	-
B1	-	-	-	46530.7	-	-	-	-	-	46525.6	-	-
B2	-	-	47489.7	47492.8	-	-	-	-	47476.4	47479.4	-	-
B2	-	-	-	47522.2	-	-	-	-	-	47508.8	-	-
B3	-	-	48465.4	48465.4	-	-	-	-	48444.0	48447.0	-	-
B3	-	-	-	48496.6	-	-	-	-	-	48477.3	-	-
B4	-	-	49426.7	49429.7	-	-	-	-	49397.6	49400.6	-	-
B4	-	-	-	49461.3	-	-	-	-	-	49432.2	-	-
B5	-	-	50375.4	50376.4	-	-	-	-	50338.7	50341.6	-	-
B5	-	-	-	50411.8	-	-	-	-	-	50375.0	-	-
B6	-	-	51312.5	51315.4	-	-	-	-	51266.4	51271.3	-	-
B6	-	-	-	51350.9	-	-	-	-	-	51306.6	-	-
B7	-	-	52236.0	52240.9	-	-	-	-	52186.7	52189.5	-	-
B7	-	-	-	52276.4	-	-	-	-	-	52227.8	-	-
C0	-	-	52367.5	52375.2	-	-	-	-	52365.4	52373.8	-	-
C0	-	-	-	52366.7	-	-	-	-	-	52367.2	-	-
B6	-	-	53151.1	53154.0	-	-	-	-	53092.9	53095.7	-	-
B6	-	-	-	53193.6	-	-	-	-	-	53135.3	-	-
B9	-	-	54049.1	54051.9	-	-	-	-	53984.5	53987.3	-	-
B9	-	-	-	54093.5	-	-	-	-	-	54026.8	-	-
C1	-	-	54655.4	54663.3	-	-	54623.4	54620.3	54633.1	54635.6	-9.3	-5.3
C1	-	-	-	54656.4	-	-	-	-	-	54642.1	-	-
B10	-	-	54941.9	54944.8	-	-	-	-	54871.6	54874.4	-	-
B10	-	-	-	54985.9	-	-	-	-	-	54916.8	-	-
B11	55796.7	55801.6	55800.9	55803.7	-2.2	-2.1	55722.2	55725.0	55724.3	55727.1	-2.1	-2.1
B11	-	-	-	55846.6	-	-	-	-	-	55772.0	-	-
B12	-	56595.2	56596.9	56600.0	-	-4.6	-	-	56523.9	56527.0	-	-
B12	-	-	-	56636.0	-	-	-	-	-	56565.4	-	-
C2	-	-	56936.5	56942.5	-	-	56883.8	56888.0	56881.7	56885.6	2.1	2.2
C2	-	56963.6	-	56956.1	-	5.6	-	-	-	56901.2	-	-
B13	-	-	57556.6	57559.5	-	-	-	-	57468.1	57470.9	-	-
B13	-	-	-	57605.9	-	-	-	-	-	57517.2	-	-
B14	58340.9	58343.6	58341.6	58344.7	-0.9	-0.9	58247.2	58250.0	58246.4	58251.2	-1.2	-1.2
B14	-	-	-	58392.0	-	-	-	-	-	58296.8	-	-
C3	59021.1	59024.6	59015.9	59019.4	5.2	5.2	58931.9	58935.3	58927.2	58930.6	4.7	4.7
C3	-	59059.1	-	59051.5	-	7.6	-	-	-	58964.8	-	-
B15	59455.6	59459.6	59456.3	59459.9	-0.7	-0.3	59367.5	59371.4	59367.4	59371.0	0.1	0.4
B15	-	-	-	59492.6	-	-	-	-	-	59403.5	-	-
B16	-	-	60099.6	60102.5	-	-	-	-	59996.1	59998.9	-	-
B16	-	-	-	60153.8	-	-	-	-	-	60049.9	-	-
B17	-	-	60846.9	60849.6	-	-	-	-	60736.8	60739.4	-	-

B17	-	-	-	60905.0	-	-	-	-	-	60794.6	-	-
C4	61528.6	61532.4	61528.3	61531.9	0.3	0.5	61425.8	61429.3	61425.5	61429.0	0.3	0.3
LO	-	-	-	61539.0	-	-	-	-	-	61542.5	-	-
LO	-	-	61629.8	61633.0	-	-	61583.0	-	61573.8	61577.6	-9.2	-
C4	-	61557.1	-	61549.5	-	7.6	-	61456.0	-	61457.3	-	-1.3
B16	61665.0	-	61659.2	61662.7	5.8	-	-	-	61633.5	61636.7	-	-
B18	-	61705.0	-	61704.8	-	0.2	-	61617.0	-	61612.3	-	4.7
B19	-	-	62348.1	62351.9	-	-	-	-	62233.8	62236.3	-	-
B19	-	-	-	62410.6	-	-	-	-	-	62296.0	-	-
L1	-	-	-	62471.5	-	-	-	-	-	62467.4	-	-
L1	-	-	62562.4	62565.6	-	-	-	-	62558.3	62561.4	-	-
B20	63046.5	63049.3*	63046.6	63049.3	-0.1	0.0	-	-	62930.1	62931.7	-	-
B20	-	63105.5	-	63107.2	-	-1.7	-	-	-	62989.9	-	-
L2	-	-	-	63374.0	-	-	-	-	-	63362.0	-	-
L2	-	-	63463.8	63467.0	-	-	-	-	63447.9	63451.1	-	-
C5	63591.0	63596.5*	63589.5	63593.1	1.5	3.4	63504.0	-	63480.8	63484.2	25.2	-
C5	-	63621.0	-	63621.1	-	-0.1	-	-	-	63510.6	-	-
B21	63927.0	63930.3*	63933.1	63936.3	-6.1	-6.0	63846.5	68851.6*	63818.1	63821.4	30.4	30.2
B21	-	63971.0	-	63981.9	-	-10.9	-	63897.5	-	63867.1	-	30.4
L3	-	-	-	64267.6	-	-	-	-	-	64242.0	-	-
KO	64267.0	64274.4*	64264.4	64267.5	2.6	6.9	64257.0	64264.2*	64252.9	64256.5	4.1	7.7
KO	-	64267.0	-	64273.5	-	-6.5	-	64257.0	-	64264.1	-	-7.1
L3	-	-	64351.4	64354.4	-	-	-	-	64332.1	64335.1	-	-
B22	-	-	64552.1	64554.7	-	-	-	-	64436.2	64439.0	-	-
B22	-	-	-	64617.3	-	-	-	-	-	64498.5	-	-
B23	65184.0	65186.5*	65182.4	65185.0	1.6	1.5	65064.0	65066.4*	65065.7	65068.1	-1.7	-1.8
L4	-	-	-	65121.8	-	-	-	65100.0	-	65092.5	-	7.5
L4	65218.5	65221.5	65217.4	65220.2	1.1	1.3	65188.0	65191.3	65184.0	65187.0	4.0	4.3
B23	-	65258.0	-	65261.2	-	-3.2	-	-	-	65140.7	-	-
C6	-	-	65733.5	65735.4	-	-	65653.0	65656.0*	65633.1	65636.0	19.9	20.0
C6	-	-	-	65741.8	-	-	-	65683.0	-	65646.4	-	36.6
B24	-	-	65860.4	65863.4	-	-	65729.0	61734.2*	65736.1	65739.4	-7.1	-5.2
B24	-	-	-	65914.2	-	-	-	65751.0	-	65790.6	-	-39.6
L5	-	66030.2	-	66027.4	-	2.8	-	65983.5	-	65981.6	-	1.9
L5	66105.2	66108.6	66100.3	66103.5	4.9	5.1	66064.6	66067.7	66060.1	66063.2	4.5	4.5
B25	66407.5	66410.5*	66410.1	66412.9	-2.7	-2.4	66292.0	66294.5*	66296.6	66299.4	-4.8	-4.9
B25	-	66465.0	-	66466.7	-	-1.7	-	66356.0	-	66361.6	-	-5.6
K1	66642.0	66648.0*	66645.2	66649.7	-3.2	1.7	66594.0	66600.0*	66596.5	66600.8	-2.5	-0.8
K1	-	66662.0	-	66671.5	-	-9.5	-	66608.0	-	66616.8	-	-8.8
L6	-	66808.0	-	66816.6	-	-10.6	-	66765.0	-	66777.1	-	-12.1
L6	-	-	66899.1	66902.1	-	-	-	-	66856.9	66859.7	-	-
B26	-	-	67067.3	67069.7	-	-	66975.0	-	66947.7	66950.1	27.3	-
B26	-	-	-	67140.4	-	-	-	-	-	67017.9	-	-
B27	-	-	67598.4	67601.4	-	-	-	-	67475.9	67478.2	-	-
L7	-	-	-	67587.8	-	-	-	-	-	67517.6	-	-
L7	-	-	67675.8	67678.5	-	-	-	-	67616.5	67619.5	-	-
B27	-	-	-	67689.6	-	-	-	-	-	67581.7	-	-
C7	-	-	68030.8	68033.6	-	-	-	-	67911.7	67914.3	-	-
C7	-	-	-	68041.6	-	-	-	-	-	67924.0	-	-
B28	68208.0	68211.0*	68201.7	68204.5	6.3	6.5	68099.5	68102.5*	68090.4	68093.1	9.1	9.4
B28	-	68263.0	-	68260.1	-	2.9	-	-	-	68148.7	-	-
L8	-	-	-	68471.3	-	-	-	-	-	68410.9	-	-
L8	-	-	68531.7	68534.6	-	-	-	-	68470.0	68472.8	-	-

Q0	68612.6	68617.8*	68611.1	68614.8	1.5	3.0	68547.7	68551.0*	68543.2	68545.9	4.5	5.1
Q0	-	68655.6	-	68631.9	-	23.7	-	68595.7	-	68593.8	-	1.9
B29	-	-	68704.0	68707.5	-	-	68659.5	68665.5	68657.8	68662.5	1.7	2.5
B29	-	-	-	68761.5	-	-	-	-	-	68682.2	-	-
K2	68918.4	68925.2*	68922.9	68927.1	-4.5	-1.9	68870.7	68877.5*	68874.1	68877.9	-3.4	-0.4
K2	-	68931.0	-	68934.5	-	-3.5	-	68883.7	-	68887.1	-	-3.4
B30	-	-	69146.7	69146.8	-	-	69042.2	69044.6*	69042.3	69044.6	-0.1	0.0
L9	-	-	-	69186.5	-	-	-	-	-	69106.8	-	-
L9	-	-	69266.2	69268.8	-	-	-	-	69209.1	69211.7	-	-
B30	-	-	-	69240.3	-	-	-	-	-	69155.5	-	-
B31	-	-	69564.9	69566.6	-	-	-	-	69459.1	69461.0	-	-
B31	-	-	-	69645.1	-	-	-	-	-	69537.7	-	-
L10	-	-	-	69901.3	-	-	-	-	-	69823.2	-	-
B32	-	-	69908.5	69911.8	-	-	-	-	69799.0	69801.3	-	-
L10	-	-	69983.4	69985.8	-	-	-	-	69919.7	69922.1	-	-
B32	-	-	-	69996.9	-	-	-	-	-	69901.8	-	-
C8	-	-	70140.0	70143.5	-	-	-	-	70021.5	70024.7	-	-
C6	-	-	-	70181.2	-	-	-	-	-	70063.0	-	-
B33	-	-	70369.1	70371.2	-	-	-	-	70274.1	70276.1	-	-
B33	-	-	-	70446.3	-	-	-	-	-	70355.6	-	-
L11	-	-	-	70572.7	-	-	-	-	-	70519.6	-	-
L11	-	-	70626.5	70628.9	-	-	-	-	70569.8	70571.7	-	-
B34	70658.5	70660.6*	70647.1	70649.0	11.4	11.6	-	-	70574.5	70576.9	-	-
B34	-	-	-	70715.3	-	-	-	-	-	70651.5	-	-
W0	70751.4	70757.8*	70749.6	70754.6	1.6	3.2	70741.5	70747.1*	70740.1	70743.9	1.4	3.2
W0	-	-	-	70770.9	-	-	-	-	-	70752.2	-	-
B35	-	-	70896.1	70896.7	-	-	-	-	70836.3	70836.6	-	-
B35	-	-	-	70947.8	-	-	-	-	-	70896.7	-	-
Q1	-	-	70996.0	71000.2	-	-	-	-	70959.4	70964.3	-	-
Q1	-	-	-	71035.9	-	-	-	-	-	70991.0	-	-
K3	71089.5	71094.7*	71092.9	71097.7	-3.4	-3.0	71030.5	71035.7*	71037.7	71041.3	-7.2	-5.4
L12	-	-	-	71106.9	-	-	-	-	-	71053.7	-	-
K3	-	-	-	71137.6	-	-	-	-	-	71084.4	-	-
L12	-	-	71160.9	71163.1	-	-	-	-	71116.6	71116.6	-	-
B36	71190.0	71192.1*	71192.9	71195.5	-2.9	-3.4	71137.9	71140.0*	71135.9	71136.4	2.0	1.6
B36	-	-	-	71269.4	-	-	-	-	-	71211.5	-	-
B37	71346.6	71349.8*	71349.9	71351.2	-1.3	-1.4	-	-	71304.3	71305.7	-	-

11,12,13,14

The observed energy levels are taken from Wiescher and coworkers

TABLE VII

Comparison between experimental and theoretical autoionization and predissociation widths of some $\Pi_{1/2}^2$ Rydberg levels

level	energy in cm^{-1}		width in cm^{-1}			open channels
	obs.	calc.	obs.	calc. — ref.9 this work		
$6p\pi, v = 1$	73096.0	73106.7	≈ 6.0	15.0	4.2	B and L
$9p\pi, v = 0$	73108.0	73119.5	very diffuse	5.5	8.2	
$5p\pi, v = 2$	73313.0	73326.2	8.0	12.0	2.4	
$7p\pi, v = 1$	74268.0	74276.1	≈ 2.0	12.0	7.6	
$8p\pi, v = 1$	74987.9 ^a	74993.0	3.9 ^a	7.0	4.9	B and L $v \neq 0$
$6p\pi, v = 2$	75400.0	75412.3	very diffuse	2.9	5.8	
$9p\pi, v = 1$	75463.9 ^a	75465.8	3.0 ^a	5.4	1.8	
$5p\pi, v = 3$	75620.0	75614.8	$10.0 < \Gamma < 30.0$	27.0	20.5	
$10p\pi, v = 1$	75790.7 ^a	75792.0	2.7 ^a	1.1	2.0	
$7p\pi, v = 2$	76600.0	76580.0	-	2.1	2.5	
$8p\pi, v = 2$	77290.0	77300.8	$4.0 < \Gamma < 8.0$ ^b	1.7	6.3	B and L $v \neq 0, 1$
$6p\pi, v = 3$	77690.0	77698.0	4.0 ^b	12.7	7.5	
$9p\pi, v = 2$	77752.0	77775.5	$3.0 < \Gamma < 6.0$ ^b	1.7	6.0	
$5p\pi, v = 4$	77850.0	77857.5	3.0 ^b	1.5	40.0	
$10p\pi, v = 2$	78090.0	78102.2	-	0.9	3.1	
$7p\pi, v = 3$	78850.0	78864.8	very diffuse	7.0	2.3	

The observed width values are taken from:

- no indication: Miescher and Alberti³⁶ (photoabsorption)
- a : Anezaki et al³⁷ (MPI spectra).
- b : Miller et al³⁸ (THG spectra). The widths reported here are estimated (Chupka, private communication).

Figure Captions

Fig.1: Schematic illustration of the Rydberg-valence state interactions in NO. Electronic continua are indicated by vertical hatching. Selected Rydberg levels are indicated below the vibrational ionization limit with which they are associated. Dissociation continua are indicated by oblique hatching. The vibrational valence levels are indicated below the dissociation limit with which they are associated. Small (large) black double-head arrows indicate interactions between ionization channels (ionization and dissociation channels), respectively. Open arrows indicate preionization or the predissociation processes. The thickness of each arrow indicates the branching ratio.

Fig.2: a) Diabatic potential energy curves of the $n = 3, 4, 5, 6$ Rydberg and B and L valence states determined in this work. Upper inset: spin orbit constants of the B and L valence states. Lower inset: R dependence of the Rydberg-valence state interactions. Multiplication of this function by V_B (V_L) yields Rydberg-B (-) interaction energy, respectively.

b) Corresponding adiabatic potential energy curves.

Fig3: Graphical solutions of Eq.22 in the case of a single perturbing valence state.

a) Vanishing Rydberg-valence state interaction, $R=2.23$ a.u. .

b) and c) Rydberg-valence state interaction included: b) $R=2.23$ a.u. .

c) $R=2.68$ a.u. .

(see text for details)

Fig. 4: Perturbation shifts of Rydberg and valence $^2\Pi$ levels (see text for details).
The full (dashed) lines connect the experimental (calculated) points, respectively.

Fig5: Variation with energy of the Rydberg-B valence interaction matrix element $V_{v^+,B}(E)$ defined by Eq. 6a for $v^+ = 0$ and $v^+ = 1$. Vertical arrows indicate the position of the C0 and C1 Rydberg levels.

Fig. 6: right: Rovibronic levels in the region of the B7-C0 interaction plotted versus $J(J+1)$

- Open circles correspond to the data from Miescher and coworkers.
- Full lines correspond to the present calculation

left: Calculated band oscillator strength distribution ($J=3/2$).

Fig. 7: Rovibronic levels in the region of the C5-B21-K0-L3 interaction (cf. caption for Fig. 6).

Fig. 8: Rovibronic levels in the region of the C6-B24-L5 interaction (cf. caption for Fig. 6).

Fig. 9: Rovibronic levels in the region of the C6-B24-L5 interaction up to $J=17\frac{1}{2}$.

Fig. 10: Rovibronic levels in the region of the K1-B25 interaction (cf. caption for Fig. 6).

Fig11: Rovibronic in the region of the Q0-L8 interaction.

Open circles (squares) correspond to data from Mlescher and coworkers and from W.Y.Cheung et al, respectively.

Fig. 12 : Rovibronic levels in the region of the L11-W0-B34 interaction (cf. caption for Fig. 6 and Fig. 11).

Fig. 13: Rovibronic levels in the region below the dissociation limit $N^2D + O^3P$ (cf. caption for Fig. 6 and Fig. 11).

Fig. 14: Variation with energy of the Rydberg-valence interaction matrix element $V_{v^+,d}(E)$ (Eq. 6a) for $v^+ = 1, 2, 3, 4$.

———— this work for $d = B$
-.-.-.- this work for $d = L$
———— Glusti and Jungen for $d = B$
..... Glusti and Jungen for $d = L$

The vertical arrows indicate the energies of some Rydberg levels

Fig15: bottom: Calculated rotational structure of Hund case(b) \leftarrow case(a)

$^2\Sigma \leftarrow ^2\Pi$ and $^2\Pi \leftarrow ^2\Pi$ bands at 4 K.

middle: Observed rotational bands structure (after Fig. 1 of Ref. 38)

The rotational branches are indicated at the top.



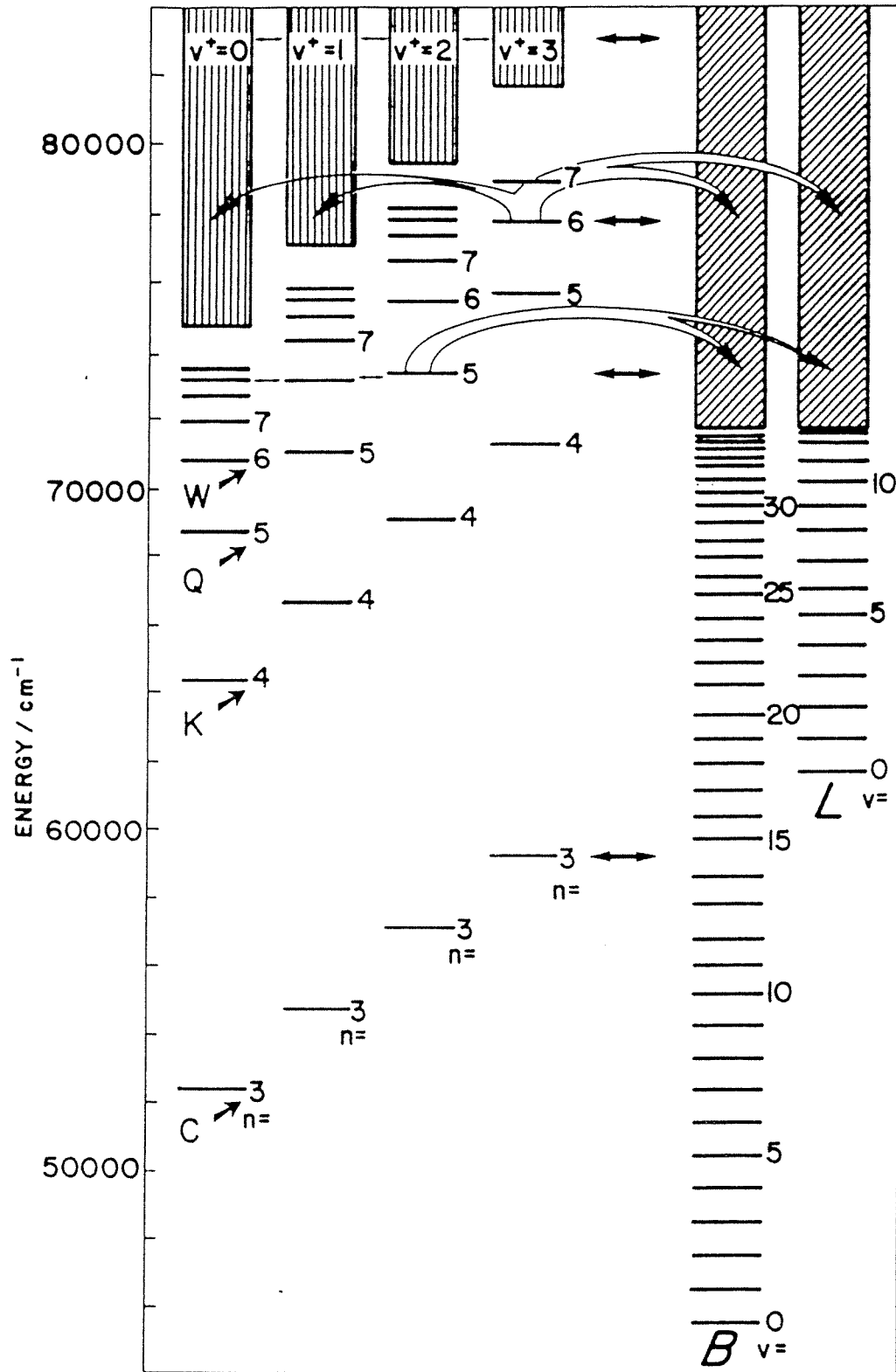


Fig.1



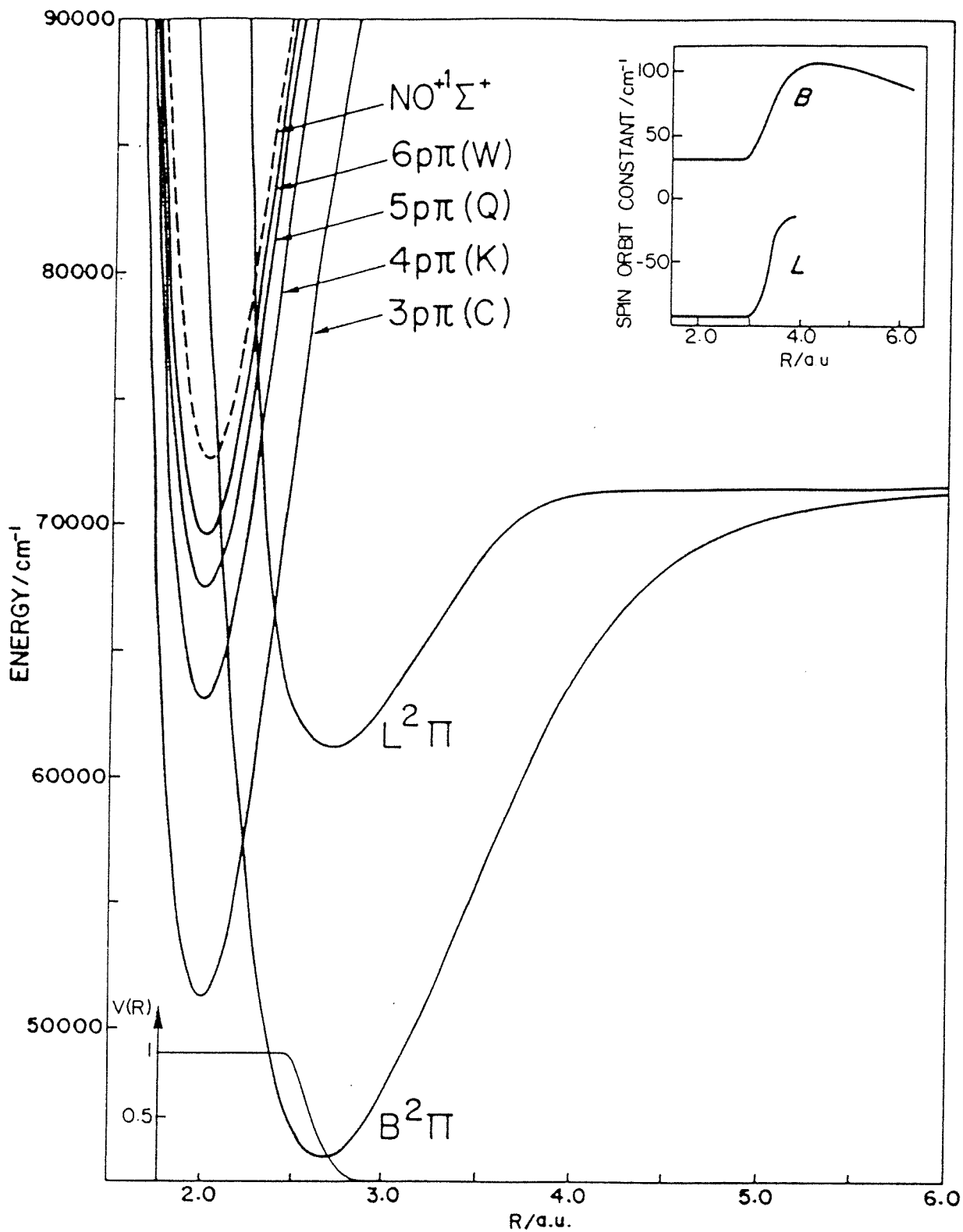


Fig. 2a

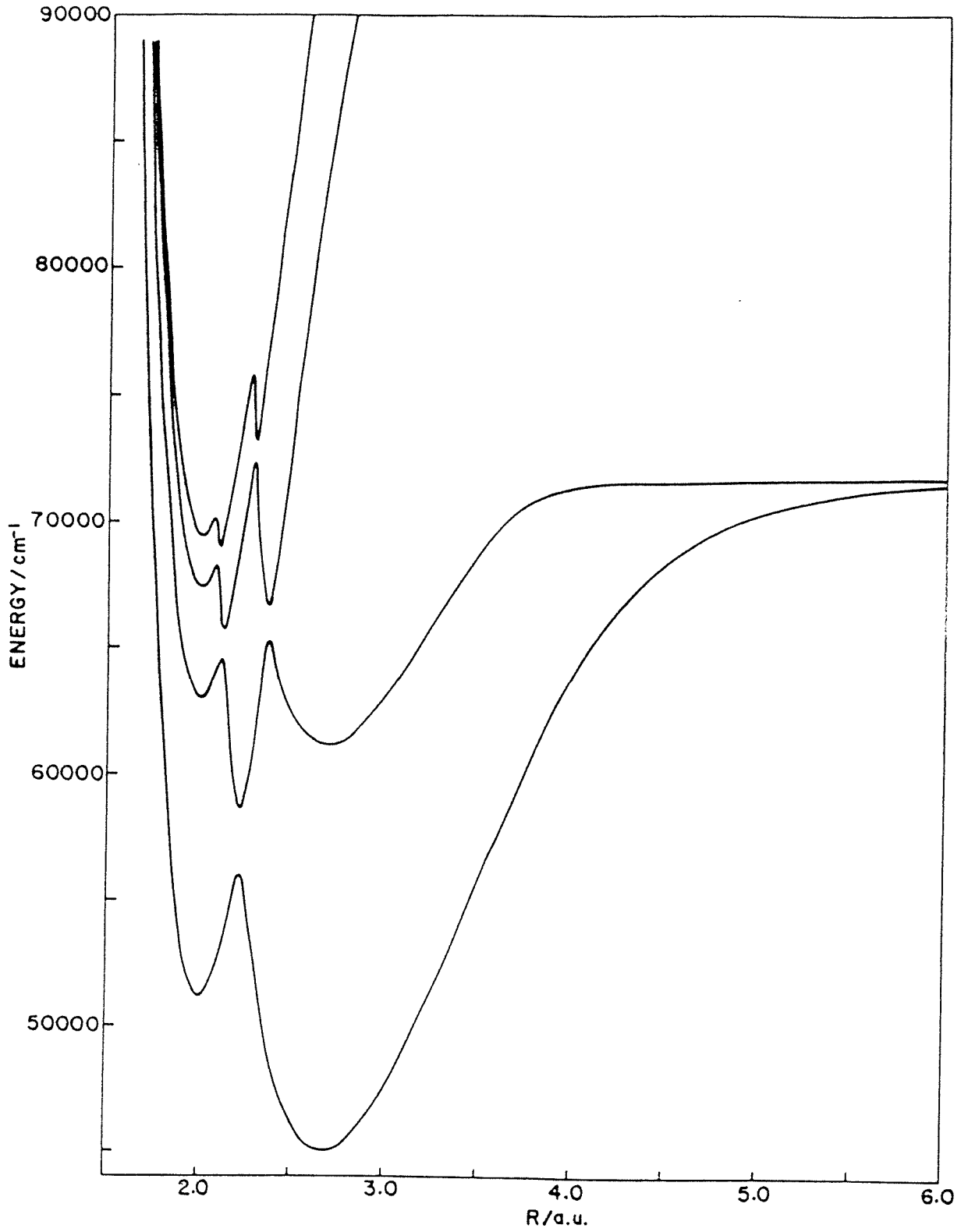


Fig. 2b



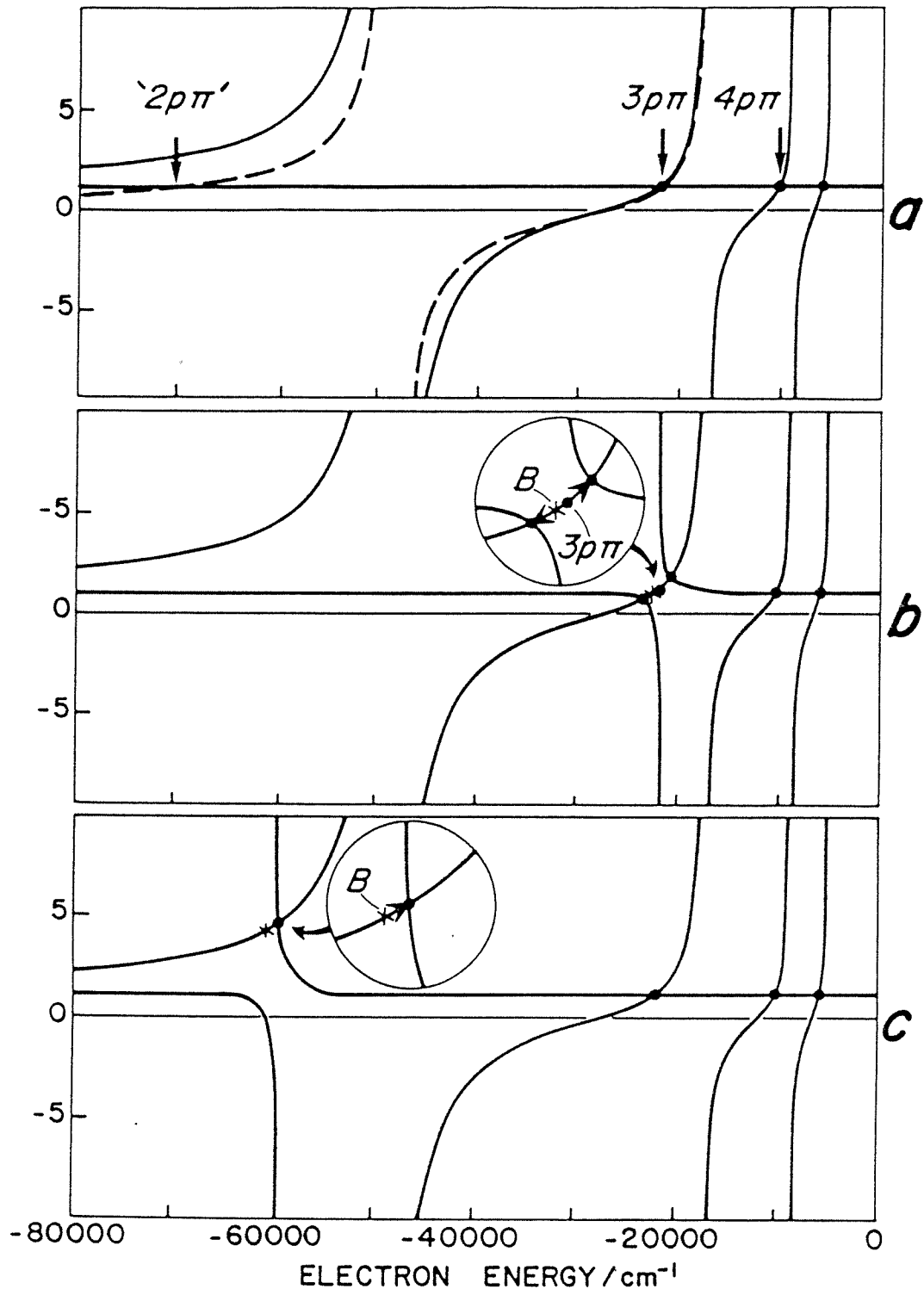


Fig.3



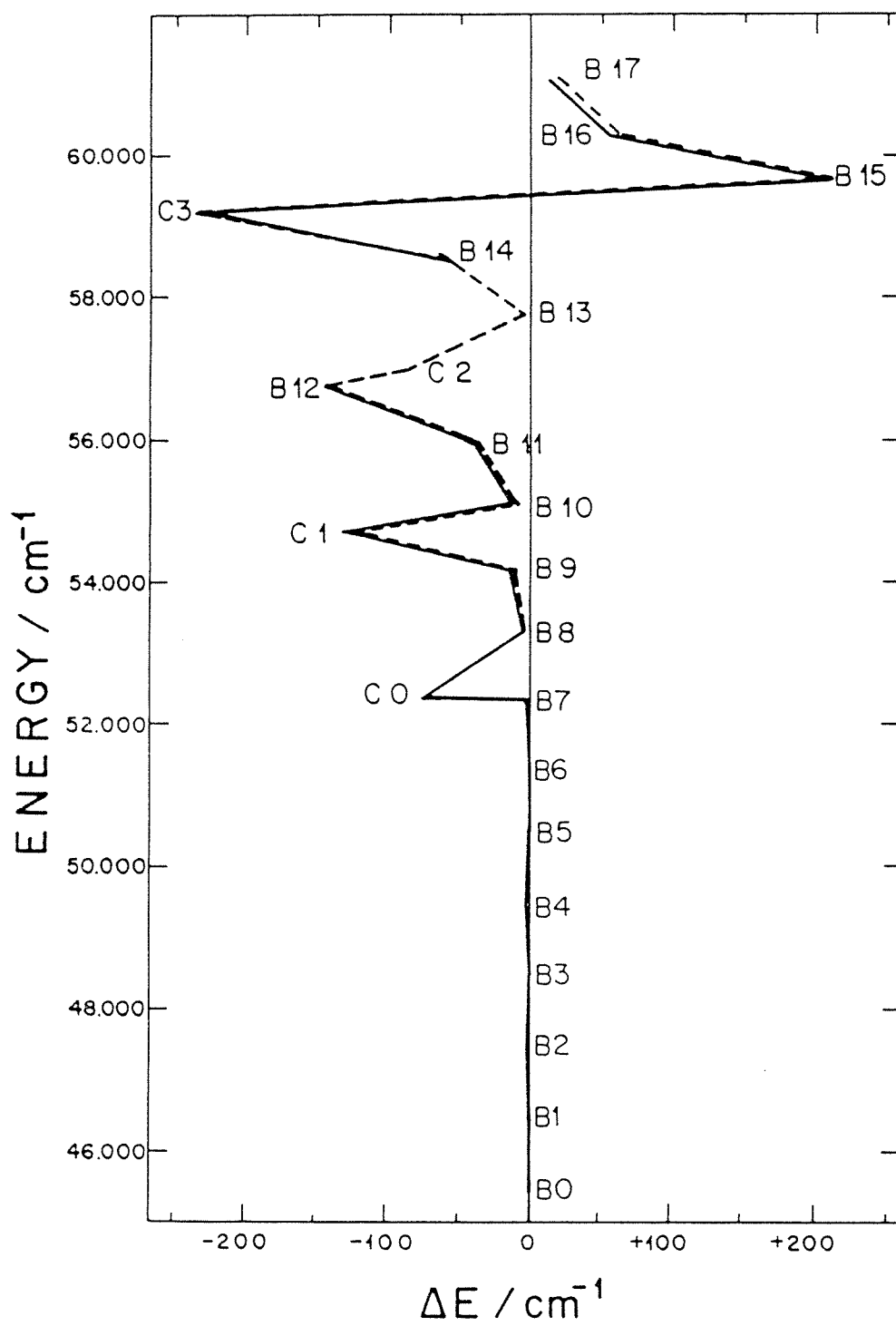


Fig.4



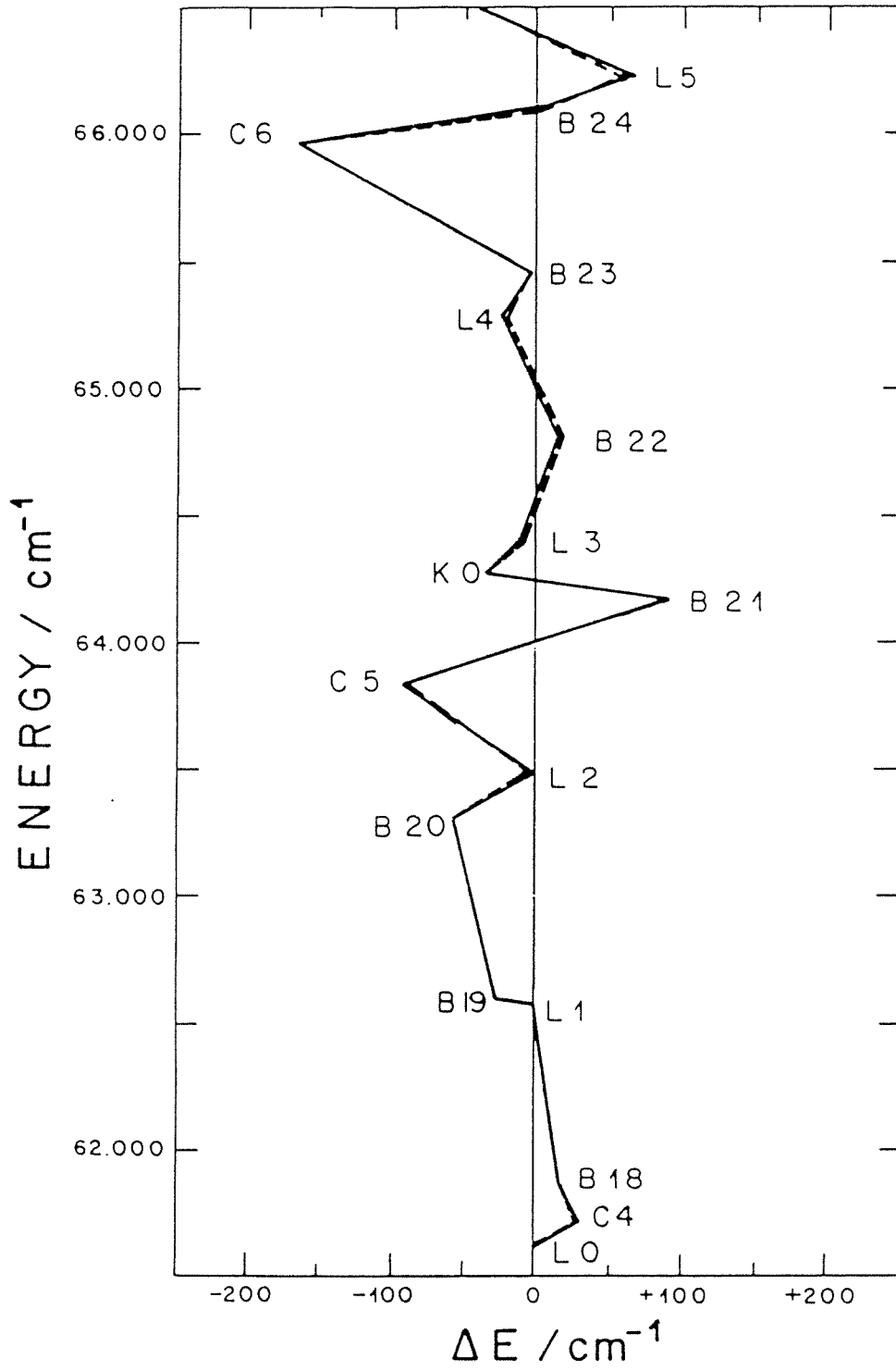


Fig.4 (continued)



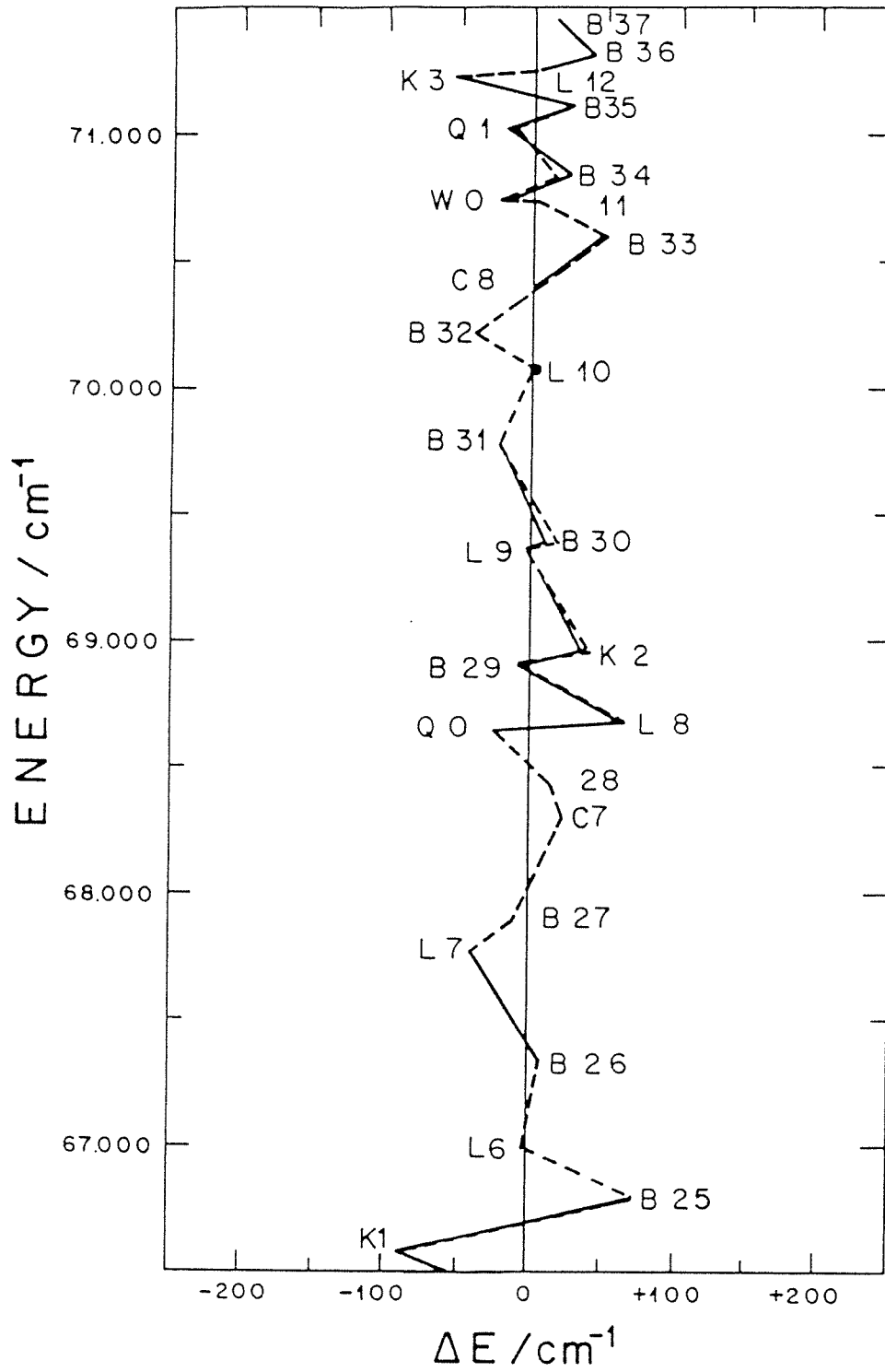


Fig.4 (continued)



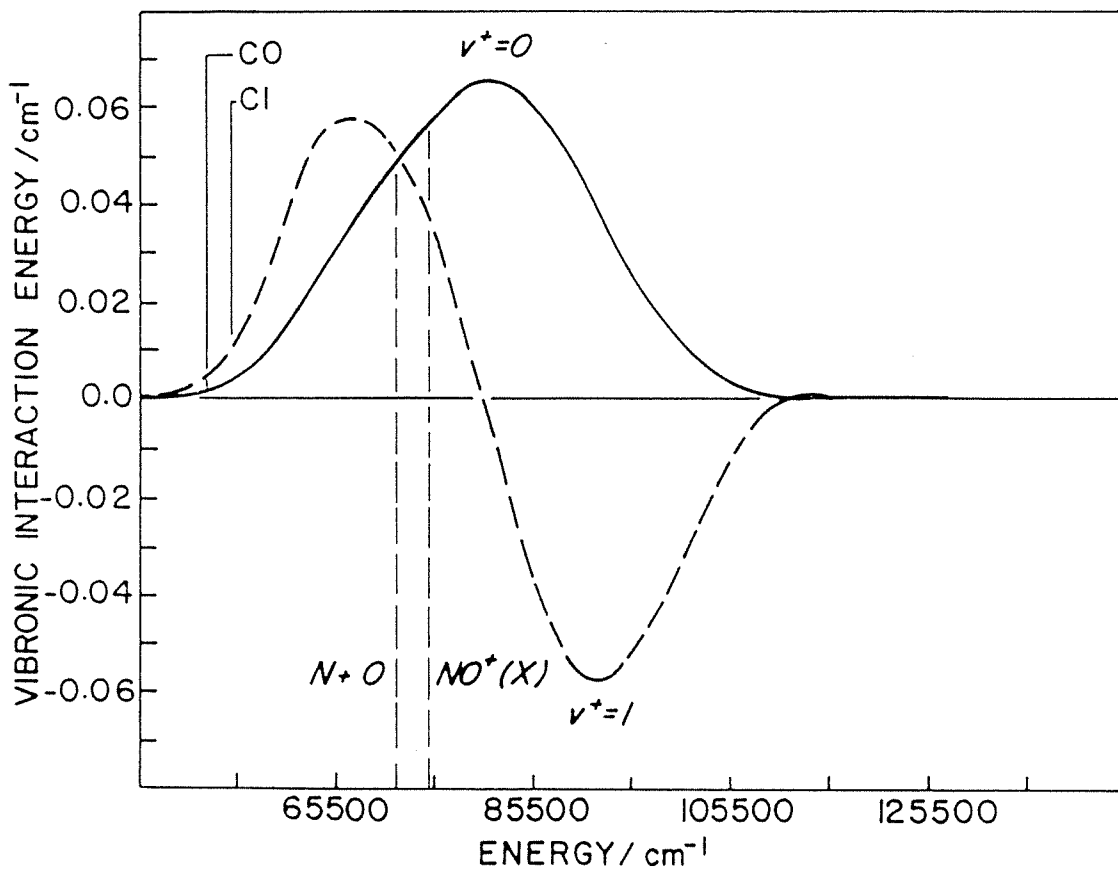


Fig. 5



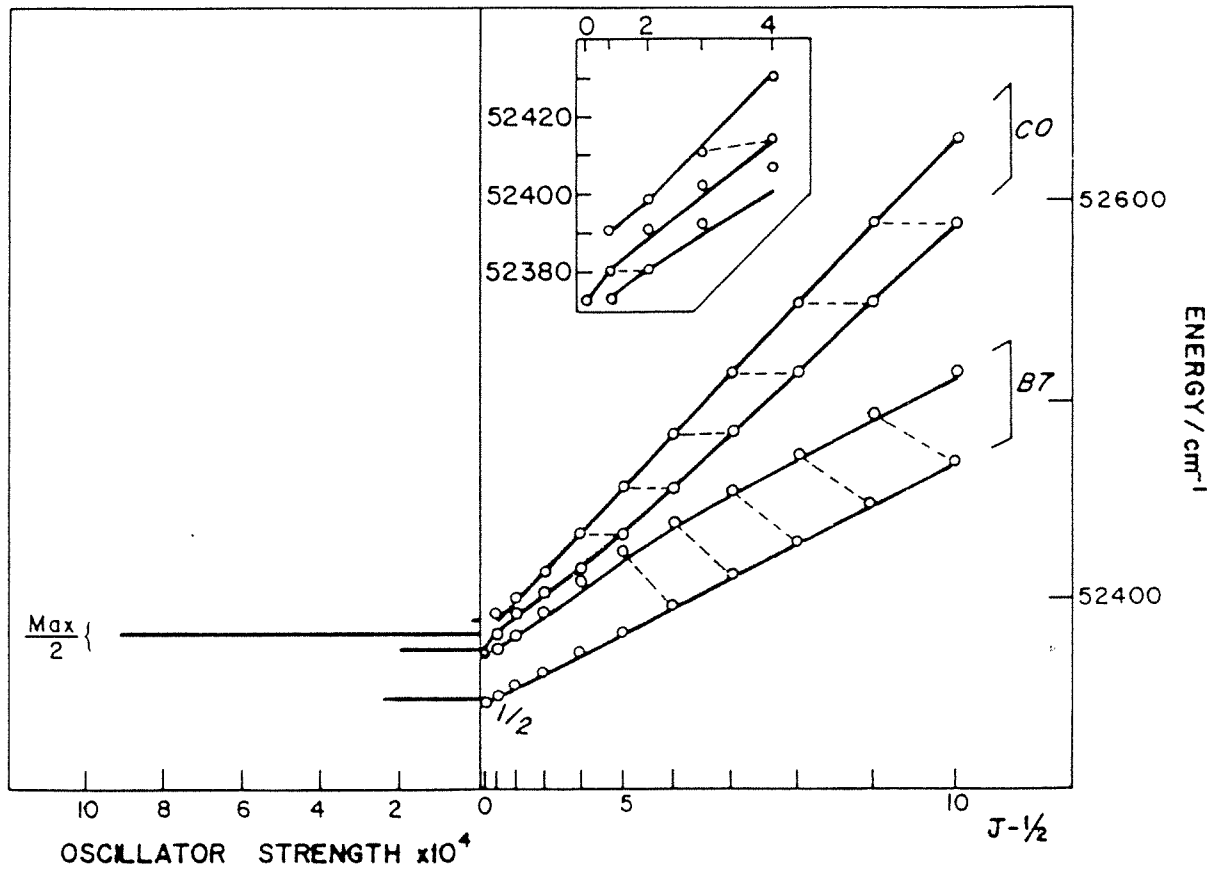


Fig.6



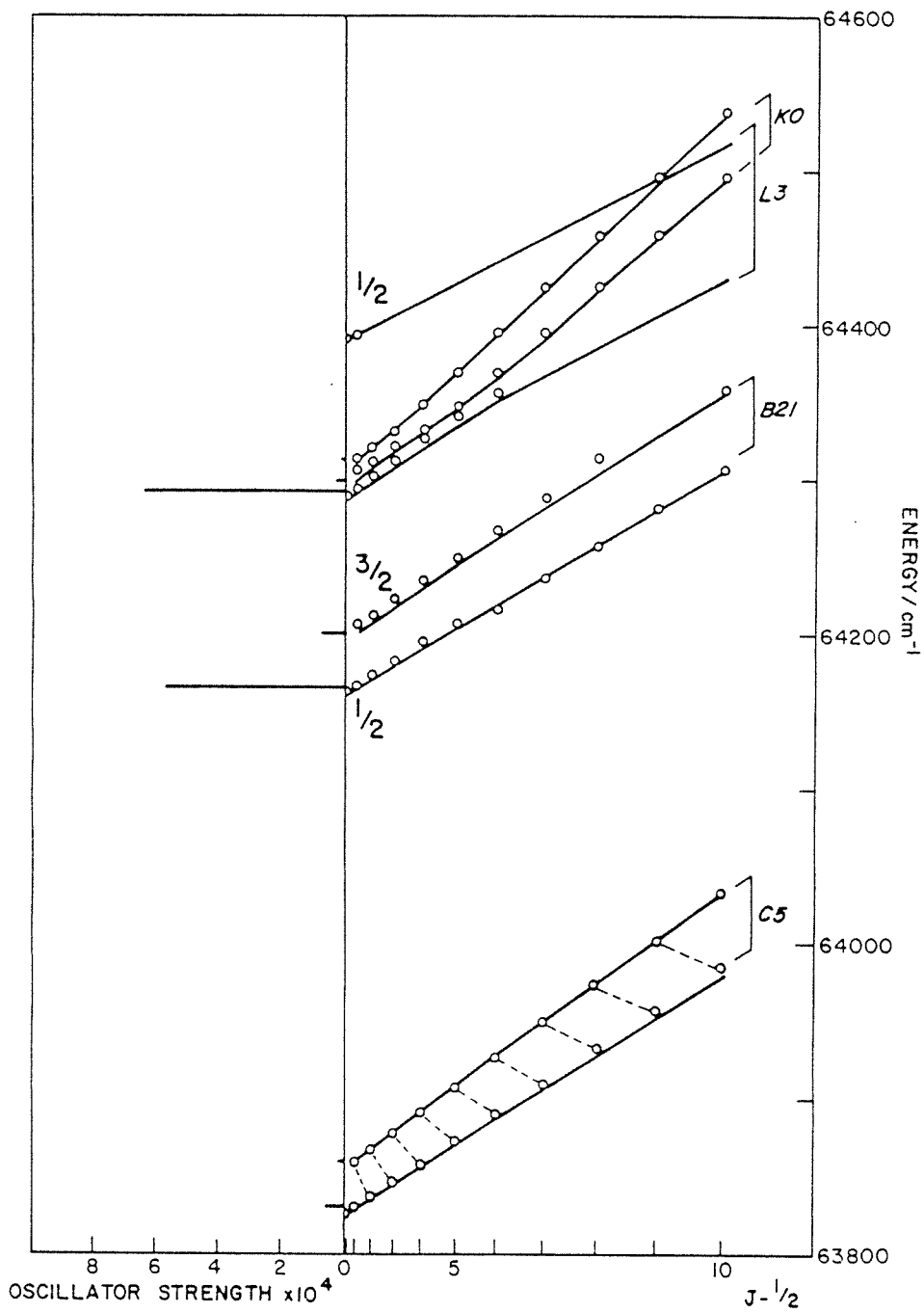


Fig. 7



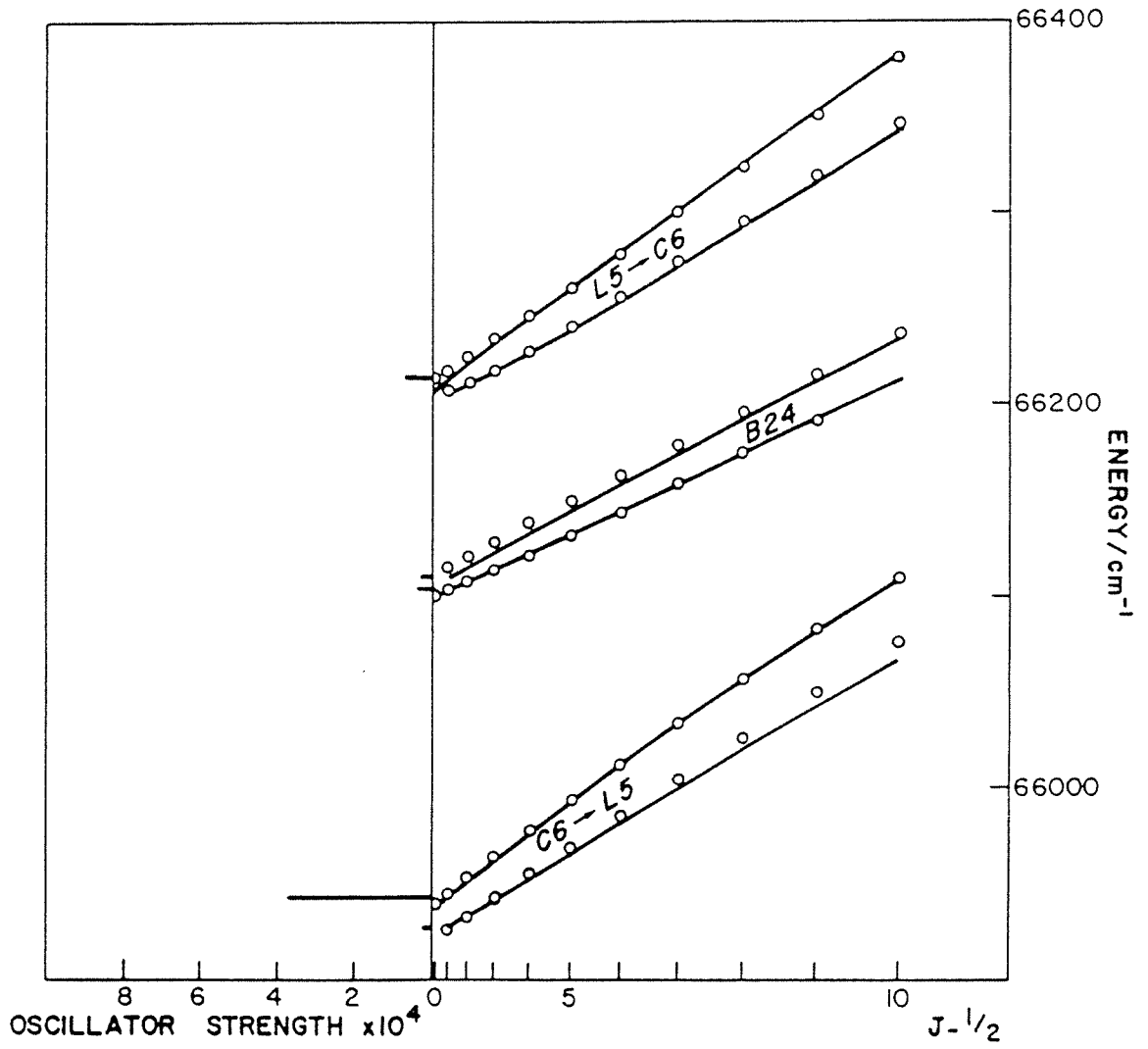


Fig.8



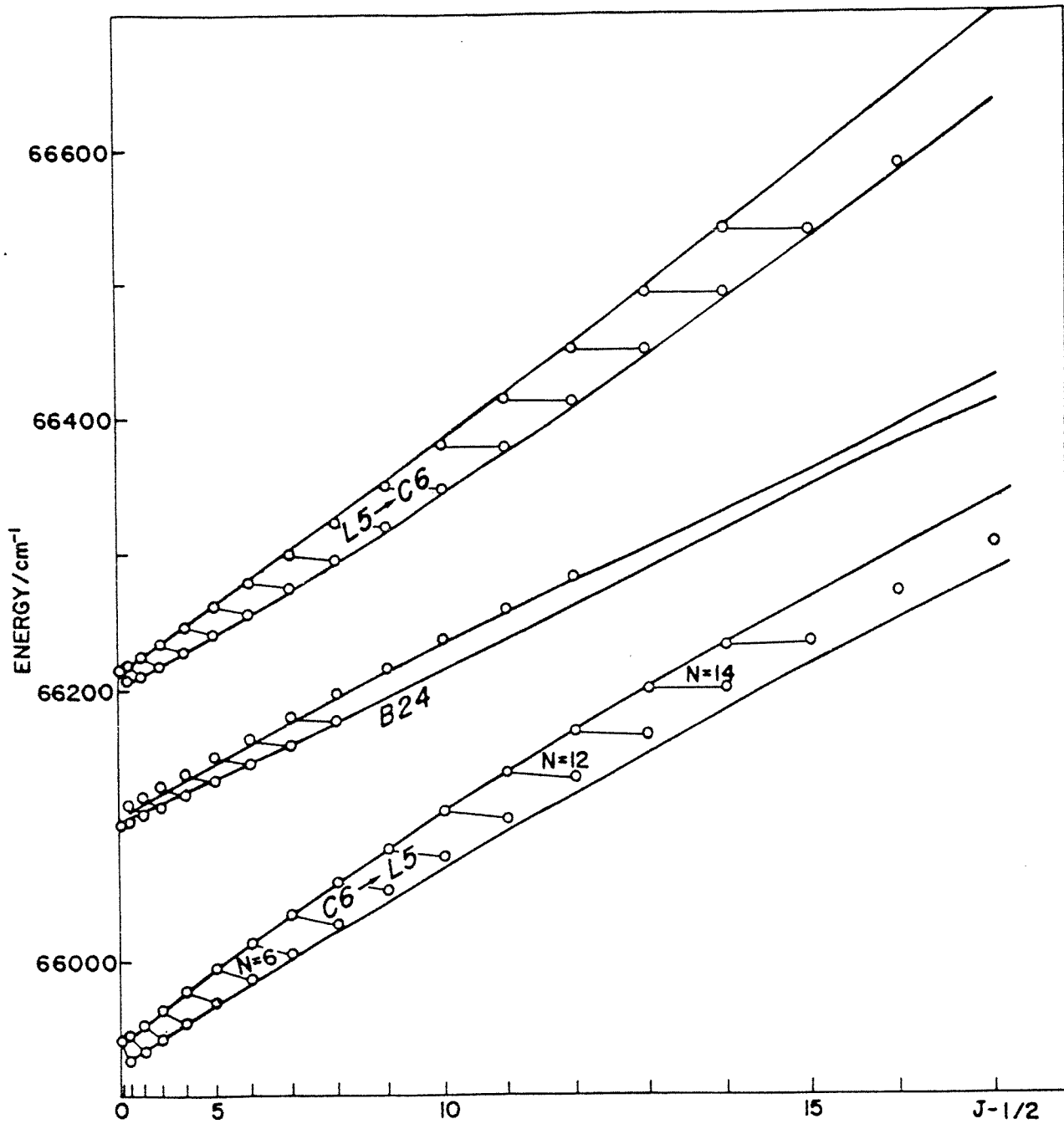
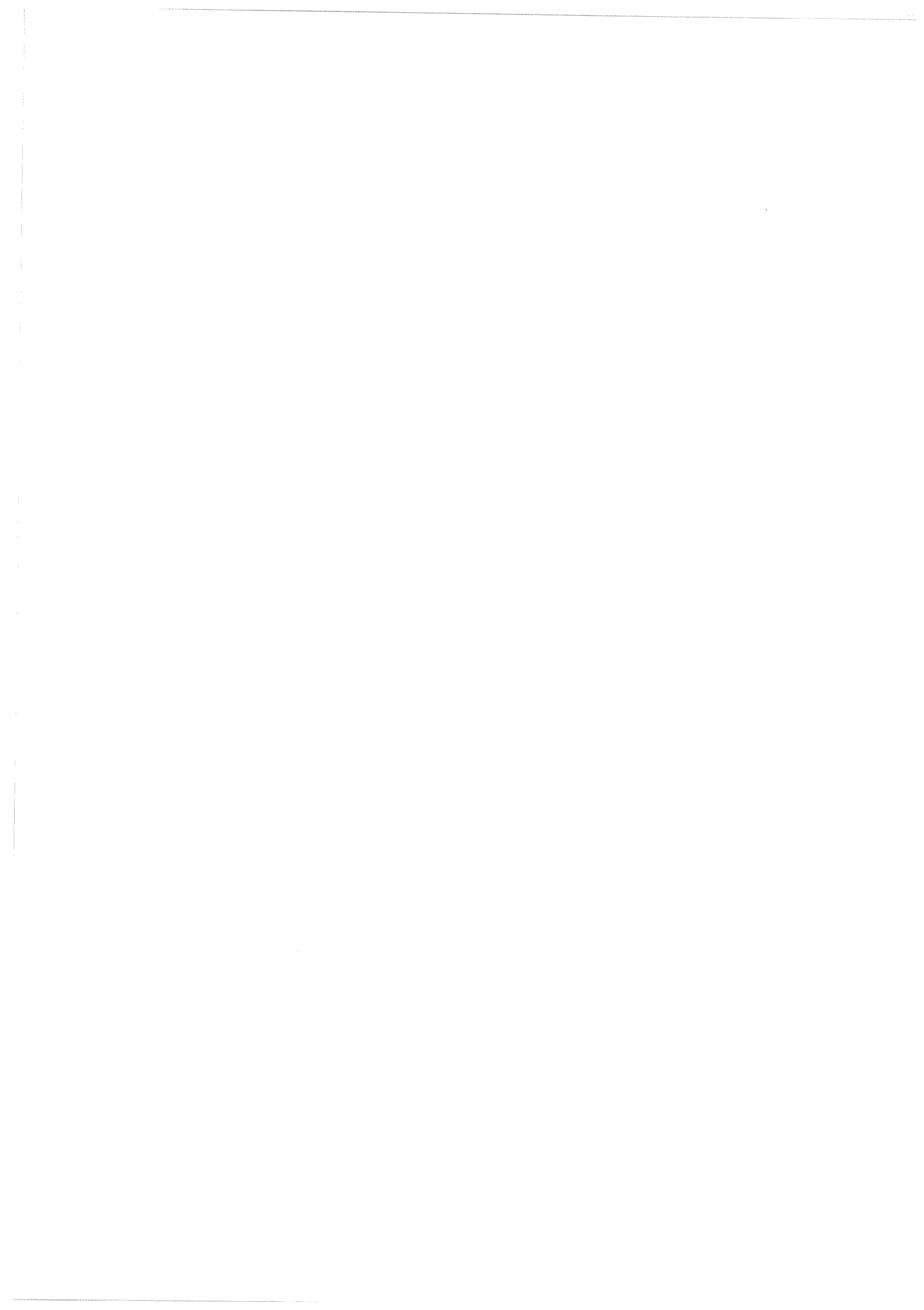


Fig.9



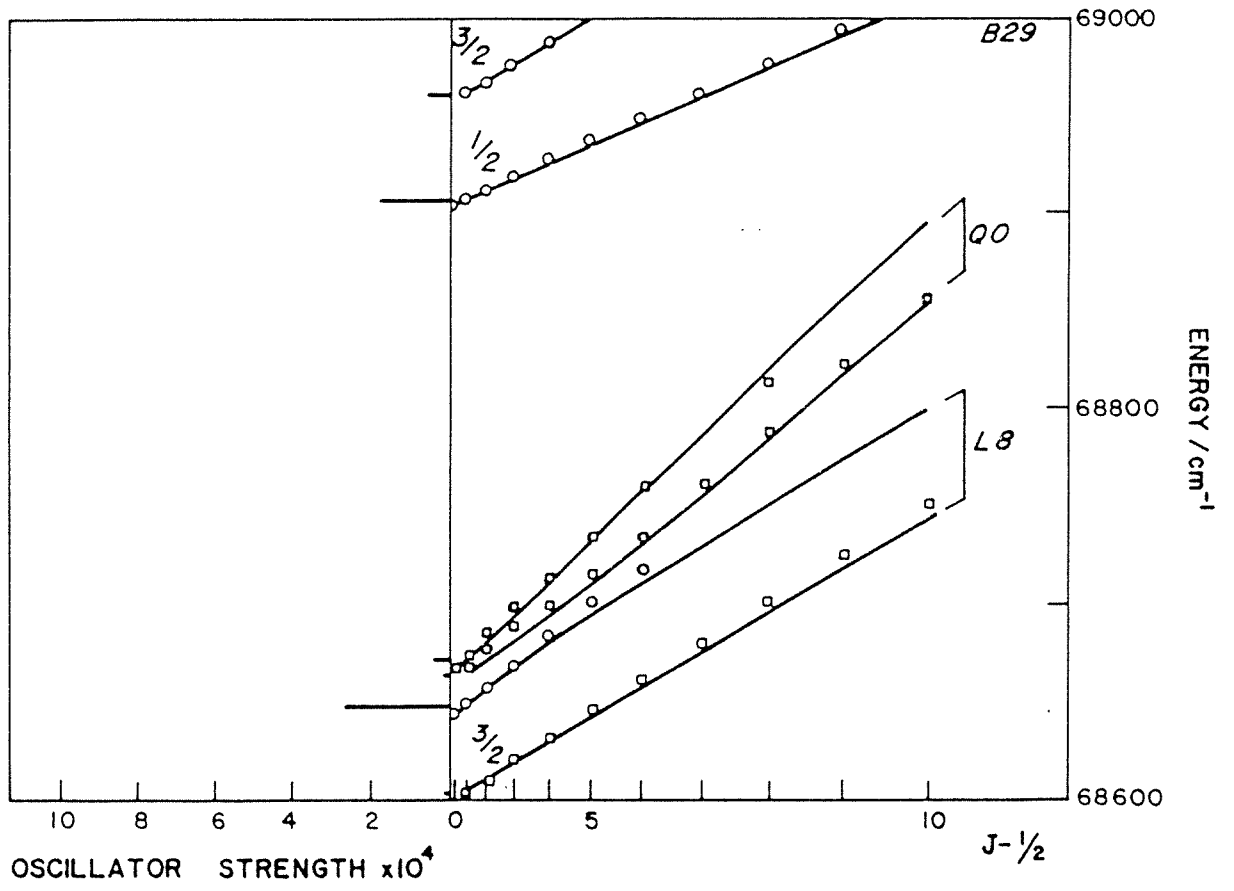


Fig.10



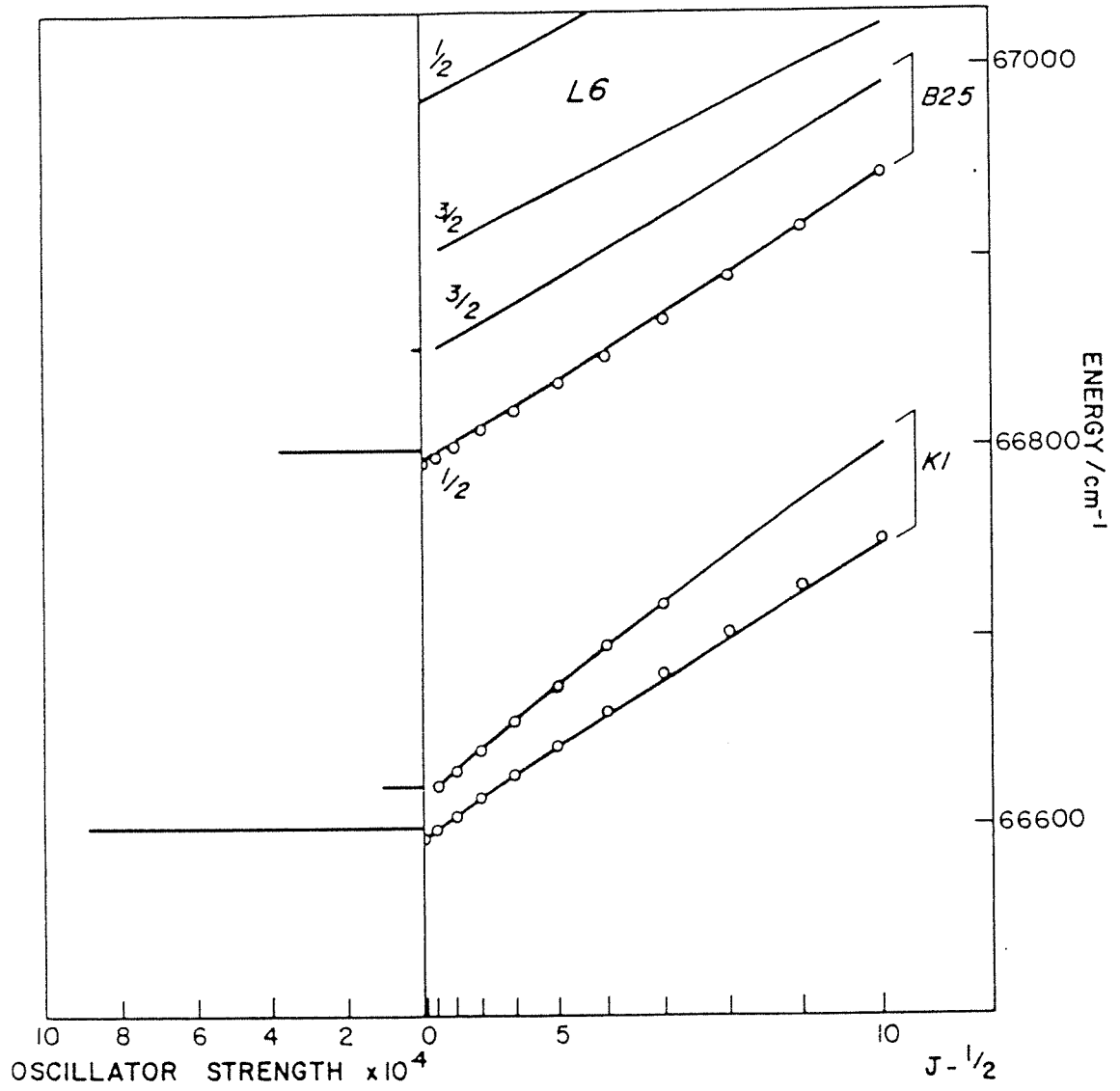


Fig.11



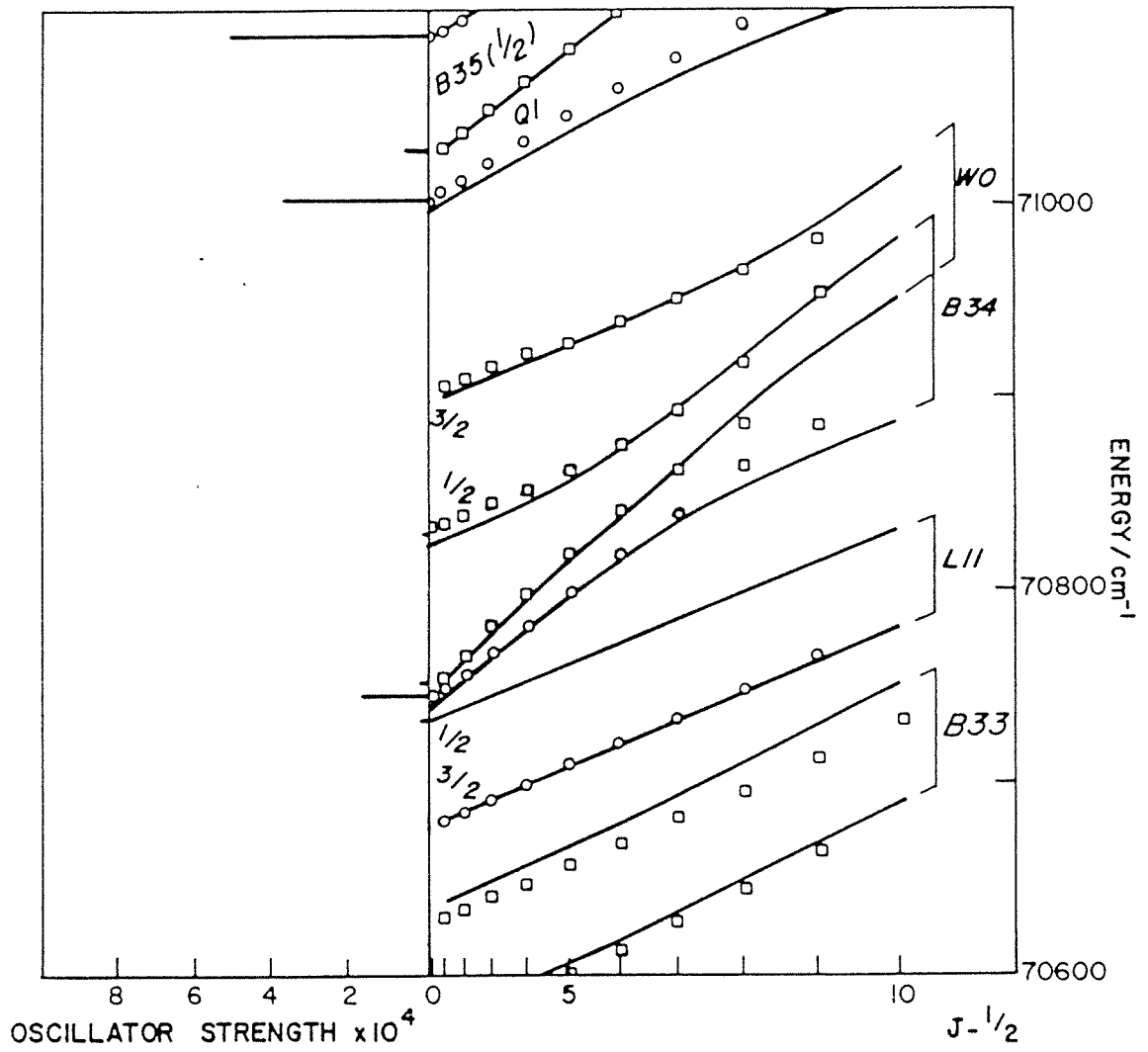


Fig.12



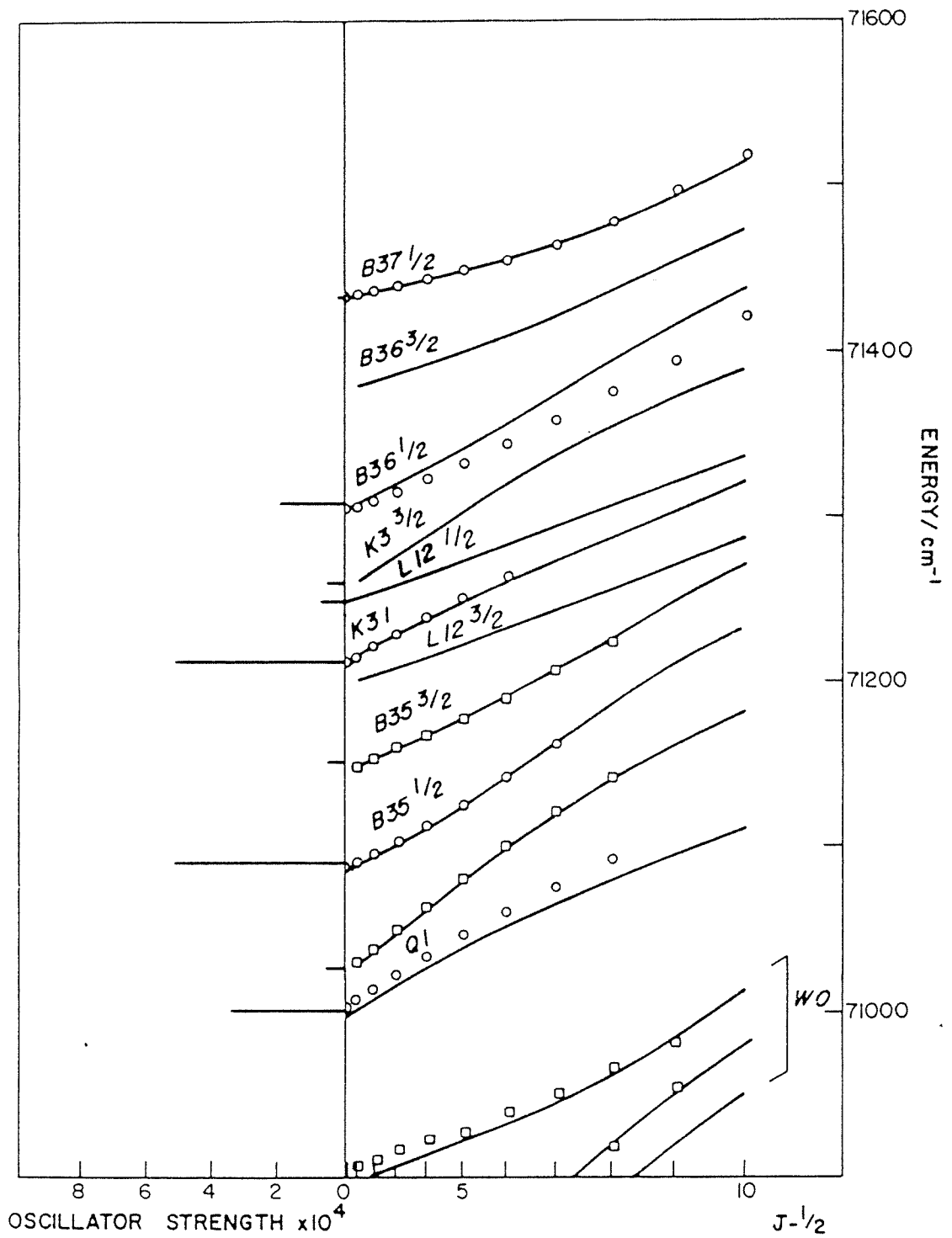


Fig.13



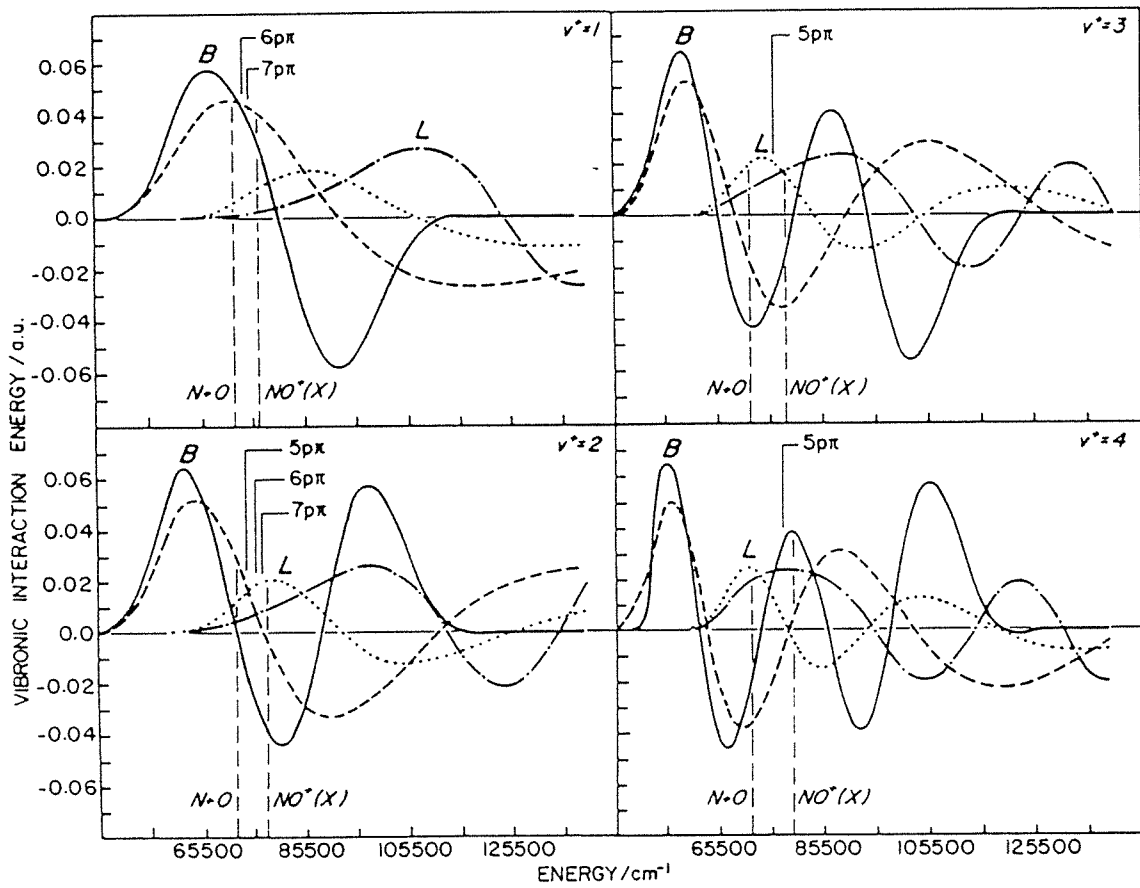


Fig.14



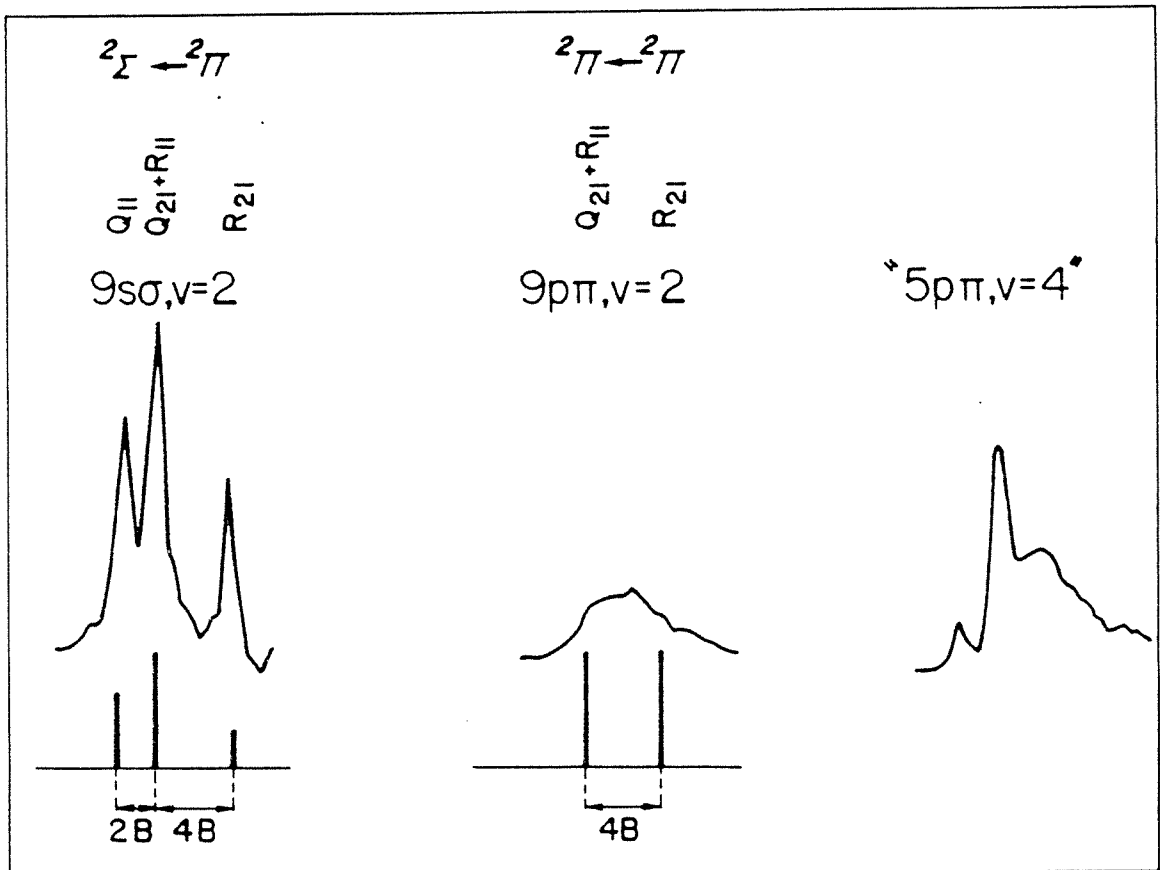


Fig.15

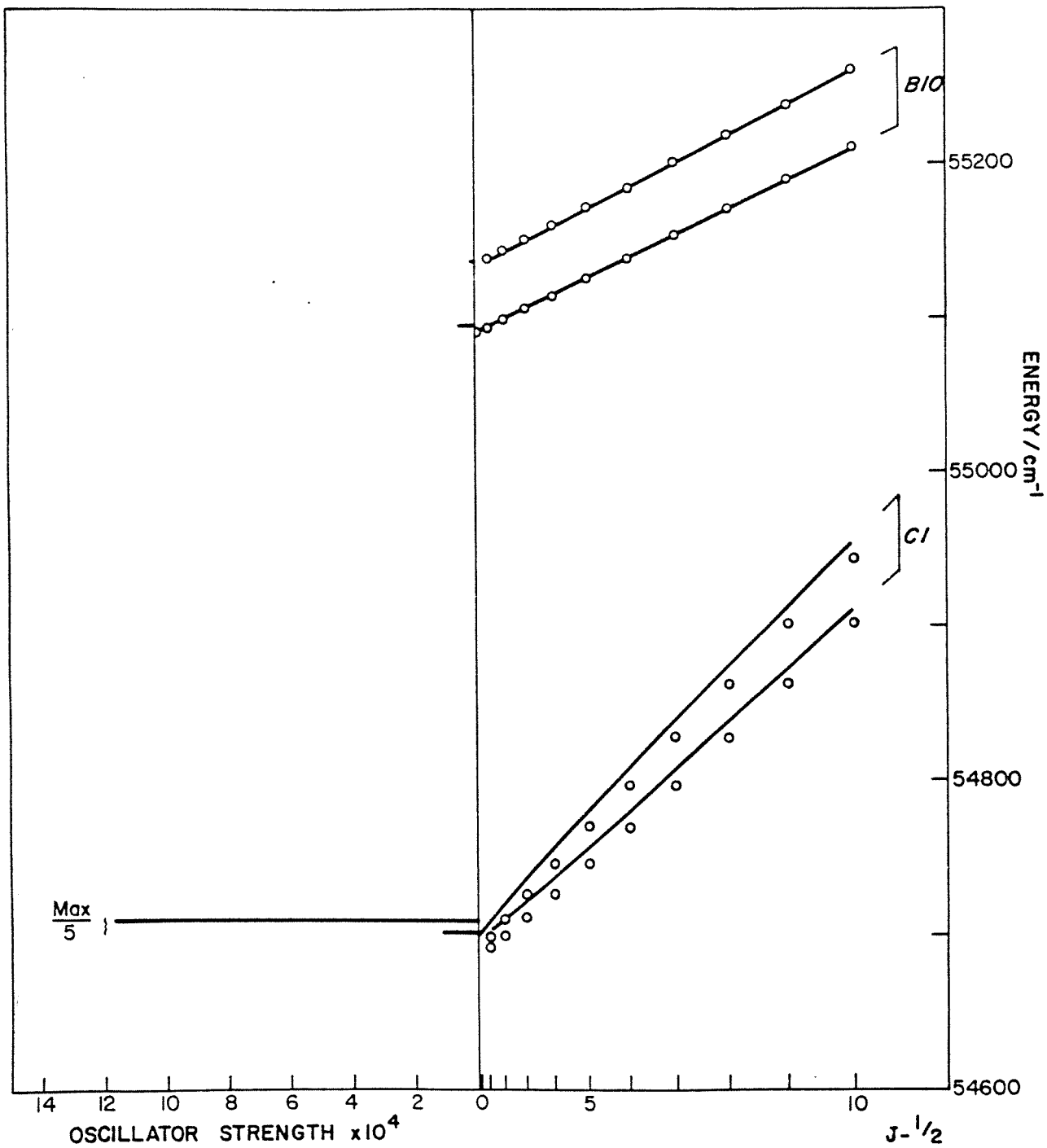


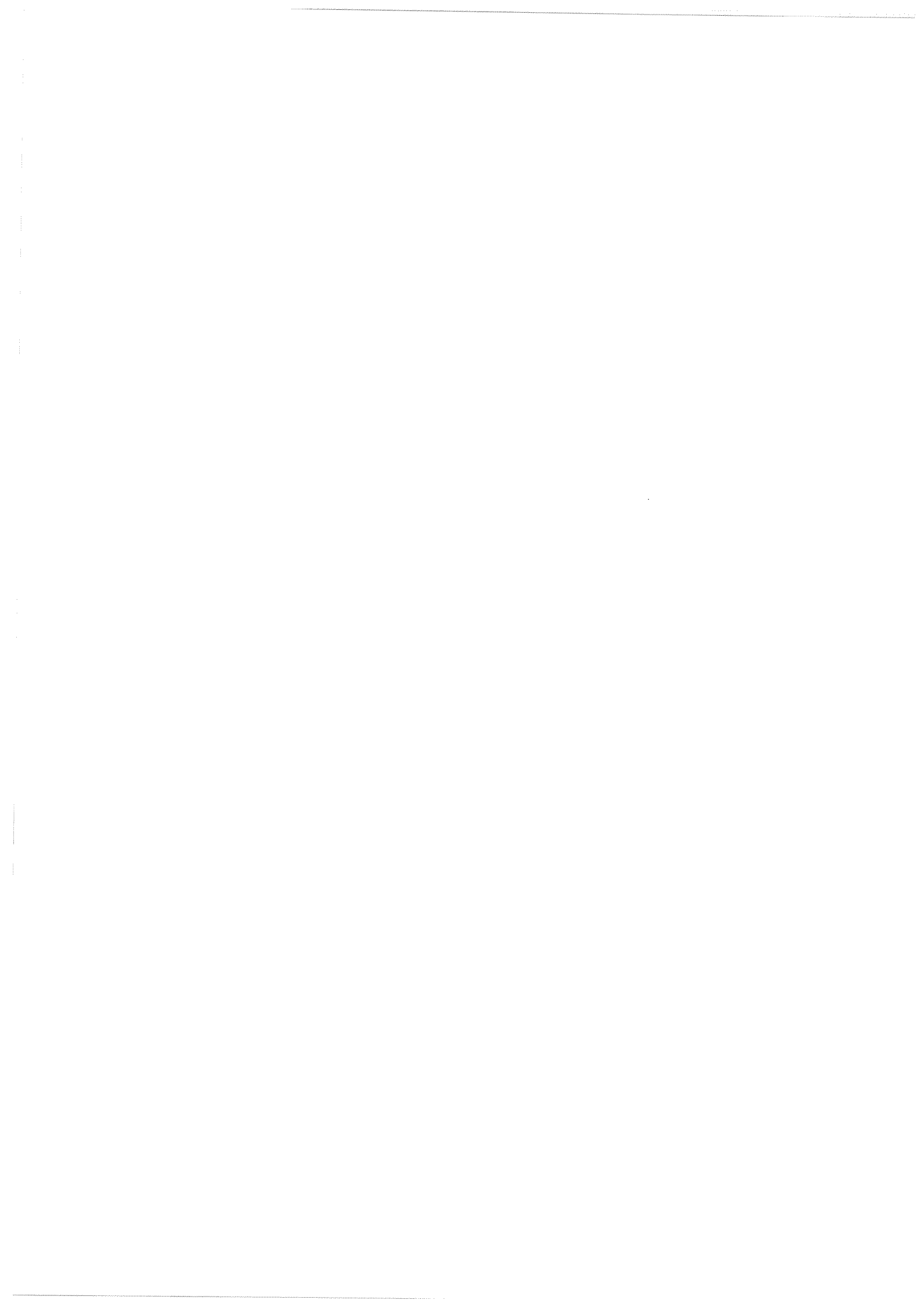
ANNEXE

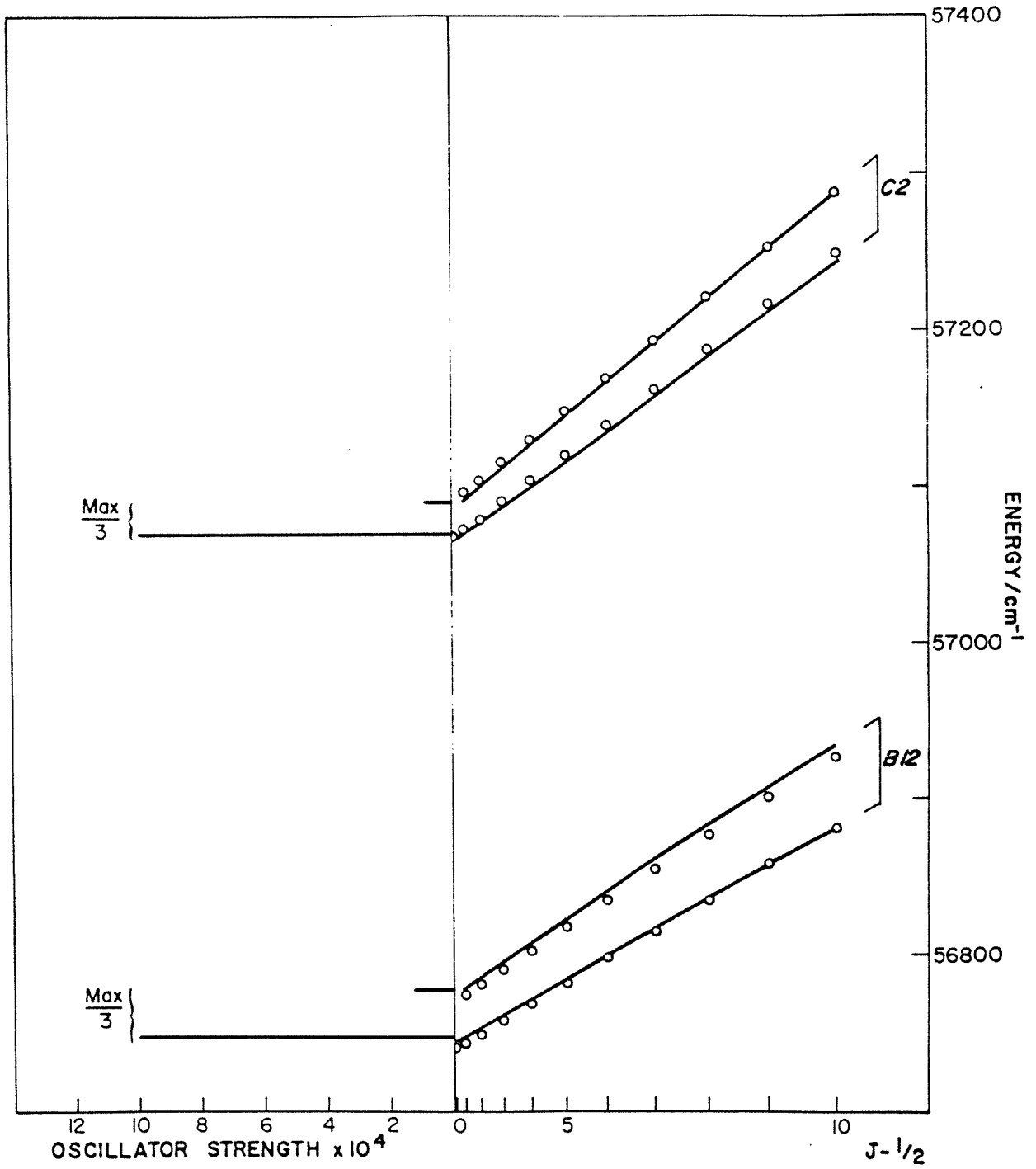


Dans cet annexe sont présentées, sous forme de figures, les structures rotationnelles de tous les niveaux de Rydberg calculés dans ce travail qui n'ont pas fait l'objet d'un commentaire dans l'article.

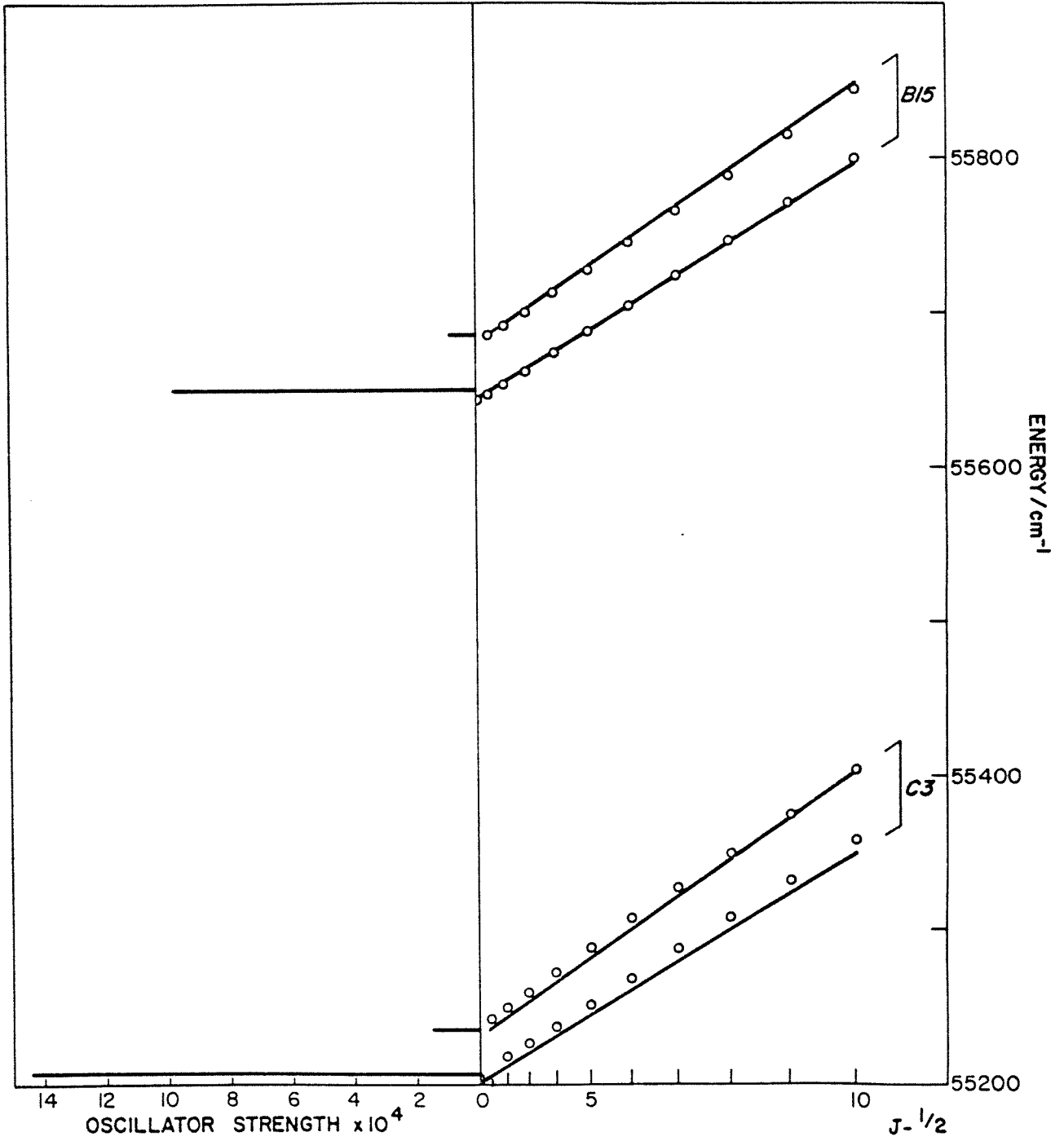




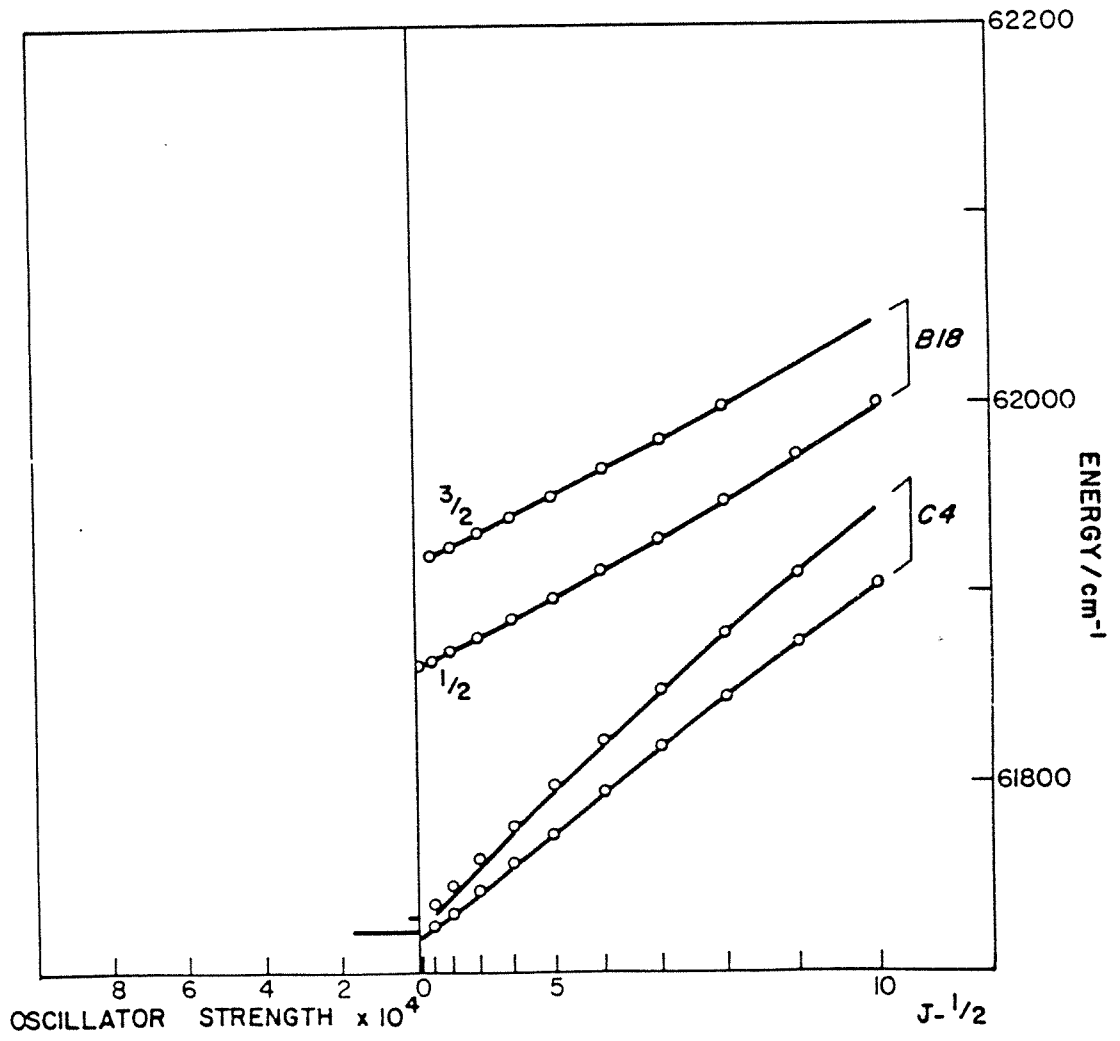




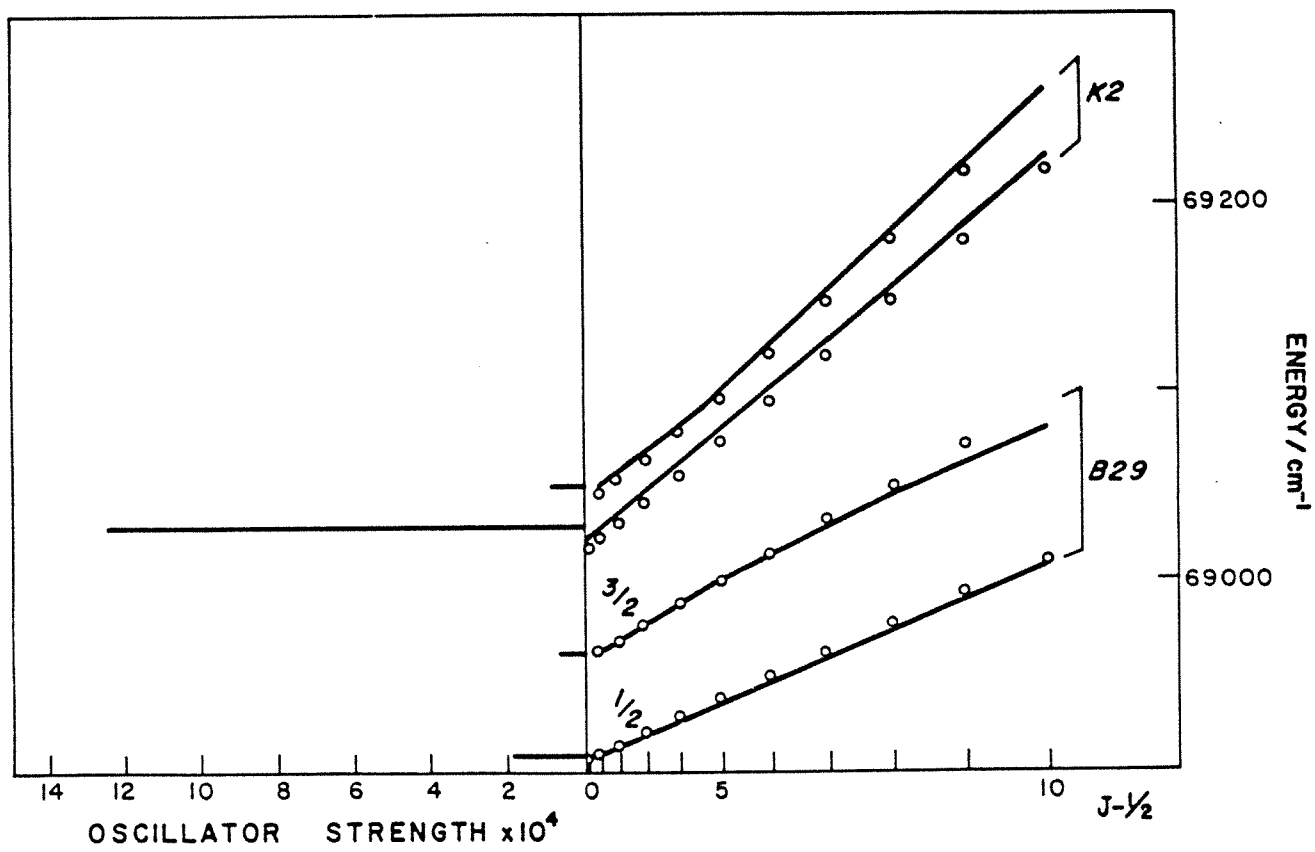




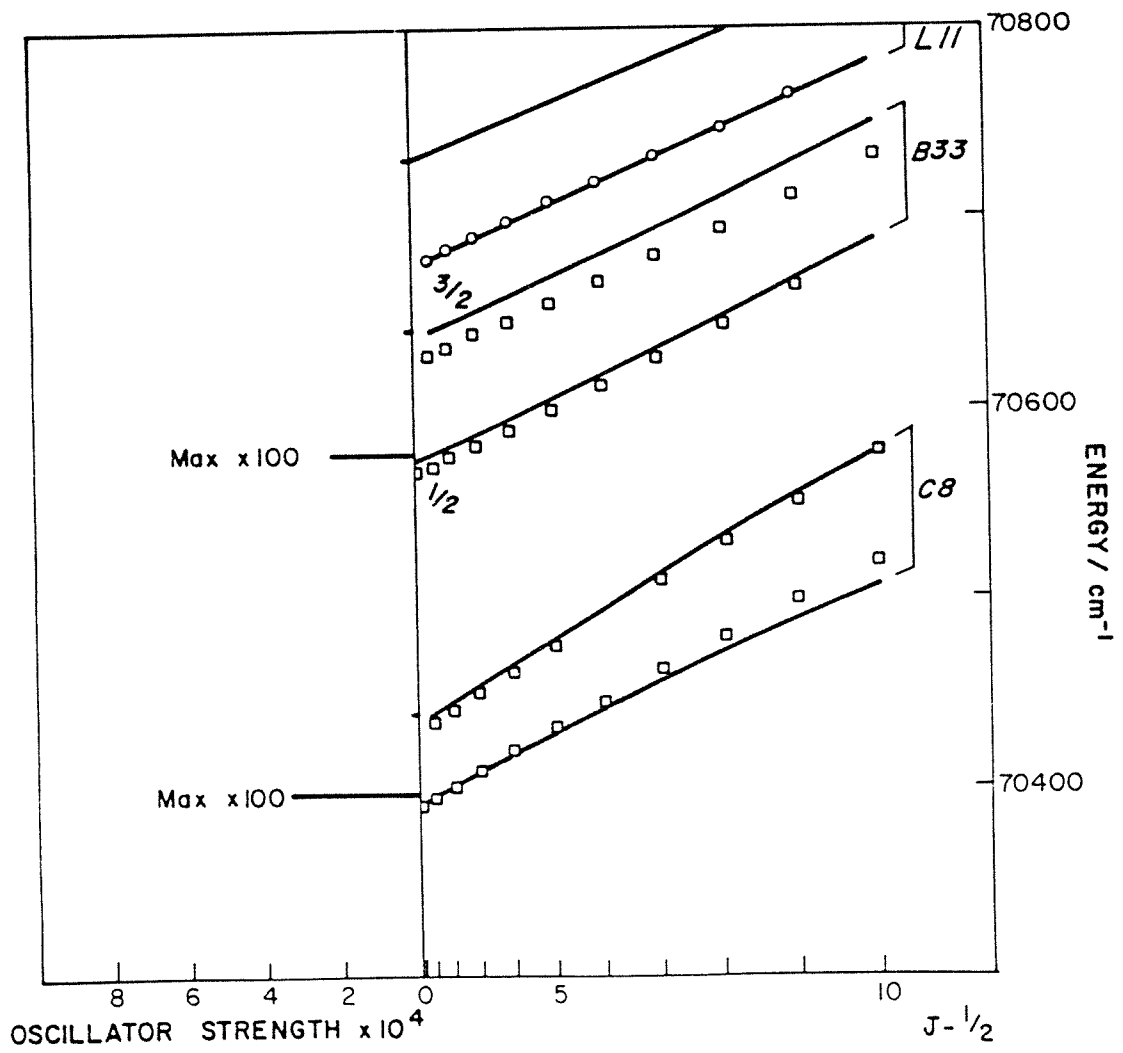


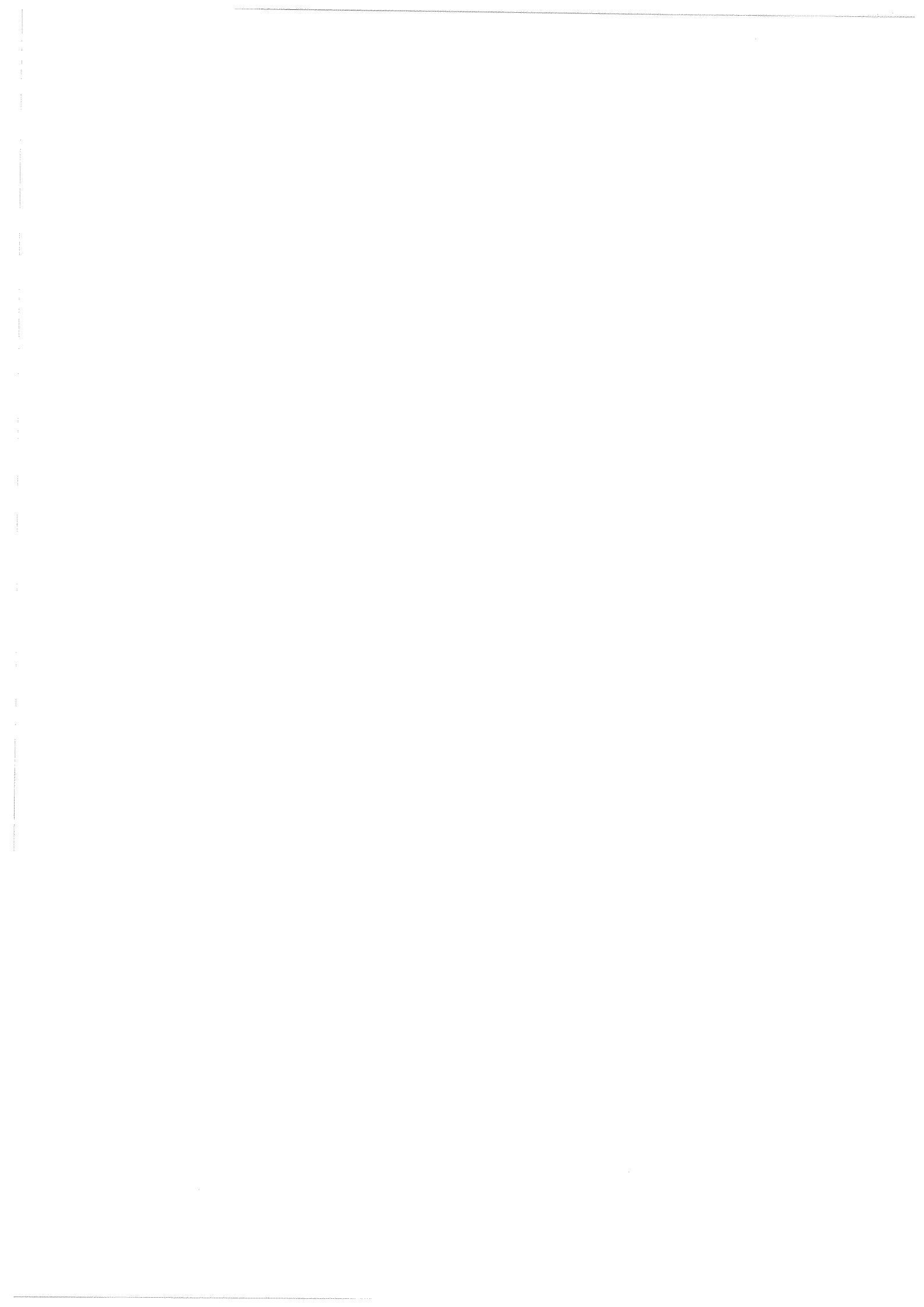












VI CONCLUSION

Les quelques exemples traités dans cette thèse montrent que nous disposons avec la MQDT d'un outil très puissant pour l'étude de la spectroscopie et de la dynamique des états de Rydberg des molécules diatomiques. A ma connaissance, la quasi-totalité des travaux en physique moléculaire, mettant en jeu des processus d'autoionisation ou de prédissociation, ont été entrepris dans le cadre de cette théorie. Ceci est dû, je pense, au choix de descriptions distinctes pour la physique à courte et à longue distance. La MQDT a donné une fois pour toutes, dans un cadre somme toute assez simple, un traitement des voies de fragmentation. Celui-ci est commun à toutes les applications. Ce faisant, elle clarifie la situation dans le sens qu'elle permet de concentrer notre attention sur l'aspect le plus difficile du problème, c'est à dire la description de la physique à courte distance, sachant que nous pouvons immédiatement la connecter à ce qui se passe à longue distance. La MQDT est très semblable, dans cette démarche, à la théorie des moments transférés de Fano et Dill: elle fournit un cadre général de traitement, que chacun peut adapter à ses besoins spécifiques. On a souvent reproché à la MQDT d'être une approche empirique, je crois que ce n'est pas justifié. Bien sûr les premiers exemples traités l'ont été dans une approche semi-empirique, mais c'est tout simplement parce que les techniques ab-initio n'étaient pas alors suffisamment développées pour fournir à la MQDT des défauts quantiques assez précis, permettant un bon accord avec l'expérience. Les défauts quanti-

ques ou les phases de fonctions d'onde du continuum , les éléments de matrice de changement de repère ou encore les moments de transition, ne sont pas nécessairement des paramètres empiriques . Au contraire, la MQDT a su dégager des quantités et des concepts qui permettent une meilleure compréhension de la physique moléculaire . Qui plus est, ces quantités peuvent être calculées ab-initio comme nous l'avons prouvé dans notre travail sur N_2 , ainsi que B.Leyh, G.Raseev lors de leur étude de CO. On ne peut pas reprocher à la MQDT de savoir reconnaître l'information là où elle se trouve, même si celle-ci est souvent contenue dans les spectres discrets, grâce aux nombreuses études spectroscopiques antérieures. C'est tout à l'avantage de la MQDT d'avoir mis en évidence que les perturbations dans les spectres discrets et les processus dynamiques tels que l'autoionisation et la prédissociation ne sont que des manifestations des mêmes interactions intramoléculaires.

La MQDT n'est pas une théorie figée, elle est en continuelle évolution depuis les travaux pionniers de Seaton et de Fano. Par exemple l'introduction par A.Giusti d'une variante "perturbative" en deux étapes a permis pour la première fois d'introduire des voies de dissociation ouvertes dans le traitement MQDT, ainsi que notre étude de l'autoionisation électronique dans N_2 et des interactions Rydberg-valence dans NO. Citons aussi le travail de Ch.Jungen sur la prédissociation vibrationnelle et rotationnelle dans H_2 qui représente à mon sens l'une des plus belles applications de la MQDT car elle correspond tout à fait à l'image simple des processus d'autoionisation et de prédissociation en terme

d'une collision électron-ion. En effet, à l'aide de deux défauts quantiques seulement qui décrivent cette collision (complété bien sûr par les deux termes sources que constituent les moments de transition) qui décrivent cette collision, il a pu traiter la compétition entre l'autoionisation et la prédissociation vibrationnelles et rotationnelles dans H_2 . Cette application était d'un point de vue conceptuel très complexe du fait que la voie de dissociation était aussi une voie d'ionisation, ce qui rendait inapplicable la méthode à deux étapes de A.Giusti. Cette dernière, en collaboration avec P.Zoller et Ch.Jungen, est en train d'étendre la MQDT pour inclure les effets du champ laser détectés lors des expériences d'ionisation multiphotonique en champ fort. Il faut aussi mentionner le travail de C.Greene et Ch.Jungen sur la prise en compte de la variation en énergie des défauts quantiques. On peut remarquer que les résonances de forme n'ont jamais été étudiées dans le cadre de la MQDT, tout simplement parce qu'elles correspondent à de fortes variations avec l'énergie de la phase de la fonction d'onde du continuum, contrairement à l'esprit originel de la MQDT. Celles-ci ont été reproduites par des calculs ab-initio. La méthode développée par C.Greene et Ch.Jungen permet maintenant de tenir compte de ces très fortes variations avec l'énergie, elle fournit une description plus juste de la répartition de l'énergie totale entre l'électron excité et le mouvement de vibration des noyaux. Nous pensons, G.Raseev et moi-même, que cette méthode nous permettra d'obtenir une meilleure description de la variation avec l'énergie de la distribution angulaire des photoélectrons dans H_2 . En

effet, il semble que cette variation est due à l'autoionisation électronique des états diexcités de H_2 . Celle-ci induit de très fortes variations de la phase des fonctions d'onde de l'électron du continuum, qui correspondent à une augmentation de l'anisotropie du champ moléculaire se traduisant par une plus grande déviation du paramètre d'asymétrie de la valeur 2. Enfin une contribution très importante pour les développements futurs de la MQDT a été sa généralisation, proposée par Greene, Rau et Fano, à des champs asymptotiques autres que le champ de Coulomb que j'ai utilisée pour traiter les interactions Rydberg-valence dans NO. Cette généralisation va permettre d'étendre le domaine d'application de la MQDT à des problèmes très variés faisant intervenir la perturbation ou le départ d'une particule par un ou d'un système de particules.

De nombreuses applications de la MQDT généralisée peuvent être envisagées. Par exemple, l'étude des états de Rydberg des molécules diatomiques piégées dans des matrices de gaz rares, où l'électron de Rydberg, outre le champ coulombien du coeur, ressent les effets perturbateurs de son environnement. Il suffirait donc de trouver une bonne représentation du champ auquel est soumis l'électron de Rydberg dans la matrice pour entreprendre une étude MQDT. Ceci est tout à fait possible, M.Chergui et collaborateurs ont déjà mis en évidence l'existence d'états de Rydberg de NO en matrice, et ont observé les mêmes perturbations Rydberg-valence qu'en phase gazeuse, avec bien sûr un déplacement en énergie. Qui plus est, M.Chergui a réussi à définir un champ à longue distance susceptible de convenir à une première étude MQDT

en matrice. Dans le même ordre d'idée, on pourrait aussi étudier les états de Rydberg de molécules adsorbées sur les surfaces. Là encore il faudrait pouvoir transcrire l'effet perturbateur de la surface en terme d'un champ non Coulombien à longue portée auquel est soumis l'électron de Rydberg.

Ces deux premiers exemples concernent la perturbation d'un électron de Rydberg par un nouvel environnement, mais on peut aussi envisager d'étudier le cas où la particule perturbée est un atome, cas déjà traité pour des molécules diatomiques que l'on étendarait aux molécules polyatomiques. Cette extension s'attacherait d'abord à décrire la prédissociation des molécules polyatomiques qui me semble pour le moment plus accessible que l'ionisation, contrairement au cas des molécules diatomiques. Dans un premier temps, pour simplifier encore le problème, la prédissociation vibrationnelle des complexes de Van der Waals, du type atome-diatome sera étudiée. Cet exemple est plus simple que le cas d'une molécule triatomique telle que H_2O par exemple, car se sont des molécules très peu rigides. Ceci est très important d'un point de vue théorique, notamment au niveau de la prise en compte du mode de cisaillement du complexe. En fait il existe déjà une méthode théorique développée par Shapiro et collaborateurs, elle aussi basée sur la théorie des collisions, capable de rendre compte des processus de prédissociation et même de déterminer des états discrets. Cette méthode utilise comme base, celle des voies de fragmentation atome plus diatome, le mouvement de cisaillement étant alors pris en compte par les différentes fonctions d'onde du rotateur rigide que constitue le diatome. On comprend donc

mieux maintenant pourquoi cette base est bien mieux adaptée au cas des molécules peu rigides, car il suffit alors de quelques fonctions d'onde de rotation du diatome pour décrire le mode de cisaillement. Par contre, lorsque la molécule devient beaucoup plus rigide, comme H_2O par exemple, cette base est bien moins adaptée car il faut alors prendre une base de fonctions rotationnelles beaucoup plus étendue. On arrive très vite à une matrice K de collision de taille considérable et donc techniquement beaucoup plus difficile à calculer. Certes, Shapiro et Balint Kurti ont réussi à traiter le cas de H_2O , mais à ma connaissance cela est resté un cas isolé du fait de la taille des matrices mises en jeu. C'est pourquoi, dans une première étape, nous essayerons d'étendre la MQDT à l'étude de la prédissociation des complexes de Van der Waals, toujours dans la base des voies de fragmentation qui ne devrait pas être trop étendue pour prouver la faisabilité de la MQDT généralisée. Puis dans une deuxième étape, nous essayerons d'introduire le concept de changement de représentation qui s'est révélé si puissant dans le cadre des molécules diatomiques, non plus au niveau du mouvement des électrons, mais au niveau du mouvement de vibration des noyaux. En effet il me semble paradoxal de devoir prendre des matrices K de très grande dimension pour décrire le mouvement de vibration qui peut l'être à l'aide de trois coordonnées normales seulement, dans le cas atome-diatome. Il me paraît donc très intéressant d'explorer cette possibilité de passage des coordonnées normales (ou d'autres peut être mieux adaptées) aux coordonnées de fragmentation, ceci au niveau de la fonction d'onde de vibration, comme Fano l'avait

fait au niveau de la fonction d'onde de l'électron de Rydberg. Si cette idée s'avère fructueuse, il sera alors possible d'entrevoir des applications plus raisonnables, du point de vue taille des matrices de réaction, dans les molécules triatomiques plus rigides.

La MQDT a déjà permis une bien meilleure compréhension de la dynamique moléculaire, et je crois qu'elle permettra encore de faire beaucoup progresser nos connaissances dans ce domaine.

REFERENCES

- E.S.Chang and U.Fano, Phys.Rev.A 6, 173 (1972)
- M.Chergui, N.Schwenter and W.Böhmer, J.Chem.Phys. 85, 2472 (1986)
- N.Schwenter and M.Chergui, J.Chem.Phys. 85, 3458 (1986)
- P.M.Dehmer and W.A.Chupka, J.Chem.Phys. 65, 2243 (1976)
- K.Dressler and E.Miescher, Astroph.J. 141, 1266 (1965)
- K.Dressler and E.Miescher, J.Chem.Phys. 75, 4310 (1981)
- U.Fano, Phys.Rev.A 2, 353 (1970)
- U.Fano and D.Dill, Phys.Rev.A 6, 185 (1972)
- U.Fano, Phys.Rev. A 17, 93 (1978)
- R.Gallusser and K.Dressler, J.Chem.Phys. 76, 4311 (1982)
- A.Giusti-Suzor, J.Phys.B 13, 3867 (1980)
- A.Giusti-Suzor and Ch.Jungen, J.Chem.Phys. 80, 986 (1984)
- A.Giusti-Suzor and H.Lefebvre-Brion, Phys.Rev.A 30, 3057 (1984)
- C.H.Greene and Ch.Jungen, Adv. in At. and Molec. Physics 21, 51 (1985)
- C.H.Greene and Ch.Jungen, Phys.Rev.Lett. 55, 1066 (1985)
- C.H.Greene, R.Rau and U.Fano, Phys.Rev.A 26, 2441 (1982)
- J.J.Hopfield, Phys.Rev. 35, 1133 (1930)
- Phys.Rev. 36, 783 (1930)
- Ch.Jungen and D.Dill, J.Chem.Phys. 73, 3338 (1980)
- Ch.Jungen, Phys.Rev.Lett. 53, 2394 (1984)
- H.J.Korsch and H.Laurent, J.Phys.B 14, 4213 (1977)
- A.Lagerqvist and E.Miescher, Helv.Phys.Acta 31, 221 (1958)
- A.Lagerqvist and E.Miescher, Can.J.Phys. 44, 1525 (1966)

C.M.Lee and K.T.Lu, Phys.Rev.A **8**, 1241 (1973)

H.Le Rouzo, programme non publié

B.Leyh and G.Raseev, Phys.Rev.A **34**, 2920 (1986)

W.E.Milne, Phys.Rev. **35**, 863 (1930)

P.Morin, M.Y.Adam, I.Nenner, J.Delwiche, M.J.Hubin-Franskin and

P.Lablanquie, Nucl.Inst.Method **208**, 761 (1983)

G.Raseev, Comp.Phys.Comm. **20**, 267, 275 (1980)

M.J.Seaton, Proc.Phys.Soc. **88**, 801,815 (1966)

Rep.Prog.Phys. **46**, 167 (1983)

M.Shapiro and G.G.Balint-Kurti, J.Chem.Phys. **71**, 1461 (1979)

SOMMAIRE

I INTRODUCTION.....	1
II APPLICATIONS.....	8
II 1 AUTOIONISATION VIBRATIONNELLE ET ROTATIONNELLE DANS H ₂	9
II 2 AUTOIONISATION ELECTRONIQUE DANS N ₂	11
II 3 INTERACTIONS RYDBERG-VALENCE ET PREDISSOCIATION DANS NO.....	13
III LA THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE A PLUSIEURS VOIES.....	16
III 1 LE CAS D'UNE VOIE.....	16
III 2 LE CAS DE PLUSIEURS VOIES.....	23
III 3 LA FORMULATION EN TERME DE VOIES PROPRES.....	25
III 4 LA FORMULATION EN DEUX ETAPES DE LA MQDT.....	29
III 5 LES CONDITIONS ASYMPTOTIQUES DE LA MQDT.....	34
III 5.1 TRAITEMENT DU SPECTRE DISCRET.....	35
A. CAS GENERAL.....	35
B. CAS DE DEUX VOIES D'IONISATION	37
III 5.2 TRAITEMENT DE L'AUTOIONISATION ET DE LA PREDISSOCIATION.....	39
A. CAS GENERAL.....	39
B. CAS DE DEUX VOIES D'IONISATION.....	44
C. SECTIONS EFFICACES DE FRAGMENTATION.....	45
III 6 TRAITEMENT DU CONTINUUM OUVERT.....	49

IV DISTRIBUTION ANGULAIRE DES PHOTOELECTRONS DANS LE CADRE DE LA THEORIE DES MOMENTS TRANSFERES.....	54
IV 1 THEORIE DES MOMENTS TRANSFERES: ASPECT GEOMETRIQUE.....	56
IV 2 ASPECT DYNAMIQUE.....	66
IV 2.1 CAS DE LA ROTATION RESOLUE.....	67
IV 2.2 CAS DE LA MOLECULE SANS ROTATION.....	73
IV 2.3 CAS DE LA MOLECULE SANS ROTATION DANS LE CADRE DE LA MQDT...91	
IV 2.4 CAS D'UNE SEULE ONDE PARTIELLE.....	98
V RESULTATS.....	105
V 1 LES RESONANCES COMPLEXES DANS H ₂	105
V 2 L'AUTOIONISATION ELECTRONIQUE: LES SERIES D'HOPFIELD DE N ₂	128
V 3 LES INTERACTIONS RYDBERG-VALENCE ET LA PREDISSOCIATION DANS NO 149	
VI CONCLUSION.....	243

