HAL
open science

Modélisation et simulation de la structure électronique de petites molécules environnementales : Un exemple : les halogénures et monoxydes de Lanthanides (Ce et Lu)

Sandy Makhlouf

▶ **To cite this version:**

Sandy Makhlouf. Modélisation et simulation de la structure électronique de petites molécules environnementales : Un exemple : les halogénures et monoxydes de Lanthanides (Ce et Lu). Chimie inorganique. Université de Lille; Université Libanaise, 2021. Français. NNT : 2021LILUR042 . tel-03767535

HAL Id: tel-03767535

https://theses.hal.science/tel-03767535v1

Submitted on 2 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École Doctorale de Sciences et Technologies

Université de Lille

THÈSE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de Docteur délivré par

L'université de Lille

L'Ecole Doctorale des Sciences de la matiere, du rayonnement et de l'environnement

et

L'Université Libanaise

L'Ecole Doctorale des Sciences et Technologie

Discipline : Physique

Spécialité : Milieux dilués et optique fondamentale

Modélisation et Simulation de la Structure Électronique de Petites Molécules Environnementales. Un Exemple : Les Halogénures et Monoxydes de Lanthanides (Ce et Lu)

Présentée et soutenue publiquement par :

Sandy MAKHLOUF

Le 10 Novembre 2021 à Lille

Composition du jury

Président du jury	**M. Georges WLODARCZAK**, Professeur Émérite à l'Université de Lille
Rapporteurs	**Mme Maud ROTGER-LANGUEREAU,** Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA)
	M. Wehbeh FARAH, Professeur à l'Université Saint-Joseph de Beyrouth (USJ)
Examinateurs	**M. Edmond ABI-AAD,** Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO)
	M. Walid HARB, Docteur à l'Université Saint-Esprit de Kaslik (USEK)
Directrices de thèse	**Mme Sylvie MAGNIER,** Professeur à l'Université de Lille
	Mme Fadia TAHER, Professeur à l'Université Libanaise
Encadrant de thèse	**M. Ziad ADEM,** Professeur à l'École d'Ingénieur en Informatique et Technologies du numérique (EFREI) Paris et à l'Université Libanaise

École Doctorale de Sciences et Technologies

Université de Lille

THESE de doctorat en Cotutelle

Pour obtenir le grade de Docteur délivré par

L'Université Libanaise

L'Ecole Doctorale des Sciences et Technologie

et

L'université de Lille

L'Ecole Doctorale des Sciences de la matiere, du rayonnement et de l'environnement

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

MAKHLOUF Sandy

Le 10 Novembre 2021 à Lille

Modélisation et Simulation de la Structure Électronique de Petites Molécules Environnementales. Un Exemple : Les Halogénures et Monoxydes de Lanthanides (Ce et Lu)

Directeur de thèse au Liban **: Pr. Fadia TAHER**

Directeur de thèse à Lille **: Pr. Sylvie MAGNIER**

Co-encadrement de la thèse **: Pr. Ziad ADEM**

Membres du Jury

M. Georges WLODARCZAK, Professeur Émérite, Université de Lille	Président du jury
M. Wehbeh FARAH, Professeur, Université Saint-Joseph de Beyrouth (USJ)	Rapporteur
Mme Maud ROTGER-LANGUEREAU, Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA)	Rapporteur
M. Walid HARB, Docteur, Université Saint-Esprit de Kaslik (USEK)	Examinateur
M. Edmond ABI-AAD, Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO)	Examinateur

Cette thèse a été préparée dans trois laboratoires :

A Lille :
Au laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), Université de Lille, Campus Cité Scientifique, Villeneuve d'Ascq

Au Liban :
Au laboratoire de Experiments and Computation of Materials and Molecules (EC2M), Université Libanaise, Plateforme de Recherche en Nanosciences et Nanotechnologies (PR2N), Campus Fanar

Et au laboratoire de Mécanique Quantique Moléculaire et Modélisation (MQMM), Université Libanaise, Faculté de Génie III, Campus Hadath

Je dédie ce modeste travail
à ma famille
Autant de phrases expressives soient-elles ne sauraient montrer mon respect et ma reconnaissance pour votre amour, confiance, soutien et sacrifices déployés pour m'élever dignement et assurer mon éducation.

Résumé en français

Nos travaux de recherche portent sur l'étude théorique de la structure électronique de molécules diatomiques environnementales telles que le monoxyde de cérium et de lutétium (CeO et LuO), le monofluorure de cérium (CeF) et le monosulfure de zirconium (ZrS). Pour réaliser ces études, nous avons eu recours aux méthodes ab initio de chimie quantique qui englobent les méthodes de Hartree-Fock, la méthode du champ auto-cohérent complet de l'espace actif (CASSCF) et les méthodes d'interaction de configuration multi-référence (ICMR) à simple et double excitation. Le progiciel MOLPRO a été utilisé pour les calculs sans et en incluant le couplage spin-orbite, avec la correction de Davidson et en symétrie C_{2v}. Pour chaque molécule des fonctions de bases atomiques spécifiques ont été adoptées et différents modèles théoriques testés. Les courbes d'énergie potentielle des états électroniques $^{2S+1}\Lambda^{+/-}$ et des composantes $\Omega^{+/-}$ ont été tracées sur un intervalle de distance internucléaire conséquent puis ajustées au potentiel de Morse pour en déduire les constantes spectroscopiques (l'énergie électronique à l'équilibre T_e, la distance internucléaire d'équilibre R_e, les constantes vibrationnelles harmonique ω_e et anharmonique $\omega_e\chi_e$ et,la constante rotationnelle B_e). Les moments dipolaires de transition et permanents ont ensuite été calculés pour les états $^{2S+1}\Lambda^{+/-}$. Pour identifier les composantes $\Omega^{+/-}$, la composition en pourcentages des états parents S-$\Lambda^{+/-}$ ont été obtenus via le calcul tenant compte du couplage spin-orbite.

Nos résultats sans et avec spin-orbite sont comparés à ceux trouvés expérimentalement et montrent un bon accord. Globalement, une erreur relative inférieure à 6% est retrouvée pour toutes les constantes spectroscopiques des molécules étudiées.

Mots Clés : Méthodes ab initio, molécules diatomiques, structure électronique, couplage spin orbite.

Abstract

Our research work focuses on the theoretical investigation of the electronic structure of environmental diatomic molecules such as the cerium and the lutetium monoxides (CeO and LuO), the cerium monofluoride (CeF) and the zirconium monosulfide (ZrS). For these studies, we used ab initio quantum chemistry methods which encompass the Hartree-Fock methods, the complete active space self-consistent field (CASSCF) method and the multi-reference configuration interaction methods (ICMR) with single and double excitation. The MOLPRO software package is used to perform the calculations with and without the inclusion of the spin-orbit coupling. The Davidson's correction is considered and the calculations are elaborated in the C_{2v} symmetry. For each molecule, corresponding atomic basis functions are adopted and theoretical models are tested. As result, the potential energy curves are plotted and then fitted to the Morse potential in order to determine the spectroscopic constants (the equilibrium electronic energy T_e, the equilibrium internuclear distance R_e, the harmonic ω_e and anharmonic $\omega_e\chi_e$ vibrational constants and the rotational constant B_e) of the electronic states $^{2S+1}\Lambda^{+/-}$ and the respective $\Omega^{+/-}$ components. The transition and permanent dipole moments are estimated for the $\Lambda^{+/-}$ states. The $\Omega^{+/-}$ components and the mixing percentages that provide the parental states $\Lambda^{+/-}$ are obtained from the ICMRSD(+Q) calculations including the spin-orbit coupling.

Our results with and without taking into consideration the spin-orbit effect are very satisfactory. They are compared with the experimental data and show good agreement and in general the relative error is found of less than 6% for all the spectroscopic constants of the studied molecules.

Keywords: Ab initio methods, diatomic molecules, electronic structure, spin orbit coupling.

Remerciements

Ce travail a été réalisé en cotutelle internationale entre l'Université des Sciences et Technologies de Lille et l'Université Libanaise au sein de trois laboratoires : le laboratoire PhLAM, le laboratoire MQMM et le laboratoire EC2M associé au PR2N. Au terme de ce travail de recherche, je tiens à remercier les directeurs de ces deux structures Pr. Marc DOUAY et Pr. Michel NAKHL et tous ceux et celles qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à son achèvement.

Je remercie les dirigeants du Projet ARCUS E2D2 (Université de Lille) et ceux de l'entreprise SOLIPRO (au Liban) pour leurs soutiens financiers. Je remercie également le centre de Relations Internationales de l'Université de Lille pour le soutien financier exceptionnel.

Ma profonde gratitude va à mes directrices de thèse Pr. Fadia TAHER (au Liban) et Pr. Sylvie MAGNIER (à Lille) et mon encadrant de thèse Pr. Ziad ADEM pour leur confiance, leur patience et leurs encouragements indéfectibles. Je les remercie pour le temps qu'ils ont consacré pour diriger cette thèse et pour leurs relectures précises et rigoureuses toujours dans des délais serrés. Je remercie Pr. Fadia TAHER pour ses multiples conseils, sa grande disponibilité et sa sympathie. Tout mon respect pour son expérience et son enthousiasme pour la recherche scientifique. Je remercie Pr. Sylvie MAGNIER pour ses remarques scientifiques, sa bienveillance, sa gentillesse et tout l'effort qu'elle a fait pour rendre mes séjours à Lille plus agréables. Je n'oublierai jamais son accueil chaleureux, ses invitations et ses petits gestes. Je remercie aussi Pr. Ziad ADEM pour toute l'aide qu'il m'a prodigué depuis le tout début et pour toutes nos discussions. Je suis extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension.

J'adresse tous mes remerciements à Pr. Maud ROTGER-LANGUEREAU ainsi qu'à Pr. Wehbeh FARAH de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporeurs de cette thèse. J'exprime ma gratitude à Pr. Georges WLODARCZAK, Pr. Edmond ABI-AAD et Dr. Walid Harb qui ont accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examinateur.

Je souhaite exprimer ma gratitude aussi aux coordinateurs des deux écoles doctorales M. Christophe Van Bruselle (à Lille) et Mme. Zeinab Ibrahim (au Liban) qui ont été hyper gentils et ont fait de leur mieux pour faciliter toutes les démarches administratives.

Je tiens à remercier Pr. Jean Cosleou, Pr. Patrice Cacciani et Pr. Georges Wlodarczak pour leur accueil, leur gentillesse et leurs remarques scientifiques.

Je suis infiniment gré à Sabath, Jean et Christelle, Alex, Khaldoun et Zohour, Sevag, Georges, Rock et Danielle pour leur sincère amitié et leur soutien moral et matériel inconditionnel.

Il m'est impossible d'oublier Thierry, Murielle, Christophe, Nathalie et Sandrine. Je les remercie sincèrement pour leur dynamisme, leur bonne humeur et leur sympathie.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour mener à bien cette thèse. Leurs attentions et leurs encouragements m'ont accompagné tout au long de ces années. Je suis redevable à chaque membre de ma famille, et à mes amis Baher, Charlotte, Elie, Fabien, Francis, Hamza, Jessy, Joanna, Joëlle, Khaled, Maroun B, Maroun M, Menna, Michel, Mirna, Mounir, Rawad, Rita, Samer et Thomas.

Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour mon oncle Pr. Shafeeq dont la mémoire partagée n'est pas étrangère à mon goût pour la physique.

Tables des Matières

TABLE DES FIGURES ..... **XVII**

LISTE DES TABLEAUX ..... **XIX**

INTRODUCTION GÉNÉRALE **1**

PREMIÈRE PARTIE **5**

CHAPTER 1 : APPROCHE THÉORIQUE **5**

I. L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER 6

A. L'Hamiltonien d'une molécule diatomique *6*

1. L'hamiltonien électronique et nucléaire H_{el} 7
2. L'hamiltonien vibrationnel H_{vib} 8
3. L'hamiltonien rotationnel H_{rot} 9
4. L'hamiltonien relativiste H_{α} 9

B. L'approximation Born-Oppenheimer *11*

C. Application de l'approximation Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger *12*

1. L'hamiltonien électronique et nucléaire 12

II. MÉTHODES AB INTIO POUR RÉSOUDRE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER DANS L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER 14

A. Le modèle Hartree-Fock *14*

1. Approximation orbitale 14
2. Principe d'antisymétrie de Heisenberg-Pauli 15
3. Déterminant de Slater 16
4. Méthode variationnelle 17
5. Les équations de Hartree-Fock 17
6. L'approximation CLOA 19
7. Équation de Roothan 20

B. Bases de fonctions atomiques *22*

1. Critères de choix des bases atomiques 22
2. Les types des fonctions de bases atomiques 22

C. Les Pseudopotentiels *23*

D. La corrélation électronique *24*

E. Méthodes Post Hartree-Fock *25*

1. Méthodes d'Interaction de Configurations (IC) 25
2. Méthodes Multiconfigurationnelles (MCSCF) 26
3. Méthodes d'Interaction de Configuration Multi-Références (ICMR) 28
4. La correction de Davidson 28

III. CLASSIFICATION DES ÉTATS ET CAS DE HUND 29

A. Classification des états *29*

B. Les cas de Hund *29*

1. Cas (a) de Hund : 30

2. Cas (b) de Hund : 31
3. Cas (c) de Hund : 31
4. Cas (d) de Hund : 32
IV. CALCUL VIA LE PROGICIEL MOLPRO 32
A. Programme MOLPRO 33
B. Mécanisme de calcul via MOLPRO 33
C. Résultat du calcul via MOLPRO 36
1. Les courbes d'énergie potentielle (CEP) 37
2. Les moments dipolaires 38
a) Les moments dipolaires de transition : 38
b) Les moments dipolaires permanents : 39
3. Les constantes spectroscopiques 39
V. RÉFÉRENCES 41
DEUXIÈME PARTIE 45
ÉTUDE THÉORIQUE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES DIATOMIQUES CEO, CEF ET LUO 45
CHAPTER 2 : ÉTUDE THÉORIQUE DU MONOXYDE DE CÉRIUM $^{140}CE^{16}O$ 49
I. HISTORIQUE 51
A. Sur le plan expérimental 51
B. Sur le plan théorique 53
II. MÉTHODES DE CALCULS 54
A. Les fonctions de bases atomiques 55
1. Fonctions de base atomique pour le Cérium ^{58}Ce 55
2. Fonctions de base atomique pour l'oxygène ^{8}O 56
B. Processus de calcul via MOLPRO 56
C. Choix du modèle 57
III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS 58
A. Niveaux atomiques 59
1. L'atome Ce 59
2. L'atome O 60
B. États moléculaires $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$ 61
1. Les courbes d'énergie potentielle (CEP) 62
2. Les constantes spectroscopiques 64
3. Les moments de transition dipolaires 67
4. Les moments dipolaires permanents (MDP) 71
C. Composantes $\Omega^{+/-}$ 74
1. Les courbes d'énergie potentielle (CEP) 74
2. Le pourcentage de mélange 78
3. Les constantes spectroscopiques des 69 niveaux Ω 82

D. États quintets $^5\Lambda$ *90*
E. Calcul CASSCF/CASPT2 ..... *90*
F. Niveaux vibrationnels des 7 composantes les plus basses *94*
G. Évolution des états *95*
IV. CONCLUSION 96
V. RÉFÉRENCES 98

CHAPTER 3 : ÉTUDE THÉORIQUE DU MONOFLUORURE DE CÉRIUM $^{140}CE^{19}F$ 101

I. HISTORIQUE 103
A. Sur le plan expérimental *103*
B. Sur le plan théorique *104*
II. MÉTHODES DE CALCULS 106
A. Les fonctions de bases atomiques *107*
Fonctions de base atomique pour le Cérium ^{58}Ce : 107
Fonctions de base atomique pour le Fluor ^{9}F : 107
B. Processus de calcul via MOLPRO *108*
III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS 109
A. Niveaux atomiques *109*
1. L'atome Ce 109
2. L'atome F 109
B. États moléculaires $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$ *110*
1. Les courbes d'énergie potentielle (CEP) 110
2. Les constantes spectroscopiques 112
3. Les moments dipolaires de transition 116
D. Composantes $\Omega^{+/-}$ *119*
1. Le pourcentage de mélange 120
2. Les 62 états $\Omega^{+/-}$ les plus bas de CeF 125
IV. CONCLUSION 131
V. RÉFÉRENCES 132

CHAPTER 4 : ÉTUDE THÉORIQUE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU MONOXYDE DE LUTÉCIUM $^{175}LU^{16}O$ 135

I. HISTORIQUE 137
A. Sur le plan expérimental *137*
B. Sur le plan théorique *138*
II. MÉTHODES DE CALCULS 139
A. Les fonctions de bases atomiques *139*
1. Fonctions de base atomique pour le Cérium ^{71}Lu 140
2. Fonctions de base atomique pour l'oxygène ^{8}O 140
B. Processus de calcul via MOLPRO *140*

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS 142
A. Niveaux atomiques *142*
1. L'atome Lu 142
2. L'atome O 143
B. États moléculaires $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$ *144*
1. Les courbes d'énergie potentielle du modèle M2 144
2. Les constantes spectroscopiques 145
IV. CONCLUSION 147
V. RÉFÉRENCES 148

TROISIÈME PARTIE 151

CHAPTER 5 : ÉTUDE THÉORIQUE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE LA MOLÉCULE DE MONOSULFURE DE ZIRCONIUM $^{90}ZR^{32}S$ 151

I. INTRODUCTION 152
II. L'ARTICLE 153
III. NIVEAUX VIBRATIONNELS DES 26 ÉTATS $\Lambda^{+/-}$ 163
IV. CALCUL MP2 163
V. RÉFÉRENCES 166

CONCLUSION GÉNÉRALE 167

ANNEXE CHAPITRE 2 169
ANNEXE CHAPITRE 3 173
ANNEXE CHAPITRE 5 174

Table des figures

Figure 1-1 : Représentation schématique d'une molécule diatomique 7
Figure 1-2 : Courbe d'énergie potentielle d'une molécule diatomique 13
Figure 1-3 : Mécanisme des méthodes Hartree-Fock/Roothan 21
Figure 1-4 : Diagramme de l'énergie obtenue par différentes méthodes 25
Figure 1-5 : Méthodes CASSCF – cas de 2 électrons de valence et 2 orbitales actives 27
Figure 1-6 : Les quatre cas de Hund : (a), (b), (c) et (d) représentés en forme vectorielle 32
Figure 1-7 : Mécanisme de calcul via le progiciel MOLPRO 34
Figure 1-8 : Courbe d'énergie potentielle d'une molécule diatomique 37
Figure 2-1 : Les courbes d'énergie potentielle des 18 états $^{1}\Lambda^{+/-}$ de la molécule CeO 62
Figure 2-2 : Les courbes d'énergie potentielle des 17 états $^{3}\Lambda^{+/-}$ de la molécule CeO 63
Figure 2-3 : Les états singulet et triplet les plus bas avec leurs canaux de dissociation 64
Figure 2-4 : Les moments de transition dipolaires entre les états $^{1}\Lambda^{+/-}$ de CeO à R_e = 1,814 Å... 69
Figure 2-5 : Les moments de transition dipolaires entre les états $^{3}\Lambda^{+/-}$ de CeO à R_e = 1,814 Å... 70
Figure 2-6 : Variation des différents moments dipolaires permanents pour les états $^{1}\Lambda^{+/-}$ de CeO en fonction de la distance internucléaire 72
Figure 2-7 : Variation des différents moments dipolaires permanents pour les états $^{3}\Lambda^{+/-}$ de CeO en fonction de la distance internucléaire 73
Figure 2-8 : Les courbes d'énergie potentielle des $\Omega=0^{-}$ de CeO 75
Figure 2-9 : Les courbes d'énergie potentielle des $\Omega=0^{+}$ de CeO 75
Figure 2-10 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=1 de CeO 76
Figure 2-11 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=2 de CeO 76
Figure 2-12 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=3 de CeO 77
Figure 2-13 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=4 de CeO 77
Figure 2-14 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=5 et 6 de CeO 78
Figure 2-15 : Le décalage entre les composantes Ω=2, 3 et 4 de l'état fondamental 88
Figure 2-16 : Évolution des états les plus bas de CeO 95
Figure 3-1 : Courbes d'énergie potentielle des vingt premiers états électroniques $^{2,4}\Lambda^{+/-}$ de CeF (MODI) 111
Figure 3-2 : Courbes d'énergie potentielle des vingt premiers états électroniques $^{2,4}\Lambda^{+/-}$ de CeF (MODII) 112

Figure 3-3 : Les moments de transition dipolaires entre les états $^{2}\Lambda$ de CeF à R_e = 2,034 Å (MODI) 117
Figure 3-4 : Les moments de transition dipolaires entre les états $^{4}\Lambda$ de CeF à R_e = 2,034 Å (MODI) 118
Figure 3-5 : Les moments de transition dipolaires entre les états $^{2}\Lambda$ de CeF à R_e = 2,072 Å (MODII) 118
Figure 3-6 : Les moments de transition dipolaires entre les états $^{4}\Lambda$ de CeF à R_e = 2,072 Å (MODII) 119
Figure 4-1 : Les courbes d'énergie potentielle des 10 états $^{2,4}\Lambda^{+/-}$ de la molécule LuO (M2) 144
Figure 5-1 : Les courbes d'énergie potentielle des états $X^{1}\Sigma^{+}$ et $(1)^{3}\Delta$ de ZrS via calcul MP2 164

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Les quatre symétries de la représentation irréductible C_{2v} 34
Tableau 2-1 : Résultats du calcul avec spin-orbite pour les 6 modèles de CeO 58
Tableau 2-2 : Les 9 états atomiques les plus bas de Ce comparés à NIST 60
Tableau 2-3 : Les 3 états atomiques les plus bas de O comparés à NIST 60
Tableau 2-4 : Asymptotes de dissociation et états moléculaires de CeO 61
Tableau 2-5 : Constantes spectroscopiques des 27 nouveaux états $\Lambda^{+/-}$ de CeO 66
Tableau 2-6 : Comparaison des constantes spectroscopiques de l'état fondamental $X^3\Phi$ 67
Tableau 2-7 : Les transitions les plus intenses des états $^1\Lambda^{+/-}$ de CeO 71
Tableau 2-8 : Les transitions les plus intenses des états $^3\Lambda^{+/-}$ de CeO 71
Tableau 2-9 : Comparaison entre nos valeurs μ_{el} et celles de Dolg [33] pour les 8 états $\Lambda^{+/-}$ de CeO 74
Tableau 2-10 : Composition des fonctions d'onde d'état Ω en termes de termes S−Λ (en pourcentage) 80
Tableau 2-11 : Comparaison entre nos pourcentages de mélange et ceux calculés par Dolg pour les 16 niveaux $\Omega^{+/-}$ les plus bas de CeO 81
Tableau 2-12 : Constantes spectroscopiques des 69 composantes $\Omega^{+/-}$ de CeO 87
Tableau 2-13 : Comparaison des énergies avec Linton [25] et Kaledin [38] des 16 niveaux $\Omega^{+/-}$ 89
Tableau 2-14 : Constantes spectroscopiques obtenues par ICMR et par CASPT2 pour les 69 composantes $\Omega^{+/-}$ 94
Tableau 2-15 : Niveaux vibrationnels des 7 premières composantes (1)Ω=2, (1)Ω=3, (1)Ω=1, (2)Ω=2, (1)Ω=0^-, (2)Ω =1 et (1)Ω=0^+ 94
Tableau 3-1 : Les énergies atomiques des 2 états les plus bas de ^{19}F comparées à NIST 110
Tableau 3-2 : Constantes spectroscopiques des 31 premiers états $\Lambda^{+/-}$ de CeF (MODI) 113
Tableau 3-3 : Constantes spectroscopiques des 31 premiers états $\Lambda^{+/-}$ de CeF (MODII) 115
Tableau 3-4 : Constantes spectroscopiques de l'état observé à 5679Å comparées à l'expérience [3] et [4] 115
Tableau 3-5 : Composition des fonctions d'onde d'état Ω en termes de termes S−Λ (MODI) 121
Tableau 3-6 : Composition des fonctions d'onde d'état Ω en termes de termes S−Λ (MODII) 124

Tableau 3-7 : Les composantes $\Omega^{+/-}$ de CeF situées en dessous de 10000 cm^{-1} (MODI) 126
Tableau 3-8 : Les composantes $\Omega^{+/-}$ de CeF situées en dessous de 10000 cm^{-1} (MODII)..... 127
Tableau 3-9 : Les composantes Ω des 4 états $^{2}\Lambda$ les plus bas 128
Tableau 3-10 : Comparaison entre nos énergies et celles trouvées précédemment pour les 70 états $\Omega^{+/-}$ 130
Tableau 4-1: Les 10 états atomiques les plus bas de Lu comparés à NIST 143
Tableau 4-2: Constantes spectroscopiques des 10 premiers états $^{2,4}\Lambda^{+/-}$ de modèle M1 et M2 . 145
Tableau 5-1 : Niveaux vibrationnels des états $X^1\Sigma^+$ et $(1)^3\Delta$ via calcul POLY 163
Tableau 5-2 : Constantes spectroscopiques des états $X^1\Sigma^+$ et $(1)^3\Delta$ de ZrS via calcul MP2 165

Introduction générale

Les terres rares et les métaux de transition sont des métaux impliqués dans de nombreuses innovations technologiques développées pour accompagner la transition énergétique. Ces éléments ont des propriétés optiques, catalytiques, électriques et magnétiques remarquables. Ils sont utilisés pour les technologies de l'éolien (Nd, Tb et Dy), les véhicules électriques (Co, La et Lu), les piles à combustible (Rh, Pd et Pt) et les écrans LCD des TV et des ordinateurs (Ce, La, Nd, Sm). Ils sont aussi employés pour la formation des catalyseurs (Fe, Ni, Pt, Zr et Ce) et peuvent entrer dans la composition de semi-conducteurs (la majorité des métaux de transition) [1-5]. Malgré leurs utilisations indispensables, ces éléments ont un mauvais impact sur l'environnement car ils sont très énergivores et présentent une toxicité élevée. Il a été démontré que des métaux lourds, de l'acide sulfurique et même de l'uranium sont rejetés dans l'environnement lors de l'extraction de ces éléments. Cela conduit à une augmentation de la radioactivité et de la pollution de l'air [6-7].

A titre d'exemple, les accidents nucléaires de Tchernobyl en 1986 et plus récemment de Fukushima en 2011 où des quantités massives de polluants radioactifs comme Xe et Kr et volatils comme I, Cs, Te, Sr, Pu ont été rejetées dans l'atmosphère et ont abouti à des changements importants dans les milieux.

Ces différents éléments peuvent de plus interagir avec leur environnement et former des molécules comme le CeO et le LuO pour lesquelles il existe peu de données spectroscopiques théoriques ou expérimentales. Ces données sont importantes car elles fournissent des informations nécessaires pour comprendre la formation, la détection et l'étude du comportement de ces molécules dans l'environnement.

Ce manque d'informations est lié à la complexité de leurs spectres et structures qui s'expliquent notamment par :

- Les orbitales 4f et 5d partiellement remplies.
- La compétition entre les configurations de valence : l'énergie exposée par les électrons des orbitales 4f, 5d, 6s est presque la même amenant à des configurations très proches.
- La compétition entre les interactions : les interactions électrostatiques entre électrons et les interactions spin-orbite sont très fortes et couplent des configurations distinctes.
- La taille énorme de la matrice : l'orbitale 4f partiellement remplie génère des valeurs élevées de L (moment angulaire orbital) et de S (moment angulaire spin) provoquant une taille énorme de la matrice associée à une configuration.

- Le grand nombre de transitions : le nombre de niveaux est important et il varie en fonction du nombre d'électrons gelés dans le noyau. Le couplage spin-orbite intense et les règles dérivant du cas c de Hund rendent la caractérisation des niveaux valable uniquement par projection Ω (moment angulaire total) et donc de nombreuses transitions sont agréées.
- Les constantes spectroscopiques similaires pour la majorité des états.
- Les dédoublements isotopiques et la structure fine magnétique importante.

Dans les années 30, les molécules GdO [8], LuO [9], CeO [10] et PrO [10] ont été détectées pour la première fois et ont ouvert la voie à l'étude des autres monoxydes. Depuis 1980, un nombre important d'études expérimentales de la spectroscopie classique à haute température et de la spectroscopie laser et d'études théoriques en utilisant la théorie des champs de ligand, la théorie fonctionnelle de la densité et les méthodes ab-initio ont été réalisées. Ces travaux ont permis la construction du diagramme des niveaux de basse énergie d'un ensemble de composés diatomiques des terres rares et des métaux de transition.
La présente thèse expose les résultats d'une recherche consacrée à l'étude théorique de la structure électronique de molécules environnementales diatomiques telles que le monoxyde de cérium et de lutétium (CeO et LuO), le monofluorure de cérium (CeF) et le monosulfure de zirconium (ZrS). Ces études ont été réalisées dans le cadre des calculs ab initio de la chimie quantique.

Ce manuscrit est divisé en deux grandes parties :
La première partie (chapitre 1) présente un rappel théorique qui résume les principes du calcul ab initio en s'orientant sur les méthodes basées sur les fonctions d'ondes pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer.
Les méthodes de calcul utilisées dans notre travail (SCF, CASSCF) en ajoutant aussi la méthode ICMR qui traite les corrélations électroniques sont aussi décrites.
La deuxième partie (chapitre 2 à 5) montre les résultats de nos calculs CASSCF/ ICMR (+Q) avec et sans l'effet spin orbite accordés aux quatre molécules considérées dans cette thèse : CeO, CeF, ZrS et LuO. La structure de ces chapitres est similaire ; d'abord, une synthèse des travaux expérimentaux et théoriques antérieurs est établie, puis les fonctions de bases atomiques adoptées sont présentées, ensuite les résultats du calcul sans et avec spin orbite sont étalés pour terminer enfin par une conclusion.

Le chapitre 2 considère la molécule CeO. Le but de nos calculs ICMR (+Q) à simple et double excitation est dans un premier lieu de restituer les 16 états dans la représentation $\Omega^{+/-}$ trouvés précédemment qui proviennent des 8 états parents $\Lambda^{+/-}$ d'énergies entre 0 et 2500 cm^{-1} suggérés par Hocquet et *al.* et Dolg et *al.* et étendre le calcul pour déterminer tous les états excités d'énergies inférieures à 22800 cm^{-1} dans un second lieu. Dans un troisième lieu, nous cherchons à identifier les états parents Λ des états Ω observés mais non affectés jusqu'à présent. Dans un dernier lieu, nous allons analyser les perturbations dans les états excités les plus bas et les dédoublements-Λ présents dans les états Ω=1 à 13200 et 16700 cm^{-1}.

Au chapitre 3, qui englobe la molécule CeF, nous verrons comment le nombre d'électrons gelés dans le noyau et le choix d'orbitales virtuelles affecte les résultats sur la composition de la structure électronique. Deux modèles théoriques ont été testés, chacun ayant donné une configuration inférieure différente et donc un état fondamental de type différent. Ce changement d'ordre de configurations explique pourquoi il y avait auparavant deux suggestions de la symétrie de l'état fondamental. Notre premier modèle a donné le $^2\Phi$ provenant de la configuration $4f6s^2$ comme l'état le plus bas alors que le deuxième modèle a montré que c'est l'état ^4H de la configuration 4f5d6s qui est le plus bas. Les états électroniques Λ de CeF d'énergies allant jusqu'à 10000 cm^{-1} sont prédits avec leurs constantes spectroscopiques correspondantes. De plus, un calcul incluant l'effet spin-orbite est effectué pour repérer les composantes Ω respectives.

Au chapitre 4, nous exposons l'article concernant les résultats de nos calculs théoriques sur les états excités les plus bas de la molécule de ZrS, fruit de notre étude commencée lors de mon stage de Master 2 et terminée durant ma thèse. Pour cette molécule, il y avait aussi un conflit sur la nature de l'état fondamental. Nos calculs ont permis de confirmer que l'état fondamental est bien de type $X^1\Sigma^+$ et que le premier état excité est situé à 540 cm^{-1} et est de type $(1)^3\Delta$. Il était intéressant d'élaborer un calcul tenant compte du couplage spin-orbite pour examiner le classement des composantes Ω. L'état $\Omega=0^+$ dérivant du $X^1\Sigma^+$ est aperçu le plus bas avec une différence de seulement 180 cm^{-1} entre lui et la première composante Ω=1 du $(1)^3\Delta$. Nous avons calculé également les 10 premiers niveaux vibrationnels des 26 états Λ excités les plus bas.

A la fin, une conclusion générale est donnée, regroupant les résultats obtenus sur les différentes molécules avec des perspectives sur des prochaines étapes de travail pour compléter des études similaires sur les autres halogénures de Cérium.

Références

[1] Dupont J., Fonseca G. S., Umpierre A. P., Fichtner P. F., & Teixeira S. R., *Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recycable catalysts for biphasic hydrogenation reactions,* Journal of the American Chemical Society, 124, 4228-4229 (2002)

[2] Hunt S. T., Milina, M., Alba-Rubio A. C., Hendon C. H., Dumesic J. A., & Román-Leshkov Y., *Self-assembly of noble metal monolayers on transition metal carbide nanoparticle catalysts,* Science, 352, 974-978 (2016)

[3] Dumcenco D., Ovchinnikov D., Marinov K. and Kis A., *High-quality synthetic 2D transition metal dichalcogenide semiconductors.* In Solid-State Device Research Conference (ESSDERC), oct 2016 46th European, 284-286, IEEE (2016).

[4] Gao, J., Kim, Y. D., Liang, L., Idrobo, J. C., Chow, P., Tan, J., & Meunier, V., *Transition-Metal Substitution Doping in Synthetic Atomically Thin Semiconductors,* Advanced Materials, 28, 9735-9743 (2016)

[5] P. Christmann, Les nouvelles ressources en minerais stratégiques : l'exemple de terres rares, Géoéconomie, 59, 75-86 (2011)

[6] Robert R. Crichton, Chapter 1: Metal Toxicity – An Introduction, in *Metal Chelation in Medicine*, 1-23, (2016)

[7] Habre, R., Fruin, S., Gauderman, J., Lurmann, F., Gilliland, F., McConnell, R., & Urman, R., Exposure to Transition Metals in Particulate Matter Air Pollution and Children's Lung Function in the Southern California Children's Health Study, American Thoracic Society, A2873, (2016)

[8] G. Piccardi, New Band Systems in the Gadolinium Oxide Spectrum, Nature, 132, 714 (1933)

[9] W. F. Meggers and B. F. Scribner, *Arc and Spark Spectra of Ytterbium,* Journal of Research of the National Bureau of Standards, 19, 31 (1937).

[10] W. W. Watson*, Spectra of the Monoxides of Cerium and Praseodymium*, Physical Review, 53, 639-642 (1938)

Première Partie

Chapter 1 : Approche théorique

Les quatre molécules diatomiques étudiées dans cette thèse sont constituées de trois atomes lourds ; le zirconium (Zr, Z=40), le cérium (Ce, Z=58) et le lutétium (Lu, Z=71). Ces atomes sont caractérisés par leurs couches ouvertes *d* et/ou *f* qui sont responsables des « entassements » des états électroniques excités. Afin de déterminer les énergies et étudier les propriétés des états électroniques atomiques et moléculaires, il est nécessaire de recourir aux calculs *ab initio* qui nécessitent la résolution de l'équation de Schrödinger.

I. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [1] formulée en 1926 par le physicien Erwin Schrödinger est basée sur la dualité onde-corpuscule d'une particule. C'est une équation différentielle partielle qui décrit l'évolution spatiale et temporelle d'un état. Pour un état stationnaire, l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi \tag{1}$$

où H est l'opérateur Hamiltonien non relativiste [2],
Ψ est la fonction propre de H (dépend des coordonnées des noyaux et des électrons),
E est la valeur propre de H.

La résolution de l'équation de Schrödinger constitue la recherche des fonctions propres Ψ et des énergies E de H qui contiennent des informations cruciales sur les propriétés des états du système étudié.

A. L'Hamiltonien d'une molécule diatomique

Une molécule diatomique est un système formé de deux noyaux N_1 et N_2 et de n électrons. Soient q_1 et q_2 les charges correspondantes aux noyaux N_1 et N_2 ayant des masses M_1 et M_2 et une distance R les séparant. Les n électrons sont de masse m_e et de charge q_e=e. r_{ij} est la distance séparant deux points représentant les positions de deux électrons i et j (figure 1-1).

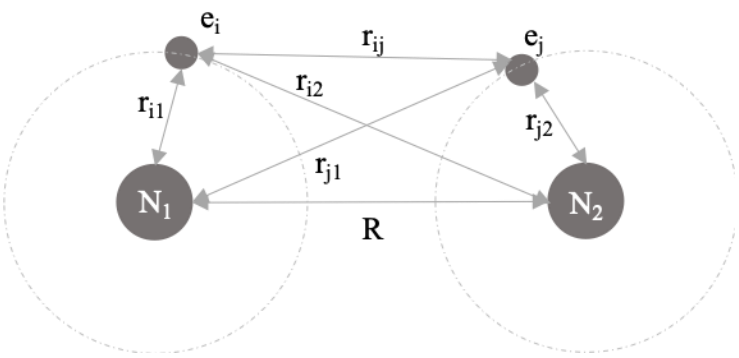

Figure 1-1 : Représentation schématique d'une molécule diatomique

L'Hamiltonien total de ce système comprend différents termes, les quatre principaux sont :

- l'hamiltonien électronique H_{el}
- l'hamiltonien vibrationnel H_{vib},
- l'hamiltonien rotationnel H_{rot}
- l'hamiltonien relativiste H_{α}.

D'où la formule :

$$H_{tot} = H_{el} + H_{vib} + H_{rot} + H_{\alpha} + \cdots \tag{2}$$

Pour nos calculs, nous considérons dans un premier temps, H_{el} qui donne les états électroniques et H_{vib} qui donne les niveaux vibrationnels. Les autres termes étant d'ordre beaucoup plus petit ne seront pas considérés dans nos calculs.

Dans la suite de ce chapitre, le système d'unités atomiques (u.a.) est adopté. Ainsi l'unité de charge e=1, la constante de Planck $\hbar = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$=1 et la masse de l'électron m_e=1.

1. L'hamiltonien électronique et nucléaire H_{el}

H_{el} est associé aux opérateurs d'énergie liés aux noyaux N et aux électrons e du système. Il est donc égale à la somme de l'énergie cinétique T_p et de l'énergie potentielle V_p des particules du système : $H_{el} = T_p + V_p$.

Pour le système représenté dans la figure 1-1, l'Hamiltonien H_{el} est donné par :

$$H_{el} = T_e + T_N + V_e + V_N + V_{eN} \tag{3}$$

Les opérateurs énergie cinétique T_e et T_N et les opérateurs énergie potentielle V_e, V_N et V_{eN} sont exprimés comme :

- L'énergie cinétique des n électrons T_e:

$$T_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 \tag{4}$$

Où $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ est l'opérateur Laplacien en coordonnées cartésiennes.

- L'énergie cinétique des deux noyaux T_N:

$$T_N = -\frac{1}{2}\left(\frac{\nabla_{N_1}^2}{M_1} + \frac{\nabla_{N_2}^2}{M_2}\right) \tag{5}$$

- L'interaction entre les n électrons V_e:

$$V_e = \sum_{i=1,j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \tag{6}$$

- La répulsion entre les deux noyaux V_N :

$$V_N = \frac{q_1 q_2}{R} \tag{7}$$

- L'attraction des électrons par les noyaux V_{eN} :

$$V_{eN} = -\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{q_1}{r_{iN_1}} + \frac{q_2}{r_{iN_2}}\right) \tag{8}$$

Ainsi l'opérateur Hamiltonien H_{el} s'écrit :

$$H_{el} = -\frac{1}{2}\left[\sum_{i}^{n} \nabla_i^2 + \left(\frac{\nabla_{N_1}^2}{M_1} + \frac{\nabla_{N_2}^2}{M_2}\right)\right] + \left[\sum_{i=1,j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{q_1 q_2}{R} - \sum_{i}^{n}\left(\frac{q_1}{r_{iN_1}} + \frac{q_2}{r_{iN_2}}\right)\right]$$

2. L'hamiltonien vibrationnel H_{vib}

L'hamiltonien vibrationnel H_{vib} [2] est donné par :

$$H_{vib} = \frac{-\hbar^2}{2\mu_\alpha R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2 \frac{\partial}{\partial R}\right) \tag{9}$$

Avec μ_α la masse réduite de la molécule (μ_α tend vers la masse de l'atome le plus léger).

3. L'hamiltonien rotationnel H_α

L'hamiltonien rotationnel H_{rot} [3] représente l'énergie cinétique de la molécule en rotation. La formule classique de H_{rot} est :

$$H_{rot} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha} I_\alpha\, \omega_\alpha^2 \tag{10}$$

Où α représente l'axe (x, y ou z) et pour un axe α donné, I_α le moment d'inertie s'écrit $I_\alpha = \sum \mu_\alpha r^2$ avec μ_α la masse réduite de la molécule ($\mu_\alpha$tend vers la masse de l'atome le plus léger) et r la distance entre les atomes et le centre de masse (comme l'un des atomes a une masse plus grande que l'autre le centre de masse de la molécule est considéré confondu avec celui du noyau de l'atome ayant la plus grande masse et donc la molécule tourne autour de cet atome). ω_α est la fréquence de rotation autour de l'axe α : $\omega_\alpha = 2\pi\nu_{rot}$.

Le nombre quantique de rotation J est égal à : $J_\alpha = I_\alpha\omega_\alpha$ (J_α = 0, 1, 2...) et :

$$H_{rot} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha} \frac{J_\alpha^2}{I_\alpha} \tag{11}$$

En multipliant et en divisant cette équation par hc (c étant la célérité de la lumière) il s'en suit :

$$H_{rot} = \frac{hc}{2hc}\sum_{\alpha} \frac{J_\alpha^2}{I_\alpha} \tag{12}$$

La forme finale de l'Hamiltonien rotationnel est :

$$H_{rot} = hc\sum_{\alpha} B_\alpha J_\alpha^2 \tag{13}$$

Où B_α est la constante de rotation de la molécule : $B_\alpha = \frac{1}{4\pi c.I_\alpha}$

4. L'hamiltonien relativiste H_α

L'hamiltonien relativiste H_α [4] tient compte des effets relativistes. Ces termes sont très importants pour un état électronique multiplet.

$$H_\alpha = H_{fs} + H_{hfs} = H_{SO} + H_{SS} + H_{Srot} + H_{hfs} \tag{14}$$

L'opérateur hamiltonien de structure fine H_{fs} est composé de trois termes : les interactions spin-orbite, spin-spin et spin-rotation. La structure fine décrit la division des raies spectrales des atomes due à ces trois interactions et aux corrections relativistes de l'Hamiltonien non relativiste. Alors que l'opérateur Hamiltonien de structure hyperfine H_{hfs} est causée par l'interaction entre le champ magnétique du mouvement des électrons et le spin nucléaire. Elle décrit la division des

raies spectrales qui est attribuée au fait qu'en plus du spin électronique dans un atome, le noyau atomique lui-même tourne autour de son propre axe.

L'état quantique d'une particule est défini par des nombres quantiques :

- « n » est le nombre quantique principal,
- « l » est le nombre quantique azimutal secondaire,
- « L_i » : le moment angulaire orbital de l'électron i,
- « m_l » est le nombre quantique magnétique, il est la projection de L_i,
- « S_j » : le moment angulaire de spin de l'électron j,
- « m_s » est le nombre quantique magnétique de spin, il est la projection de S_j,
- « J » *nombre* quantique principal de moment angulaire total,
- « m_j » projection de j.

- H_{SO} : L'Hamiltonien associé à l'interaction spin-orbite [5] présente l'interaction du mouvement « spin » de l'électron avec son mouvement « orbital ». Cette interaction peut produire plusieurs effets comme le décalage dans les niveaux d'énergie électronique.

$$H_{SO} = \sum_{i,j} A\vec{L_i}.\vec{S_j} \tag{15}$$

Où A est l'amplitude du couplage spin-orbite en nombres d'onde : $A = \frac{q_1 q_2}{2m^2c^2r_{ij}^2}$

- H_{SS} : L'Hamiltonien de l'interaction spin-spin des électrons [6] s'écrit :

$$H_{SS} = \frac{2}{3}\lambda(3S_z^2 - S^2) \tag{16}$$

Où λ est un paramètre de l'interaction spin-spin et S_z la projection de S sur l'axe z

- H_{Srot} L'Hamiltonien spin-rotation des électrons [7]. C'est une combinaison formée par les particules chargées se produisant entre le moment dipolaire de spin et le champ magnétique dans la molécule.

$$H_{Srot} = \gamma\vec{N}.\vec{S} \tag{17}$$

Où γ est un paramètre de l'interaction spin-rotation et $\vec{N}$ le moment cinétique de rotation nucléaire avec $N = J - L - S_j$

L'opérateur hamiltonien de structure hyperfine H_{hfs} [8] décrit la division des raies spectrales liée au fait qu'en plus du spin électronique dans un atome, le noyau atomique lui-même tourne autour de son propre axe. Cet opérateur prend en considération l'interaction magnétique entre les électrons et les protons et s'écrit de la façon suivante :

$$H_{hfs} = A'\vec{I}.\vec{J} \tag{18}$$

Avec I: l'interaction dipolaire magnétique entre deux moments cinétiques de spin du noyau et A' l'amplitude du couplage électron-proton :

$$A' = \frac{\mu_0}{4\pi} 4 g_I \mu_B \mu_N \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 (2l+1) j(j+1)}$$

g_I facteur de Landé nucléaire (sans dimension),

μ_B magnéton de Bohr électronique : $\mu_B = q_e \hbar / 2m_e = q_e/2$

μ_N magnéton de Bohr nucléaire : $\mu_N = |q_e|/2M_p$

a_0 rayon de Bohr : $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2 = 5{,}29 \times 10^{-11} m = 0{,}529$Å

Z charge des protons

Une description mécanique complète de la molécule est très compliquée même lorsqu'elle est traitée de façon classique puisque l'ensemble des noyaux et électrons y composant cette molécule se déplacent les uns par rapport aux autres. Par suite, la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste (1) demeure impossible pour des systèmes renfermant plus de deux électrons. Pour surpasser ça, des approximations menant à des solutions qui tendent vers les solutions exactes sont appliquées. La première et principale approximation adoptée dans les calculs de chimie quantique est l'approximation Born-Oppenheimer.

B. L'approximation Born-Oppenheimer

Un an après l'introduction de l'équation de Schrödinger, Born et Oppenheimer [9] ont montré en 1927 que le mouvement global de la molécule peut être décomposé en quatre différents types de mouvement : électronique, vibrationnel, rotationnel et translationnel. L'idée principale est le découplage des mouvements électroniques et nucléaires dans une molécule. En fait, les forces que subissent les électrons et les noyaux dans un système moléculaire sont similaires puisqu'elles résultent d'une interaction électrostatique mutuelle due à leurs charges opposées. Cependant, la masse du noyau est supérieure d'environ quatre ordres de grandeur à la masse de l'électron.

Donc, les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux. Par conséquent, à une bonne approximation, nous pouvons considérer que les électrons d'une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes et que cela conduit à une fonction d'onde moléculaire qui s'exprime en fonctions des positions des électrons et de celles des noyaux :

$$\Psi_{tot} = \Psi_{elec} + \Psi_{nuc} \tag{19}$$

Ψ_{tot} : la fonction d'onde totale en fonction des coordonnées électroniques et nucléaires.

Ψ_{elec} : la fonction d'onde électronique qui représente le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes et qui dépend des coordonnées des électrons et des noyaux.

Ψ_{nuc} : la fonction d'onde nucléaire qui représente le mouvement des noyaux entre eux-mêmes et qui dépend des coordonnées des noyaux seulement.

Une conséquence de cette approximation est que l'énergie moléculaire totale du système est une somme de l'énergie nucléaire (répulsion électrostatique des noyaux chargés positivement) et de l'énergie électronique (électrons entre eux et avec le noyau) :

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \tag{20}$$

C. Application de l'approximation Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger

En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger (1) nous obtenons deux équations :

$$\begin{cases} H_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} & (21.a) \\ H_{nuc}\Psi_{nuc} = E_{nuc}\Psi_{nuc} & (21.b) \end{cases}$$

La première équation (21.a) représente la partie électronique qui rapporte le mouvement des n électrons dans le champ de N-n noyaux fixes. La deuxième (21.b) donne la partie nucléaire qui montre le mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons.

1. L'hamiltonien électronique et nucléaire

L'Hamiltonien H_{el} est donc égal à la somme de deux opérateurs ; l'opérateur hamiltonien électronique et celui nucléaire :

$$H_{el} = H_{elec} + H_{nuc} \tag{22}$$

L'hamiltonien électronique H_{elec} d'une molécule diatomique a pour expression :

$$H_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 - \sum_{i=1,j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{q_1}{r_{iN_1}} + \frac{q_2}{r_{iN_2}}\right) \tag{23}$$

Et l'Hamiltonien nucléaire H_{nuc} est donné par :

$$H_{nuc} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\nabla_{N_1}^2}{M_1} + \frac{\nabla_{N_2}^2}{M_2}\right) + \frac{q_1 q_2}{R} \tag{24}$$

La diagonalisation de l'hamiltonien électronique H_{elec} permet de déterminer les états moléculaires. L'équation de l'énergie d'un état est exprimée par :

$$E_{elec} = V_e(R) - V_N$$

où $V_e(R)$ représente la fonction d'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire ***R***. Chaque état moléculaire est représenté par une courbe d'énergie potentielle dont l'allure est la suivante (figure 1-2*)* :

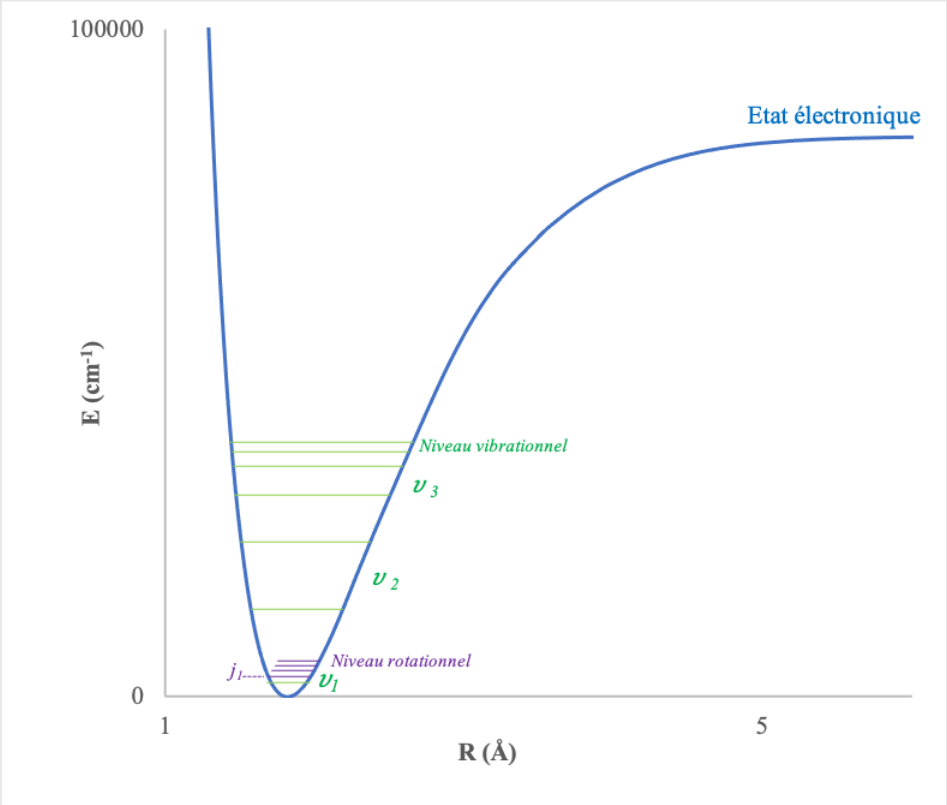

Figure 1-2 : Courbe d'énergie potentielle d'une molécule diatomique

II. Méthodes Ab intio pour résoudre l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Dans la pratique, le calcul des énergies se fait par des méthodes dites *ab initio* [10] de la chimie quantique. Ces méthodes sont devenues au cours des dernières décennies un outil essentiel dans l'étude des atomes et des molécules simples et complexes. Étant donnés la position des noyaux atomiques et le nombre total des électrons du système, ces méthodes cherchent à prédire les propriétés des molécules par la résolution de l'équation de Schrödinger électronique sans introduire des variables ajustables. Le calcul de l'énergie électronique des états et de leurs propriétés se font en appliquant des approximations bien définies.

A. Le modèle Hartree-Fock

La base de tout calcul *ab inito* de la structure électronique d'une molécule diatomique et de ses propriétés est la description monoélectronique de la fonction d'onde électronique Ψ_{el}. La méthode la plus connue est celle de Hartree-Fock qui se base sur l'approximation orbitale.

1. Approximation orbitale

L'approximation orbitale introduite par Hartree-Fock [12,13] suggère que, dans un système constitué de plusieurs électrons, chaque électron occupe sa propre fonction à un électron appelée « orbitale ». Pour un système hydrogénoïde i.e. ne possédant qu'un seul électron, ces orbitales sont les solutions de l'équation de Schrödinger (orbitales 1*s*, 2*s*, 2*p*...). Cependant, pour une molécule plus complexe, les électrons sont supposés pratiquement indépendants les uns des autres et ceci aboutit à une solution complexe.

En 1928, Hartree a proposé que l'hamiltonien électronique H_{el}, défini précédemment par l'équation (23) :

$$H_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{j>i,i=1}^{n}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{q_1}{r_{iN_1}} + \frac{q_2}{r_{iN_2}}\right)$$

peut s'écrire comme une somme d'opérateurs monoélectroniques indépendants F(i) appelés opérateurs de Fock :

$$H_{elec} = \sum_{i=1}^{n} F(i) \qquad (25)$$

Où $F(i) = h(i) + \sum_{i=1}^{n}\left(J_j(i) - k_j(i)\right)$ avec $h(i) = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{q_1}{r_{iN_1}} + \frac{q_2}{r_{iN_2}}\right)$, $J_j(i)$ sont les opérateurs de Coulomb et $k_j(i)$ les opérateurs d'échange. Ces deux derniers termes seront définis ultérieurement.

Cette approximation traite alors l'interaction électronique dans un modèle à particules indépendantes et permet de résoudre l'équation de Schrödinger électronique en considérant une interaction électronique moyennée où chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres électrons. Cette proposition simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger électronique qui devient assimilable à celle d'un système de n équations découplées :

$$F(i)\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i) \tag{26}$$

Ainsi à chaque électron i (i=1, n), une fonction $\phi_i(i)$ est associée. $\phi_i(i)$ est la fonction propre de F(i) et ε_i sa valeur propre. Pour prendre en compte l'influence des autres électrons, F(i) comporte un terme potentiel représentant le champ électrostatique créé par les autres électrons ayant j≠i.

Dans ce modèle, l'expression de la fonction d'onde électronique Ψ_{elec} est un produit de fonctions d'onde monoélectronique $\phi_i(i)$ supposées normalisées et appelées spin-orbitales :

$$\Psi_{elec} = \phi_1(1)\phi_2(2)\ldots\phi_i(i)\ldots\phi_n(n) \tag{27}$$

L'énergie électronique E_{elec} s'exprime comme la somme des énergies monoélectroniques ε_i :

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i \tag{28}$$

Malheureusement, ce modèle présente un défaut car il ne satisfait pas le principe d'antisymétrie et ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons. Ce modèle n'est pas encore complet.

2. Principe d'antisymétrie de Heisenberg-Pauli

Les électrons sont des particules indiscernables de spin demi-entier. Ces électrons, comme mentionné précédemment, sont décrits par une fonction d'onde multiélectronique totale Ψ_{el} qui représente la densité de probabilité de trouver l'électron i à la position r_i et l'électron j à la position r_j simultanément, ils sont donc corrélés. L'état quantique d'une particule est défini par les quatre nombres quantiques n, l, m_l (le nombre quantique magnétique) et m_s (le nombre quantique magnétique de spin).

Le principe de Heisenberg-Pauli [14] exige que la fonction d'onde électronique Ψ_{elec} à n électrons d'être antisymétrique lors de la permutation des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons. Les électrons appartenant à un même système ne peuvent pas se trouver simultanément dans le même état quantique (deux électrons ne peuvent pas avoir quatre nombres quantiques identiques). Par conséquence :

$$\Psi_{elec}(z_1, z_2, \dots z_i, z_j, \dots, z_n) = -\Psi_{elec}(z_1, z_2, \dots z_j, z_i, \dots, z_n) \tag{29}$$

Où z_i représente les coordonnées spatiales et de spin de l'électron i et z_j représente celles de l'électron j.

3. Déterminant de Slater

Développé par John C. Slater, le déterminant de Slater [15] est une expression approximative simple pour une fonction d'onde d'un système multi-électrons qui satisfait les exigences d'antisymétrie du principe de Pauli. Le déterminant de Slater est construit à partir d'un seul produit spin-orbital et change de signe lors de la transposition des coordonnées de l'espace et de spin de toutes paires d'électrons.

Pour un système à n électrons, le déterminant de Slater s'écrit de la façon suivante :

$$\Psi(z_1, z_2, \dots, z_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(z_1) & \phi_2(z_1) & \dots & \phi_n(z_1) \\ \phi_1(z_2) & \phi_2(z_2) & \dots & \phi_n(z_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(z_n) & \phi_2(z_n) & \dots & \phi_n(z_n) \end{vmatrix} \tag{30}$$

Avec $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ le facteur de normalisation des n électrons. Les lignes de ce déterminant correspondent aux électrons et les colonnes aux spin-orbitales. $\phi_i(z_j)$ indique la $i^{ème}$ spin-orbitale ϕ_i accueillant l'électron j. $\phi_i(z_j)$ est le produit d'une fonction monoélectronique de l'espace $\phi_i(r_j)$ par une de spin $\sigma_i(\xi_j)$ où r_j renferme les variables d'espaces (x_j, y_j et z_j) et ξ_j est la variable de spin. Ce déterminant s'annule si les spin-orbitales $\phi_i(z_j)$ ne sont pas différents et change de signe lors de la permutation de deux lignes ou deux colonnes (inversion des coordonnées de deux électrons). Donc, il respecte le principe de Pauli.

Les meilleures spin-orbitales donnant l'énergie la plus basse du système doivent être conformes au principe variationnel.

4. Méthode variationnelle

La méthode variationnelle [16] est une méthode approximative utilisée en mécanique quantique. Elle se base sur le principe variationnel pour calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système arbitraire décrit par une fonction potentielle. Le principe variationnel stipule que pour un Hamiltonien indépendant du temps et une fonction d'onde normalisable arbitraire, la fonctionnelle d'énergie est définie par :

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{31}$$

Où $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ représente la valeur moyenne de l'opérateur hermitique H.

Soit E_0 l'énergie de l'état propre le plus bas (l'état fondamental) de l'Hamiltonien. Deux cas se présentent :

- $E \geq E_0$: Ce cas se produit si la valeur attendue de l'Hamiltonien est supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental.
- $E = E_0$: Si et seulement si Ψ est exactement égale à la fonction d'onde de l'état fondamental du système Ψ_0 étudié. Dans ce cas, Ψ doit respecter les conditions aux limites.

5. Les équations de Hartree-Fock

Le principe de Pauli a été inclus pour la première fois par Fock. Cet ajout a abouti à l'approximation Hartree-Fock. Nous avons vu dans la section II.A-1 que l'hamiltonien H_{elec} peut s'exprimer de la façon suivante :

$$H_{elec} = \sum_{i=1}^{n} F(i)$$

Avec l'opérateur de Fock : $F(i) = h(i) + \sum_{i=1}^{n} \left(J_j(i) - k_j(i) \right)$

En appliquant la méthode variationnelle, nous trouvons que l'énergie électronique de Hartree est égale à :

$$E_{elec} = \frac{\langle \Psi_{elec} | H_{elec} | \Psi_{elec} \rangle}{\langle \Psi_{elec} | \Psi_{elec} \rangle}$$

Or $\langle \Psi_{elec} | \Psi_{elec} \rangle = 1$ car Ψ_{elec} vérifie la condition de normalisation et d'après l'équation (27), $\langle \Psi_{elec} | = \langle \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) |$.

De ce fait, l'énergie électronique s'écrit :

$$E_{elec} = \langle \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n) | H_{elec} | \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n) \rangle \tag{32}$$

Si les spin-orbitales $\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n)$ correspondent à un extremum de E_{el}, dans ce cas l'opérateur de Coulomb et d'échange seront de la forme :

- L'opérateur de Coulomb J_j :

$$J_j(1) = \left\langle \phi_j(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \phi_j(2) \right\rangle \tag{33}$$

- L'opérateur d'échange k_j :

$$K_j(1)|\phi_i(1)\rangle = \left\langle \phi_j(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \phi_i(2) \right\rangle |\phi_j(1)\rangle \tag{34}$$

Les intégrales de ces opérateurs sont :

L'intégrale Coulombienne :

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1) | J_j(1) | \phi_i(1) \rangle = \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \phi_i(1)\phi_j(2) \right\rangle \tag{35}$$

Ce terme représente la répulsion électrostatique moyenne entre deux électrons 1 et 2. Ces deux électrons ont des mouvements indépendants et des fonctions d'onde $\phi_i(i)$ et $\phi_j(j)$.

- L'intégrale d'échange :

$$K_{Ij} = \langle \phi_i(1) | K_j(1) | \phi_i(1) \rangle \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \phi_i(2) \right\rangle |\phi_j(1)\phi_i(2)\rangle \tag{36}$$

C'est un terme correctif à la répulsion puisque la corrélation des électrons de spin parallèle est déjà prise en compte par l'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique.

En remplaçant dans l'équation (26) : $F(i)\phi_i(i) = \varepsilon_i \phi_i(i)$ nous obtenons pour ε_i l'expression suivante :

$$\varepsilon_i = h(i) + \sum_{j=1}^{n} (J_{ij} - k_{ij}) \tag{37}$$

Et l'énergie électronique E_{elec} est de la forme :

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j<i} (J_{ij} - k_{ij}) \tag{38}$$

A ce stade, nous n'avons pas accompli la détermination des orbitales moléculaires (OM). Pour une construction correcte des OM des déterminants de Slater l'approximation CLOA dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer est utilisée.

6. L'approximation CLOA

La méthode CLOA (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) [17] réside sur le développement de chaque orbitale moléculaire (OM) sur une base de k orbitales atomiques (OA) χ_i de la molécule :

$$|\phi_i\rangle = \sum_{i=1}^{k} c_i \, |\chi_i\rangle \tag{39}$$

Avec c_i les coefficients du développement, en général inconnus. Ce développement décrit le mélange des OA causé par les interactions Coulombiennes entre les charges positives et négatives d'un atome et celles de l'autre.

L'équation (39) présente le développement pour un cas général. Comme nous nous intéressons à l'étude des molécules diatomiques, nous présentons dans ce qui suit l'approximation CLOA pour les molécules diatomiques hétéronucléaires (atomes de différents éléments chimiques).

Les OM dans le cas d'une molécule diatomique AB sont exprimées de la façon suivante :

$$|\phi_i\rangle = \sum_i c_{\alpha i} \, |\chi_{\alpha i}\rangle + \sum_j c_{\beta j} \, |\chi_{\beta j}\rangle \tag{40}$$

Où $\chi_{\alpha i}$ et $\chi_{\beta j}$ sont des OA centrées sur les noyaux des atomes A et B respectivement. La condition de normalisation impose que $\langle\phi_i|\phi_i\rangle = 1$ alors les deux coefficients $c_{\alpha i}$ et $c_{\beta j}$ ne sont pas indépendants mais dépend plutôt d'un facteur. Ce facteur est l'intégrale de recouvrement S définie par $S = \langle\chi_{\alpha i}|\chi_{\beta j}\rangle$, nous aurons alors :

$$\langle\phi_i|\phi_i\rangle = c_{\alpha i}^2 + c_{\beta j}^2 + 2c_{\alpha i}\, c_{\beta j} S = 1 \tag{41}$$

Les OM $|\phi_i\rangle$ se constituent des fonctions propres de l'opérateur de Fock F_i. Ces OM sont optimisées par la méthode variationnelle où l'énergie moyenne est donnée par l'équation (31) : $\varepsilon_i = \frac{\langle\phi_i|H_{el}|\phi_i\rangle}{\langle\phi_i|\phi_i\rangle}$. Cette équation se met sous la forme :

$$\langle\phi_i|F_i|\phi_i\rangle - \varepsilon_i\langle\phi_i|\phi_i\rangle = 0 \tag{42}$$

ϕ_i est optimale lorsque ε_i est minimal (méthode variationnelle) ce qui nous conduit à la condition stationnaire :

$$\frac{\partial\varepsilon_i}{\partial c_{\alpha i}} = \frac{\partial\varepsilon_i}{\partial c_{\beta j}} = 0 \tag{43}$$

Les dérivées de l'équation (42) par rapport à $c_{\alpha i}$ et à $c_{\beta j}$ donnent le système suivant :

$$\begin{aligned} c_{\alpha i}(F_{\alpha\alpha} - \varepsilon_i S_{\alpha\alpha}) + c_{\beta j}(F_{\alpha\beta} - \varepsilon_i S_{\alpha\beta}) = 0 \\ c_{\alpha i}\left(F_{\alpha\beta} - \varepsilon_i S_{\alpha\beta}\right) + c_{\beta j}(F_{\beta\beta} - \varepsilon_i S_{\beta\beta}) = 0 \end{aligned} \tag{44}$$

Ce système (44) n'admet pas de solutions non nulles sauf si le déterminant caractéristique du système est nul c'est-à-dire :

$$(F_{\alpha\alpha} - \varepsilon_i)(F_{\beta\beta} - \varepsilon_i) - (F_{\alpha\beta} - \varepsilon_i S_{\alpha\beta})^2 = 0 \tag{45}$$

Cette équation a comme solution deux énergies ε_{i1} et ε_{i2}. En les remplaçant dans le système (44) nous obtenons les coefficients $c_{\alpha\alpha}$, $c_{\beta\alpha}$, $c_{\alpha\beta}$ et $c_{\beta\beta}$. Ces solutions reflètent deux fonctions d'ondes ϕ_1 et ϕ_2 d'énergies ε_{i1} et ε_{i2} respectivement.

En généralisant à un système comprenant un nombre *n* d'OA, la solution s'écrit de la façon suivante :

$$\sum_i c_i \left(F_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}\right) = 0 \tag{46}$$

Et comme mentionné avant, la condition d'existence de solutions non nulles est que le déterminant associé soit nul :

$$\left|F_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}\right| = 0$$

Cette équation fournit les valeurs d'énergie ε_i. À chaque valeur ε_i (i=1, n) correspond un ensemble de coefficient c_{ik} et une fonction d'onde ϕ_i.

7. Équation de Roothan

En développant l'équation (46), nous aurons :

$$\sum_{i=1}^{k} c_i F_{ij} = \varepsilon_i \sum_{i=1}^{k} c_i S_{ij} \tag{47}$$

Cette équation (47) peut se mettre sous la forme :

$$FC = \varepsilon SC \tag{48}$$

où F représente la matrice de Fock et S la matrice de recouvrement, les deux étant des matrices $k^* k$ hermitiennes. C'est la matrice des coefficients c_i qui correspondent aux OM ϕ_i.

L'équation (48) est connue sous le nom d'équation de Roothan [18]. Sa résolution se fait de manière itérative dont l'objectif est l'optimisation des coefficients de C qui minimisent la valeur de l'énergie Hartree-Fock. Ce processus s'appelle *Self Consistent Field* (SCF) [19] et repose sur la méthode variationnelle où $\mathrm{E} = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \geq \mathrm{E}_0$. Il consiste à utiliser une fonction d'essai qui contient des paramètres variationnels et à chercher l'ensemble des paramètres conduisant à la valeur d'énergie *E* la plus basse. Du coup, une valeur des coefficients est obtenue a priori, *F* est

construite et ensuite diagonalisée. De nouveaux coefficients sont alors obtenus et donc de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients vont générer une nouvelle matrice *F*. Ce processus se répète tant que la convergence n'est pas atteinte. Dès que celle-ci est atteinte, nous obtenons une limite supérieure pour l'énergie de l'état fondamental E_0 qui est la plus basse pour la fonction d'essai prise au début. Ce mécanisme est présenté par la figure 1-3.

La méthode Hartree-Fock/Roothan fournit, pour toutes les positions des noyaux, des surfaces de potentiel sans discontinuité et une énergie de dissociation du système qui est égale à la somme des énergies des composantes calculées.

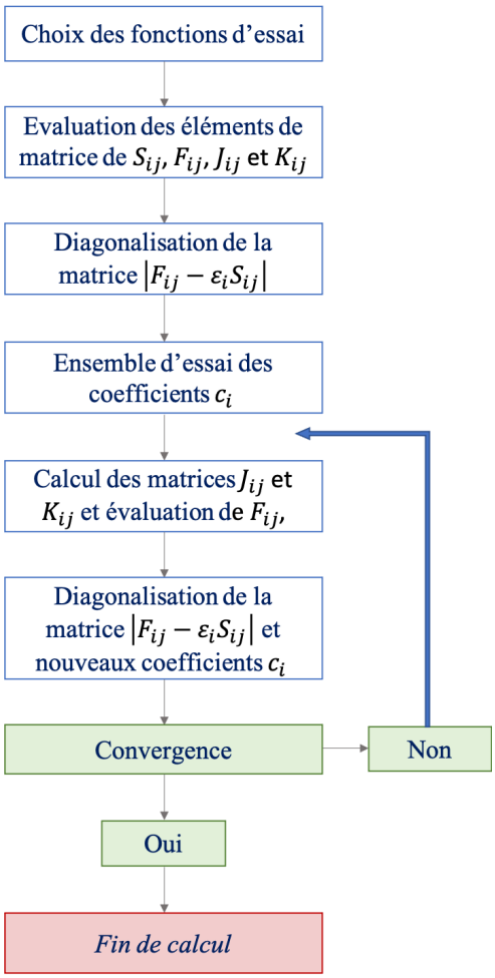

Figure 1-3 : Mécanisme des méthodes Hartree-Fock/Roothan

B. Bases de fonctions atomiques

Comme nous avons vu dans la section II.A-6, l'approximation CLOA permet d'exprimer chaque OM monoélectronique ϕ_i comme une combinaison linéaire d'OA χ_i :

$$|\phi_i\rangle = \sum_{i=1}^{k} c_i \, |\chi_i\rangle$$

La qualité du résultat et sa précision dépendent du choix des OA utilisées.

1. Critères de choix des bases atomiques

En général, il y a deux catégories d'électrons dans un atome : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les électrons de cœur sont fortement liés à l'atome et occupent les orbitales internes. Ils ne jouent alors aucun rôle dans la formation des liaisons chimiques moléculaires. Les électrons de valence par contre interviennent dans ces liaisons et occupent les orbitales des couches périphériques partiellement ou totalement occupées. De ce fait, la base choisie doit renfermer les orbitales de valence atomiques pour que celles-ci puissent être déformer. Les orbitales de cœur atomiques sont décrites par une base plus petite avec des coefficients moins étendus puisqu'elles ne contribuent pas aux liaisons moléculaires. L'effet sur les nuages électroniques de ces liaisons qui s'appelle *phénomène de polarisation* est pris en compte dans les calculs à partir des orbitales de polarisation introduites, ces orbitales sont caractérisées par le nombre quantique *l* qui est supérieur à celui des OA de valence.

A ces critères s'ajoutent deux conditions pour assurer la validité des bases. La première c'est que les fonctions de ces bases doivent représenter le comportement des OA au niveau du noyau et des régions externes. La deuxième, c'est que ces fonctions permettent un calcul rapide des intégrales biélectronique ϕ_i et ϕ_j qui interviennent dans J_{ij} et K_{ij}.

2. Les types des fonctions de bases atomiques

Les deux types les plus connus de fonctions représentant les OA sont les orbitales de Slater (STO) [20] et les orbitales de type gaussien (GTO) [21].

Les fonctions STO sont en général utilisées pour les atomes et les molécules linéaires. Ces fonctions représentent correctement le comportement de l'électron dans les régions les plus affectées du noyau (à courte et longue distances) par la liaison chimique. Elles sont exprimées de la manière suivante :

$$\chi_{Slater}(r,\theta,\phi) = N_S r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta,\phi) \quad (49)$$

Où N_S est la constante de normalisation,

l, *m* et *n* sont les nombres quantiques principaux,

r décrit la partie angulaire de l'orbitale,

$Y_l^m(\theta,\phi)$ est la fonction harmonique sphérique normalisée,

et ζ est l'exposant de Slater.

Les fonctions GTO sont quant à elles de la forme :

$$\chi_{Gaussienne}(r,\theta,\phi) = N_G r^{n-1} e^{-\zeta r^2} Y_l^m(\theta,\phi) \quad (50)$$

Le comportement des GTO, contrairement aux STO, est incorrect aux alentours du noyau. Ces fonctions décroisent rapidement lorsque *r* augmente. Pour cela, l'utilisation d'une combinaison de GTO est nécessaire pour reproduire une fonction STO et présenter le comportement de l'OA à longue distance.

Malgré le nombre important d'intégrales ϕ_i et ϕ_j dans le cas des GTO, nous employons ces derniers dans les calculs car elles transforment les intégrales biélectroniques multicentriques en termes monocentriques, ce qui facilite le calcul des intégrales de répulsion électronique.
Les fonctions GTO sont utilisées comme fonctions de bases primitives dans la plupart des programmes de calcul moléculaire (MOLPRO, GAUSSIAN...).

C. Les Pseudopotentiels

Les molécules composées d'un ou de plusieurs atomes rendent le calcul *ab initio* trop long car afin de représenter les électrons des couches internes, un grand nombre de fonctions atomiques doit être adopter. Or, comme déjà mentionné, les électrons de cœur n'interviennent pas dans les liaisons chimiques moléculaires. Donc, pour réduire la taille des calculs, il est logique de ne pas les considérer. Ceci est rendu possible avec les méthodes de pseudopotentiels, où les électrons de valence sont considérés explicitement dans la molécule. Nous aurons donc un passage de l'hamiltonien électronique H_{el} à un pseudo-hamiltonien électronique H_{el}^{PS} comportant un operateur monoélectronique W_A^{PS} associé à l'atome considéré. W_A^{PS} est connu sous le nom *pseudopotentiel* [22].
Pour un atome lourd A ayant un nombre *n* d'électrons de valence et une charge des électrons de valence Z_A, l'équation du pseudo-hamiltonien électronique H_{el}^{PS} est donné par :

$$H_{el}^{PS} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{n} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{n} W_A^{PS} \tag{51}$$

Le pseudopotentiel tient compte de l'interaction d'un électron de valence avec le cœur A (le noyau de l'atome A et ses électrons de cœur) [23] et l'interaction électronique cœur-cœur. Pour avoir un bon pseudopotentiel, il faut que W_A^{PS} soit hermitique, les valeurs propres de H_{el}^{PS} doivent être proches de celles de H_{el} et il faut qu'il y ait un maximum de recouvrement entre les fonctions propres H_{el}^{PS} et H_{el} (les fonctions propres de H_{el}^{PS} sont les pseudo-orbitales ϕ_i^{PS}). Le pseudopotentiel est en général de la forme [24-26] :

$$W_A^{PS} = -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{l=1}^{l_{max}} \sum_{k=1}^{n} c_k e^{-Ar^2} r^{n_k} P_l \tag{52}$$

où P_l est un opérateur de projection sur les harmoniques sphérique $Y_l^m(\theta, \phi)$ de la symétrie *l*: $P_l = \sum_{m=-l}^{l} |Y_l^m\rangle\langle Y_l^m|$.

D. La corrélation électronique

L'énergie de corrélation électronique définie par Löwdin [27] représente la différence entre la valeur expérimentale considérée comme valeur exacte et l'énergie totale d'un système calculée par la méthode Hartree-Fock (figure 1-4). Cette énergie correspond à un faible pourcentage de l'énergie totale du système mais doit être prise en compte pour l'étude des réactions chimiques car elle peut être du même ordre de grandeur que l'énergie de la réaction. Cette énergie évolue avec la taille du système étudié.

L'incapacité de considérer une partie essentielle de la corrélation des positions des électrons présente un défaut fondamental dans le modèle de Hartree-Fock. Ce modèle est bon pour les électrons de même spin (la probabilité $\Psi^*\Psi$ de trouver les deux électrons dans un volume donné est nulle) mais pas pour les électrons de spins différents (la probabilité est non nulle mais non extrêmement petite comme supposé à cause du terme $\frac{1}{r_{ij}}$ de l'hamiltonien qui représente la répulsion entre les électrons). Ceci génère des erreurs importantes spécialement au niveau des énergies de dissociation.

Pour corriger ce modèle et tenir compte de la corrélation électronique, les méthodes post Hartree-Fock sont couramment utilisées.

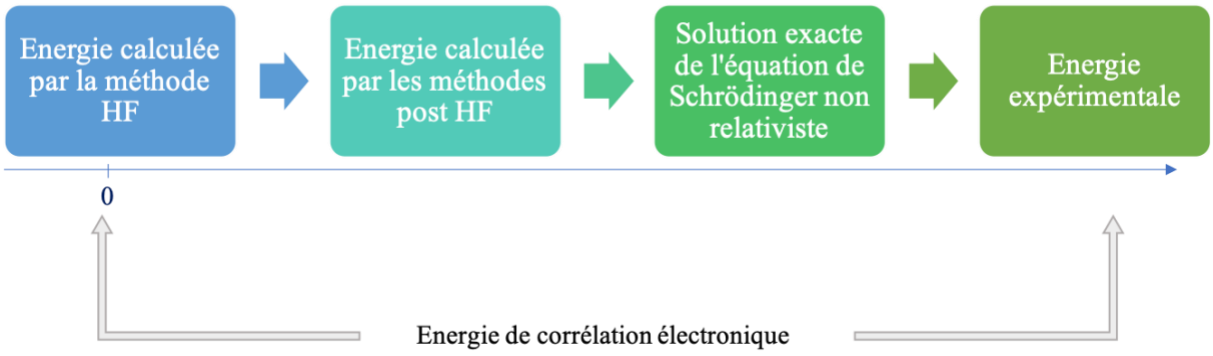

Figure 1-4 : Diagramme de l'énergie obtenue par différentes méthodes

E. Méthodes Post Hartree-Fock

Les méthodes post Hartree-Fock sont un ensemble de méthodes développées dans le but d'améliorer la méthode Hartree-Fock. Ces méthodes prennent en considération une partie de l'énergie de corrélation pour obtenir une énergie proche de la solution exacte de l'équation de Schrödinger non relativiste. Elles la prennent d'une façon indirecte où la fonction d'onde électronique est indépendante des coordonnées r_{ij}.

1. Méthodes d'Interaction de Configurations (IC)

Dans la sections II.A-7 nous avons exploré les méthodes SCF qui consistent à calculer les OM qui servent à minimiser l'énergie d'une fonction d'onde ϕ_i dans la base d'un seul déterminant que nous appelons d'habitude « configuration de référence ».

L'interaction de configuration (IC) [28] réside sur les mêmes OM et repose sur le développement de la fonction exacte dans la base des déterminants de Slater construits sur l'ensemble des électrons qui ont été excités d'une spin-orbitale occupée ou virtuelle à une vacante initialement (spin-orbitale inoccupée) des calculs SCF. Ce type de fonctions s'appelle configuration monoexcitée et sera notée ϕ_a^r. D'une façon similaire, il existe des configurations biexcitées et triexcitées par rapport à ϕ_0 qui décrivent le déterminant de Slater (configuration de référence). Ces configurations sont respectivement notées ϕ_{ab}^{rs} et ϕ_{abc}^{rs}.

La fonction d'onde s'exprime sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions correspondant aux configurations :

$$\Psi = c_0\phi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \phi_a^r + \sum_{(a,b)(r,s)} c_{ab}^{rs}\phi_{ab}^{rs} + \cdots \qquad (53)$$

où (a,b) et (r,s) sont les ensembles de spin-orbitales occupées et virtuelles.

Cette fonction prend en compte la corrélation externe à partir du second terme, et elle s'écrit simplement :

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i \tag{54}$$

Où $\sum_i c_i^2 = 1$.

L'énergie électronique est dans ce cas:

$$E_{el} = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle \phi_i | H_{el} | \phi_j \rangle = \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} \tag{55}$$

Les coefficients c_i et c_j sont calculés de telle façon que E_{el} soit minimale.
La valeur d'énergie la plus basse correspond à la fonction d'onde de l'état fondamental du système et les autres énergies correspondent à celles des états excités.

Cette méthode s'achève par un calcul de diagonalisation de la matrice associée à H_{el} , donc de $\langle \phi_i | \mathrm{H}_{el} | \phi_j \rangle$. Cette matrice s'annule si les configurations ϕ_i et ϕ_j sont de spins différents, ou si elles diffèrent de plus de deux spin-orbitales ou aussi, si ϕ_i correspond à la configuration de référence ϕ_0. Le problème rencontré dans cette méthode est le nombre de configurations possibles qui est très important ce qui induit des matrices gigantesques à diagonaliser.
Pour surmonter ce problème même pour les petites molécules, nous utilisons l'interaction de configuration (IC) incluant des configurations à simple et à double excitations (SD). Cette méthode présente des limites puisqu'elle ne valide pas le critère de taille qui évolue avec l'énergie du système. En effet, si l'énergie totale du système est égale à la somme des énergies de chaque atome alors la méthode est dite « size consistent ». La méthode d'IC totale (Full CI) [29] valide ce critère puisqu'elle inclut toutes les configurations possibles dans l'expression de la fonction d'onde et donc aboutit à une énergie exacte.

2. Méthodes Multiconfigurationnelles (MCSCF)

Comme nous avons vu précédemment, pour prendre en compte une partie de la corrélation électronique, nous utilisons une fonction d'onde multiconfigurationnelle SCF car la fonction d'onde calculée par la méthode de Hartree-Fock ne sert que de point de départ au calcul d'IC. La méthode MCSCF regroupe le calcul SCF et IC en une seule étape pour donner directement une fonction d'onde prenant en compte la corrélation électronique. Le principe est

l'optimisation des coefficients $c_k$et des spin-orbitales χ_k simultanément en s'appuyant sur une méthode variationnelle avec les conditions :

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0 \; et \; \frac{\partial E}{\partial \chi_k} = 0 \tag{56}$$

La méthode MCSCF la plus connue est la méthode CASSCF (« Complet Active Space SCF ») [30-32]. Cette méthode se présente comme une extension de la méthode HF et se base sur un ensemble de configurations correspondant à toutes les excitations possibles dans un ensemble d'OM donné. C'est une combinaison linéaire de tous les déterminants des configurations obtenues en excitant les électrons. Les OM qui constituent une partie des déterminants de Slater se divisent en trois catégories (figure 1.5) :

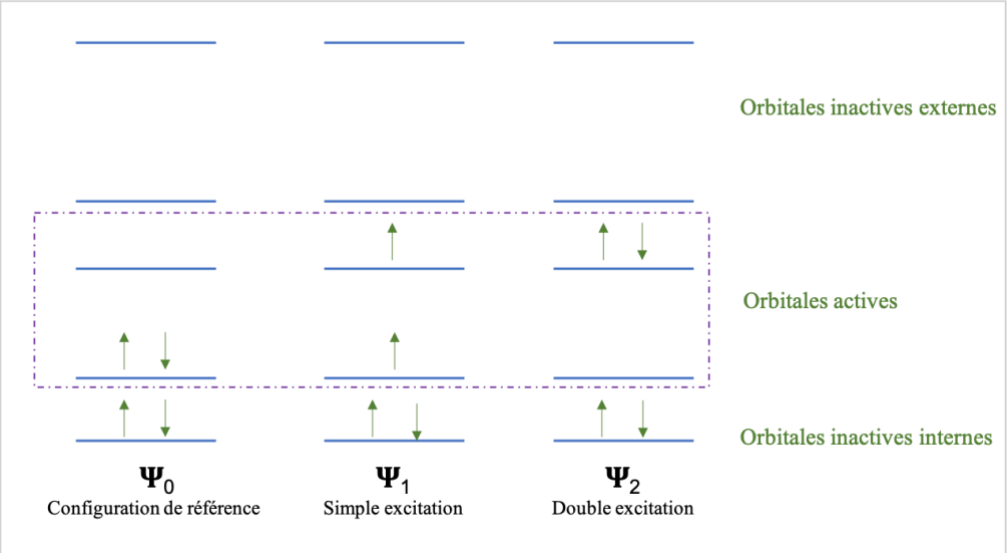

Figure 1-5 : Méthodes CASSCF – cas de 2 électrons de valence et 2 orbitales actives

- Les *orbitales inactives internes* : ces orbitales sont bioccupées (doublement occupées) dans toutes les configurations de l'IC et sont en général fixes durant le calcul [33,34].
- Les *orbitales actives* : ces orbitales sont occupées dans au moins une configuration de l'IC et les électrons peuvent se déplacer par excitation.
- Les *orbitales inactives externes* : ces orbitales sont virtuelles et ne figurent dans aucune configuration de l'IC, elles sont inoccupées durant tout le calcul.

Le choix des orbitales actives provenant des combinaisons des orbitales atomiques de valence doit être judicieux car c'est à cette étape du calcul CASSCF que l'IC est complète.

La méthode CASSCF donc prend la totalité de la corrélation électronique mais le problème de cette méthode est la fonction d'onde multiconfigurationnelle CASSCF qui ne donne pas une

description complète de la structure électronique de la molécule quand le nombre d'orbitales actives augmente. Pour corriger ce défaut, nous avons recours à la méthode d'IC multi-références.

3. Méthodes d'Interaction de Configuration Multi-Références (ICMR)

La fonction de référence ϕ_0 n'est plus le déterminant de Slater SCF mais la fonction d'onde MCSCF de cette méthode. En fait, la méthode ICMR fait intervenir les excitations simple et double à partir des fonctions d'onde mutliconfigurationnelles SCF. Après un calcul MCSCF, les déterminants engendrés, en utilisant les orbitales actives obtenues, sont triplement et quadruplements excités par rapport à la fonction d'onde de référence ϕ_0 du calcul SCF et interagissent avec les déterminants de références [34,35]. Par conséquent, l'énergie de corrélation est bien prise en compte et l'énergie électronique tend vers l'énergie calculée par la méthode Full CI, ce qui permet une détermination correcte de la structure électronique de la molécule.
La fonction d'onde de la méthode ICMR est de la forme :

$$\Psi_{MRCI} = c_0\phi_{MCSCF} + \sum_i c_i\phi^i_{MCSCF} \qquad (57)$$

Où ϕ_{MCSCF} est une combinaison linéaire des déterminants de Slater.

Les calculs ICMR sont fastidieux et de plus en plus longs quand l'espace de référence augmente. Afin de limiter le temps de calcul et d'éviter des divergences possibles en fonction de la taille de l'espace de référence, nous ne prendrons en compte que les configurations supérieures à un seuil bien défini dans le calcul MCSCF pour la fonction de référence du calcul ICMR.

4. La correction de Davidson

La correction de Davidson est une correction d'énergie souvent appliquée aux calculs ICMR. Elle a été introduite par Ernest. R. Davison [36] et est notée par *+Q*. Pour un calcul ICMR à simple et double excitations incluant la correction de Davidson, nous écrirons ICMRSD+Q. Cette correction améliore la contribution de la corrélation électronique et permet de déterminer la valeur de l'énergie totale à partir d'un résultat d'expansion d'interaction de configuration limitée. Elle est donnée par :

$$\Delta E_{Davidson} = (1 - c_0^2)(E_{MRCI} - E_{HF}) \qquad (58)$$

où c_0 est le coefficient de la fonction d'onde HF dans l'expansion de la fonction d'onde normalisée ICMRSD.

L'énergie corrigée est alors :

$$E_{corrigée} = E_{MRCI} + \Delta E_{Davidson} \quad (59)$$

Les méthodes montrées dans cette partie sont celles principalement utilisées en chimie quantique pour les calculs de la structure électronique des molécules diatomiques. En appliquant plusieurs approximations, des solutions proches des solutions exactes de l'équation de Schrödinger électronique sont trouvées.

III. Classification des états et cas de Hund

A. Classification des états

Une molécule diatomique possède plusieurs états électroniques qui sont désignés par le terme $^{2S+1}\Lambda^{(+/-)}$ pour un calcul ne tenant pas compte du couplage spin-orbite. Λ est la projection du moment angulaire orbital $\vec{L}$ sur l'axe internucléaire de la molécule et $\vec{S}$ est moment électronique de spin total ($\vec{L}, \vec{S}$ et $\vec{\Lambda}$ sont définis dans la section suivante).

La dénomination des états se fait en correspondance aux valeurs de Λ :

Λ	État
0	Σ
1	Π
2	Δ

Et ainsi de suite...

Dans le cas d'un calcul avec spin-orbite, les niveaux sont exprimés par le moment angulaire total des électrons $\Omega^{+/-}$: $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ où Σ est la projection de S sur l'axe internucléaire.

- Si Λ=0 : l'état est singulet
- Si Λ≠0 : Ω prend 2S+1 valeurs différentes pour un état Λ donné.

Pour désigner un niveau Ω avec son parent principal Λ, nous utiliserons la notation : $^{2S+1}[\Lambda]_{\Omega}$.

B. Les cas de Hund

Dans une molécule diatomique, il existe différents moments angulaires parmi lesquels :

- Le moment orbital électronique $\vec{L}$ est la somme vectorielle des moments orbitaux individuels. $\vec{L}$ est en précession autour de l'axe internucléaire et crée un champ magnétique considérable le long de l'axe. Ce champ est dans la direction de la résultante de $\vec{L}$ sur l'axe internucléaire et Λ prend des valeurs 2L+1 : Λ=0, 1, ..., L.
- Le moment cinétique nucléaire orbital total $\vec{R}$ est le moment cinétique orbital des noyaux autour du barycentre de la molécule ; sa projection sur l'axe internucléaire est nulle et ne nécessite pas l'introduction d'un nombre quantique.
- Le moment cinétique orbital total $\vec{N}$ représente la somme des moments cinétiques orbitaux nucléaires et électroniques de la molécule : $\vec{N} = \vec{R} + \vec{\Lambda}$.
- Le moment électronique de spin total $\vec{S}$ est la résultante des spins individuels des électrons. $\vec{S}$ se couple fortement avec le champ magnétique et Σ est la projection de $\vec{S}$ sur l'axe internucléaire. Σ prend des valeurs égales à 2S+1: $\Sigma = -S, -S+1, \dots, S$.

Pour le cas Λ≠0, les niveaux rotationnels de la molécule seront séparés en 2S+1 niveaux. Ces niveaux sont associés à chaque valeur possible de Σ, donnant lieu aux composantes de multiplet de spin. Les états sont dégénérés deux fois, c'est le phénomène appelé *dédoublement-lambda*. Pour Λ=0, c'est le cas des états Σ : le mouvement des électrons ne crée pas un champ magnétique. $\vec{\Sigma}$ n'est pas défini et il n'y a pas de dégénérescence.

- Le moment cinétique total $\vec{J}$: représente la somme de tous les moments cinétiques de la molécule $\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$. Les états rotationnels de même valeur J sont dégénérés en 2J+1 états hyperfins de même énergie en absence de champ magnétique extérieur.

L'état le plus simple est l'état $^1\Sigma$ car Λ=0 et S=0 donc $J=N$; c'est le cas d'un rotateur simple. Pour les autres états, les moments cités se couplent et l'intensité de ces couplages dépend de l'intensité relative de l'interaction électronique I_{el}, spin-orbite I_{so} et spin-rotation I_{srot}. I_{el} représente l'écart d'énergie entre deux niveaux électroniques adjacents de valeurs Λ différentes. Nous utilisons les différents modes de couplages étudiés par Hund pour distinguer les couplages. Il existe quatre cas de Hund : cas (a), (b), (c) et (d). Les deux premiers cas correspondent aux molécules légères, le cas (c) s'attribue aux molécules dites lourdes.

1. Cas (a) de Hund :

L'interaction entre la rotation nucléaire et le mouvement des électrons est très faible alors que l'interaction entre $\vec{S}$ et $\vec{\Lambda}$ est forte compte-tenu du champ magnétique considérable créé par les électrons.

Dans ce cas, le moment angulaire électronique total sera défini par Ω. Ω prend $\Lambda + \Sigma$ valeurs différentes avec Σ projection du spin ($\Sigma = -S, -S+1, \dots, S$). Le nombre quantique rotationnel total J défini par $\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$ prend les valeurs Ω, Ω+1, Ω+2... pour un état Ω donné. Les niveaux où $J < \Omega$ n'existent pas.

Les bons nombres quantiques qui permettent de décrire la structure moléculaire sont alors : Λ, S, Σ, Ω et J.

Ce cas de couplage se retrouve pour les niveaux rotationnels bas des états moléculaires du fait que le couplage spin-orbite est plus important que le couplage spin-rotation. Les intensités de couplage dans ce cas présentent l'inégalité $I_{el} >> I_{so} >> I_{srot}$.

2. Cas (b) de Hund :

Dans le cas (b), $\vec{L}$ est en précession rapide autour de l'axe internucléaire comme dans le cas (a) mais le champ associé à $\vec{\Lambda}$ est faible alors l'interaction entre $\vec{S}$ et $\vec{\Lambda}$ est légère par rapport à l'effet de rotation sur le spin. $\vec{S}$ est découplé de l'axe internucléaire, Ω n'est pas défini et Σ ne peut alors plus être utilisé pour décrire la molécule. Dans ce cas, le moment cinétique orbital total est défini par $\vec{N} = \vec{R} + \vec{\Lambda}$ avec N=Λ, Λ+1, Λ+2... et le moment cinétique total sera $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$. Les projections J prennent les valeurs $J = |N - S|, |N - S| + 1, N + S, \cdots$

Ceci implique qu'on peut définir l'état électronique et appliquer les lois de la mécanique quantique en utilisant les bons nombres quantiques Λ, S, N et J.

Les intensités de couplage sont dans cet ordre : $I_{el} >> I_{srot} >> I_{so}$.

3. Cas (c) de Hund :

L'interaction entre $\vec{L}$ et $\vec{S}$ est très forte et forme $\overrightarrow{J_\alpha}$ qui est vigoureusement couplée avec l'axe internucléaire. Ω est la composante de $\overrightarrow{J_\alpha}$ sur cet axe. Dans ce cas, Ω et N élaborent J. L'état électronique est défini par les bons nombres quantiques Ω, N et J et les intensités de couplage ont pour ordre : $I_{so} >> I_{el} >> I_{srot}$.

Le cas (c) de Hund est rencontré pour les états électroniques considérés dans cette thèse.

4. Cas (d) de Hund :

L'interaction entre $\vec{L}$ et l'axe de rotation est importante mais faible avec l'axe internucléaire. Le moment angulaire de la rotation des noyaux est défini par R où R = 0,1,2, ...

$\vec{L}$ et $\vec{R}$ se couplent pour donner $\vec{K}$. Pour une valeur de R donnée, K = (R+L), (R+L-1)... Le couplage $\vec{K}$ et $\vec{S}$ donne $\vec{J}$ mais comme ce couplage est faible, le moment angulaire $\vec{K}$ est plutôt utilisé pour définir l'état électronique.

Les intensités de couplage dans ce cas présentent l'inégalité I_{srot} >> I_{el} >> I_{so}.

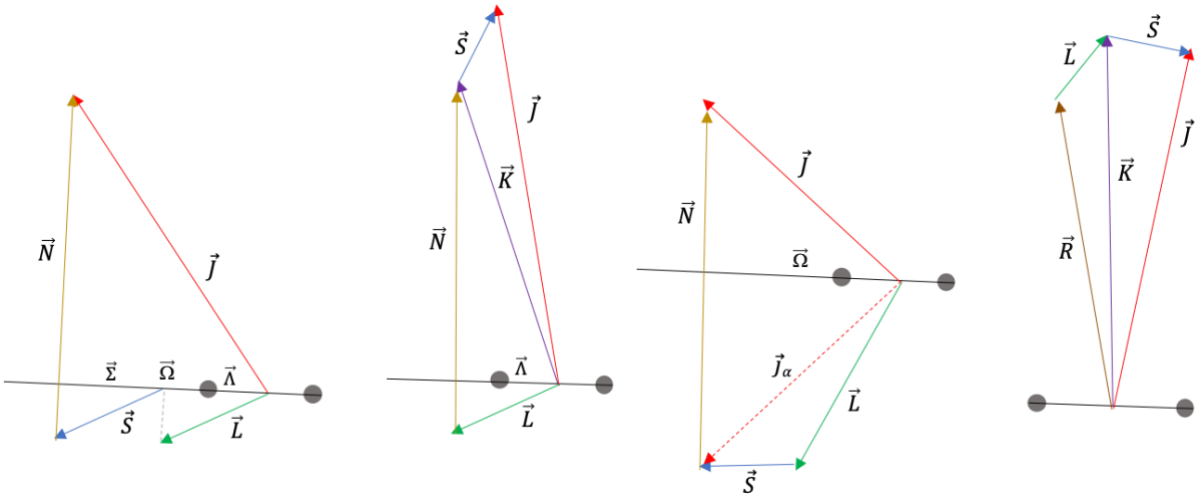

Figure 1-6 : Les quatre cas de Hund : (a), (b), (c) et (d) représentés en forme vectorielle

Les quatre cas de Hund (figure 1-6) sont des cas limites idéaux, en réalité la molécule se trouve entre deux cas.

IV. Calcul via le progiciel MOLPRO

Dans cette thèse, les méthodes *ab initio* citées ci-dessus (HF-SCF, CASSCF et ICMR) ont été implémentées dans la chaîne de programmes MOLPRO pour élaborer les calculs de la structure électronique des molécules diatomiques étudiées dans ce travail.

A. Programme MOLPRO

Le progiciel de chimie quantique MOLPRO [37] a été conçu et développé par H-J. Werner et P. J. Knowles il y a plus de 50 ans. Des contributions de nombreux autres ont été ajoutées au fil des années [38]. L'objectif de ce programme est le calcul avancé de la structure électronique moléculaire en se concentrant principalement sur les traitements de haute précision de la corrélation électronique. Il utilise les méthodes *ab initio*, principalement les méthodes ICMR pour calculer avec précision les surfaces d'énergie potentielle pour l'état fondamental électronique et les états excités avec et sans couplage spin orbite.
Une nouvelle version 2020.1 de MOLPRO est sortie en septembre 2020 qui contient de nombreuses nouvelles fonctionnalités et améliorations. Une revue de ces développements peut être trouvée dans le dernier article des auteurs [39].

B. Mécanisme de calcul via MOLPRO

Le calcul de la structure électronique des molécules diatomiques via le progiciel MOLPRO se compose de 6 étapes primordiales organisées comme suit (figur 1-7) :

<u>Étape 1 et 2 – Fonctions de base atomique et potentiels de base efficaces (ECP) :</u>
Les bases d'orbitales atomiques et les potentiels effectifs du cœur sont choisis pour chaque atome (tirés du site https://www.basissetexchange.org). Une fois que les électrons internes seront remplacés par un potentiel effectif, seuls les électrons de valence seront explicitement traités dans les calculs.

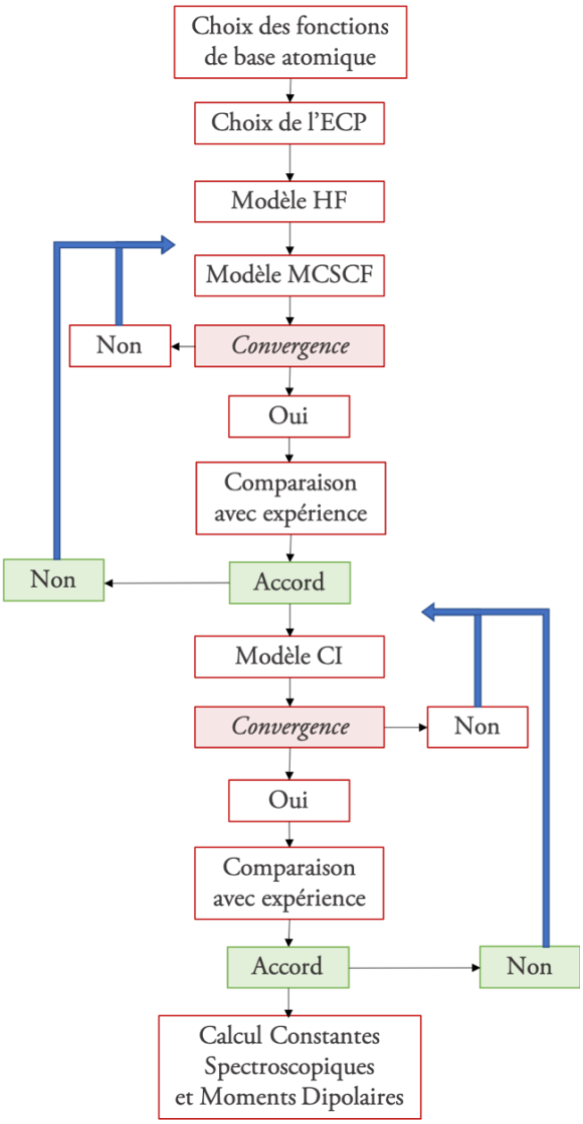

Figure 1-7 : Mécanisme de calcul via le progiciel MOLPRO

<u>Étape 3 – Hartree-Fock :</u>

L'état fondamental du système est calculé à cette étape et est représenté par une seule configuration. Les électrons de valence des orbitales doublement occupées sont considérés. Les orbitales sont distribuées dans la représentation irréductible C_{2v} selon les quatre symétries suivantes :

Orbitales	Sym 1 (s_1)	Sym 2 (s_2)	Sym 3 (s_3)	Sym 4 (s_4)
s	S			
p	P_Z	P_X	P_Y	
d	D_0, D_{2+}	D_{1+}	D_{1-}	D_{2-}
f	F_0, F_{2+}	F_{1+}, F_{3+}	F_{1-}, F_{3-}	F_{2-}

Tableau 1-1 : Les quatre symétries de la représentation irréductible C_{2v}

et la fonction d'onde du nombre totale d'électrons est définie. Le code à cette étape est alors :

Contexte = HF ;	% la méthode que nous voulons appliquer
occ,s_1,s_2,s_3,s_4	% le nombre d'orbitales doublement occupées
closed,s_1,s_2,s_3,s_4	% le nombre d'orbitales à couches fermées
wf,n_{elec},irrep,spin;	% n_{elec} est le nombre total d'électrons % irrep est le nombre de la représentation irréductible % spin est égal à 2 x S, où S est le nombre quantique de spin total

Étape 4 – Champ auto-cohérent multi-configuration (MCSCF) :

Ici, les orbitales moléculaires actives sont définies. Ce sont les orbitales occupées et les orbitales virtuelles (si ajoutées). Le nombre d'états par symétrie est précisé. À partir de cette étape, nous obtenons les résultats des énergies préliminaires des états les plus bas.

A cette étape, nous vérifions s'il y a convergence ou non :

a) S'il y a convergence, nous comparons le résultat avec le résultat expérimental. Si les résultats concordent, nous continuons avec ce modèle sinon nous essayons un nombre différent d'orbitales occupées.
b) Sinon, nous essayons un nombre différent d'orbitales occupées en ajoutant ou supprimant des orbitales virtuelles.

Contexte = multi ;	% la méthode que nous voulons appliquer
occ,s_1,s_2,s_3,s_4	% le nombre d'orbitales occupées (y compris celles partiellement remplis et virtuelles)
closed,s_1,s_2,s_3,s_4	% le nombre d'orbitales à couches fermées
wf,n_{elec},irrep,spin,n_{states};	% n_{states} le nombre d'états (pour chaque symétrie et chaque spin)

Étape 5 – Configuration d'Interaction (CI) :

Les fonctions d'onde ici sont représentées par des combinaisons linéaires de configurations. Des orbitales parmi les orbitales moléculaires actives seront gelées à l'intérieur du cœur atomique à cette étape. Le reste des électrons sera traité dans le calcul. Ces électrons de valence seront excités à différentes orbitales actives.

Une vérification similaire à celle faite après le calcul MCSCF (étape 4) est appliquée ici aussi :

a) S'il y a convergence, nous comparons le résultat avec le résultat expérimental. Si les résultats concordent, nous continuons avec ce modèle sinon nous ressayons avec un nombre différent d'orbitales gelées.

b) S'il n'y a convergence, nous essayons avec un nombre différent d'orbitales gelées. Si après plusieurs essais, il n'y a toujours pas de convergence, nous retournons à l'étape 4.

Contexte = CI ;	% la méthode que nous voulons appliquer
occ,s_1,s_2,s_3,s_4	% le nombre d'orbitales occupées (y compris noyau/gelé et fermé)
closed,s_1,s_2,s_3,s_4	
core,s_1,s_2,s_3,s_4	% le nombre d'orbitales gelées dans le noyau
wf,n_{elec},irrep,spin,n_{states};	

<u>Étape 6 – Calcul des constantes spectroscopiques et des moments dipolaires :</u>

Si le modèle donne des valeurs d'énergie en accord avec celles expérimentales, nous pouvons alors passer à l'étape suivante qui consiste à calculer les constantes spectroscopiques et les moments dipolaires.

Les difficultés contournées :

Le choix du modèle théorique est à la fois crucial et délicat. Pour pouvoir choisir le bon modèle, un compromis doit être fait entre plusieurs critères comme :

- Le choix des bases : prendre ou non un pseudopotentiel, et si oui quel schéma élire car comme nous l'avons vu, seuls les électrons de valence sont traités dans les calculs et donc l'effet des orbitales incluses dans l'ECP est négligé.
- Le choix des orbitales actives et virtuelles : s'il faut ajouter des orbitales virtuelles ou non, et si l'atome est actif ou non.
- Le choix du cœur : cette décision est la plus difficile, il faut plusieurs essais pour pouvoir distinguer l'effet des orbitales et designer les orbitales qui vont être gelées avec les noyaux.
- Le temps de calcul : ce critère est également inclus dans notre choix du bon modèle car le temps de calcul est trop long. La durée dépend des atomes considérés s'ils ont des couches ouvertes ou non, s'ils sont lourds ou non et aussi des choix listés juste avant, donc principalement du nombre total d'électrons de valence et du type d'excitations. Par exemple, pour la molécule CeO étudiée dans cette thèse, chaque point a pris jusqu'à 4 heures et pour pouvoir dessiner les courbes d'énergie potentielle (CEP) il faut un minimum de 80 points.

C. Résultat du calcul via MOLPRO

Les calculs via MOLPRO donnent comme résultats, les énergies électroniques en fonction des distances internucléaires conduisant aux courbes d'énergie potentielle, les moments dipolaires permanents et de transition.

1. Les courbes d'énergie potentielle (CEP)

Comme premier résultat du calcul via MOLPRO, nous obtenons les énergies électroniques vues dans la section I.C-1 : $E_{el} = V_e(R) - V_{NN}$ en fonction de la distance internucléaire R. Pour une molécule diatomique, $V_e(R)$ est donnée par :

$$V_e(R) = D_e\left(1 - e^{-\beta x^2}\right)$$

avec $x = R - R_e$ où R_e est la distance d'équilibre entre les noyaux, D_e l'énergie de dissociation à x=0 et $\beta = \frac{2\beta_e}{R_e}$, β_e est une fonction des constantes spectroscopiques d'un état électronique. Cette fonction sera explicitée dans la section suivante.

Ainsi, quand R tend vers l'infini $V_e(R)$ se rapproche de D_e et quand $R=R_e$, x=0 et $V_e(R)$ est minimum.

L'assemblage des résultats du mouvement des deux noyaux lorsque les deux atomes sont rapprochés ou éloignés l'un de l'autre sur une surface d'énergie potentielle illustre les CEP (figure 1-8) qui présentent l'évolution des énergies *E* des états en fonction de la séparation internucléaire *R*. Ces courbes représentent la solution de l'équation de Schrödinger électronique d'une molécule diatomique :

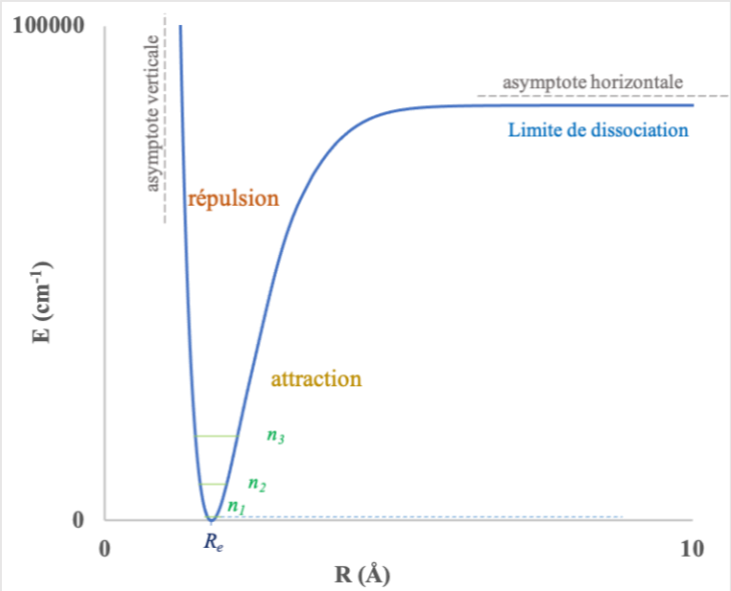

Figure 1-8 : Courbe d'énergie potentielle d'une molécule diatomique

- Lorsque R est très petit, les forces répulsives dominent. Cela conduit à des valeurs d'énergies très élevées (asymptote verticale).
- Lorsque R augmente, les forces répulsives diminuent et les forces d'attraction augmentent. Les 2 noyaux s'approchent l'un de l'autre, l'interaction devient plus forte, des liaisons se forment (par échange d'électrons entre les deux atomes) et la valeur de l'énergie diminue.
- R_e est la distance internucléaire d'équilibre. À cette distance, les forces d'attraction et de répulsion entre les noyaux se compensent et le minimum d'énergie potentielle se produit. Le mouvement thermique fait vibrer les deux atomes autour de cette distance.

  Juste après cette position, les deux noyaux commencent à s'éloigner l'un de l'autre et l'énergie s'accroît progressivement.
- Lorsque la distance R est très grande nous atteignons la limite de dissociation : l'attraction due aux forces électrostatiques entre les différentes charges est très faible. La molécule n'est plus liée, nous aurons donc un système de deux atomes séparés. La courbe s'aplatit dans ce cas (asymptote horizontale).

2. Les moments dipolaires

Deux types de moments dipolaires peuvent être trouvés dans le fichier de sortie de MOLPRO ; les moments dipolaires de transition [41] et les moments dipolaires permanents.

a) Les moments dipolaires de transition :

La répartition électronique se modifie lors du passage d'un état à un autre par émission ou absorption de lumière. Les transitions électroniques sont essentiellement dues au moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$.

Pour une molécule diatomique AB à n électrons, dont le centre de masse des noyaux est C, $\vec{\mu}$ s'écrit comme une somme : $\vec{\mu} = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N$ où $\vec{\mu}_e$ est la partie électronique $\vec{\mu}_e = \sum_{i=1}^{n} -e\overrightarrow{r_{iC}}$ et $\vec{\mu}_N$ la partie nucléaire $\vec{\mu}_N = q_A e\overrightarrow{r_{AC}} + q_B e\overrightarrow{r_{BC}}$.

Pour avoir une transition entre deux niveaux d'énergie, des règles de sélection s'imposent :

$\Delta\Lambda=0, \pm1$; $\Delta S=0$; $\Delta\Sigma=0, \pm1$; $\Delta\Omega=0, \pm1$ et $\Delta J=0, \pm1$. Pour le nombre quantique vibrationnel v, ils n'existent pas de règle. Pour une transition $\Lambda=0 \rightarrow \Lambda=0$, $\Delta J=0$ est interdite.

La transition est toujours donnée de l'état supérieur vers l'état inferieur. Expérimentalement, la transition est appelée *raie R* si ΔJ=1, *raie Q* si ΔJ=0 et *raie P* si ΔJ=-1.

b) Les moments dipolaires permanents :

La différence d'électronégativité entre les deux atomes résulte du moment dipolaire permanent. Cette différence mène à l'apparition d'un pôle positif sur l'atome le moins électronégatif (en général celui qui a le plus grand nombre d'électrons) et un pôle négatif sur le deuxième atome. Cette différence se déduit de l'asymétrie de distribution des charges électroniques dans la molécule.

3. Les constantes spectroscopiques

Comme vu dans la section I.C, l'énergie totale d'un état électronique Λ d'une molécule diatomique est égale à la somme de trois énergies : l'énergie électronique E_{el}, l'énergie de vibration E_{vib} et l'énergie de rotation E_{rot} avec $E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$.

Pour un état $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$:

- L'énergie électronique est donnée par :

$$T_e = E_{el} + A\Lambda\Sigma \tag{58}$$

Où A est la constante de couplage spin-orbite.

Il correspond à l'écart d'énergie entre les énergies minimales des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et de l'état électronique étudié.

- L'énergie de vibration s'exprime de la façon suivante :

$$T_v = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e\chi_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 + \cdots \tag{59}$$

Avec $\omega_e, \omega_e\chi_e, \omega_e y_e, \ldots$ des constantes spectroscopiques qui satisfont l'inégalité $\omega_e \gg \omega_e\chi_e \gg \omega_e y_e \gg \cdots$ exprimées en cm^{-1}: ω_e représente la fréquence de vibration des énergies vibrationnelles selon le modèle de l'oscillateur harmonique et $\omega_e\chi_e$ la constante de vibration anharmonique qui correspond à la correction apportée aux énergies vibrationnelles par le modèle de l'oscillateur anharmonique.

- L'énergie de rotation s'écrit :

$$T_r = B_v J(J+1) - D_V J^2(J+1)^2 \tag{60}$$

Où $B_v = B_e - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \cdots$ est la constante de rotation dans le modèle du rotateur vibrant.

et $D_V = D_e + \beta_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + \cdots$ correspond à la constante de distorsion centrifuge traduisant l'augmentation du moment d'inertie et donc la diminution de la constante de rotation B_v de la molécule lorsque sa rotation augmente.

B_e est la constante de rotation de la molécule définit dans la section I.C-2,

$\alpha_e = \frac{6\sqrt{\omega_e \chi_e {B_e}^3}}{\omega_e} - \frac{6{B_e}^2}{\omega_e}$, $D_e = \frac{4{B_e}^3}{{\omega_e}^2}$, et $\beta_e = D_e\left(\frac{8\omega_e\chi_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{{\alpha_e}^2\omega_e}{24B_e}\right)$

Par conséquent, en négligeant la structure fine de la molécule, les niveaux d'énergie ${}^{2S+1}\Lambda_\Omega$ peuvent être calculés en première approximation sous la forme d'un développement polynomial [40] :

$$T = T_e + \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e\chi_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \cdots + B_v J(J+1) - D_V J^2(J+1)^2 + \cdots \quad (61)$$

Les quantités T_e, ω_e, $\omega_e\chi_e$, B_e et D_e appartiennent à l'ensemble des constantes spectroscopiques servant à caractériser les états observés de la molécule. Pour tenir compte de la structure fine des spectres moléculaires, les différents couplages existant au sein de la molécule doivent être pris en compte comme nous l'avons vu dans la partie III.B.

Dans ce travail, nous avons utilisé le programme POLY pour déterminer les constantes spectroscopiques des états électroniques obtenus via le programme MOLPRO. POLY utilise le potentiel de Morse [42] pour faire un ajustement polynomial des courbes et donner les constantes spectroscopiques correspondantes à chaque polynôme.

V. Références

[1] E. Schrödinger, *What is matter?,* Scientific American. 189, 52 (1953).

[2] A. Szabo and N.S. Ostlund, "*Modern Quantwn Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*", MacMillan Publishing co.inc., New York (1989).

[3] H. A. Jahn, *A new Coriolis perturbation in the methane spectrum I. Vibrational-rotational Hamiltonian and wave functions*, The Royal Society of Physics, Series A, (1938).

[4] J. W. York Jr, Physical Review Letters – American Physical Society, 82, 1350 (1999)

[5] P. G. H. Sandars and J. Beck, *Relativistic effects in many electron hyperfine structure I. Theory*, Proceedings of the Royal Society (1965).

[6] R. Winkler, S. J. Papadakis, E. P. De Poortere and M. Shayegan, *Spin Orbit Coupling in two-dimensional electron and hole systems*, Advances in Solid State Physics, 41, 211-223 (2001)

[7] J. R. Petta, A.C. Johnson, J.M. Taylor, E. A. Laird, A. Yacoby, M. D. Lukin, C. M. Marcus, M. P. Hanson and A. C. Gossard, *Coherent Manipulation of Coupled Electron Spins in Semiconductor Quantum Dots*, Physical Review Letters, 309, 5744 (2005).

[8] Jean-Claude Lehmann, *Étude de l'influence de la structure hyperfine du niveau excité sur l'obtention d'une orientation nucléaire par pompage optique*, Le journal de Physique, 25, 809-824 (1964)

[9] R. Born and R. Oppenheimer, *On the Quantum Theory of Molecule*, Ann. Physik, 84, 457 (1927).

[10] K.P. Lawley, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, Part II, Volume 69 (2007).

[11] Jean-Pierre Daudey, "*Prix Nobel de Chimie*", Revue Médecine/Science, 14, 1297 (1998).

[12] D. R. Hartree, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24, 89-110 (1928).

[13] V. Fock, *Approximation method for the solution of the quantum mechanical multi-body problem*, Zeitschrift für Physik, 61, 126-148 (1930).

[14] W. Pauli, *Relativistic field theories of elementary particles*, Reviews of Modern Physics-American Physical Society, 13, 203 (1941).

[15] J. I. Rivail, "*Elements de Chimie Quantique a l"usage des chimistes*", Edition 2, InterEditions/CNRS Editions (1994).

[16] Claude Cohen-Tannoudji, Franck Laloe et Bernard Diu, « *Mecanique quantique-Tom III*», EDP Sciences (2017).

[17] Sv. Froyen and W. A. Harrison, *Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements*, Physical Review B, 20, 2420 (1979).

[18] C. C. J. Roothaan, *New Developments in Molecular Orbital Theory*, Rev. Mod. Phys.-American Phyical Society, 23, 69 (1951).

[19] M. Guymont, *Structure De La Matiere-Atomes, liaisons chimiques et cristallographie,* Éditions Belin (2003).

[20] J. C. Slater, *Atomic Shielding Constants*, Phys.Rev., 36, 57 (1930).

[21] S. F. Boys, *Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system*, Poc. Roy. Soc., A200, 542 (1950).

[22] C. F. Melius, B. D. Olafson, W. A. Goddar III, Chem. Phys. Lett., 28, 457 (1974).

[23] J. C. Barthelat and Ph. Durand, Gazetta Chimica Italiana, 108, 225 (1978).

[24] Ph. Durand and J. C. Barthelat, Theor. Chim. Acta., 38, 283 (1975).

[25] I. V. Abarenkov, I. M. Antonova, Phys. Stat. Sol., 20, 643 (1967).

[26] R. F. Stewart, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II,1,85 (1974).

[27] P. O. Löwdin, Advances in Chemical Physics Vol II, p.207 (1959).

[28] P. E. M. Siegbahn, M.R.A. Blomberg and Jr. C. W. Bauschlicher, *The dissociation of H_2 on the Ni(100) surface*, The Journal of Chemical Physics, 81, 2103 (1984).

[29] K. Broch Mathisen, U. Wahlgren and L. G. M. Pettersson, *CAS SCF calculations using effective core potentials on the optical spectrum of $Mo_2Cl_8^{4-}$*, Chemical Physics Letters, 104, 336 (1984).

[30] K. Ruedenberg, L.M.Cheung, S.T.Elbert, *MCSCF optimization through combined use of natural orbitals and the brillouin-levy-berthier theorem*, International Journal of Quantum Chemistry, 16, 1069 (1979).

[31] P. E. M. Siegbahn, *Generalizations of the direct CI method based on the graphical unitary group approach. II. Single and double replacements from any set of reference configurations*, The Journal of Chemical Physics, 72, 1647 (1980).

[32] B. Roos, P. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach*, Chem. Phys., 48, 157 (1980).

[33] H. J. Werner and P. J. Knowles, *A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence,* J. Chem. Phys., 82, 5033 (1985).

[34] H. J. Werner and E. A. Reinsch, *The self-consistent electron pairs method for multiconfiguration reference state functions,* J. Chem. Phys., 76, 3144 (1982).

[35] H. J. Werner and P. J. Knowles, *An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method,* J. Chem. Phys., 89, 5803 (1988).

[36] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll and H. Preuss, *Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17*, Molecular Physics, 80, 1431 (1993).

[37] MOLPRO, version 2015.1, a package of *ab initio* programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others, see http://www.molpro.net.

[38] H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, K. Doll, W. Gyorffy, A. Hesselmann, D. Kats, T. Korona, D. Kreplin, R. Lindh, Q. Ma, A. J. May, A. Mitrushenkov, K. A. Peterson, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, S. J. Bennie, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, S. J. R. Lee, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, S. J. McNicholas, F. Menezes, W. Meyer, T. F. Miller III, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, M. Schwilk, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, D. Usvyat, M. Wang, and M. Welborn, Molpro, version 2020.0, a package of ab initio programs, 2020, see https://www.molpro.net.

[39] Hans-Joachim Werner, Peter J. Knowles, Frederick R. Manby, Joshua A. Black, Klaus Doll, Andreas Heßelmann, Daniel Kats, Andreas Köhn, Tatiana Korona, David A. Kreplin, Qianli Ma, Thomas F. Miller, III, Alexander Mitrushchenkov, Kirk A. Peterson, Iakov Polyak, Guntram Rauhut, and Marat Sibaev, "The MOLPRO quantum chemistry package", J. Chem. Phys. 152, 144107 (2020).

[40] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold (1950).

[41] T. C. James, *Transition Moments, Franck—Condon Factors, and Lifetimes of Forbidden Transitions. Calculation of the Intensity of the Cameron System of CO*, The Journal of Chemical Physics, 55, 4118 (1971).

[42] P. M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics I: Electronic Levels of the Hydrogen Molecular Ion*, Phys. Rev., 33, 932 (1929).

Deuxième Partie

Étude théorique de la structure électronique des molécules diatomiques CeO, CeF et LuO

Bien que la chimie des lanthanides ait commencé il y a plus d'un siècle, elle fait jusqu'à présent l'objet de nombreuses études appliquées et théoriques à cause de leurs propriétés chimiques intéressantes. Y s'ajoute aussi les propriétés optiques et magnétiques importantes qui ont été trouvées récemment [1–3]. Les lanthanides sont couramment adoptés en biologie, en médecine comme agents de contraste en imagerie RMN (le Gadolinium Gd^{3+}) ou comme radio-thérapeutique (l'Holmium ^{166}Ho) et en industrie comme colorants du verre et de l'émail (l'Oxyde de Néodyme Nd_2O_3) ou comme catalyseurs, oxydants (le Cérium Ce) [4]. Dans l'analyse stéréochimique, les éléments-*f* sont employés comme réactifs de décalage RMN [5]. De plus, en matière condensée, ils peuvent être des centres d'activité laser ou agir en tant que supraconducteurs à haute température [6]. En astrophysique, ils ont une contribution remarquable au spectre des étoiles froides de type *S* à des températures n'excédant pas 3000°K [7] et en technologie, ils jouent un rôle considérable dans le cycle du combustible nucléaire et les efforts de dépollution des déchets [8].

La structure électronique de ces molécules demeure compliquée à cause de :

- L'impureté des matériaux et les multiplicités élevées [9].
- Les couches 5d et 4f partiellement remplies. Plusieurs atomes de lanthanide sont largement connus par leurs orbitales $4f$. Ces orbitales sont fortement contractées vers le noyau et elles sont protégées des champs extérieurs à l'atome par les couches fermées les plus externes $5s$ et $5p$. De plus, les orbitales $4f$ et $5d$ partiellement remplies conduisent à une forte densité d'états électroniques rendant très complexes les spectres électroniques des molécules composées d'un lanthanide telles que le monofluorure de Cérium (CeF) et le monoxyde de Lutétium (LuO) et de Cérium (CeO). Cette densité élevée est causée par les effets spin orbite importants dans les lanthanides. En outre, les orbitales $4f$ et $5d$ sont très proches en énergie, il a été démontré qu'elles doivent être incluses toutes les deux dans l'espace actif pour avoir des calculs de corrélation précis [10].
- L'absence de transitions observées des états supérieurs communs surtout dans le visible et l'infrarouge lointain. [11]
- Les constantes rotationnelles et les constantes vibrationnelles sont presque identiques entre les états et proviennent de nombreuses orbitales internes presque iso-énergétiques. [11]
- La grande variation des énergies de dissociation qui s'est avérée corrélé au remplissage des orbitales $4f$ et cela soulève des interrogations concernant la liaison dans ces composés [12].

Ces difficultés inhérentes ont rendu la compréhension du comportement des électrons *f* des lanthanides difficile et ont fait du calcul avec précision des niveaux d'énergies excités un défi même pour les molécules diatomiques ayant des structures électroniques simples. Avec le

développement des techniques de calcul, nous avons pu étendre les calculs pour identifier les états excités ayant des énergies élevées. Ce calcul a été effectué en utilisant les méthodes de champ auto-cohérent multiconfiguration (MCSCF) et d'interaction de configuration multi-références (ICMR) via le Progiciel spécifique de la chimie quantique MOLPRO [13]. Pour les constantes spectroscopiques nous nous sommes servis du programme POLY [14]. Ces calculs sont importants non seulement au niveau théorique mais aussi au niveau expérimental puisque ces molécules se forment à des températures très élevées (1800 à 2700 °K) et les mesures doivent être prises dans une région spécifique du spectre électromagnétique pendant une durée de temps très courte.

Cette partie comporte 3 chapitres énonçant l'étude de la structure électronique du monoxyde de Cérium CeO, du monofluorure de Cérium (CeF) et du monoxyde de Lutétium (LuO).

Références

[1] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, New York, (1961).

[2] B. G. Wybourne*, Spectroscopic Properties of Rare Earths,* Wiley, New York, (1965).

[3] M. Dolg and H. Stoll, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier, Amsterdam, 22, 607 (1996).

[4] M. Kotzian, N. Rösch 1, and M. C. Zerner, *Intermediate neglect of differential overlap spectroscopic studies on lanthanide complexes: I. Spectroscopic parametrization and application to diatomic lanthanide oxides LnO (Ln = La, Ce, Gd, and Lu,* Theoretical Chemistry Accounts, 81, 201 (1992).

[5] Morrill TC, *Lanthanide shift reagents in stereochemical analysis*, Verlag Chemic, Weinheim (1987).

[6] D. R. Beck, S. M. O'Malley and L. Pan, *Relativistic Configuration Interaction Calculations for Lanthanide and Actinide Anions*, Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry, M. Dolg, Éd., John Wiley & Sons, 1-22 (2015).

[7] S. Wyckoff and R.E.S. Clegg, *Molecular spectra of pure S Stars*, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 184, 127 (1978).

[8] K. A. Peterson and K. G. Dyall, *Gaussian Basis Sets for Lanthanide and Actinide Elements: Strategies for Their Development and Use*, Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons, 195-216 (2015).

[9] W. Watson, *Spectra of the Monoxides of Cerium and Praseodymium*," Physical Review, 53, 639 (1938).

[10] C. F. Fischer, *Hartree--Fock method for atoms. A numerical approach*, Wiley, New York (1976).

[11] L. L. Ames and R. F. Barrow, *Rotational analysis of absorption bands of CeO*, Proceedings of the Physical Society, 90, 869 (1967).

[12] (Cheetham and Barrow, *The spectroscopy of diatomic transition element molecules,* Advances in high temperature chemistry, 1, 7-41 (1967)

[13] MOLPRO, version 2015.1, a package of *ab initio* programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others, see http://www.molpro.net.

[14] P. M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics II: Vibrational Levels*, Phys. Rev., 34, 57 (1929).

Chapter 2 : Étude théorique du monoxyde de Cérium $^{140}Ce^{16}O$

Le premier chapitre de cette partie traite la molécule de monoxyde de Cérium CeO. Cette molécule a été l'un des premiers monoxydes de terre rare étudiés et dont les états électroniques les plus bas sont analysés par absorption, émission et spectroscopie laser [1]. De plus, ayant la couche $4f$ et la couche $5d$ partiellement remplie, CeO présente un bon départ pour l'étude de la structure électronique des molécules diatomiques comprenant des orbitales d et f partiellement remplies dans leur couche de valence. Encore, la spectroscopie de CeO a reçu une attention considérable suite à la détection de CeO dans le spectre des étoiles de type S ; R Cyg, R Gem et R And [2,3].

Compte-tenu des activités évoquées ci-dessus, il était utile d'amasser les études expérimentales et théoriques réalisées sur cette molécule jusqu'à présent. Une trentaine d'études ont été trouvées, mais la majorité traite les états dans la région 0-4500 cm^{-1} seulement. Dans cette zone, 8 états dans la représentation $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$ ont été détectés ($^{3,1}\Phi$, $^{3,1}\Delta$, $^{3,1}\Pi$ et $^{3,1}\Sigma^{+}$) et ont été attribués à 16 niveaux dans la représentation $\Omega^{+/-}$. Ces niveaux ont été entièrement étudiés à l'échelles expérimentale et théorique. Ces résultats nous servent de base, ils sont utilisés pour juger la qualité de notre calcul théorique pour les états les plus bas. Si la qualité est bonne, nous pouvons étendre le calcul pour prédire les états excités.

Pour cela, nous commençons ce chapitre par une vue sur les précédentes études expérimentales et théoriques liées à la molécule CeO. Ensuite, nous affichons l'ensemble de bases utilisées pour le cérium et l'oxygène, la procédure de calcul et le modèle pris pour nos calculs. Nous exposons après nos résultats avec et sans l'effet spin orbite et les discussions associées à ces résultats. Enfin, nous présentons une conclusion.

I. Historique

A. Sur le plan expérimental

Le premier article rapportant l'identification de CeO remonte à 1938 et est dû à William W. Watson [4]. Son expérience a révélé un grand nombre de bandes dans l'infra-rouge entre 6600 et 8700 Å et des bandes dans la région bleue assignées à CeO. Parmi les bandes, deux séquences ont fait l'objet principal de l'article et ont mené à 4 états A, B, D et E. Les constantes moléculaires (T_e, ω_e et $\omega_e\chi_e$) de ces états ont été données. Clegg et Lambert [3] ont considéré la première séquence (système B-A) contenant les bandes 7236 et 7275 Å et l'ont classée comme un système Ω'-Ω=4-3. Cette attribution a été confirmée par Barrow [5], Linton [1] et Kaledin [6]. Ces auteurs ont à leur tour identifié les états D et E comme étant Ω=5 et Ω=4 respectivement. Notre calcul a conduit aussi à ce résultat.

Cette étude a été suivie de plusieurs études expérimentales [3,7-14] couvrant la région 4200-8600Å du spectre d'émission. En se basant sur leur analyse des spectres d'étoiles froides à haute résolution, Wyckoff, Clegg et Lambert [3,7] ont pu accorder plusieurs bandes à CeO dans le spectre de trois étoiles de type S ; R Cyg, R Gem et R And. Clegg et Lambert [3] ont aussi mesuré les rapports isotopiques de Ce et ont découvert que le ^{140}Ce et le ^{142}Ce sont les seuls isotopes qui ont une abondance terrestre significative.

Gatterer et *al.* [9] ont estimé que la constante vibrationnelle harmonique ω_e de l'état fondamental est de 822,76 cm^{-1}. L'expérience de Weltner Jr. et DeKock [14] a démontré que cette constante est égale à 808 cm^{-1} dans une matrice d'argon et à 820 cm^{-1} dans le néon.

En 1967, Ames et Barrow [15] ont élaboré une analyse rotationnelle des bandes d'absorption de CeO dans la région 4000-8000 Å et ont été les premiers à suggérer que l'état fondamental est de type $^3\Phi$. Ils ont montré que les bandes à 4798, 4931, 7242 et 7937 Å ont tous deux états communs qui sont les composantes $^3\Phi_2$, $^3\Phi_3$ de l'état parent $^3\Phi$. Ils ont traité 6 états Ω nommés : x_1, x_2, a_1, a_2, b_1 et b_2 et ont représenté leurs constantes spectroscopiques relatives (la distance internucléaire r_0, la fréquence de vibration ω_0 et les énergies électroniques T_e). De plus, ils ont pu identifier deux états Λ classés par rapport à l'état fondamental $^3\Phi_3$ (R_0=1,814 Å et ω_0=830 cm^{-1}). Ces deux états sont le $a^3\Gamma$ (T_e=13804 cm^{-1}, R_0=1,84 Å et ω_0=771 cm^{-1}) et le $b^3\Gamma$ (T_e=20834 cm^{-1}, R_0=1,824 Å et ω_0=771 cm^{-1}).

Deux ans plus tard, Clements [16] a examiné la structure de rotation d'une trentaine de bandes et a pu caractériser les 8 états $^{2s+1}\Lambda_\Omega$ les plus bas comme $^3\Phi_{2,3,4}$, $^1\Phi_3$, $^1\Sigma^+$ et $^3\Delta_{1,2,3}$. Il a obtenu une distance internucléaire R_e =1,820Å qui est en accord avec celle trouvée par Ames. Barrow [17] a

donné les constantes spectroscopiques de ces états (R_e, ω_e, $\omega_e\chi_e$, β_e et α_e). Ces constantes montrent que le $^1\Phi_3$ est situé à 2065 cm^{-1} au-dessus du $^3\Phi_3$ et que le $\Delta G_{1/2}$ de $^3\Phi_3$ ($X_2$3) est bien 822,76 cm^{-1} comme suggéré par Gatterer et *al.* [9].

En 1979, Barrow et *al.* [5] ont effectué une analyse rotationnelle de 36 bandes dans la région 3800-8800 Å qui a permis l'identification de 27 états Ω dans la gamme d'énergie 0–26100cm^{-1} dégénérés de 11 états singulets et triplets $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$. Les constantes spectroscopiques relatives (T_0, B_0 et D_0) ont été établies, la constante rotationnelle B_0 a été présumée être d'environ 0,35 cm^{-1} pour tous les états analysés. Leurs observations ont montré qu'il y a une perturbation dans v = 1 de l'état $X_2(\Omega=3)$ et plusieurs autres dans les états supérieurs dû à la présence de beaucoup d'interactions mutuelles compliquées entre les états car ils sont très proches les uns des autres.

Plus tard, Linton et *al.* [1,18-21] ont examiné le spectre de la molécule de CeO dans la région de 0-28600 cm^{-1} et ont attribué de nombreuses composantes électroniques Ω à l'isotope le plus abondant $^{140}Ce^{16}O$. Ils ont étudié deux systèmes $D_3(\Omega=5)$ - $X_3(\Omega=4)$ et $C_1(\Omega=3)$ - $X_1(\Omega=2)$ identifiés par Barrow [5] comme des transitions à partir des états parents : $^3\Gamma_5 \rightarrow {}^3\Phi_4 \rightarrow$ et $^3\Gamma_3 \rightarrow {}^3\Phi_2$ [18]. Par ailleurs, ils ont suggéré qu'il y a un état à environ 6350 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental $X_1(\Omega=2)$ et ont observé trois nouveaux états nommés $u(\Omega=2)$, $v(\Omega=2)$ et $w(\Omega=3)$ d'énergies 914, 2617 et 2767 cm^{-1} respectivement [19]. En 1983, Linton et *al.* [1] ont effectué des études expérimentales approfondies qui ont conduit à l'identification des 16 états Ω les plus bas de CeO repérer pour la première fois par Dulick [22] dans la gamme d'énergie 0-4500 cm^{-1} et de 40 états Ω compris entre 11700 et 28600 cm^{-1} non observé auparavant. Ils ont établi les constantes spectroscopiques relatives et ont révélé plusieurs bandes précédemment non caractérisées ou mal accordées. Leur étude a également donné une constante de ω_e~820 cm^{-1} pour l'état fondamental. De plus, ils ont suggéré que le v=0 de $W_2(\Omega=2)$ est responsable de la perturbation dans v=1 du $X_2(\Omega=3)$ mentionnée par Barrow [5]. Linton et *al.* [21] ont aussi mesuré en 2009 les moments dipolaires μ_e des deux états les plus bas $X_1(\Omega=2)$ et $X_2(\Omega=3)$ et ils ont trouvé que les μ_e sont très proches.

En 1993 et 1995, Kaledin et *al.* [6,23] ont utilisé la fluorescence induite par laser et la théorie du champ de ligand (LFT) pour étudier la structure électronique de CeO dans la région de 0-32187 cm^{-1}. Ils ont pu déterminer les 16 niveaux bas trouvés par Linton et identifier une nouvelle transition interdite $0^+ \rightarrow 0^-$ ayant une intensité remarquable due au mélange entre les états $U_1(\Omega=0^+)$ et $V_2(\Omega=1)$ et présentant des branches Q. De plus, ils ont pu caractérisé trois états

excités non rapportés auparavant : le $\Omega=0^+$ à 19289 cm^{-1}, le $\Omega=0^-$ à 19680 cm^{-1} et le $\Omega=3$ à 19697 cm^{-1} et quatre transitions non identifiées à 24926 cm^{-1}, 23861 cm^{-1}, 16098 cm^{-1} et 17004 cm^{-1}.

B. Sur le plan théorique

Depuis 1982, de nombreuses études théoriques ont été élaborées en se basant sur des modèles structurels électroniques [24], sur la théorie des champs de cristal [25] et de ligand [26], sur la spectroscopie Zeeman Sub-Doppler [27], sur la méthode INDO [28] et sur la théorie fonctionnelle de la densité [29]. Ces calculs théoriques ont pu reproduire les 16 états Ω les plus bas. Ils ont également pu démontrer que l'état fondamental résulte de la configuration $Ce^{2+}(4f6s)O^{2-}$.

Dolg et *al.* ont publié un ensemble d'articles [30-34] traitant les monohydrures, les monoxydes et les monofluorures de terres rares. Ils ont été parmi les premiers à réaliser un calcul ab initio avec et sans l'effet spin orbite pour les éléments de terres rares ayant des orbitales *d* et *f* partiellement remplies. Ces auteurs ont utilisé des ensembles de base de valence orbitale de type gaussien et ont eu recours à l'interaction de configuration de spin orbite (ICSO) avec un pseudopotentiel ajusté en énergie non relativiste et quasirelativiste pour les sous-configurations $4f$ fixes afin de prédire les 16 états électroniques Ω les plus bas. Dans leur article publié en 1991, ils ont pu identifier pour la première fois les 8 états Λ les plus bas ($^{3,1}\Phi$, $^{3,1}\Delta$, $^{3,1}\Pi$ et $^{3,1}\Sigma^+$) dans la gamme d'énergie 0-4500 cm^{-1} et présenter leur contribution aux 16 états Ω résultants tous de la superconfiguration $4f^1\sigma^1$ [33]. En 1993, ils ont montré qu'ils peuvent améliorer les constantes spectroscopiques en combinant les calculs pseudopotentiels avec les calculs du modèle de champ ligand et en faisant une modification dans la partie *f* du pseudopotentiel [34] et qu'il faut inclure les orbitales $4f$ dans l'espace de valence pour avoir de bons résultats.

Díaz-Megías et Seijo [35] ont élaboré des calculs AIMP relativiste basé sur le modèle ab initio Wood-Boring pour traiter les spectres atomiques de l'atome de Ce en dessous de 9000 cm^{-1} avec et sans spin orbite. De plus, ils ont calculé les constantes spectroscopiques de quatre états triplets $^3\Phi$, $^3\Delta$, $^3\Pi$ et $^3\Sigma^+$. Leur résultat est analogue à celui de Dolg [33].

En 2002, Tsuchiya et *al.* [37] ont développé un potentiel de troisième ordre selon le modèle ab initio de Douglas-Kroll pour les lanthanides et l'ont testé en utilisant la méthode d'interaction de configuration à simple et double excitation avec la correction de Davidson (ICSD+Q). Leur résultat est en harmonie avec celui trouvé expérimentalement.

Très récemment, Moryiama et *al.* [38], ont appliqué la méthode relativiste à quatre composants d'interaction de configuration générale à couche ouverte (ICGCO) combinée aux méthodes d'interaction de configuration d'espace actif restreint (ICEAR) pour calculer tous les états ayant des énergies inférieures à 25000 cm^{-1}. Leurs résultats ont été divisés en trois parties : les 16 composantes Ω les plus basses entre 0 et 4500 cm^{-1}, les états entre 4500 et 12500 cm^{-1} et les états excités entre 12500 et 25000 cm^{-1}. Pour les 16 niveaux Ω les plus bas, un faible accord avec l'expérience a été repéré ; l'erreur relative est importante même pour leur meilleur modèle elle est de 10% pour seulement 5 états Ω. Pour la gamme d'énergies 4500-12500 cm^{-1} ils ont été les premiers à identifier 8 états Ω. Dans leurs études, ils ont mis en lumière l'importance des effets de corrélation induits par les noyaux des deux atomes Ce et O. Ils ont considéré différentes méthodes dans leurs calculs et ils ont pris en considération les corrélations d'électrons entre le noyau actif et la couche de valence.

II. Méthodes de calculs

Ayant tout cela à l'esprit, il est clair que le plus grand défi de notre travail est de créer un modèle théorique pouvant :

- Rétablir les résultats antérieurs que la majorité des auteurs ont identifiés : les 16 niveaux Ω et les 8 états Λ les plus bas entre 0 et 4500 cm^{-1}.
- Vérifier l'existence des états électroniques dans la gamme d'énergie 4500-12500 cm^{-1} puisqu'expérimentalement aucun état a été observé alors que théoriquement Moriyama et *al.* [38] ont trouvé 8 Ω.
- Retrouver les Ω prévus par Barrow [5], Linton [1] et Kaledin [6] entre 12500 et 28500 cm^{-1} et les attribuer à leurs états parents Λ.

Pour nos calculs, nous avons procédé aux calculs *ab intio* basés sur le champ auto-cohérent de multiconfiguration d'espace actif moyenné d'état (SA-CASSCF) et les méthodes d'interaction de configuration multi-références (ICMR) pour déterminer la structure électronique de $^{140}Ce^{16}O$. Ces calculs ont été faits via le progiciel MOLPRO en symétrie C_{2v}.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, ce calcul réside sur un mécanisme (voir chapitre 1 section IV.B) qui commence par le choix des bases orbitales atomiques et des pseudopotentiels pour chaque atome.

A. Les fonctions de bases atomiques

La configuration électronique fondamentale du Cérium neutre ^{58}**Ce** est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ 4f^1\ 5d^1\ 6s^2$ noté $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$ et celle de l'oxygène neutre ^{8}**O** est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$. À une séparation infinie, les deux atomes sont dans leur état fondamental mais aux alentours de la distance internucléaire d'équilibre deux électrons de Ce se déplacent vers O créant ainsi la molécule ionique $Ce^{2+}O^{2-}$. Cela donne naissance à deux possibilités de configuration pour le Ce^{2+} : $[Xe]6s^2$ ou $[Xe]4f^1 6s^1$. Nos calculs ont montré que les états les plus bas proviennent de la configuration électronique fondamentale $[Xe]4f^1 6s^1$ de Ce^{2+} et $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ de O^{2-}.

1. Fonctions de base atomique pour le Cérium ^{58}Ce

Deux choix de pseudopotentiels pour le Cérium ont été pris en considération. Le premier est le potentiel de base efficace ECP46 décrit par Cundari et Stevens [41] : un pseudopotentiel à large cœur où 46 électrons sont inclus dans le cœur et 12 électrons demeurent dans l'espace de valence (cf. Annexe Chapitre 2). Le deuxième est le potentiel de noyau effectif multi-électrons quasi-relativiste ECP28MWB utilisé par Dolg et *al.* [32] pour les fonctions *s*, *p*, *d*, *f* et *g*. « M » indique que le système de référence utilisé pour la génération du pseudopotentiel est un atome neutre et « WB » signifie pseudopotentiel Wood-Boring quasi relativiste. Pour ce pseudopotentiel, les premiers 28 électrons sont dans le cœur et les autres 30 électrons sont dans l'espace de valence de Ce^{2+} (cf. Annexe Chapitre 2).

Ces deux schémas pseudopotentiels ont été capables de restituer les valeurs expérimentales. Cependant, comme il fallait faire un calcul avec le couplage spin-orbite (la plupart des états précédents ont été trouvés dans la représentation $\Omega^{+/-}$) et qu'il n'y a pas, jusqu'à présent, un ECP46 ayant un coefficient spin-orbite, l'atome de Cérium a été décrit par l'ECP28MWB (ANO Quadruple Zeta polarized) développé par Dolg.

Conjointement à ce choix de potentiels, nous avons utilisé un ensemble d'orbitales de type Gaussien (GTO) donné par Cao et Dolg [39] pour décrire les 15 orbitales atomiques de valence ; soit une base primitive (14s,13p,10d,8f,6g) contractée en [6s,6p,5d,4f,3g] (cf. Annexe Chapitre 2).

2. Fonctions de base atomique pour l'oxygène ^{8}O

Pour l'Oxygène, un ensemble de base d'orbite naturelle atomique (ONA) moyennée par une matrice de densité est employé. C'est une base gaussienne à tous électrons « Correlation Consistent Quadruple Zeta » formulée par Roos et *al.* [40] ; une base primitive (14s,9p,4d,3f) contractée en [5s,4p,3d,2f] (cf. Annexe Chapitre 2).

Donc au total, 38 électrons répartis dans les couches de valence sont pris dans les calculs de la structure électronique de la molécule CeO.

B. Processus de calcul via MOLPRO

Les deux premières étapes étant franchies, nous en sommes maintenant à l'étape Hartree Fock (voir chapitre 1 section IV.B) :

- **Étape HF** : les orbitales doublement occupées du Ce et qui sont dans l'espace de valence sont : $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $5s^2$, $5p^6$ et $6s^2$. Celles de O sont : $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$. Donc, le nombre total des orbitales doublement occupées de CeO qui vont être prises pour le calcul HF est de 19. Elles sont distribuées dans la représentation irréductible C_{2v} [10,4,4,1].

- **Étape MCSCF** : les orbitales *4f* et *5d* de Ce qui n'étaient pas prises en compte dans l'étape précédente ont été ajoutées pour le calcul MCSCF. Pour les orbitales virtuelles, trois choix ont été pris en compte :
    - ajouter l'orbitale 6p, la représentation irréductible C_{2v} dans ce cas est [5,4,4,2]
    - ajouter l'orbitale 7s, la représentation est [5,3,3,2]
    - ajouter les deux et la représentation est [6,4,4,2]

    Cela est dû au fait qu'on ne sait pas lequel des deux orbitales 6p et 7s est rempli en premier, parfois le 6p et d'autres fois le 7s.

- **Étape CI** : Pour le cérium, après avoir essayé de geler un différent nombre d'électrons (des orbitales de valence les moins énergiques aux plus énergétiques), nous avons pu conclure que les orbitales *5p* et *4f* doivent être dans l'espace de valence. En fait, lorsque chacun d'eux ou les deux sont dans le noyau, la distance internucléaire est augmentée d'environ 0,03 à 0,07 Å et l'énergie de dissociation est raccourcie d'environ 0,2 à 0,4 eV.

En revanche, pour l'oxygène deux choix de cœur ont montré une stabilité dans les résultats :

- Le premier cœur est formé des orbitales *4s, 4p, 4d* et *5s* de Ce et *1s* de O, distribuées dans la représentation irréductible C_{2v} [6,2,2,1].
- Le deuxième est formé des orbitales *4s, 4p, 4d* et *5s* de Ce et *1s* et *2s* de O, la représentation dans C_{2v} est [7,2,2,1].

Donc au total, nous avons 6 modèles à essayer pour pouvoir choisir le meilleur (celui qui donne le résultat le plus proche à celui trouvé expérimentalement).

La correction de Davidson (+Q) : Afin d'estimer l'effet des excitations les plus élevées, la correction Davidson (+Q) de cohérence de taille a été appliquée. En comparant le résultat des calculs avec et sans la correction de Davidson, nous avons remarqué que le calcul sans la correction a raccourci la distance internucléaire d'environ 0,1 Å et a augmenté les énergies des états d'une façon progressive.

C. Choix du modèle

Comme la majorité des états trouvés précédemment sont des états Ω, un calcul avec spin orbite est essentiel pour choisir le bon modèle. Vu que le temps de calcul qui est ≈ 4 heures/point (calcul sans spin orbite) et ≈ 6 heures/point (calcul avec spin orbite) même parfois plus (cela dépend du modèle choisi) un compromis devrait être fait entre le choix d'orbitales virtuelles, le choix du cœur et le temps de calcul.

Un calcul préliminaire incluant le couplage spin orbite a été effectué pour les 16 niveaux Ω les plus bas à la distance internucléaire R_e=1,814Å pour les 6 modèles. Ensuite, une comparaison entre les modèles a été faite et le modèle ayant les valeurs les plus proches aux valeurs expérimentales a été choisi. Ci-dessus sont affichés les résultats du calcul IC avec spin orbite pour les 6 modèles. Les modèles ont donné des résultats proches les uns des autres et en accord avec ceux trouvés expérimentalement avec Linton [19]. Nous avons adopté le 2ème modèle (occupied 15,7,7,3 et core 7,2,2,1) pour le calcul de la structure électronique de CeO puisqu'il reproduit correctement les 16 états Ω et qu'il a les énergies les plus proches aux valeurs obtenues antérieurement. Ceci implique que parmi les 38 électrons restant des deux atomes Ce et O, 24 électrons sont gelés à l'intérieur du noyau atomique. Ces électrons proviennent des orbitales $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$ et $5s^2$ de Ce et $1s^2$ et $2s^2$ de O. Nous n'avons donc que 14 électrons de valence à traiter dans le calcul, ces électrons dérivent des orbitales $5p^6$, $4f^1$, $5d^1$ et $6s^2$ de Ce et $2p^6$ de O. Ces électrons sont excités à 14 orbitales actives contenant 5σ[Ce : $6s_0$,$7s_0$,$5d_0$,$4f_0$; O : $2p_0$], 3π[Ce :

$5d_{\pm1}$,$4f_{\pm1}$; O : $2p_{\pm1}$], 2δ[Ce : $5d_{\pm2}$,$4f_{\pm2}$] et 1ϕ[Ce : $4f_{\pm3}$] distribuées dans la représentation irréductible C_{2v} comme $7a_1$, $4b_1$, $4b_2$ et $2a_2$ noté [7,4,4,2].

			Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3	Modèle 4	Modèle 5	Modèle 6
	Ω	Exp [25]	15,7,7,3 6,2,2,1	15,7,7,3 7,2,2,1	15,8,8,3 6,2,2,1	15,8,8,3 7,2,2,1	16,8,8,3 6,2,2,1	16,8,8,3 7,2,2,1
1	2	0	0	0	0	0	0	0
2	3	80	101	97	107	103	108	100
3	1	812	965	1004	942	1019	1021	1006
4	2	912	1067	1096	1037	1116	1123	1103
5	0^-	1679	1542	1792	1528	1828	1838	1809
6	1	1870	1793	1831	1774	1895	1910	1871
7	0^+	1932	1894*	1948	1886*	1987	1997	1961
8	4	2040	1813*	1963	1809*	2005	2019	1985
9	3	2141	2019	2066	2004	2109	2123	2092
10	3	2617	2568	2610	2552	2658	2669	2634
11	2	2772	2736	2750	2723	2809	2828	2796
12	2	3463	3504	3534	3490	3597	3612	3572
13	1	3642	3601	3646	3591	3698	3719	3674
14	0^-	3822	3723	3743	3717	3812	3838	3793
15	1	4133	4409*	4140	4396*	4205	4243	4186
16	0^+	4458	4105*	4323	4088*	4389	4431	4367

*Les omégas sont inversés

Tableau 2-1 : Résultats du calcul avec spin-orbite pour les 6 modèles de CeO

III. Résultats et Discussions

Cette section est divisée en six sous-sections : la première montre le résultat du calcul des niveaux atomiques qui a été effectué pour tester la précision des ensembles de bases choisis pour les atomes Ce et O. La deuxième présente le résultat du calcul sans spin orbite. D'abord nous affichons les courbes d'énergie potentielle des 18 états singulets et 17 états triplets, ensuite les constantes spectroscopiques relatives des 35 états $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$. Nous procédons après aux moments dipolaires de transition à R_e = 1,814 Å et les moments dipolaires permanents en fonction de R.

La troisième traite le résultat du calcul avec spin orbite. Nous présentons premièrement dans cette partie les courbes d'énergie potentielle des 69 états Ω, puis le pourcentage de mélange qui montre le parent principal de chaque niveau Ω et nos attributions suggérées pour les états excités. Après, nous montrons les constantes spectroscopiques des 16 composantes Ω les plus bas et les 52 nouveaux états excités. La quatrième contient le résultat préliminaire du calcul des états quintets. La cinquième établie le résultat du calcul CASSCF/CASPT2 qui prend en considération l'effet de corrélation dynamique. Dans cette sous-section nous discutons aussi l'effet cette corrélation sur la structure électronique de CeO. La dernière sous-section affiche les niveaux vibrationnels des 7 composantes Ω les plus bas. Cette section se termine par un schéma montrant l'évolution des états.

A. Niveaux atomiques

1. L'atome Ce

Nous avons élaboré des calculs sans et avec l'inclusion du couplage spin orbite pour l'isotope le plus abondant du cérium ; le ^{140}Ce. Nous exposons dans le tableau 2-2 le résultat du calcul avec spin orbite pour les 9 niveaux atomiques les plus bas de Ce comparé aux valeurs expérimentales tirées de NIST [42]. Le calcul a été fait pour les états singulets et triplets seulement.

Notre résultat est en accord avec celui du NIST. L'état atomique fondamental de Ce est bien le $^1G^0_4$ et provient de la configuration $4f5d6s^2$. Cette configuration demeure la même pour les états ^3F, ^3H, ^3G, ^1D et ^3D. Pour l'état ^3G situé à 4133 cm^{-1} et le ^3S, la configuration est $4f5d^26s$. Enfin, pour le ^3H la configuration est $4f^26s^2$. Nos résultats sont en harmonie avec ceux du NIST ; la différence est d'environ 30 cm^{-1} pour la majorité des états singulet et triplet. Seulement pour le premier ^3G nous avons une grande différence ($\Delta E \sim 180$ cm^{-1}). Nous pouvons aussi remarquer que les écarts entre les sous-états (effet spin orbite) des états atomiques triplets sont aussi cohérents avec celles expérimentales [42] et sont importants. Par exemple, la constante de spin orbite A entre les sous-états $^3F_2$, $^3F_3$ et $^3F_4$ de ^3F est d'environ 470 cm^{-1}.

Megías et *al.* [35] ont aussi performé un calcul sans et avec spin orbite. En général, notre choix de base a donné des valeurs plus proches à celles du NIST pour la plupart des états.

Terme	J	Exp [42]	ICMR	Valeur moyenne [42]	Valeur moyenne ICMR	ΔE
^{1}G	4	0	0	0	0	0
^{3}F	2 3 4	228,85 1663,12 3100,15	258,85 1697,12 3100,15	1938	1968	31
^{3}H	4 5 6	1279,42 2208,66 3976,10	1303,42 2226,66 4034,66	2652	2701	35
^{3}G	3 5	1388,94 4199,37	1489,50 4330,86	3106	2922	184
^{1}D	2	2378,83	2415,44	2379	2415	37
^{3}D	1 2 3	3710,51 4766,32 5006,72	3723,51 4857,32 4992,39	4667	4621	47
^{3}G	3	4160,28	4133,53	4160	4133	27
^{3}H	4 5 6	4762,72 6238,93 7780,20	4812,72 6308,93 7701,70	6443	6420	23
^{3}S	1	5097,78	5059,21	5098	5059	39

Tableau 2-2 : Les 9 états atomiques les plus bas de Ce comparés à NIST

2. L'atome O

De la même manière, nous avons élaboré un calcul pour l'isotope le plus stable de l'oxygène, le ^{16}O. Le tableau 2-3 présente le résultat du calcul avec spin orbite des 3 états atomiques les plus bas comparés à celui expérimentale tiré de NIST [43].

Terme	J	Exp [43]	ICMR	Valeur moyenne [43]	Valeur moyenne ICMR	ΔE
^{3}P	2 1 0	0 158,27 226,98	0 169,71 221,94	78	72	6
^{1}D	2	15867,86	15973,68	15868	15974	106
^{1}S	0	33792,58	34257,83	33793	34258	465

Tableau 2-3 : Les 3 états atomiques les plus bas de O comparés à NIST

Nous ne montrons que les trois états les plus bas car la contribution des états atomiques de O aux états moléculaires de CeO est bien inférieure à celle de Ce (nos calculs considèrent les états moléculaires ayant des énergies inférieures à 25000 cm^{-1} donc seulement les premiers deux états de O vont contribuer).

Nos calculs ont abouti à un état fondamental de type $^3P_2$. Un très bon accord entre notre valeur d'énergie atomique et celle du NIST est trouvé ; l'écart est de 6 cm^{-1} seulement. Les 3 états atomiques les plus bas de O proviennent de la configuration $2s^2 2p^4$.

Ce résultat précis des énergies atomiques nous permet de dire que notre choix de bases atomiques (voir section A) est bon. Ce choix est très important pour prédire une structure électronique moléculaire fiable pour la molécule de CeO.

Corrélation atomique	Énergie moyenne (cm^{-1})	États moléculaires
$Ce(^1G) + O(^3P)$	78.0	2 ($^{1,3}\Sigma^+$), 1 ($^{1,3}\Sigma^-$), 3 ($^{1,3}\Pi$), 3 ($^{1,3}\Delta$), 3 ($^{1,3}\Phi$), 2 ($^{1,3}\Gamma$), 1 ($^{1,3}H(\Lambda=5)$)
$Ce(^3F) + O(^3P)$	2016	1 ($^{1,3,5}\Sigma^+$), 2 ($^{1,3,5}\Sigma^-$), 3 ($^{1,3,5}\Pi$), 3 ($^{1,3,5}\Delta$), 2 ($^{1,3,5}\Phi$), 1 ($^{1,3,5}\Gamma$)
$Ce(^3H) + O(^3P)$	2730	1 ($^{1,3,5}\Sigma^+$), 2 ($^{1,3,5}\Sigma^-$), 3 ($^{1,3,5}\Pi$), 3 ($^{1,3,5}\Delta$), 3 ($^{1,3,5}\Phi$), 3 ($^{1,3,5}\Gamma$), 2($^{1,3,5}H(\Lambda=5)$), 1($^{1,3,5}I(\Lambda=6)$)
$Ce(^3G) + O(^3P)$	3184	2 ($^{1,3,5}\sum^+$), 1 ($^{1,3,5}\Sigma^-$), 3 ($^{1,3,5}\Pi$), 3 ($^{1,3,5}\Delta$), 3 ($^{1,3,5}\Phi$), 2 ($^{1,3,5}\Gamma$), 1 ($^{1,3,5}H(\Lambda=5)$)
$Ce(^5H) + O(^3P)$	4063	1 ($^{3,5,7}\Sigma^+$), 2 ($^{3,5,7}\sum^-$), 3 ($^{3,5,7}\Pi$), 3 ($^{3,5,7}\Delta$), 3 ($^{3,5,7}\Phi$), 3 ($^{3,5,7}\Gamma$), 2 ($^{3,5,7}H(\Lambda=5)$), 1 ($^{3,5,7}I(\Lambda=6)$
$Ce(^1D) + O(^3P)$	2457	2 ($^{1,3}\Sigma^+$), 1 ($^{1,3}\Sigma^-$), 3 ($^{1,3}\Pi$), 2 ($^{1,3}\Delta$), 1 ($^{1,3}\Phi$)
$Ce(^5I) + O(^3P)$	5056	2($^{3,5,7}\Sigma^+$), 1($^{3,5,7}\Sigma^-$), 3 ($^{3,5,7}\Pi$), 3 ($^{3,5,7}\Delta$), 3 ($^{3,5,7}\Phi$), 3 ($^{3,5,7}\Gamma$), 3($^{3,5,7}H(\Lambda=5)$), 2 $^{3,5,7}I(\Lambda=6)$), 1($^{3,5,7}(\Lambda=7)$)
$Ce(^3D) + O(^3P)$	4745	2 ($^{1,3,5}\Sigma^+$), 1 ($^{1,3,5}\Sigma^-$), 3 ($^{1,3,5}\Pi$), 2 ($^{1,3,5}\Delta$), 1 ($^{1,3,5}\Phi$)
$Ce(^3G) + O(^3P)$	4238	2 ($^{1,3,5}\Sigma^+$), 1 ($^{1,3,5}\Sigma^-$), 3 ($^{1,3,5}\Pi$), 3 ($^{1,3,5}\Delta$), 3 ($^{1,3,5}\Phi$), 2 ($^{1,3,5}\Gamma$), 1 ($^{1,3,5}H(\Lambda=5)$)
$Ce(^3H) + O(^3P)$	6522	1 ($^{1,3,5}\Sigma^+$), 2 ($^{1,3,5}\Sigma^-$), 3 ($^{1,3,5}\Pi$), 3 ($^{1,3,5}\Delta$), 3 ($^{1,3,5}\Phi$), 3 ($^{1,3,5}\Gamma$), 2 ($^{1,3,5}H(\Lambda=5)$), 1 ($^{1,3,5}I(\Lambda=6)$)
$Ce(^3S) + O(^3P)$	5176	1 ($^{1,3,5}\Sigma^+$), 1 ($^{1,3,5}\Pi$)

Tableau 2-4 : Asymptotes de dissociation et états moléculaires de CeO

Le tableau 2-4 présente les états moléculaires pour chaque corrélation atomique et les énergies moyennes de ces corrélations à la dissociation. Ainsi, tous nos états moléculaires calculés qui sont en corrélation avec les limites de dissociation les plus basses sont affichés.

B. États moléculaires $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$

Nos calculs ICMR (+Q) à simple et double excitation ont conduit à l'identification de 18 états singulets et 17 triplets dans la représentation $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$. Ces états se trouvent dans la gamme d'énergie

0-23000 cm^{-1} et ont des distances internucléaires d'équilibres reparties entre R_e= 1,806 et 1,868 Å.

1. Les courbes d'énergie potentielle (CEP)

Les courbes d'énergie potentielle (CEP) des 18 états électroniques singulet $^1\Lambda$ et 17 états triplets $^3\Lambda$ sont représentées dans les figures 2-1 et 2-2 respectivement. Nous considérons l'intervalle R_e=1,2 à 7,2 Å pour dessiner les courbes. Ceci est dû au fait qu'avant R=1,5 Å c'est la répulsion internucléaire qui l'emporte et les énergies de potentielle tendent vers l'infini et après R=7,2 Å il n'y a plus d'interaction entre les particules donc il n'y aura aucun changement dans les courbes ; la limite de dissociation est atteinte.

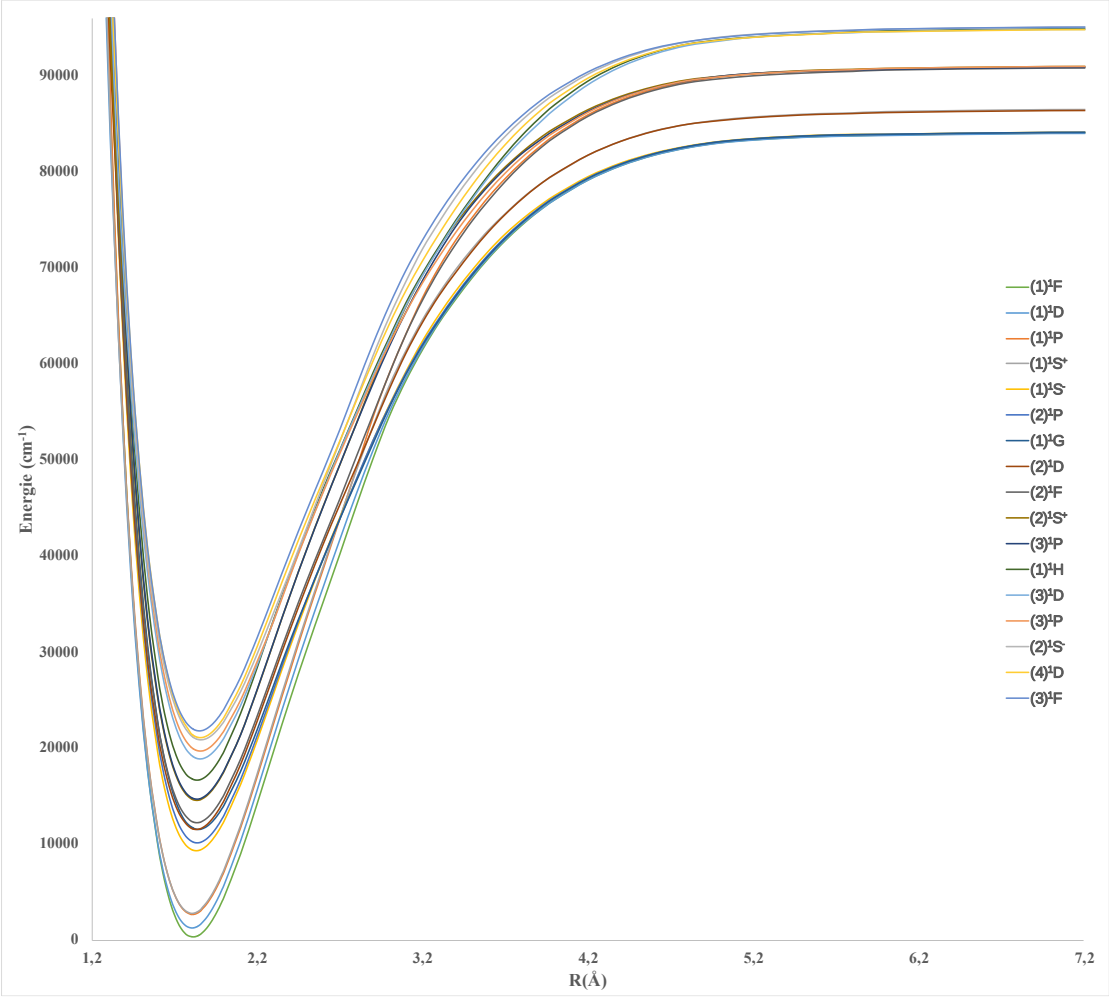

Figure 2-1 : Les courbes d'énergie potentielle des 18 états $^1\Lambda^{+/-}$ de la molécule CeO

Une grille de 50 points ayant une séparation ΔR de 0,001 Å autour de la distance d'équilibre R_e a été considérée pour pouvoir estimer les distances internucléaires d'équilibre R_e et les énergies T_e avec précision. Ce pas a été augmenté progressivement après R=2 Å.

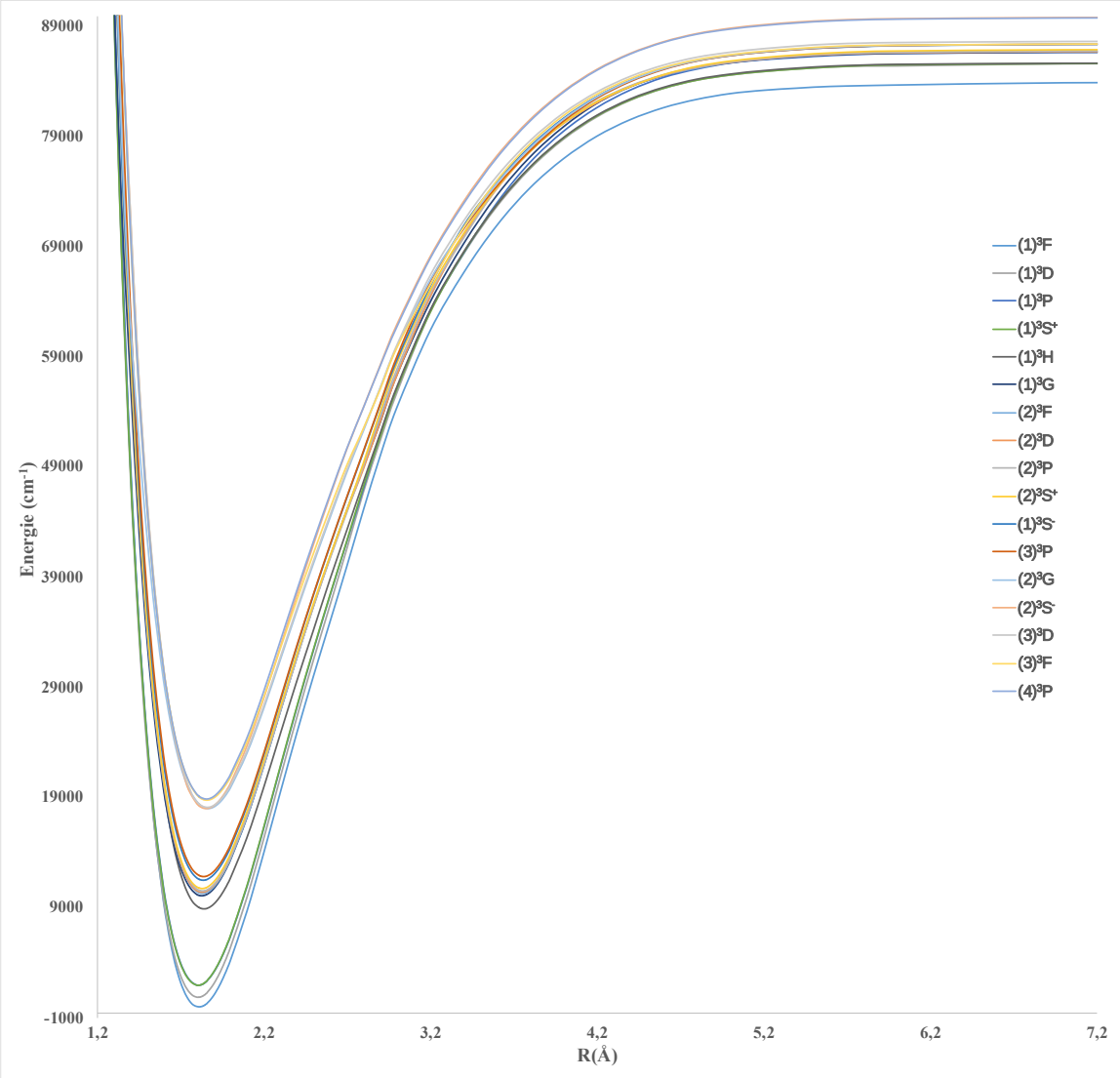

Figure 2-2 : Les courbes d'énergie potentielle des 17 états $^{3}\Lambda^{+/-}$ de la molécule CeO

L'allure des CEP est régulière, tous les états sont stables et présentent un puit de potentiel qui reflète un minimum. Les croisements entre les états sont normaux et pas de croisement évité. Cependant, nous pouvons remarquer nettement qu'il y a un entassement de plusieurs états entre 0 et 4000 cm^{-1}, entre 8000 et 12000 cm^{-1} et entre 17000 et 22000 cm^{-1} pour les états singulets et triplets. Plusieurs facteurs sont à l'origine de cette forte densité d'états : les multiplicités élevées, les faibles potentiels d'ionisation, les interactions mutuelles compliquées et les orbitales quasi isoénergétiques non liées.

La figure 2-3 montre les courbes de l'ensemble des états singulets et triplets jusqu'à la limite de dissociation avec un agrandissement sur les trois zones où il y a un entassement.

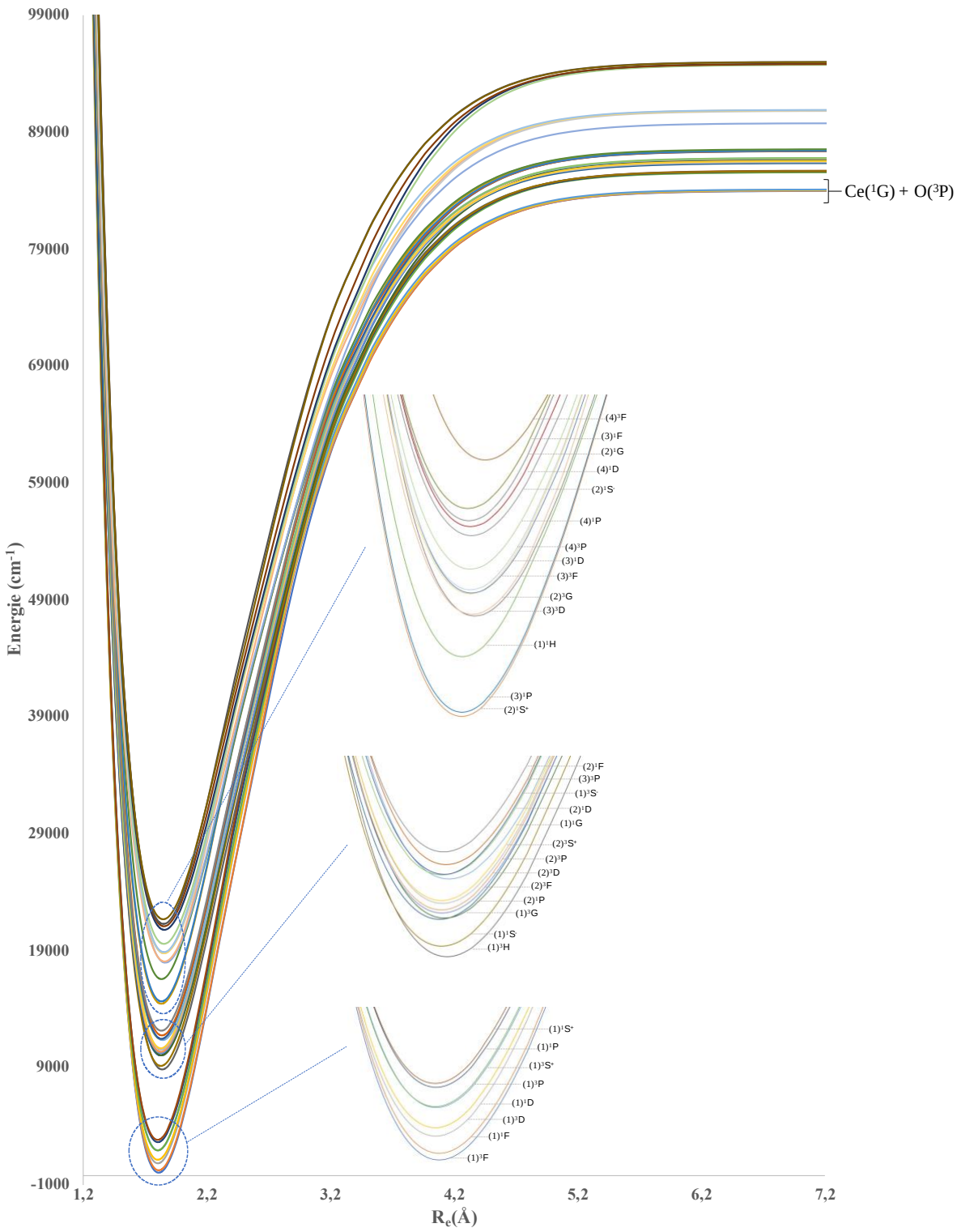

Figure 2-3 : Les états singulet et triplet les plus bas avec leurs canaux de dissociation

2. Les constantes spectroscopiques

Le calcul via MOLPRO nous donne la solution de la partie électronique de l'équation de Schrödinger. Néanmoins, les autres constantes spectroscopiques dérivent de la partie radiale qui n'est résoluble analytiquement que pour des formes particulières de potentiels. Pour les calculer, nous avons utilisé le programme POLY qui est basé sur le potentiel Morse [44]. Ce potentiel est le plus adopté pour les courbes d'énergie potentielle car il s'ajuste de la meilleure façon possible à la forme des courbes spécialement autour de leurs minima.

État $\Lambda^{+/-}$	R_e(Å)	T_e (cm^{-1})	ω_e(cm^{-1})	$\omega_e\chi_e$(cm^{-1})	B_e(cm^{-1})
$X^3\Phi$	1,814 1,820[9], 1,814[11], 1,827[22], 1,809[27], 1,815[28]	0	849 862[9], 826[11], 838[22], 868[27], 854[28]	1,90	0,3568
$(1)^1\Phi$	1,814 1,827[22], 1,815[28]	237 294[22], 295[28]	849 837[22], 854[28]	1,91	0,3564
$(1)^3\Delta$	1,807 1,819[22], 1,800[27], 1,807[28]	850 814[22], 830[27], 934[28]	849 840[22], 869[27], 853[28]	1,91	0,3592
$(1)^1\Delta$	1,807 1,818[22], 1,806[28]	1181 1231[22], 1335[28]	851 836[22], 853[28]	1,91	0,3594
$(1)^3\Pi$	1,808 1,819[22], 1,803[27], 1,808[28]	1877 1374[22], 1655[27], 1576[28]	849 833[22], 867[27], 849[28]	1,89	0,3588
$(1)^3\Sigma^+$	1,807 1,816[22], 1,800[27], 1,805[28]	1919 1454[22], 1561[27], 1477[28]	849 835[22], 863[27], 848[28]	1,90	0,3595
$(1)^1\Pi$]	1,808 1,826[22], 1,808[28]	2614 1669[22], 2410[28]	850 829[22], 851[28]	1,90	0,3589
$(1)^1\Sigma^+$	1,806 1,817[22], 1,806[28]	2769 2532[22], 2474[28]	851 834[22], 849[28]	1,90	0,3597
$(1)^3H$	1,843	8874	790	1,71	0,3456
$(1)^1\Sigma^-$	1,832	9190	791	1,70	0,3469
$(1)^3\Gamma$	1,829	10038	790	1,72	0,3511
$(2)^1\Pi$	1,836	10083	790	1,69	0,3457
$(2)^3\Phi$	1,833	10224	794	1,70	0,3464
$(2)^3\Delta$	1,833	10354	791	1,76	0,3489
$(2)^3\Pi$	1,835	10536	792	1,73	0,3479
$(2)^3\Sigma^+$	1,832	10653	793	1,74	0,3478
$(1)^1\Gamma$	1,842	11406	792	1,72	0,3452
$(2)^1\Delta$	1,833	11448	793	1,72	0,3496
$(1)^3\Sigma^-$	1,832	11558	798	1,68	0,3474
$(3)^3\Pi$	1,838	11816	795	1,69	0,3484
$(2)^1\Phi$	1,836	12178	794	1,71	0,3481

$(2)^1\Sigma^+$	1,836	14504	790	1,73	0,3482
$(3)^1\Pi$	1,837	14658	792	1,72	0,3479
$(1)^1H$	1,837	16610	792	1,72	0,3478
$(2)^3\Gamma$	1,868	17947	750	1,71	0,3363
$(2)^3\Sigma^-$	1,856	17986	757	1,73	0,3384
$(3)^3\Delta$	1,860	18050	767	1,72	0,3387
$(3)^3\Phi$	1,862	18750	756	1,69	0,3392
$(3)^1\Delta$	1,857	18802	765	1,70	0,3407
$(4)^3\Pi$	1,863	18860	756	1,78	0,3404
$(4)^1\Pi$	1,863	19587	762	1,68	0,3406
$(2)^1\Sigma^-$	1,862	20774	752	1,71	0,3393
$(4)^1\Delta$	1,862	21142	762	1,72	0,3403
$(2)^1\Gamma$	1,854	21322	764	1,68	0,3416
$(3)^1\Phi$	1,852	21724	760	1,71	0,3426

Tableau 2-5 : Constantes spectroscopiques des 27 nouveaux états $\Lambda^{+/-}$ de CeO

A partir de ces calculs, nous avons pu prédire les énergies électroniques des 35 états $\Lambda^{+/-}$ à l'équilibre par rapport à T_e de l'état fondamental, les distances internucléaires d'équilibre R_e, les constantes vibrationnelles harmoniques et anharmoniques ω_e et $\omega_e\chi_e$ et la constante de rotation B_e. Le tableau 2-5 résume ces constantes spectroscopiques dérivées d'un polynôme du quatrième degré passant par 60 points de la courbe de potentiel avec un espacement de 0,05 Å près de la distance d'équilibre R_e=1,814 Å.

a) L'état fondamental :

Le calcul a bien identifié le $X^3\Phi$ comme étant l'état fondamental de CeO avec une configuration $Ce^{2+}(4f\sigma^1)O^{2-}$ et une distance internucléaire d'équilibre R_e=1,814 Å. Cette identification est conforme à celle trouvée auparavant théoriquement et expérimentalement ; l'erreur relative maximale est de 0,3%. Le tableau 2-6 représente la comparaison entre nos constantes spectroscopiques et celles expérimentales pour l'état fondamental $X^3\Phi$. Nous pouvons remarquer que la constante vibrationnelle harmonique ω_e=849 cm^{-1} et la constante de rotation B_e=0,357 cm^{-1} sont aussi en accord avec celles trouvées expérimentalement ; les erreurs relatives sont inférieures à 0,5%.

State	R_e(Å)	$\Delta R_e/R$	$\omega_e(cm^{-1})$	$\Delta\omega_e/\omega$	$B_{e/0}(cm^{-1})$	$\Delta B_e/B$
ICMR (+Q)	1,814		849		0,3568	
[26]	1,812	0,16%	823	0,51%	0,3578	0,22%
[1]	1,814	0,01%	829	0,24%	0.3569	0,03

[2]	1,814	0,03%	826	0,11%
[14]	1,820	0,30%		

Tableau 2-6 : Comparaison des constantes spectroscopiques de l'état fondamental $X^3\Phi$

b) Les premiers 8 états $\Lambda^{+/-}$ identifiés précédemment :

Nos calculs ont abouti au même ordre énergétique des 8 états $\Lambda^{+/-}$ les plus bas proposé par Clements [16]. Nous pouvons remarquer que l'état fondamental $(1)^3\Phi$ et le premier état excité $(1)^1\Phi$ sont très proches l'un de l'autre, l'écart est inférieur à 300 cm^{-1}. Ces deux états se dissocient à la même limite de dissociation des niveaux atomiques $Ce(^1G) + O(^3P)$ comme indiqué dans le tableau 2-4 et la figure 2-3. Les 8 états $\Lambda^{+/-}$ les plus bas sont tous situés en dessous de 2800 cm^{-1} et ont des séparations énergétiques très petites entre eux. Cela est dû à la présence de l'orbitale $4f$ partiellement remplie dans la couche de valence de Ce. L'étude expérimentale de ces composantes est très difficile en raison de l'identification compliquée des sous-états mixtes et de l'interprétation des spectres denses. Ces états $\Lambda^{+/-}$ possèdent des constantes $\omega_e \sim 850$ cm^{-1}, $\omega_e\chi_e \sim 1.90$ cm^{-1} et $B_e \sim 0,359$ cm^{-1} (voir tableau 2-5).

c) Les 27 nouveaux états $\Lambda^{+/-}$:

Parmi nos 35 états $^{1,3}\Lambda^{+/-}$ calculés, 14 états $^1\Lambda^{+/-}$ et 13 états $^3\Lambda^{+/-}$ sont méconnus ultérieurement. Ces 27 états sont dans la gamme d'énergie 8800 - 22000 cm^{-1}. Les énergies de ces états sont très proches et les constantes spectroscopiques sont presque identiques.

Nous pouvons distinguer qu'aucun état existe dans la gamme d'énergie 2800-8800 cm^{-1}. Après le $(1)^1\Sigma^+$, nous trouvons directement l'état $(1)^3H$ situé à 8874 cm^{-1}. Ceci est cohérent avec le fait qu'aucun état n'a été signalé dans la région 4500-8000 cm^{-1}. Nous pouvons également repérer que les états entre 8500 et 16000 cm^{-1} ont une ω_e d'environ 790 cm^{-1}, des R_e entre 1.830 et 1.843 Å, des $\omega_e\chi_e \sim 1.70$ cm^{-1} et des $B_e \sim 0,35$ cm^{-1}. Alors que pour ceux entre 17000 et 22000 cm^{-1}, les ω_e sont ~ 760 cm^{-1}, les R_e sont entre 1.852 et 1.868 Å, les $\omega_e\chi_e \sim 1.70$ cm^{-1} et les $B_e \sim 0,35$ cm^{-1}. Ces constantes se traduisent dans la figure 2-3 où nous voyons clairement le regroupement des états et montrent que les bandes de transitions provenant de ces états-là vers les états du bas vont être dégradé vers le rouge.

3. Les moments de transition dipolaires

Les moments de transition dipolaires (MTD) ont été déterminés à partir des fonctions d'onde CASSCF. Nous présentons les MTD autorisés à la distance internucléaire d'équilibre R_e = 1,814 Å entre les états singulets de multiplicité de spin S = 1 dans la figure 2-4 et les états triplets de multiplicité de spin S = 3 dans la figure 2-5. Ces MTD sont exprimés en Debye et sont calculés en respectant les règles de sélection $\Delta\Lambda$=0, ±1 et ΔS=0 expliquées dans le premier chapitre (voir chapitre 1 section IV-C.2-a).

Les transitions les plus intenses (MTD > 2 Debye) sont notées en rouge, celles qui sont moins intenses (1 < MTD < 2 Debye) sont en noir et celles qui sont faibles sont en gris.

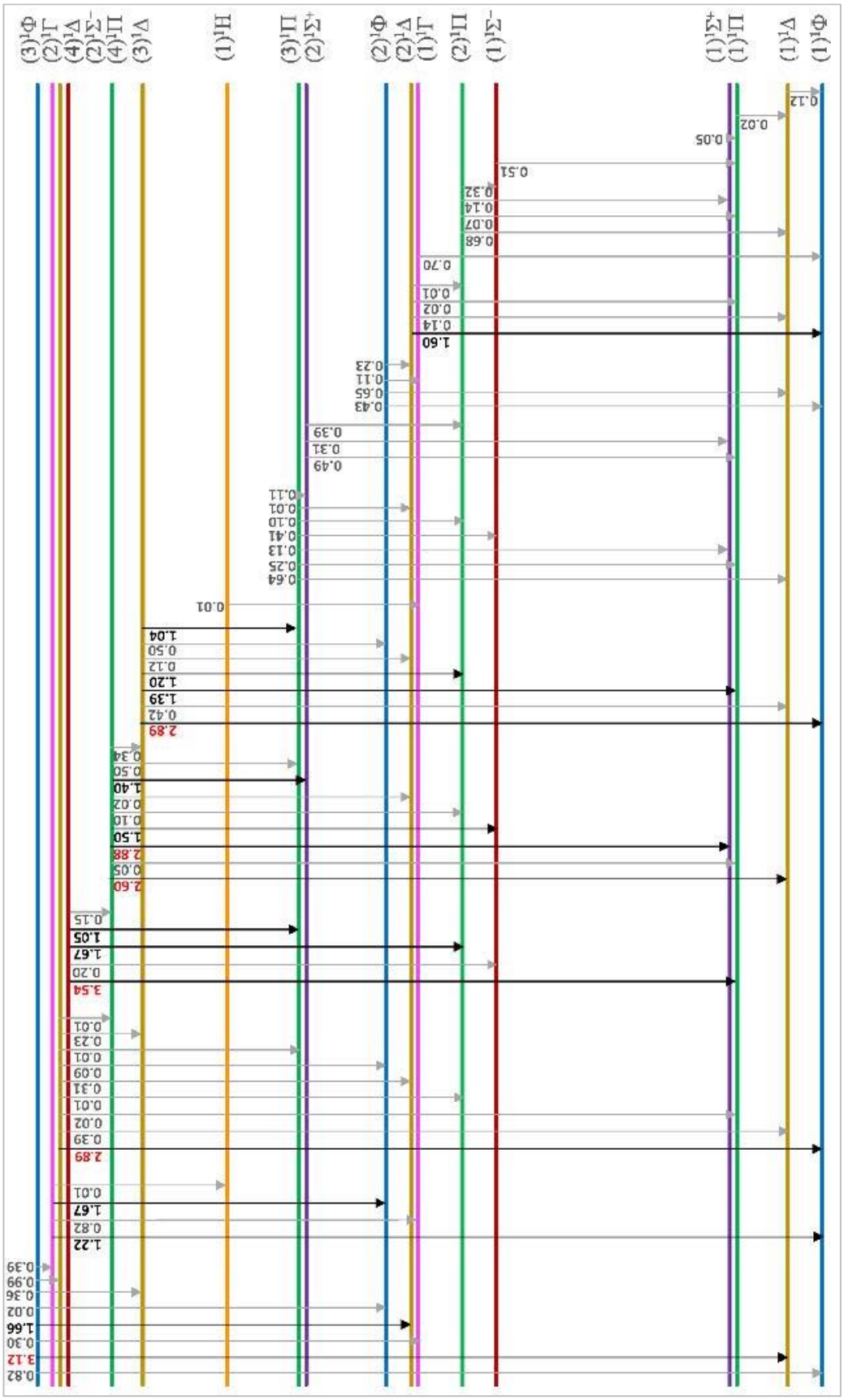

Figure 2-4 : Les moments de transition dipolaires entre les états $^1\Lambda^{+/-}$ de CeO à R_e = 1,814 Å

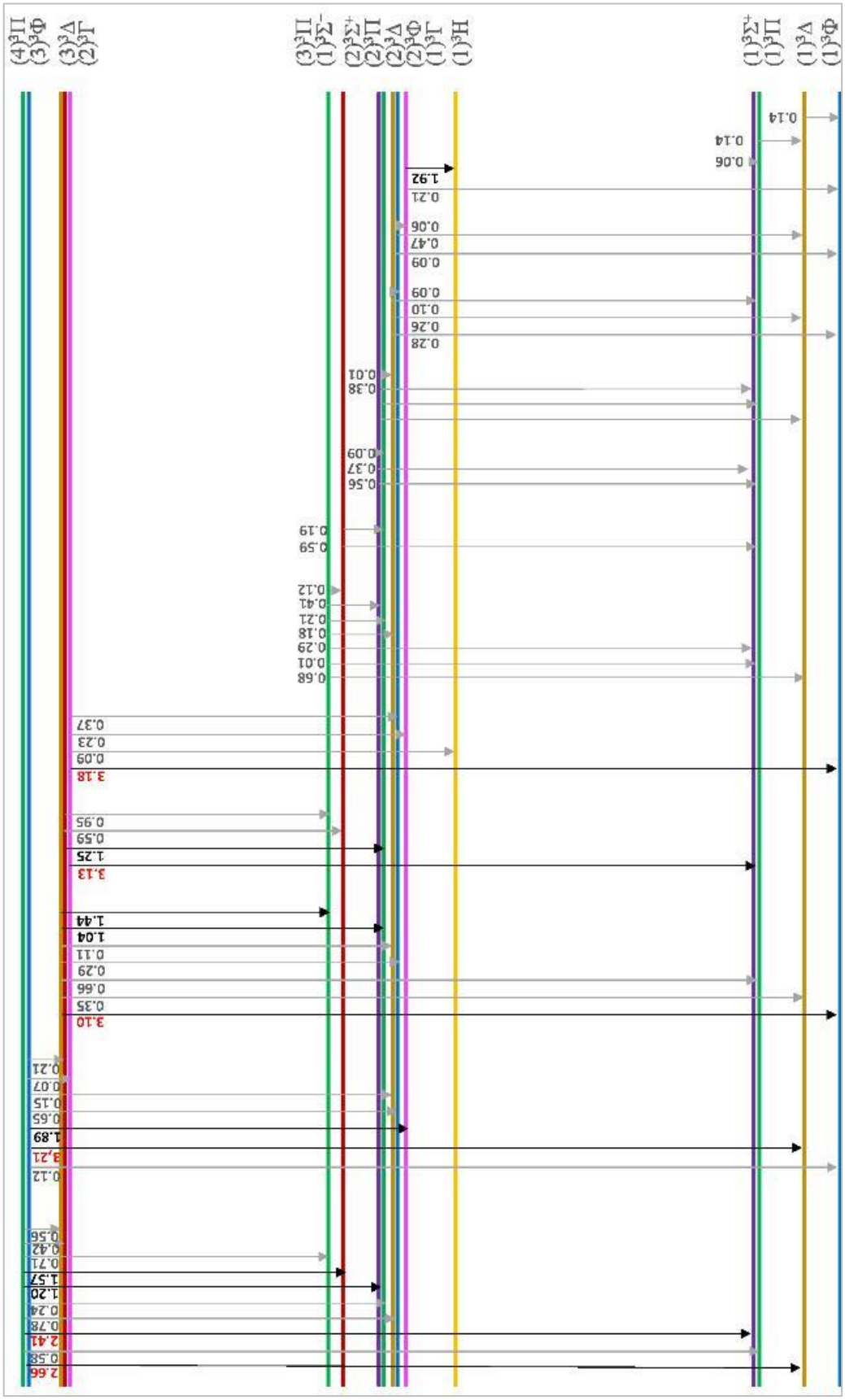

Figure 2-5 : Les moments de transition dipolaires entre les états $^3\Lambda^{+/-}$ de CeO à R_e = 1,814 Å

Les transitions calculées à R_e=1,814 Å ont montré qu'il y a 17 transitions entre les états $^1\Lambda$ et 13 entre les états $^3\Lambda$ qui sont intenses et qui se situent dans la région spectrale de 18000 cm^{-1} à 21000 cm^{-1} comme le présentent respectivement les figures 2-4 et 2-5. Ces résultats sont très similaires aux bandes de transition observées entre les composantes constituées des mêmes états parents dans la même région.

Transition	Moment de transition (Debye)
$(2)^1\Sigma^- \rightarrow (1)^1\Pi$	3,54
$(3)^1\Phi \rightarrow (1)^1\Delta$	3,12
$(3)^1\Delta \rightarrow (1)^1\Phi$	2,89
$(4)^1\Delta \rightarrow (1)^1\Phi$	2,89
$(4)^1\Pi \rightarrow (1)^1\Sigma^+$	2,88
$(4)^1\Pi \rightarrow (1)^1\Delta$	2,60
$(2)^1\Sigma^- \rightarrow (2)^1\Pi$	1,67
$(2)^1\Gamma \rightarrow (2)^1\Phi$	1,67
$(3)^1\Phi \rightarrow (2)^1\Delta$	1,66
$(2)^1\Delta \rightarrow (1)^1\Phi$	1,60
$(4)^1\Pi \rightarrow (1)^1\Sigma^-$	1,50
$(4)^1\Pi \rightarrow (2)^1\Sigma^+$	1,40
$(3)^1\Delta \rightarrow (1)^1\Pi$	1,39
$(2)^1\Gamma \rightarrow (1)^1\Phi$	1,22
$(3)^1\Delta \rightarrow (2)^1\Pi$	1,20
$(2)^1\Sigma^- \rightarrow (3)^1\Pi$	1,05
$(3)^1\Delta \rightarrow (3)^1\Pi$	1,04

Tableau 2-7 : Les transitions les plus intenses des états $^1\Lambda^{+/-}$ de CeO

Transition	Moment de transition (Debye)
$(3)^3\Phi \rightarrow (1)^3\Delta$	3,21
$(2)^3\Gamma \rightarrow (1)^3\Phi$	3,18
$(2)^3\Sigma^- \rightarrow (1)^3\Pi$	3,13
$(3)^3\Delta \rightarrow (1)^3\Phi$	3,10
$(4)^3\Pi \rightarrow (1)^3\Delta$	2,66
$(4)^3\Pi \rightarrow (1)^3\Sigma^+$	2,41
$(1)^3\Gamma \rightarrow (1)^3H$	1,92
$(3)^3\Phi \rightarrow (1)^3\Gamma$	1,89
$(4)^3\Pi \rightarrow (1)^3\Sigma^-$	1,57
$(3)^3\Delta \rightarrow (3)^3\Pi$	1,44
$(2)^3\Sigma^- \rightarrow (2)^3\Pi$	1,25
$(4)^3\Pi \rightarrow (2)^3\Sigma^+$	1,20
$(3)^3\Delta \rightarrow (2)^3\Pi$	1,04

Tableau 2-8 : Les transitions les plus intenses des états $^3\Lambda^{+/-}$ de CeO

Les tableaux 2-7 et 2-8 regroupent les transitions les plus intenses (>1 Debye) entre les états singulets $^1\Lambda^{+/-}$ et entre les états triplets $^3\Lambda^{+/-}$ respectivement.

4. Les moments dipolaires permanents (MDP)

Pour mieux comprendre la structure électronique de la molécule CeO, les moments permanents dipolaires (MDP) ont été calculés pour les états singulets et ceux triplets dans une plage de distances internucléaires autour de l'équilibre : R_e=1,5 à 2,5 Å. Ces MDP sont tracés respectivement dans la figure 2-6 et 2-7.

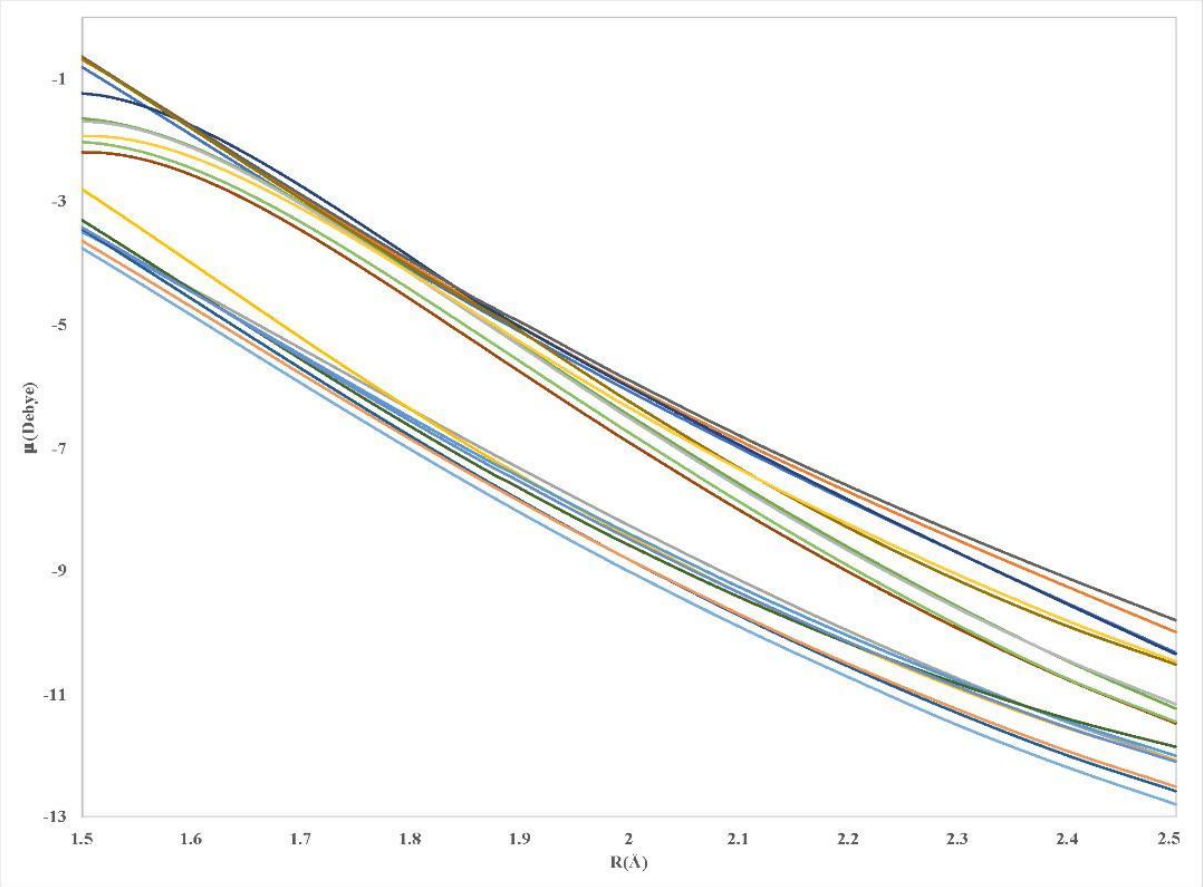

Figure 2-6 : Variation des différents moments dipolaires permanents pour les états $^1\Lambda^{+/-}$ de CeO en fonction de la distance internucléaire.

Nous pouvons clairement voir que tous les moments dipolaires diminuent vers les valeurs négatives les plus élevées lorsque la distance internucléaire augmente, ceci est dû aux effets de la polarisation.

Nos calculs ont donné un moment dipolaire permanent électronique μ_{el}=3,128 D pour l'état fondamental $X^3\Phi$. Cette valeur est cohérente avec celle mesuré expérimentalement par Linton et *al.* (μ=3,119 D) [21] et calculé théoriquement par Dolg et *al.* (μ=3,071 D) [33]. Wu et *al.* [46] ont trouvé une valeur plus large (μ=4,417 D). Ce qui est remarquable c'est que le moment dipolaire de l'état $X^3\Phi$ est très proche de celui de $(1)^1\Phi$ la différence est de 0,003 D seulement. Ceci a aussi été perçu pas Linton et *al.* [21] (μ du $(1)^1\Phi$ égale à 3,115 D).

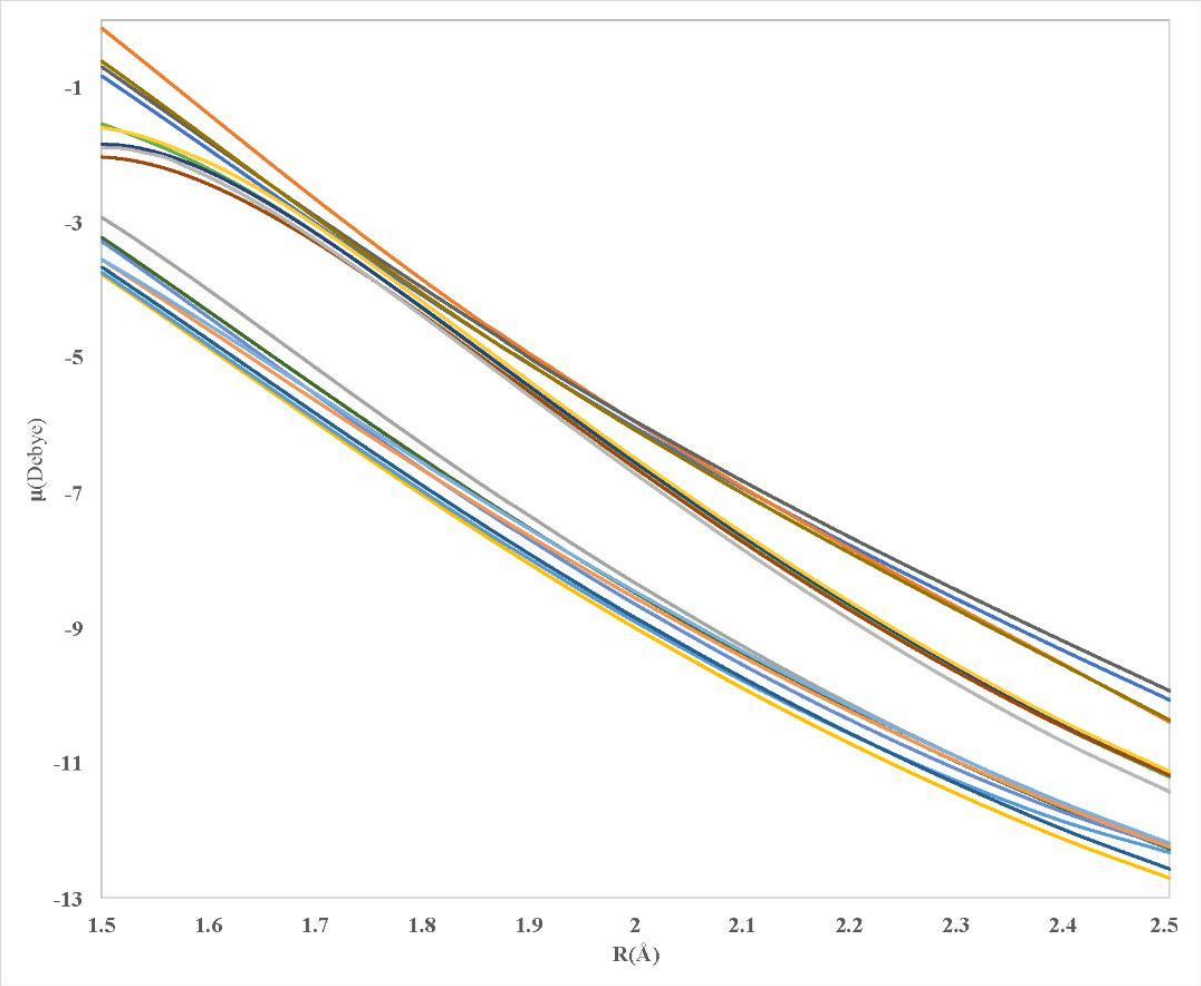

Figure 2-7 : Variation des différents moments dipolaires permanents pour les états $^{3}\Lambda^{+/-}$ de CeO en fonction de la distance internucléaire.

Nous avons également calculé la charge effective μ_{el}/R_e, nous avons obtenu une valeur égale à 0,3587e qui est en harmonie avec la valeur 0,357e de Linton, l'erreur relative est de 0,48%.

Kaledin et *al.* [6, 23] ont aussi mesuré expérimentalement μ_{el} de l'état fondamental, ils ont trouvé que μ_{el}=3,118 D. Notre valeur est plus proche de celle de Linton et *al.* [21] que de celle de Kaledin et *al.* [6,23].

Dolg et *al.* [33] ont calculé les moments dipolaires permanents des 8 états $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$ les plus bas. Le tableau 2-9 montre une comparaison entre nos valeurs et les valeurs trouvées par Dolg pour ces états. Nous pouvons remarquer que nos valeurs s'entendent bien avec celles de Dolg et *al.*, l'écart $\Delta\mu_e$ le plus élevé est celui de l'état $(1)^1\Delta$ qui est de 0,18 D.

State	Nos μ_e (D)	Dolg et *al.* [33]	$\Delta\mu_e$
$(1)^3\Phi$	3,128	3,071	0,054
$(1)^1\Phi$	3,125	2,985	0,143
$(1)^3\Delta$	3,233	3,125	0,108
$(1)^1\Delta$	3,259	3,081	0,178
$(1)^3\Pi$	3,203	3,158	0,045
$(1)^3\Sigma^+$	3,047	3,039	0,008
$(1)^1\Pi$	3,175	3,062	0,113
$(1)^1\Sigma^+$	3,216	3,107	0,109

Tableau 2-9 : Comparaison entre nos valeurs μ_{el} et celles de Dolg [33] pour les 8 états $\Lambda^{+/-}$ de CeO

C. Composantes $\Omega^{+/-}$

Le couplage spin orbite provoque une division des états décrits par la structure fine. Cet effet s'obtient en ajoutant l'Hamiltonien spin-orbite H_{SO} à l'Hamiltonien non relativiste de la méthode ICMR.

En effet, le pseudopotentiel ECP28 adopté pour le Ce comprend un opérateur spin-orbite susceptible de calculer les énergies des niveaux en tenant compte de l'effet spin orbite. Cependant, l'effet spin orbite peut causer un mélange entre les états de différentes symétries provoquant des transitions interdites notamment pour les molécules composées d'atomes lourds comme le cérium et appartenant au cas *c* de Hund.

Pour la molécule CeO, nos calculs tenant compte de l'effet spin orbite ont mené à l'identification de 69 composantes $\Omega^{+/-}$ à partir des 35 états parents $^{2S+1}\Lambda^{+/-}$ trouvés par la méthode ICMR (+Q) à simple et double excitation. Parmi ces composantes, 22 Ω sont prédits pour la première fois.

1. Les courbes d'énergie potentielle (CEP)

Les courbes d'énergies potentielle présentées dans les figures 2-8, 2-9, 2-10, 2-11, 2-12, 2-13 et 2-14 des composantes $\Omega=0^+$, $\Omega=0^-$, $\Omega=1$, $\Omega=2$, $\Omega=3$, $\Omega=4$, $\Omega=5$ et $\Omega=6$ respectivement sont tracées dans l'intervalle R_e=1,5 à 2,5 Å.

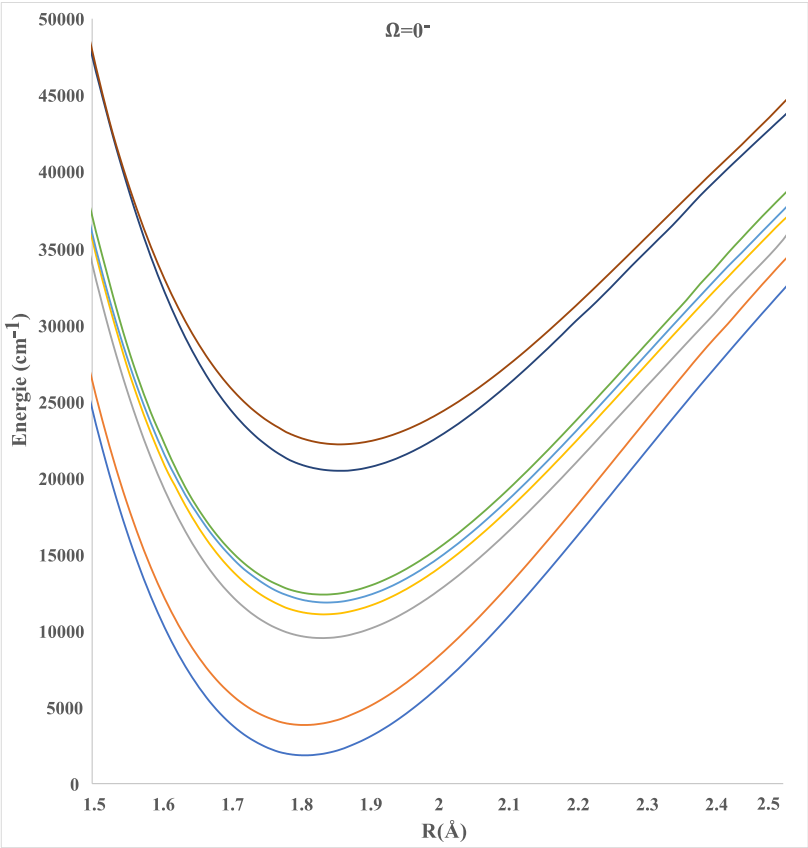

Figure 2-8 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=0⁻ de CeO

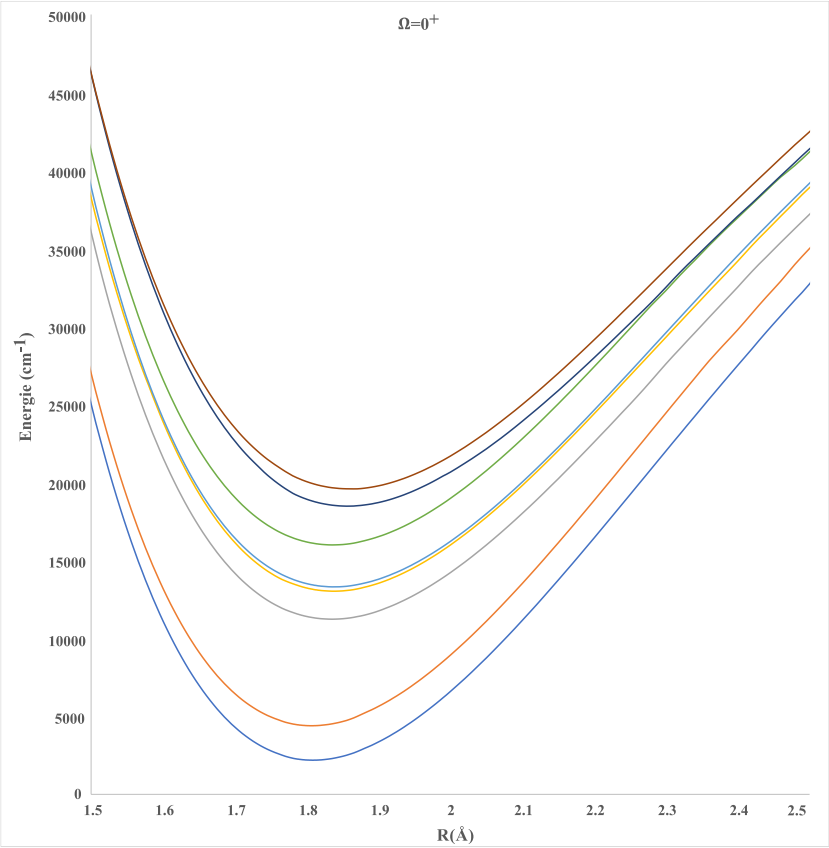

Figure 2-9 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=0⁺ de CeO

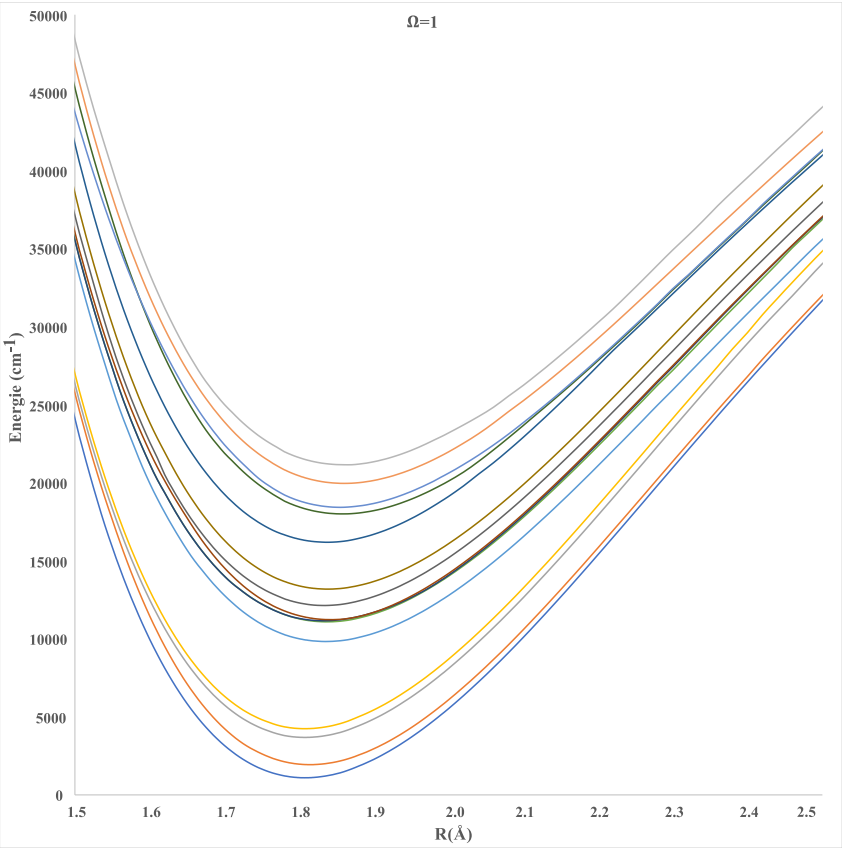

Figure 2-10 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=1 de CeO

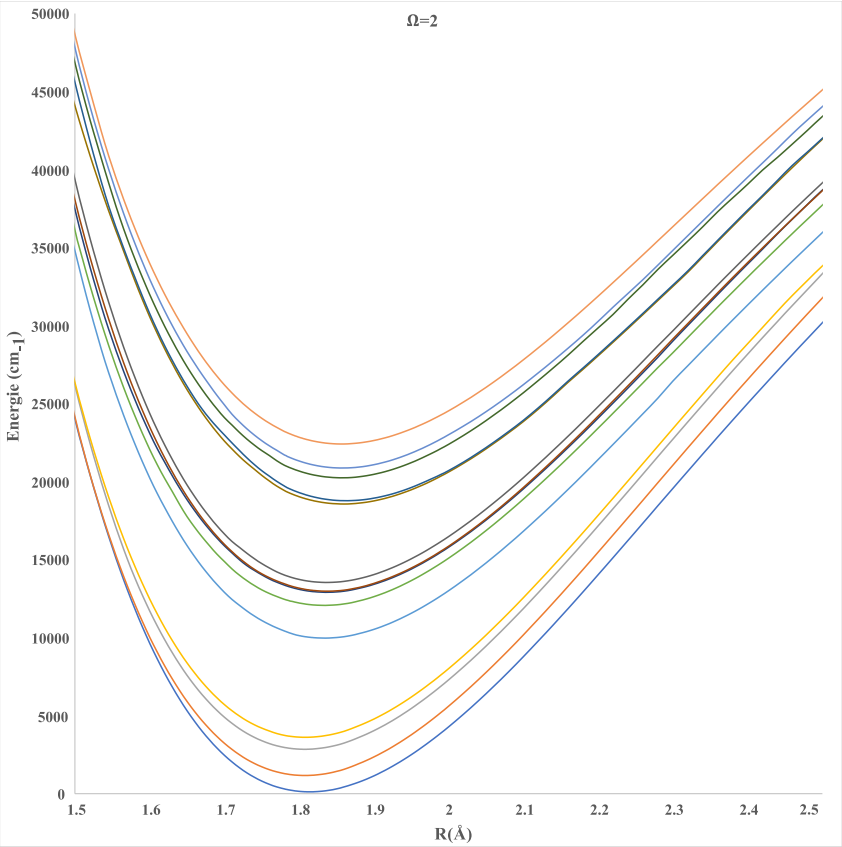

Figure 2-11 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=2 de CeO

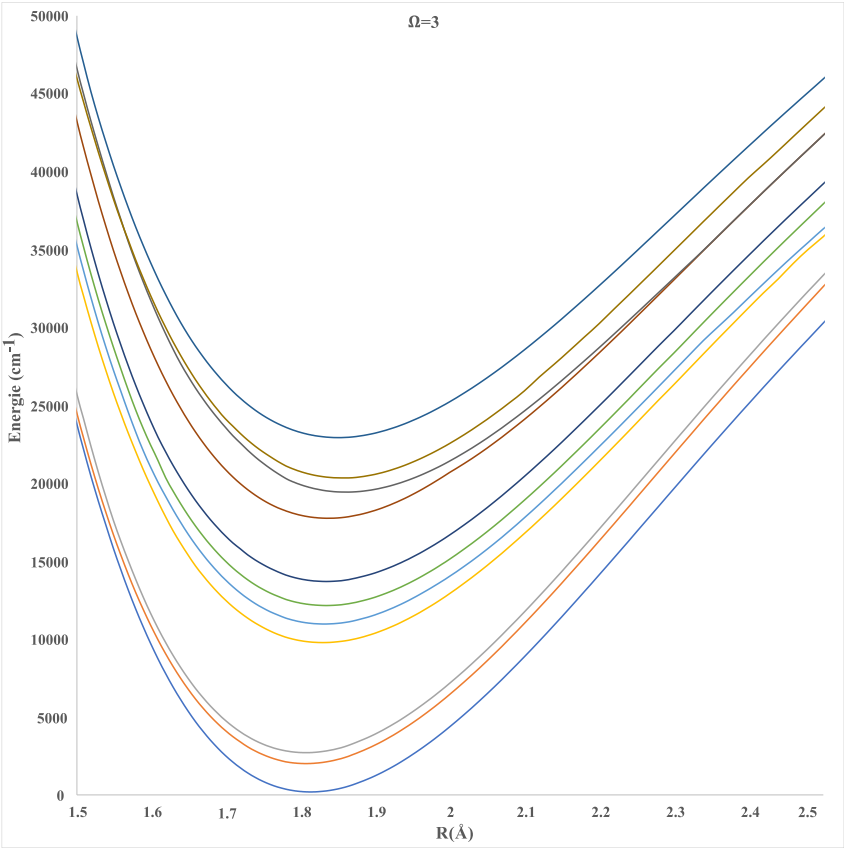

Figure 2-12 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=3 de CeO

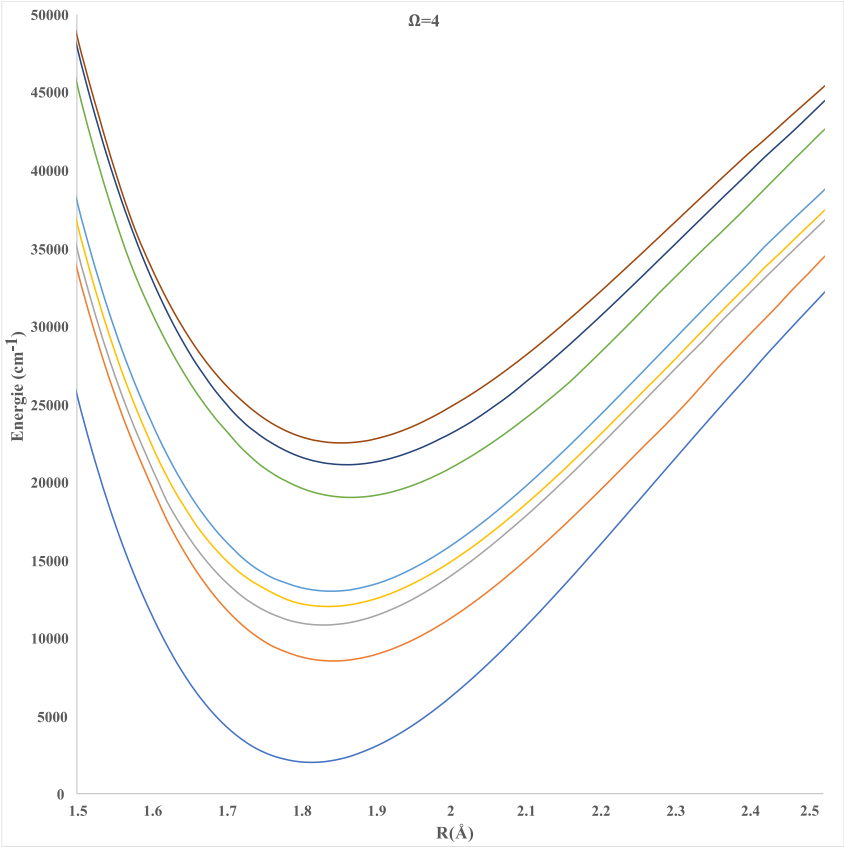

Figure 2-13 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=4 de CeO

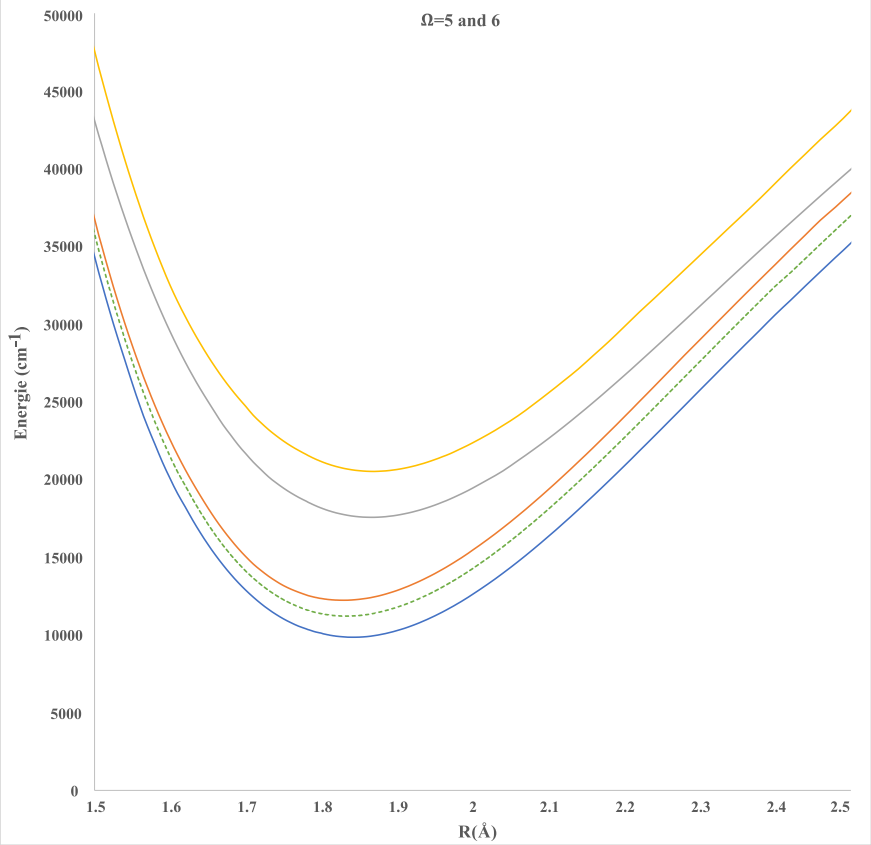

Figure 2-14 : Les courbes d'énergie potentielle des Ω=5 et 6 de CeO

Elles montrent toutes un comportement régulier. Nous pouvons voir qu'il y a 3 regroupements où il y a une forte densité de composantes **Ω** : entre 1700 et 4400 cm^{-1}, entre 8400 et 13600 cm^{-1} et entre 17400 et 22900 cm^{-1}. Ceci a été aussi trouvés pour les états $\Lambda^{+/-}$ obtenus du calcul sans spin-orbite. Pour chaque groupement, une similitude de constantes spectroscopiques est remarquée.

2. Le pourcentage de mélange

Le pourcentage de contribution des fonctions d'états **Λ** aux composantes Ω à R_e=1,814 Å est indiqué dans le tableau 2-10.

(1)2 [$X^3\Phi$]	94%	$(1)^3\Phi$;	4%	$(1)^3\Delta$;	2%	$(1)^1\Delta$		
(1)3 [$X^3\Phi$]	52%	$(1)^3\Phi$;	40%	$(1)^1\Phi$;	8%	$(1)^3\Delta$		
(1)1 [$(1)^3\Delta$]	88%	$(1)^3\Delta$;	9%	$(1)^3\Pi$;	3%	$(1)^1\Pi$		
(2)2 [$(1)^3\Delta$]	49%	$(1)^3\Delta$;	36%	$(1)^1\Delta$;	15%	$(1)^3\Pi$		
(1)0^- [$(1)^3\Pi$]	58%	$(1)^3\Pi$;	42%	$(1)^3\Sigma^+$				
(2)1 [$(1)^3\Sigma^-$]	48%	$(1)^3\Sigma^-$;	32%	$(1)^3\Pi$;	18%	$(1)^1\Pi$;	2%	$(1)^3\Delta$

$(1)0^{+}$ $[(1)^{3}\Pi]$	76%	$(1)^{3}\Pi$;	24%	$(1)^{1}\Sigma^{+}$								
$(1)4$ $[X^{3}\Phi]$	100%	$(1)^{3}\Phi$										
$(2)3$ $[(1)^{1}\Phi]$	55%	$(1)^{1}\Phi$;	45%	$(1)^{3}\Phi$								
$(3)3$ $[(1)^{3}\Delta]$	92%	$(1)^{3}\Delta$;	5%	$(1)^{1}\Phi$;	3%	$(1)^{3}\Phi$						
$(3)2$ $[(1)^{1}\Delta]$	52%	$(1)^{1}\Delta$;	41%	$(1)^{3}\Delta$;	6%	$(1)^{3}\Phi$;	1%	$(1)^{3}\Pi$				
$(4)2$ $[(1)^{3}\Pi]$	85%	$(1)^{3}\Pi$;	10%	$(1)^{1}\Delta$;	5%	$(1)^{3}\Delta$						
$(3)1$ $[(1)^{3}\Pi]$	60%	$(1)^{3}\Pi$;	30%	$(1)^{3}\Sigma^{+}$;	6%	$(1)^{3}\Delta$;	4%	$(1)^{1}\Pi$				
$(2)0^{-}$ $[(1)^{3}\Sigma^{+}]$	58%	$(1)^{3}\Sigma^{+}$;	42%	$(1)^{3}\Pi$								
$(4)1$ $[(1)^{1}\Pi]$	75%	$(1)^{1}\Pi$;	21%	$(1)^{3}\Sigma^{+}$;	4%	$(1)^{3}\Delta$						
$(2)0^{+}$ $[(1)^{1}\Sigma^{+}]$	76%	$(1)^{1}\Sigma^{+}$;	24%	$(1)^{3}\Pi$								
$(2)4$ $[(1)^{3}H]$	95%	$(1)^{3}H$;	3%	$(1)^{3}\mathbf{\Gamma}$;	2%	$(1)^{1}\mathbf{\Gamma}$						
$(3)0^{-}$ $[(1)^{1}\Sigma^{-}]$	67%	$(1)^{1}\Sigma^{-}$;	21%	$(2)^{3}\Sigma^{+}$;	10%	$(2)^{3}\Pi$;	2%	$(3)^{3}\Pi$				
$(4)3$ $[(1)^{3}\mathbf{\Gamma}]$	83%	$(1)^{3}\mathbf{\Gamma}$;	14%	$(2)^{3}\Phi$;	3%	$(2)^{1}\Phi$						
$(5)1$ $[(2)^{1}\Pi]$	37%	$(2)^{1}\Pi$;	34%	$(2)^{3}\Delta$;	28%	$(2)^{3}\Pi$;	1%	$(2)^{3}\Sigma^{+}$				
$(1)5$ $[(1)^{3}H]$	95%	$(1)^{3}H$;	5%	$(1)^{3}\mathbf{\Gamma}$								
$(5)2$ $[(2)^{3}\Phi]$	68%	$(2)^{3}\Phi$;	24%	$(2)^{3}\Delta$;	8%	$(2)^{1}\Delta$						
$(3)4$ $[(1)^{3}\mathbf{\Gamma}]$	68%	$(1)^{3}\mathbf{\Gamma}$;	25%	$(2)^{3}\Phi$;	6%	$(1)^{1}\mathbf{\Gamma}$;	1%	$(1)^{3}H$				
$(5)3$ $[(2)^{3}\Phi]$	47%	$(2)^{3}\Phi$;	41%	$(2)^{3}\Delta$;	8%	$(1)^{3}\mathbf{\Gamma}$;	4%	$(2)^{1}\Phi$				
$(4)0^{-}$ $[(2)^{3}\Pi]$	75%	$(2)^{3}\Pi$;	18%	$(1)^{3}\Sigma^{-}$;	5%	$(2)^{1}\Sigma^{+}$;	2%	$(3)^{3}\Pi$				
$(6)1$ $[(2)^{3}\Delta]$	42%	$(2)^{3}\Delta$;	25%	$(2)^{1}\Pi$;	19%	$(3)^{3}\Pi$;	9%	$(1)^{3}\Sigma^{-}$;	3%	$(3)^{1}\Pi$;	2%	$(2)^{3}\Sigma^{-}$
$(7)1$ $[(2)^{3}\Pi]$	52%	$(2)^{3}\Pi$;	29%	$(2)^{3}\Delta$;	9%	$(2)^{3}\Phi$;	8%	$(2)^{1}\Delta$;	2%	$(3)^{3}\Pi$		
$(3)0^{+}$ $[(2)^{3}\Pi]$	58%	$(2)^{3}\Pi$;	21%	$(1)^{1}\Sigma^{-}$;	13%	$(2)^{3}\Sigma^{+}$;	8%					
$(8)1$ $[(2)^{3}\Sigma^{+}]$	63%	$(2)^{3}\Sigma^{+}$;	17%	$(2)^{3}\Pi$;	11%	$(2)^{1}\Pi$;	6%	$(1)^{3}\Sigma^{-}$;	2%	$(2)^{3}\Delta$;	1%	$(3)^{1}\Pi$
$(1)6$ $[(1)^{3}H]$	100%	$(1)^{3}H$										
$(5)0^{-}$ $[(3)^{3}\Pi]$	46%	$(3)^{3}\Pi$;	36%	$(1)^{3}\Sigma^{-}$;	18%	$(2)^{3}\Pi$						
$(4)4$ $[(2)^{3}\Phi]$	44%	$(2)^{3}\Phi$;	27%	$(1)^{3}\mathbf{\Gamma}$;	26%	$(1)^{1}\mathbf{\Gamma}$;	3%	$(1)^{3}H$				
$(6)2$ $[(2)^{3}\Delta]$	36%	$(2)^{3}\Delta$;	22%	$(2)^{3}\Phi$;	22%	$(2)^{1}\Delta$;	20%	$(2)^{3}\Pi$				
$(6)3$ $[(2)^{3}\Delta]$	44%	$(2)^{3}\Delta$;	38%	$(2)^{3}\Phi$;	11%	$(2)^{1}\Phi$;	7%	$(1)^{3}\mathbf{\Gamma}$				
$(9)1$ $[(1)^{3}\Sigma^{-}]$	25%	$(1)^{3}\Sigma^{-}$;	24%	$(2)^{3}\Pi$;	19%	$(2)^{3}\Delta$;	18%	$(2)^{3}\Sigma^{+}$;	12%	$(3)^{3}\Pi$;	2%	$(2)^{1}\Pi$
$(2)5$ $[(1)^{3}\mathbf{\Gamma}]$	95%	$(1)^{3}\mathbf{\Gamma}$;	5%	$(1)^{3}H$								
$(6)0^{-}$ $[(2)^{3}\Sigma^{+}]$	43%	$(2)^{3}\Sigma^{+}$;	31%	$(2)^{3}\Pi$;	25%	$(3)^{3}\Pi$;	1%	$(1)^{1}\Sigma^{-}$				
$(7)2$ $[(2)^{3}\Pi]$	28%	$(2)^{3}\Pi$;	26%	$(2)^{1}\Pi$;	21%	$(3)^{3}\Pi$;	15%	$(2)^{3}\Sigma^{+}$;	9%	$(1)^{3}\Sigma^{-}$;	1%	$(3)^{1}\Pi$
$(8)2$ $[(2)^{1}\Delta]$	39%	$(2)^{1}\Delta$;	36%	$(3)^{3}\Pi$;	20%	$(2)^{3}\Pi$;	4%	$(2)^{3}\Delta$;	1%	$(2)^{3}\Phi$		
$(4)0^{+}$ $[(3)^{3}\Pi]$	65%	$(3)^{3}\Pi$;	22%	$(2)^{3}\Sigma^{+}$;	12%	$(1)^{1}\Sigma$;	1%	$(2)^{3}\Pi$				
$(5)4$ $[(1)^{1}\mathbf{\Gamma}]$	66%	$(1)^{1}\mathbf{\Gamma}$;	32%	$(2)^{3}\Phi$;	1%	$(1)^{3}\mathbf{\Gamma}$;	1%	$(1)^{3}H$				

(5)0^+ [(1)$^3\Sigma$]	49%	(1)$^3\Sigma^-$;	38%	(3)$^3\Pi$;	5%	(3)$^1\Pi$;	4%	(2)$^3\Pi$;	3%	(2)$^3\Delta$;	1%	(2)$^1\Pi$
(10)1 [(3)$^3\Pi$]	52%	(3)$^3\Pi$;	37%	(1)$^3\Sigma^-$;	6%	(2)$^3\Pi$;	5%	(2)$^1\Sigma^+$				
(9)2 [(3)$^3\Pi$]	60%	(3)$^3\Pi$;	26%	(2)$^1\Delta$;	8%	(2)$^3\Delta$;	6%	(2)$^3\Pi$				
(7)3 [(2)$^1\Phi$]	82%	(2)$^1\Phi$;	15%	(2)$^3\Delta$;	2%	(2)$^3\Phi$;	1%	(1)$^3\mathbf{\Gamma}$				
(6)0^+ [(2)$^1\Sigma^+$]	90%	(2)$^1\Sigma^+$	8%	(1)$^3\Sigma^-$;	2%	(3)$^3\Pi$						
(11)1 [(3)$^1\Pi$]	88%	(3)$^1\Pi$;	10%	(3)$^3\Pi$;	2%	(2)$^3\Sigma^+$						
(3)5 [(1)^{1}H]	99%	(1)^{1}H;	1%	(1)$^3\mathbf{\Gamma}$								
(8)3 [(2)$^3\mathbf{\Gamma}$]	95%	(2)$^3\mathbf{\Gamma}$;	4%	(3)$^3\Phi$;	1%	(3)$^1\Phi$						
(12)1 [(3)$^3\Delta$]	53%	(3)$^3\Delta$;	35%	(3)$^1\Delta$;	9%	(4)$^3\Pi$;	2%	(3)$^3\Phi$;	1%	(4)$^1\Delta$		
(13)1 [(2)$^3\Sigma^-$]	62%	(2)$^3\Sigma^-$;	25%	(4)$^3\Pi$;	11%	(3)$^1\Pi$;	2%	(3)$^3\Delta$				
(7)0^- [(2)$^3\Sigma^-$]	68%	(2)$^3\Sigma^-$;	32%	(4)$^3\Pi$								
(10)2 [(3)$^3\Phi$]	93%	(3)$^3\Phi$;	4%	(4)$^1\Delta$;	3%	(3)$^3\Delta$						
(11)2 [(3)$^3\Delta$]	89%	(3)$^3\Delta$;	5%	(3)$^1\Pi$;	4%	(2)$^3\Sigma$;	2%	(4)$^3\Pi$				
(6)4 [(2)$^3\mathbf{\Gamma}$]	95%	(2)$^3\mathbf{\Gamma}$;	5%	(3)$^3\Phi$								
(8)0^+ [(4)$^3\Pi$]	99%	(4)$^3\Pi$;	1%	(3)$^3\Phi$								
(7)0^- [(4)$^3\Pi$]	91%	(4)$^3\Pi$;	9%	(2)$^1\Sigma^-$								
(9)3 [(3)$^3\Phi$]	96%	(3)$^3\Phi$;	3%	(2)$^3\mathbf{\Gamma}$;	1%	(3)$^3\Delta$						
(14)1 [(4)$^3\Pi$]	78%	(4)$^3\Pi$;	17%	(3)$^3\Delta$;	3%	(4)$^1\Delta$;	1%	(3)$^1\Delta$;	1%	(3)$^3\Phi$		
(12)2 [(4)$^3\Pi$]	55%	(4)$^3\Pi$;	33%	(2)$^3\Sigma^-$;	10%	(3)$^1\Pi$;	2%	(3)$^3\Delta$				
(10)3 [(3)$^3\Delta$]	68%	(3)$^3\Delta$;	32%	(2)$^3\Sigma^-$								
(4)5 [(2)$^3\mathbf{\Gamma}$]	99%	(2)$^3\mathbf{\Gamma}$;	1%	(1)^{1}H								
(13)2 [(3)$^1\Delta$]	63%	(3)$^1\Delta$;	21%	(3)$^3\Delta$;	12%	(4)$^3\Pi$;	3%	(3)$^3\Phi$;	1%	(4)$^1\Delta$		
(7)4 [(3)$^3\Phi$]	95%	(3)$^3\Phi$;	5%	(2)$^3\mathbf{\Gamma}$								
(15)1 [(4)$^1\Pi$]	74%	(3)$^1\Pi$;	18%	(4)$^3\Pi$;	6%	(3)$^3\Delta$;	2%	(2)$^3\Sigma^-$				
(8)0^- [(2)$^1\Sigma^-$]	91%	(2)$^1\Sigma^-$	9%	(4)$^3\Pi$								
(14)2 [(4)$^1\Delta$]	92%	(4)$^1\Delta$;	5%	(3)$^3\Delta$;	2%	(3)$^3\Phi$;	1%	(4)$^3\Pi$				
(8)4 [(2)$^1\mathbf{\Gamma}$]	94%	(2)$^1\mathbf{\Gamma}$	6%	(3)$^3\Phi$								
(11)3 [(3)$^1\Phi$]	98%	(3)$^1\Phi$;	2%	(2)$^3\mathbf{\Gamma}$								

Tableau 2-10 : Composition des fonctions d'onde d'état Ω en termes de termes S−Λ (en pourcentage)

Le tableau 2-10 nous montre que l'état fondamental de CeO est de type Ω=2 d'après nos calculs ICMR (+Q) et il est issu de l'état parent (1)$^3\Phi$ avec un pourcentage de 94%. Pour la majorité des Ω, nous avons eu des contributions élevées des états parents Λ. Cela nous a amené à attribuer facilement la composante Ω à son état parent principal Λ. Toutefois, un mélange important pour 7 composantes Ω est repéré : pour la (5)(Ω=1) et la (6)(Ω=1), il y a un mélange entre le (2)$^1\Pi$ et

$(2)^3\Delta$, pour la (5)(Ω=3) et la (6)(Ω=3) entre le $(2)^3\Delta$ et le $(2)^3\Phi$, pour la (7)(Ω=2) et la (8)(Ω=2) entre le $(2)^3\Pi$ et le $(2)^1\Delta$ et aussi la composante (9)(Ω=1) présente une contribution de 25% de $(1)^3\Sigma^-$, 24% de $(2)^3\Pi$, 19% de $(2)^3\Delta$, 18% de $(2)^3\Sigma^+$ et 12% de $(3)^3\Pi$. Pour ces composantes l'affiliation est difficile, une vérification de la multiplicité des spins se fait et un recourt aux transitions qui se produisent entre les composantes Ω est exigé pour pouvoir prédire le parent principal Λ.

Ω [$^{2S+1}\Lambda^{+/-}$]	$(1)^3\Phi$		$(1)^1\Phi$		$(1)^3\Delta$		$(1)^1\Delta$		$(1)^3\Pi$		$(1)^1\Pi$		$(1)^3\Sigma^+$		$(1)^1\Sigma^+$	
2 [$(1)^3\Phi$]	94	92			4	5	2	3								
3 [$(1)^3\Phi$]	52	51	40	40	8	9										
1 [$(1)^3\Delta$]					88	82			9	12	3	6				
2 [$(1)^3\Delta$]					49	46	36	34	15	20						
0^- [$(1)^3\Pi$]									58	59			42	41		
1 [$(1)^3\Sigma^+$]					2	1			32	28	18		48	44		
0^+ [$(1)^3\Pi$]									76	78					24	22
4 [$(1)^3\Phi$]	100	100														
3 [$(1)^1\Phi$]	45	47	55	52		1										
3 [$(1)^3\Delta$]	3	2	5	8	92	90										
2 [$(1)^1\Delta$]	6	8			41	46	52	41	1							
2 [$(1)^3\Pi$]					6	3			60	59	4	11	30	17		
1 [$(1)^3\Pi$]					5	13	10	22	85	75						
0^- [$(1)^3\Sigma^+$]									42	41			58	59		
1 [$(1)^1\Pi$]					**4**	**4**				**1**	**75**	**56**	**21**	**39**		
0^+ [$(1)^1\Sigma^+$]									24	22					76	78

Tableau 2-11 : Comparaison entre nos pourcentages de mélange et ceux calculés par Dolg pour les 16 niveaux $\Omega^{+/-}$ les plus bas de CeO

Le tableau 2-11 présente une comparaison entre nos contributions en pourcentage des 16 composantes Ω les plus bas trouvées à 1,814 et celle calculées par Dolg et *al.* [33]. Les pourcentages sont en harmonie avec ceux de Dolg et *al.* [33] ; l'écart maximal est de 19 et c'est pour la composante Ω=1 de l'état parent $(1)^1\Pi$ noté 1 [$(1)^1\Pi$].

3. Les constantes spectroscopiques des 69 niveaux Ω

Le tableau 2-12 expose les constantes spectroscopiques correspondantes des 69 composantes $\Omega^{+/-}$.

		R_e(Å)	T_e (cm^{-1})	ω_e(cm^{-1})	$\omega_e\chi_e$(cm^{-1})	B_e(cm^{-1})
X_1	(1)2 [$X^3\Phi$]	1,814 1,820[1,5,15],1,827[11],	0	849 851[15], 828÷[1], 824÷[5], 837[11],	1,90	0,3568 0,3545[1,5,15], 0,3519[11],
X_2	(1)3 [$X^3\Phi$]	1,814 1,814[15]	97 71[28], x[15], 80[1], 82[5], 119[11], 122[13], 197[14], 110*[19]	849 823÷[1,15], 824÷[5], 836[11]	1,90	0,3569 0,3569[1,15], 0,3570[5], 0,3520[11]
W_1	(1)1 [$(1)^3\Delta$]	1,808 1,826[15]	999 857[28], 812[1], 813[5], 913[11], 806[13], 1026[14], 801[16], 493*[19]	849 838[11]	1,91	0,3596 0,3521[15], 0,3610[1], 0,3573[5], 0,3546[11]
W_2	(2)2 [$(1)^3\Delta$]	1,808 1,802[15]	1091 912[1,5], 911[13], 1160[14], 1045[11], 918[28], 615*[19]	849 823÷[1,5], 838[11]	1,90 1,6±0,7[1]	0,3594 0,3614[1,15], 0,3622[5], 0,3548[11]
V_1	(1)0$^-$ [$(1)^3\Pi$]	1,808	1787 1812[28], 1679[1,5], 1396[11], 1778[13], 1756[14],	849 831[11]	1,90	0,3594 0,3579[1,5], 0,3549[11]

			1786[16], 742*[19]			
V_2	(2)1 [(1)$^3\Sigma^+$]	1,808	1827 1937[28], 1870[1], 1875[5], 1476[11], 1878[13], 1919[14], 959*[19]	849 828[11]	1,90	0,3564 0,3430[1], 0,3614[5], 0,3542[11]
U_1	(1)0$^+$ [(1)$^3\Pi$]	1,808	1947 1850[28], 1932[1], 1925[5], 1715[11], 1866[13], 1978[14], 1100*[19]	849 835[11]	1,89	0,3595 0,3770[1], 0,4003[5], 0,3546[11]
X_3	(1)4 [(1)$^3\Phi$]	1,814 1,823[15]	1963 2084[28], y[15], 2040[1], 2042[5], 2139[11], 2022[13], 2495[14], 2072[16], 2025*[19]	849 822÷[1,5], 838[11]	1,90	0,3573 0,3532[15], 0,3533[1,5], 0,3518[11]
X_4	(2)3 [(1)$^1\Phi$]	1,814 1,815[15]	2066 2154[28], 2060+x[15], 2141[1], 2143[5], 2286[11], 2185[13], 2146[14], 2145*[19]	850 824÷[1,5], 837[11]	1,91 2,4±1,1[1]	0,3594 0,3566[1,5,15], 0,3519[11]
W_3	(3)3 [(1)$^3\Delta$]	1,808 1,830[15]	2607 2726[28], 2617[1], 2618[5], 2872[11], 2632[13], 3268[14],	849 825÷[1], 828÷[5], 841[11]	1,90 2,2±0,9[1]	0,3597 0,3506[15], 0,3560[1], 0,3577[5], 0,3550[11]

			2665[16], 2381*[19]			
W_4	(3)2 [(1)$^1\Delta$]	1,807	2744 2791[28], 2772[1], 2771[5], 3039[11], 2763[13], 2994[14], 2527*[19]	851 823+[1,5], 839[11]	1,91	0,3596 0,3600[1], 0,3602[5], 0,3551[11]
V_3	(4)2 [(1)$^3\Pi$]	1.808	3529 3453[28], 3463[1], 3462[5], 3386[11], 3502[13], 3994[14], 3525[16], 2795*[19]	849 821+[1,5], 836[11]	1.89	0.3593 0.3550[1], 0.3538[5], 0.3554[11]
V_4	(3)1 [(1)$^3\Pi$]	1,808	3638 3562[28], 3642[1], 3635[5], 3391[11], 3601[13], 3724[14], 2718*[19]	849 820+[1,5], 828[11]	1,89	0,3595 0,3656[5], 0,3552[11]
T_1	(2)0$^-$ [(1)$^3\Sigma^+$]	1,808	3736 4176[28], 3822[1], 3819[5], 3476[11], 4035[13], 4109[14], 2732*[19]	849 836[11]	1,89	0,3593 0,3750[1], 0,3815[5], 0,3559[11]
U_2	(4)1 [(1)$^1\Pi$]	1,808	4134 4234[28], 4133[1], 4134[5], 3605[11], 4102[13], 4391[14], 4074[16], 3374*[19]	850 843[11]	1,90	0,3596 0,3524[5], 0,3541[11]

U_3	(2)0^+ [(1)$^1\Sigma^+$]	1,806 1,811[15]	4318 4217[28], 4458[1,5,14], 4234[11], 4263[13], 3436*[19]	851 837[11]	1,90	0,3601 0,3579[15], 0,3670[1], 0,3677[5], 0,3558[11]
	(2)4 [(1)^{3}H]	1,843	8437	790	1,71	0,3454
	(3)0^- [(1)$^1\Sigma^-$]	1,833	9405	791	1,70	0,3493
	(4)3 [(1)$^3\Gamma$]	1,829	9678	790	1,72	0,3504
	(5)1 [(2)$^1\Pi$]	1,835	9747	790	1,69	0,3484
	(1)5 [(1)^{3}H]	1,842	9788 9610*[19]	790	1,71	0,3454
	(5)2 [(2)$^3\Phi$]	1,833	9854 9970*[19]	794	1,70	0,3493
	(3)4 [(1)$^3\Gamma$]	1,829	10748	791	1,72	0,3504
	(5)3 [(2)$^3\Phi$]	1,832	10884 10658*[19]	794	1,71	0,3484
	(4)0^- [(2)$^3\Pi$]	1,836	10954 10023*[19]	792	1,74	0,3482
	(6)1 [(2)$^3\Delta$]	1,837	11019	791	1,76	0,3478
	(7)1 [(2)$^3\Pi$]	1,836	11057	792	1,73	0,3495
	(3)0^+ [(2)$^3\Pi$]	1,835	11097	792	1,74	0,3486
	(8)1 [(2)$^3\Sigma^+$]	1,833	11165 11513*[19]	793	1,74	0,3494
	(1)6 [(1)^{3}H]	1,842	11210	790	1,71	0,3459
	(6)2 [(2)$^3\Delta$]	1,837	11789 11379*[19]	791	1,76	0,3479
	(4)4 [(2)$^3\Phi$]	1,833	11926 11757*[19]	794	1,70	0,3494
	(8)2[(2)$^1\Delta$]	1,838	11983	793	1,72	0,3476
A_1	(6)3 [(2)$^3\Delta$]	1,837	12086 12596[1,15], 12706[5], 13512*[19]	790 751±32[15]	1,76	0,3485 0,3467[1,15]
	(9)1 [(1)$^3\Sigma^-$]	1,832	12095	798	1,69	0,3495
	(2)5 [(1)$^3\Gamma$]	1,829	12135	790	1,72	0,3511
	(5)0^- [(2)$^3\Sigma^+$]	1,834	12279 11780*[19]	793	1,74	0,3476
A_2	(7)2 [(2)$^3\Pi$]	1,836	12831 12688+x[15], 12768[1], 12961[5]	792	1,73	0,3488 0,3535[1,15]

	(6)0⁻ [(3)³Π]	1,837	12849	795	1,72	0,3489
	(4)0⁺ [(3)³Π]	1,837	12903	795	1,72	0,3476
B_2	(5)4 [(1)¹Γ]	1,841	12923 13804+x[1,5], 13844[1], 13504[5]	792 771±14[1,5], 747✝[1]	1,71	0,3464 0,3471[1,1,5]
	(5)0⁺ [(1)³Σ⁻]	1,832	13096	798	1,72	0,3474
a_1	(10)1 [(3)³Π]	1,838	13156 13202[1,1,5], 13163[5], 15175*[19]	795	1,72	0,3475 0,3597[1,5], 0,3592[1]
	(9)2 [(3)³Π]	1,837	13412	795	1,73	0,3479
A_3	(7)3 [(2)¹Φ]	1,835	13592 12162+y[1,5], 14202[1], 13728[5]	794	1,71	0,3486 0,3602[1]
	(6)0⁺ [(2)¹Σ⁺]	1,836	15901	790	1,72	0,3481
	(11)1 [(3)¹Π]	1,837	16084 16715[1,5], 16892[1]	792	1,73	0,3477 0,3562[1]
	(3)5 [(1)¹H]	1,837	17437	792	1,73	0,3476
e_2	(8)3 [(2)³Γ]	1,867	17642 17170[1], 17171[5], 17036[5]	750 765✝[1,5]	1,72	0,3371
	(12)1 [(3)³Δ]	1,863	17926	767	1,73	0,3407
	(13)1 [(2)³Σ⁻]	1,862	18329	757	1,72	0,3401
	(7)0⁻ [(2)³Σ⁻]	1,862	18361	757	1,73	0,3403
	(10)2 [(3)³Φ]	1,862	18478 17004[5], 17382[5]	755	1,68	0,3394
	(11)2 [(3)³Δ]	1,863	18647	767	1,73	0,3382
C_3	(6)4 [(2)³Γ]	1,868	18904 16346+y[1,5], 18386[1], 18388[5], 19472[5]	750 751✝[1]	1,72	0,3364
	(8)0⁺ [(4)³Π]	1,863	19343 19289[1], 19368[5]	756	1,78	0,3386 0,3586[1]
	(7)0⁻ [(4)³Π]	1,863	19464 19680[1], 19646[5]	757	1,72	0,3371 0,3474[1]

	(9)3 [(3)$^3\Phi$]	1,862	19855 19288[1], 19289[5], 19349[5]	756	1,68	0,3391 0,3485[1,5]
	(14)1 [(4)$^3\Pi$]	1,863	20142 19926[1], 19922[5], 19845[5], 20811*[19]	756	1,78	0,3401 0,3544[5]
	(12)2 [(4)$^3\Pi$]	1,863	20245	756	1,79	0,3406
C_1	(10)3 [(3)$^3\Delta$]	1,862	20376 20274[1,15], 19697[5], 20255[5], 20425*[19]	767 800±38[15], 784✣[1]	1,73	0,3384
	(4)5 [(2)$^3\Gamma$]	1,868	20402 20516+y[15]	750	1,72	0,3360
g_2	(13)2 [(3)$^1\Delta$]	1,858	20757 21062[1], 21355[5]	765	1,70	0,3400 0,3566[1]
F_2	(7)4 [(3)$^3\Phi$]	1,862	20991 20834+x[15], 20915[1], 20914[5], 20380[5]	757	1,68	0,3387
D_1	(15)1 [(4)$^1\Pi$]	1,863	21084 21379[1,5,15], 21258[5], 21196*[19]	762	1,69	0,3370 0,3520[15], 0,3524[1], 0,3530[5]
	(8)0^- [(2)$^1\Sigma^-$]	1,863	22036 22723[1], 22722[5], 22089[5]	752	1,71	0,3398 0,3541[1]
	(14)2 [(4)$^1\Delta$]	1,862	22340 21713[1], 21715[5], 22117[5]	762	1,71	0,3402 0,3535[1]
A_4	(8)4 [(2)$^1\Gamma$]	1,854	22428 21932[15], 22012[1,5], 22790[5]	764 768✣[1]	1,69	0,3414 0,3544[1,15]

✣ $\Delta G_{1/2}$ (cm^{-1})

* Énergies de transition à R_e=1.820Å

Tableau 2-12 : Constantes spectroscopiques des 69 composantes $\Omega^{+/-}$ de CeO

Nous pouvons distinguer que la division spin-orbite de tous les états triplets est non symétrique, l'écart entre la première et la deuxième composante d'un état triplet est très petit par rapport à l'écart entre sa deuxième et sa troisième composante. Par exemple, la figure 2-15 montre le décalage entre les trois composantes Ω=2, 3 et 4 de l'état fondamental $(1)^3\Phi$: la composante Ω=3 est située à T_e=97 cm^{-1} de la composante Ω=2 alors que la composante Ω=4 se trouve à 1963 cm^{-1} au-dessus de Ω=2 donc à 1866 cm^{-1} de Ω=3. Cette asymétrie entre les composants de $(1)^3\Phi$ est due aux interactions de mélange entre les états voisins. Expérimentalement, cet écart est aussi présent.

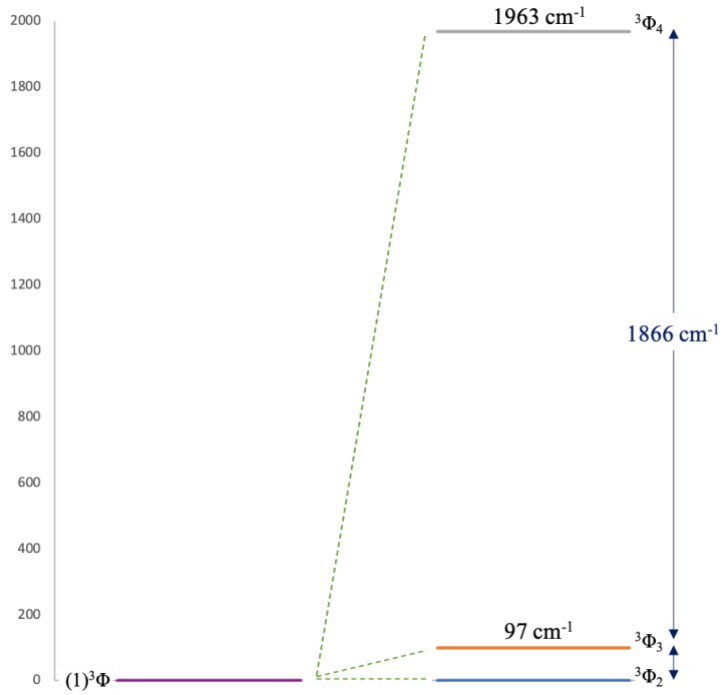

Figure 2-15 : Le décalage entre les composantes Ω=2, 3 et 4 de l'état fondamental

Pour la même raison, lorsque nous avons considéré le couplage spin orbite, l'énergie de la composante Ω=1 de $(1)^1\Phi$ a été affectée : elle a été décalée de 237 cm^{-1} (T_e du $(1)^1\Phi$) à 2066 cm^{-1} (T_e de la composante Ω=1)

Les constantes spectroscopiques de l'état fondamental Ω=2 (R_e=1,814 Å, ω_e=849 cm^{-1}, $\omega_e\chi_e$ =1,90 cm^{-1} et B_e=0,3568 cm^{-1}) sont cohérentes avec celles trouvées par le calcul sans l'effet spin-orbite. En général, ces constantes ne varient pas significativement en présence du spin orbite pour la majorité des composantes. La distance internucléaire d'équilibre des 16 composantes Ω ayant des énergies inferieures à 4500 cm^{-1} demeure entre 1,806 et 1,814 Å. Pour les Ω entre 8000 et 17500 cm^{-1} elle est entre 1,829 et 1,843Å et pour le reste des Ω, R_e est entre 1,854 et 1,868Å.

Les constantes spectroscopiques de 17 états Ω non observés entre 8000 cm^{-1} et 12000 cm^{-1} sont prédites pour la première fois. Moriyama et *al.* [39] ont donné seulement les énergies de transition à R_e=1.820Å pour 8 entre eux.

De plus, les états observés à 13202 cm^{-1} et à 16714 cm^{-1} qui montrent un doublement-Λ et qui sont notés Ω=1 par Linton, sont confirmés par nos calculs comme étant des Ω=1 générés à partir de deux états Π différents. Par conséquent, ces états Π calculés sont connus par le décalage-Λ important, justifient le décalage observé des niveaux rotationnels entre les parités e et f.

Une comparaison entre nos énergies T_e et celles mesurées par Linton [19] et Kaledin [6] est établie dans le tableau 2-13.

	Our T_e values	Linton [19]	$\Delta T_e/T$	Kaledin [6]	$\Delta T_e/T$
$X_1(2)$	0	0		0	
$X_2(3)$	97	80	20,80%	82	17,86%
$W_1(1)$	999	811	23,09%	813	22,93%
$W_2(2)$	1091	912	19,60%	912	19,65%
$V_1(0^-)$	1787	1679	6,41%	1679	6,46%
$V_2(1)$	1827	1870	2,28%	1875	2,57%
$U_1(0^+)$	1947	1932	0,79%	1925	1,13%
$X_3(4)$	1963	2040	3,77%	2042	3,87%
$X_4(3)$	2066	2141	3,49%	2143	3,57%
$W_3(3)$	2607	2617	0,39%	2618	0,44%
$W_4(2)$	2744	2772	1,00%	2771	0,98%
$V_3(2)$	3529	3463	1,92%	3462	1,93%
$V_4(1)$	3638	3642	0,11%	3635	0,08%
$T_1(0^-)$	3736	3822	2,24%	3819	2,17%
$U_2(1)$	4134	4133	0,02%	4134	0,00%
$U_3(0^+)$	4318	4458	3,13%	4458	3,14%

Tableau 2-13 : Comparaison des énergies avec Linton [25] et Kaledin [38] des 16 niveaux $\Omega^{+/-}$

Nous pouvons voir que les erreurs relatives sont élevées pour les trois premiers états excités Ω seulement. Pour les autres états Ω, les énergies sont cohérentes. Pour les autres constantes, les erreurs sont <2%.

En se comparant aux résultats expérimentaux antérieurs, nous pouvons apercevoir des états Ω observés en dessous de 22850 cm^{-1} qui n'ont pas été trouvés par notre calcul, comme la composante $\Omega=0^-$ à 16524 cm^{-1} et la Ω=4 à 22012 cm^{-1} car nos calculs se sont limités aux composantes dérivées des états singulets et triplets uniquement. Par conséquent, nous pouvons nous attendre à ce que ces composantes observées soient générées à partir d'états parents ayant une multiplicité de spin supérieure à S=3.

D. États quintets $^5\Lambda$

Ce travail se limite à la prédiction des états singulet et triplet uniquement car l'augmentation du nombre d'électrons actifs nécessite un temps de calcul très important et ne conduit à aucune amélioration des constantes spectroscopiques. Nos résultats préliminaires au niveau du calcul CASSCF pour les trois premiers états quintets possibles ont prédits un état ^5H (T_e=23000 cm^{-1}, R_e=2.18 Å), un état $^5\Gamma$ (T_e=23900 cm^{-1}, R_e=2.18 Å), $^5\Sigma^+$ (T_e=24000 cm^{-1}, R_e=2.18 Å) et un état $^5\Pi$ (T_e=24 200 cm^{-1}, R_e=2.12 Å). Donc les états quintets sont beaucoup plus haut que ceux singulets ou triplets, l'état quintet le plus bas est à ~23000 cm^{-1}.

E. Calcul CASSCF/CASPT2

D'autres calculs supplémentaires ont été réalisés en utilisant la méthode CASSCF/CASPT2 (shift=0,2) pour évaluer l'effet de la corrélation dynamique. Le tableau 2-14 montre une comparaison entre les valeurs obtenues par le calcul ICMR (+Q) et celles par CASPT2.

State			R_e(Å)	T_e (cm^{-1})	ω_ε(cm^{-1})	$\omega_\varepsilon\chi_\varepsilon$($cm^{-1}$)
X_1	(1)2 [$X^3\Phi$]	a	1,814	0	849	1,9
		b	*1,826*	*0*	*839*	*2*
X_2	(1)3 [$X^3\Phi$]	a	1,814	97	849	1,9
		b	*1,826*	*78*	*839*	*2*
W_1	(1)1 [$(1)^3\Delta$]	a	1,808	999	849	1,9
		b	*1,82*	*1048*	*838*	*2,2*
W_2	(2)2 [$(1)^3\Delta$]	a	1,808	1091	849	1,9
		b	*1,82*	*1182*	*837*	*2,2*
V_1	$(1)0^-$ [$(1)^3\Pi$]	a	1,808	1787	849	1,9
		b	*1,822*	*2083*	*840*	*2,1*
V_2	(2)1 [$(1)^3\Sigma^+$]	a	1,808	1827	849	1,9
		b	*1,821*	*2263*	*836*	*2*

U_1	$(1)0^+$ $[(1)^3\Pi]$	a	1,808	1947	849	1,9
		b	*1,821*	*2367*	*839*	*2,1*
X_3	$(1)4$ $[(1)^3\Phi]$	a	1,814	1963	849	1,9
		b	*1,825*	*1844*	*838*	*2*
X_4	$(2)3$ $[(1)^1\Phi]$	a	1,814	2066	850	1,9
		b	*1,826*	*1929*	*836*	*1,9*
W_3	$(3)3$ $[(1)^3\Delta]$	a	1,808	2607	849	1,9
		b	*1,82*	*2638*	*838*	*2,2*
W_4	$(3)2$ $[(1)^1\Delta]$	a	1,807	2744	851	1,9
		b	*1,82*	*2806*	*839*	*2,1*
V_3	$(4)2$ $[(1)^3\Pi]$	a	1,808	3529	849	1,9
		b	*1,822*	*3774*	*840*	*2,1*
V_4	$(3)1$ $[(1)^3\Pi]$	a	1,808	3638	849	1,9
		b	*1,822*	*3928*	*840*	*2,1*
T_1	$(2)0^-$ $[(1)^3\Sigma^+]$	a	1,808	3736	849	1,9
		b	*1,821*	*4060*	*837*	*2*
U_2	$(4)1$ $[(1)^1\Pi]$	a	1,808	4134	850	1,9
		b	*1,82*	*4403*	*837*	*2,1*
U_3	$(2)0^+$ $[(1)^1\Sigma^+]$	a	1,806	4318	851	1,9
		b	*1,818*	*4704*	*843*	*2*
	$(2)4$ $[(1)^3H]$	a	1,843	8437	790	1,7
		b	*1,862*	*7767*	*772*	*1,9*
	$(3)0^-$ $[(1)^1\Sigma^-]$	a	1,833	9405	791	1,7
		b	1,849	*8544*	*774*	*2*
	$(4)3$ $[(1)^3\Gamma]$	a	1,829	9678	790	1,7
		b	*1,852*	*9132*	*770*	*1,9*
	$(5)1$ $[(2)^1\Pi]$	a	1,835	9747	790	1,7
		b	*1,854*	*9001*	*769*	*2*
	$(1)5$ $[(1)^3H]$	a	1,842	9788	790	1,7
		b	*1,862*	*9048*	*772*	*1,9*
	$(5)2$ $[(2)^3\Phi]$	a	1,833	9854	794	1,7
		b	*1,855*	*9147*	*771*	*2,1*
	$(3)4$ $[(1)^3\Gamma]$	a	1,829	10748	791	1,7
		b	*1,852*	*10167*	*770*	*1,9*
	$(5)3$ $[(2)^3\Phi]$	a	1,832	10884	794	1,7
		b	*1,855*	*11206*	*770*	*2,1*
	$(4)0^-$ $[(2)^3\Pi]$	a	1,836	10954	792	1,7
		b	*1,855*	10078	*771*	*1,9*
	$(6)1$ $[(2)^3\Delta]$	a	1,837	11019	791	1,8
		b	*1,853*	*10069*	*769*	*1,9*

	(7)1 [(2)$^3\Pi$]	a	1,836	11057	792	1,7
		b	*1,854*	*10287*	*770*	*1,9*
	(3)0$^+$ [(2)$^3\Pi$]	a	1,835	11097	792	1,7
		b	*1,854*	*10302*	*770*	*2*
	(8)1 [(2)$^3\Sigma^+$]	a	1,833	11165	793	1,7
		b	*1,852*	*10327*	*768*	*1,9*
	(1)6 [(1)^{3}H]	a	1,842	11210	790	1,7
		b	*1,861*	*10476*	*772*	*2,1*
	(6)2 [(2)$^3\Delta$]	a	1,837	11789	791	1,8
		b	*1,852*	*10118*	*770*	*1,9*
	(4)4 [(2)$^3\Phi$]	a	1,833	11926	794	1,7
		b	*1,855*	*11328*	*771*	*1,9*
	(8)2[(2)$^1\Delta$]	a	1,838	11983	793	1,7
		b	*1,857*	*12103*	*774*	*1,8*
A_1	(6)3 [(2)$^3\Delta$]	a	1,837	12086	790	1,8
		b	*1,852*	*11262*	*769*	*2,1*
	(9)1 [(1)$^3\Sigma^-$]	a	1,832	12095	798	1,7
		b	*1,854*	*11135*	*768*	*2*
	(2)5 [(1)$^3\Gamma$]	a	1,829	12135	790	1,7
		b	*1,853*	*11624*	*770*	*1,9*
	(5)0$^-$ [(2)$^3\Sigma^+$]	a	1,834	12279	793	1,7
		b	*1,852*	*11391*	*767*	*1,9*
A_2	(7)2 [(2)$^3\Pi$]	a	1,836	12831	792	1,7
		b	*1,855*	*11965*	*771*	*2*
	(6)0$^-$ [(3)$^3\Pi$]	a	1,837	12849	795	1,7
		b	*1,857*	*10802*	*775*	*2*
	(4)0$^+$ [(3)$^3\Pi$]	a	1,837	12903	795	1,7
		b	*1,857*	*11891*	*775*	*2,1*
B_2	(5)4 [(1)$^1\Gamma$]	a	1,841	12923	792	1,7
		b	*1,854*	*12160*	*770*	*1,9*
	(5)0$^+$ [(1)$^3\Sigma^-$]	a	1,832	13096	798	1,7
		b	*1,855*	*12049*	*769*	*2*
a_1	(10)1 [(3)$^3\Pi$]	a	1,838	13156	795	1,7
		b	*1,857*	*11929*	*774*	*1,8*
	(9)2 [(3)$^3\Pi$]	a	1,837	13412	795	1,7
		b	*1,858*	*12066*	*774*	*2,1*
A_3	(7)3 [(2)$^1\Phi$]	a	1,835	13592	794	1,7
		b	*1,854*	*12736*	*768*	*2*
	(6)0$^+$ [(2)$^1\Sigma^+$]	a	1,836	15901	790	1,7
		b	*1,855*	*14523*	*775*	*2,1*

	(11)1 [(3)^{1}Π]	a	1,837	16084	792	1,7
		b	*1,856*	*14824*	*780*	*1,9*
	(3)5 [(1)^{1}H]	a	1,837	17437	792	1,7
		b	*1,856*	*16118*	*770*	*2*
e_2	(8)3 [(2)^{3}Γ]	a	1,867	17642	750	1,7
		b	*1,877*	*16724*	*750*	*2*
	(12)1 [(3)^{3}Δ]	a	1,863	17926	767	1,7
		b	*1,876*	*17213*	*748*	*1,9*
	(13)1 [(2)^{3}Σ$^-$]	a	1,862	18329	757	1,7
		b	*1,875*	*17571*	*754*	*1,9*
	(7)0$^+$ [(2)^{3}Σ$^-$]	a	1,862	18361	757	1,7
		b	*1,876*	*17590*	*755*	*1,9*
	(10)2 [(3)^{3}Φ]	a	1,862	18478	755	1,6
		b	*1,877*	*17980*	*746*	*2*
	(11)2 [(3)^{3}Δ]	a	1,863	18647	767	1,7
		b	*1,877*	*17854*	*747*	*1,9*
C_3	(6)4 [(2)^{3}Γ]	a	1,868	18904	750	1,7
		b	*1,878*	*18140*	*751*	*2,1*
	(8)0$^+$ [(4)^{3}Π]	a	1,863	19343	756	1,7
		b	*1,876*	*18757*	*749*	*1,9*
	(7)0$^-$ [(4)^{3}Π]	a	1,863	19464	757	1,7
		b	*1,877*	*19582*	*749*	*2*
	(9)3 [(3)^{3}Φ]	a	1,862	19855	756	1,6
		b	*1,877*	*19259*	*746*	*1,9*
	(14)1 [(4)^{3}Π]	a	1,863	20142	756	1,7
		b	*1,876*	*19439*	*749*	*1,9*
	(12)2 [(4)^{3}Π]	a	1,863	20245	756	1,7
		b	*1,875*	*19483*	*748*	*1,9*
C_1	(10)3 [(3)^{3}Δ]	a	1,862	20376	767	1,7
		b	*1,877*	*18692*	*747*	*1,9*
	(4)5 [(2)^{3}Γ]	a	1,868	20402	750	1,7
		b	*1,877*	*19681*	*751*	*1,9*
g_2	(13)2 [(3)^{1}Δ]	a	1,858	20757	765	1,7
		b	*1,878*	*20044*	*754*	*2*
F_2	(7)4 [(3)^{3}Φ]	a	1,862	20991	757	1,6
		b	*1,876*	*20348*	*747*	*2*
D_1	(15)1 [(4)^{1}Π]	a	1,863	21084	762	1,6
		b	*1,875*	*20303*	*747*	*2*
	(8)0$^-$ [(2)^{1}Σ$^-$]	a	1,863	22036	752	1,7

		b	*1,876*	*21593*	*747*	*2*
	(14)2 [(4)$^1\Delta$]	a	1,862	22340	762	1,7
		b	*1,873*	*21368*	*741*	*2*
A_4	(8)4 [(2)$^1\Gamma$]	a	1,854	22428	764	1,7
		b	*1,871*	*21703*	*743*	*2,1*
	(11)3 [(3)$^1\Phi$]	a	1,851	22820	761	1,7
		b	*1,868*	*21842*	*740*	*2,1*

Tableau 2-14 : Constantes spectroscopiques obtenues par ICMR et par CASPT2 pour les 69 composantes $\Omega^{+/-}$

La comparaison a montré que le calcul avec la méthode CASSCF/CASPT2 a réduit la valeur énergétique de plusieurs états excités par rapport à celle trouvé par la méthode ICMR (+Q) et a élargi les distances internucléaires de 0.011 à 0.023 Å.

F. Niveaux vibrationnels des 7 composantes les plus basses

Les niveaux vibrationnels des 7 composantes les plus basses : (1)Ω=2, (1)Ω=3, (1)Ω=1, (2)Ω=2, (1)Ω=0$^-$, (2)Ω=1 et (1)Ω=0$^+$ ont été calculés jusqu'à v=5 en utilisant le programme LEVEL16 [45]. Les valeurs obtenues pour T_e+G(v) sont reportées dans le tableau ci-dessous (tableau 2-15).

v	(1)2[X$^3\Phi$]	(1)3[X$^3\Phi$]	(1)1[(1)$^3\Delta$]	(2)1[(1)$^3\Delta$]	(1)0$^-$[(1)$^3\Pi$]	(2)1[(1)$^3\Sigma$+]	(1)0$^+$[(1)$^3\Pi$]
0	424	521	1423	1515	2210	2251	2371
1	1269	1366	2268	2360	3053	3096	3216
2	2111	2208	3110	3202	3893	3937	4058
3	2948	3045	3947	4039	4728	4774	4895
4	3782	3879	4781	4873	5560	5607	5729
5	4613	4710	5612	5704	6389	6437	6560

Tableau 2-15 : Niveaux vibrationnels des 7 premières composantes (1)Ω=2, (1)Ω=3, (1)Ω=1, (2)Ω=2, (1)Ω=0$^-$, (2)Ω =1 et (1)Ω=0$^+$

L'objectif principal de ces calculs est d'avoir une idée des niveaux voisins ayant ΔΩ=0, ±1 et provoquant des perturbations. Concernant l'état fondamental (1)Ω=2 et le premier état excité (1)Ω=3, la séquence Δv=v'-v"=0, ±1 est le candidat le plus possible pour les perturbations. Pour les états (2)Ω=2 et (1)Ω=3, les perturbations attendues sont quasiment comprises entre la séquence Δv=v'-v"= 1. De plus, les perturbations possibles entre le (1)Ω=1 et le (1)Ω=2 peuvent

provenir de la séquence Δv=v'-v"=1. Comme les deux états (2)Ω=2 et (1)Ω=1 sont très voisins l'un de l'autre, alors la séquence Δv=v'-v"=0 peut être perturbée. De même le (2)Ω=1 pourrait être perturbé par (1)Ω=0^- ou par (1)Ω=0^+ pour Δv=v'-v"=0, ±1, ±2, ... etc.

G. Évolution des états

La Figure 2-16 montre l'évolution des états les plus bas (<4500 cm^{-1}) associés à la configuration $Ce^{2+}(4f^1\sigma^1)$ O^{2-} sous diverses approximations de l'hamiltonien H (H_0, H_E et H_{SO}) et sous le schéma de couplage j-j pour une molécule linéaire à symétrie C_{2v}.

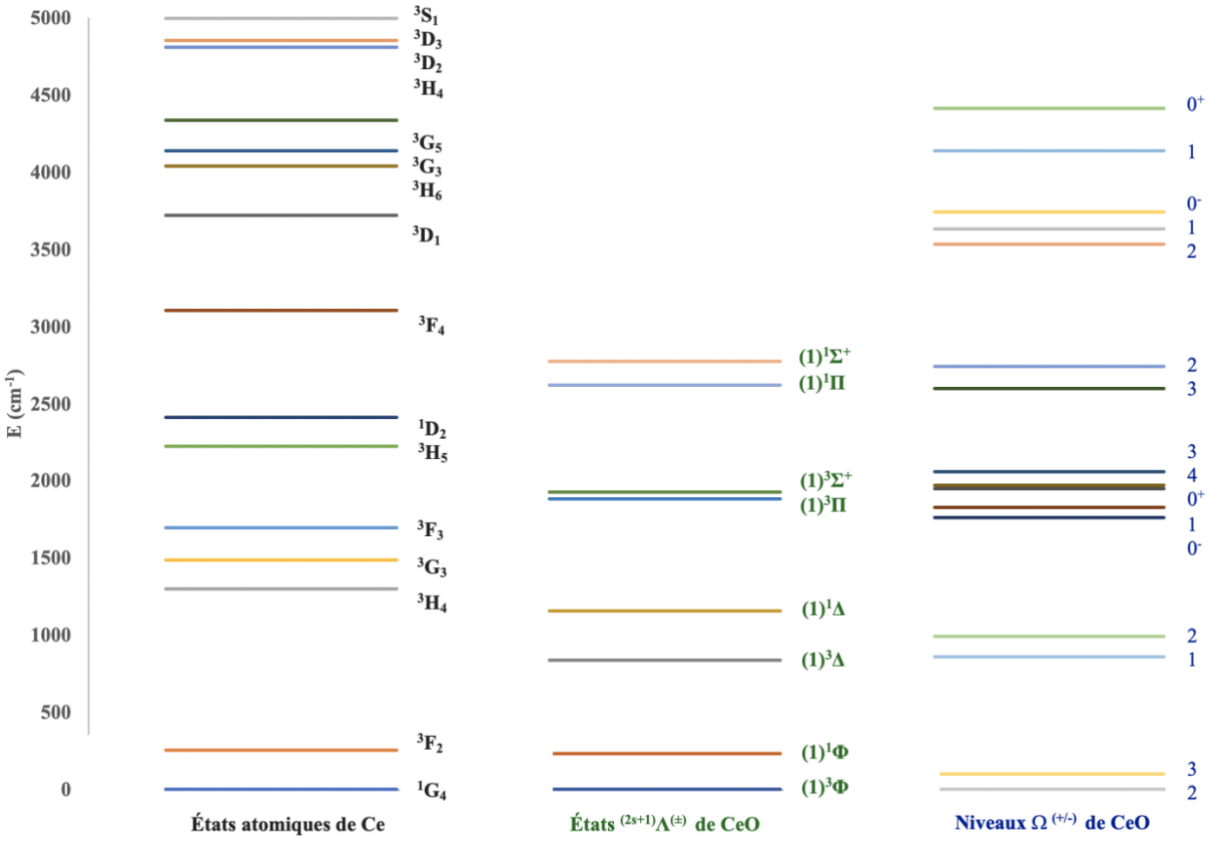

Figure 2-16 : Évolution des états les plus bas de CeO

IV. Conclusion

Les calculs ab initio ICMR (+Q) à simple et double excitation en symétrie C_{2v} ont prédits 35 états électroniques $\Lambda^{+/-}$ dans la gamme d'énergie 0-22000 cm^{-1} dont 27 (14 états singulets et 13 états triplets) sont nouveaux ou peu connus. D'après ces calculs, les constantes spectroscopiques telles les distances internucléaires d'équilibre R_e, les énergies électroniques des états T_e, les constantes de vibrations harmoniques ω_e, les constantes d'anharmonicité $\omega_e\chi_e$ et les constantes de rotation B_e ont été déterminées. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés antérieurement expérimentalement et théoriquement. L'état fondamental est bien de type $^3\Phi$ et il provient de la configuration $Ce^{2+}(4f^1\sigma^1)\ O^{2-}$. Les constantes spectroscopiques de cet état (R_e=1,814 Å, ω_e=849 cm^{-1}, $\omega_e\chi_e$=1,90 cm^{-1} et B_e=0,3568 cm^{-1}) sont en excellent accord avec celles expérimentales (R_e=1,820 Å, ω_e=862 cm^{-1}, B_e=0,3569 cm^{-1}). Les courbes d'énergie potentielle pour les 35 états $^{1,3}\Lambda^{+/-}$ ont été tracées. Les moments de transition dipolaires ont été calculés à la distance internucléaire R_e = 1,814 Å et les bandes de transitions les plus intenses entre les états singulets et entre ceux triplets ont été déterminées. Les moments permanents dipolaires ont été dessinés en fonction de la distance internucléaire. Le moment permanent dipolaire électrique de l'état fondamental $^3\Phi$ μ_{el}=3,125 D est cohérent avec celui trouvé expérimentalement par Linton μ_{el}=3,119 D.

Un calcul avec l'effet spin orbite a également été effectué et 69 composantes dans la représentation $\Omega^{+/-}$ ont été trouvées. Parmi ces composantes, 22 sont nouvelles. Les courbes d'énergie potentielle ont été affichées pour toutes les 69 composantes. Une forte densité d'états à énergies très proches a été remarquée. La contribution en pourcentage des 69 niveaux Ω a été déterminée en termes de leurs états parents $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$. Nous avons pu identifier la majorité des parents principaux $^{1,3}\Lambda^{+/-}$ des états $\Omega^{+/-}$, seulement pour 8 composantes Ω l'attribution était difficile car un grand pourcentage de mélange se présente. Les constantes spectroscopiques relatives ont été calculées pour tous ces états et une comparaison avec les études expérimentales précédentes a été faite pour les 16 Ω les plus bas. Les erreurs relatives sont inférieures à 6% pour T_e sauf pour les trois premiers états excités Ω, pour R_e l'erreur est moins de 1%, pour ω_e moins de 4% et pour B_e moins de 4%. Conformément à l'expérience, aucun état n'a été trouvé dans la zone de 4500 à 8000 cm^{-1}; directement après l'état $0^+[1^{(1)}\Sigma^+]$ qui est situé à 4414 cm^{-1}, nous avons trouvé l'état $4[(1)^3H]$ à 8449 cm^{-1}. 17 composantes Ω ont été identifiées dans l'intervalle d'énergie 8000-12000cm^{-1} pour la première fois. De nouvelles attributions ont été définies pour de nombreux états observés. Un calcul préliminaire pour les états quintets a été élaboré et l'état quintet le plus bas a été trouvé à ~23000 cm^{-1}. Les niveaux vibrationnels jusqu'à v = 5 pour les sept premières

composantes les plus basses (1)Ω=2, (1)Ω=3, (1)Ω=1, (2)Ω=2, (1)Ω=0^-, (2)Ω=1 et (1)Ω=0^+ ont été obtenus en résolvant l'équation radiale de Schrödinger pour étudier les perturbations possibles entre ces niveaux.

V. Références

[1] C. Linton, M. Dulick, R. W. Field, P. Carette, P. C. Leyland and R.F. Barrow, *Electronic States of the CeO Molecule: Absorption, Emission, and Laser Spectroscopy*, Journal of Molecular Spectroscopy, 102, 441 (1983).

[2] K. A. Peterson et K. G. Dyall, *Gaussian Basis Sets for Lanthanide and Actinide Elements: Strategies for Their Development and Use*, Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons, 195-216 (2015).

[3] Robin E. S. Clegg and David L. Lambert, *On the identification of FeH and CeO in S Stars*, The Astrophysical Journal, 226, 931 (1978).

[4] W. W. Watson, *Spectra of the Monoxides of Cerium and Praseodymium*, Physical Review, 53, 639 (1938).

[5] R. F. Barrow, R. M. Clements, S. M. Harris and P.P. Jenson, *The electronic spectrum of gaseous CeO,* The Astrophysical Journal, 229, 439 (1979).

[6] L. A. Kaledin, J. E. McCord, and M. C. Heaven *Laser spectroscopy of CeO: Characterization and Assignment of States in the 0-3 eV Range*, Journal of Molecular Spectroscopy, 158, 40-61 (1993).

[7] S. Wyckoff and R.E.S. Clegg, "*Molecular spectra of pure S Stars*," Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 184, 127 (1978).

[8] B. Rosen, Données spéctroscopiques (1951).

[9] A. Gatterer, J. Junkes, E. W. Salpeter and B. Rosen, *Molecular Spectra of Metallic Oxides* Vatican City: Specole Vaticana (1957).

[10] P. N. Walsh, D. F. Dever and D. White*, A Mass spectrometric investigation of the iso-molecular oxygen exchange reactions of lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium with their monoxides*, The Journal of Physical Chemistry, 65, 1420-2413 (1961).

[11] P. Coppens, S. Smoes and J. Drowart, *Mass Spectrometric Determination of the Dissociation Energies of the Molecules GeS, ScS, YS, LaS and CeS**, Transaction of the Faraday Society, 63, 2140 (1967).

[12] R. J. Ackermann and E. G. Rauh, *Thermodynamic properties of ZrO (g) and HfO (g); a critical examination of isomolecular oxygen-exchange reactions**, The Journal of Chem. Phys., 60, 2266 (1974).

[13] R. J. Ackermann, E. G. Rauh and R. J. Thorn, *The thermodynamics of ionization of gaseous oxides; the first ionization potentials of the lanthanide metals and monoxides*, The Journal of Chemical Physics, 60, 2266 (1974).

[14] W. Weltner, Jr. and R. L. DeKock, *Spectroscopy of rare earth oxide molecules in inert matrices at 4.deg.K*, The Journal of Physical Chemistry, 75, 514-525 (1971).

[15] L. L. Ames and R. F. Barrow, *Rotational analysis of absorption bands of CeO*, Proceedings of the Physical Society, 90, 869 (1967).

[16] R. M. Clements, D. Phil. Thesis, Oxford University (1969).

[17] R. F. Barrow, DONNSPEC (1970).

[18] C. Linton, M. Dulick and R. W. Field, *Laser Spectroscopy of CeO - Fluorescence of the C_1-X_1 and D_3-X_3 Systems*, Journal of Molecular Spectroscopy, 78, 428 (1979).

[19] C. Linton, M. Dulick, R. W. Field, P. Carette and R.F. Barrow, *Low lying electronic states of CeO*, The Journal of Chemical Physics, 74, 189 (1981).

[20] C. Linton and M. Dulick, *Optical Optical Double-Resonance Spectra of Cerium Oxide*, Journal of Molecular Spectroscopy, 89, 569 (1981).

[21] C. Linton, J. Chen and T. C. Steimle, *Permanent Electric Dipole Moment of Cerium Monoxide*, Journal of Physical Chemistry, 113, 13379-13382 (2009)

[22] M. Dulick, Ph.D. Thesis, MIT (1982).

[23] L. A. Kaledin, J. E. McCord, M. C. Heaven, *Rotation-Electronic Deperturbation Analysis of the 4f6s Configurational States of CeO*, Journal of Molecular Spectroscopy, 170, 166-171 (1995).

[24] R. W. Field, *Diatomic Molecule Electronic Structure beyond Simple Molecular Constants*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 86, 771 (1982).

[25] M. Dulick, Edmond Murad and R. F. Barrow *Thermochemical properties of the rare earth monoxides*, The Journal of Chemical Physics, 85, 385 (1986).

[26] H. Schall, J. A. Gray, M. Dulick and R. W. Field, *SubDoppler Zeeman spectroscopy of the CeO molecule*, The Journal of Chemical Physics, 85, 751 (1986).

[27] P. Carette & A. Hocquet, *Ligand Field Calculation of the Lower Electronic Energy Levels of the Lanthanide Monoxides*, Journal of Molecular Spectroscopy, 131, 301 (1988)

[28] M. Kotzian, N. Rösch, and M. C. Zerner, *Intermediate neglect of differential overlap spectroscopic studies on lanthanide complexes: I. Spectroscopic parametrization and application to diatomic lanthanide oxides LnO (Ln = La, Ce, Gd, and Lu)*, Theoretical Chemistry Accounts, 81, 201 (1992).

[29] Dadi Dai, Lemin Li, J. Ren, and M.-H. Whangbo, *Description of ligand field splitting in terms of density functional theory: Calculations of the split levels of the 2 F 5/2 and 2 F 7/2 subterms in CeO and CeF under the weak field coupling scheme*, The Journal of Chemical Physics, 108, 3479 (1998).

[30] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, and H. Preuss, *Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements*, Theoretical Chemistry Accounts, 75, 173 (1989).

[31] M. Dolg and H. Stoll, *Pseudopotential study of the rare earth monohydrides, monoxides and monofluorides*, Theoretical Chemistry Accounts, 75, 369 (1989).

[32] M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements*, The Journal of Chemical Physics, 90, 1730 (1989).

[33] M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *The low-lying electronic states of cerium monoxide CeO: ab initio calculations using energyadjusted pseudopotentials and spin-orbit operators*, Journal of Molecular Spectroscopy (Teochem), 231, 243 (1991).

[34] M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds*, Theoretical Chemistry Accounts, 85, 441-450 (1993).

[35] Simón Díaz-Megías and Luis Seijo, *Wood-Boring ab initio model potential relativistic treatment of Ce and CeO,* Chemical Physics Letters, 299, 613–622 (1999).

[37] Takashi Tsuchiya, Takahito Nakajima, Kimihiko Hirao and Luis Seijo, *A third-order Douglas–Kroll ab initio model potential for the Lanthanides*, Chem. Phys. Letters, 361, 334–340 (2002).

[38] H. Moriyama, H. Tatewaki and S. Yamamoto, *Electronic structure of CeO studied by a four-component relativistic configuration interaction method*, The journal of chem. Phys., 138, 224310 (2013).

[39] X. Cao and M. Dolg, *Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials*, J. Chem. Phys. 115, 7348 (2001).

[40] O.B. Roos, R.Lindh, P.A. Malmqvist, V. Veryazov, P.O. Widmark, *"Main Group Atoms and Dimers studied with a New Relativstic ANO Basis set*", the Journal of Physical Chemistry, A, 108, 2851-2858 (2004).

[41] T. R. Cundari and W. J. Stevens, *Effective core potential methods for the lanthanides*, J. Chem. Phys. 98, 5555 (1993).

[42] W. C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan, *Atomic energy levels - the rare earth elements. (The spectra of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, and lutetium)*, Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS 60, 422 (1978).

[43] C. E. Moore, *Tables of spectra of hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen atoms and ions*, Gallagher JW editor. CRC series in evaluated data in atomic physics. Boca Raton, 339 (1993)

[44] P. M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*, Phys. Rev., 34, 57 (1929).
[45] Robert J.Le Roy, *LEVEL: A computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 186, 167-178 (2017).
[46] Wu, Z. J.; Guan, W.; Meng, J.; Su, Z. M. *J. Cluster Sci.*, *18*, 444 (2007).

Chapter 3 : Étude théorique du monofluorure de Cérium $^{140}Ce^{19}F$

Le troisième chapitre concerne l'étude théorique de la structure électronique de la molécule de monofluorure de Cérium CeF. Le spectre de CeF est très complexe à cause de la forte densité d'états électroniques de basse énergie qui résultent des orbitales atomiques *4f* et *5d* partiellement remplies du Cérium. De plus, les spectres sont affectés les grands spin nucléaires et par les nombreux isotopes stables significativement abondants du Cérium [6]. Plusieurs études [1-10] ont montré que tous les états les plus bas appartiennent à l'une des quatre configurations de $Ce^{+}F^{-}$ suivantes : $4f6s^2$, $4f5d6s$, $4f5d^2$ et $4f^26s$.

Contrairement à CeO, la molécule CeF est moins étudiée. Nous comptons actuellement à 4 états étudiés expérimentalement mais la nature de l'état fondamental reste à ce jour non confirmée. Deux états ont été proposés comme candidat : le $^2\Phi$ et le ^4H.

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de nos calculs avec les méthodes ab initio CASSCF/ ICMR effectués pour la molécule CeF. Deux modèles théoriques ont été considérés avec et sans couplage spin-orbite dans le but de déterminer la nature de l'état fondamental et de décrire les états excités.

I. Historique

A. Sur le plan expérimental

La première bande moléculaire attribuée à la molécule CeF a été observée en 1977 par Lumley [1] en absorption à très haute température. Cette bande est à 5679,4 Å et son état supérieur est situé à 17607 cm^{-1}. Leyland [2] a répété en 1983 les mêmes observations sur toute la région de longueur d'onde visible et n'a trouvé que cette bande dégradée rouge dans le spectre d'absorption du CeF. Après ces deux études, plusieurs études ont été élaborées sur la bande observé à 5679,4 Å en utilisant différentes méthodes.

Clements et Barrow [3] ont effectué une analyse rotationnelle de cette bande. Cette analyse a abouti à la détermination des constantes spectroscopiques des deux états constituant cette transition ; l'état supérieur Ω' situé à 17592,708 cm^{-1} (R_0=2,0735 Å, ω=474 cm^{-1}, B_0=0,2344 cm^{-1} et D_0=2,30x10^7 cm^{-1}) et l'état inférieur Ω" (R_0=2,0484 Å, ω=589 cm^{-1}, B_0=0,2401 cm^{-1} et D_0=1,60x10^7 cm^{-1}). L'état inférieur Ω" a été identifié comme un état Ω=3,5 et a été supposé être l'état fondamental électronique de la molécule CeF. Cependant, comme les raies ont été explorées dans l'absorption à haute température, cela n'a pas pu être confirmé. Clements et Barrow [3] ont aussi suggéré que le niveau inférieur est un état de type $^2\Phi_{5/2}$ résultant de la configuration $Ce^+(4f6s^2)$ $F(2p^6)$. De plus, les auteurs ont détecté des perturbations dans les états supérieurs et ont signalé deux têtes de bandes très proches ; une à 17602,21 cm^{-1} et l'autre à 17602,07 cm^{-1}.

En 1991, Azuma et *al.* [4] ont étudié cette bande en utilisant la fluorescence laser à faisceau moléculaire sans doppler. Ils ont déterminé les constantes spectroscopiques de l'état supérieur Ω' de cette transition (T_e=17592,689 cm^{-1}, B_0=0,2346 cm^{-1} et D_0=2,79x10^7 cm^{-1}) et celles de l'état inferieur Ω" (B_0=0,2403 cm^{-1} et D_0=1,81x10^7 cm^{-1}). Les constantes sont en accord avec celles trouvées par Clement et Barrow [3]. Les auteurs ont confirmé que l'état le plus bas est un état Ω"=3,5 et ont suggéré que l'état supérieur est un état Ω'=4,5 et donc la bande enregistrée à 17593 cm^{-1} est de type Ω'=4,5 ← Ω"=3,5.

Mc Carthy et Field [5] ont élaboré, en 1992, une spectroscopie de rotation magnétique qui est une technique basée sur l'absorption pour étudier aussi la bande trouvée à 5679,4 Å. Leur expérience a confirmé la suggestion d'Azuma et *al.* [4] que l'état supérieur de la transition est de type Ω'=4,5.

En 1996, Bloch et *al.* [6] ont effectué des expériences de spectroscopie laser sur le spectre du monofluorure de Cérium. Ces expériences ont pu rétablir les deux états (l'état excité Ω'=4,5 à

17592,69 cm^{-1} et l'état fondamental Ω"=3,5) de la bande précédemment observée à 5679,4 Å et prédire deux nouveaux états : un état Ω=4,5 situé à 765 cm^{-1} et un état attribué provisoirement Ω=3,5 à 1706 cm^{-1}. De plus, leur expérience a démontré que la configuration principale des trois états les plus bas de CeF est $4f5d6s$ et que le seul état excité déterminé auparavant à ~17593 cm^{-1} (le Ω'=4,5) appartient à la configuration $4f5d6p$. Les auteurs ont aussi approuvé que la constante ω_e est d'environ 550 cm^{-1}. Analogiquement aux études expérimentales et théoriques précédentes, Bloch et *al.* [6] ont trouvé que l'état le plus bas est un Ω"=3,5. Ils ont supposé l'existence de plusieurs « superconfigurations » et ont détecté que l'état ^4H appartenant à la configuration $4f5d6s$ est le plus bas. Dans leur article, Bloch et *al.* [6] ont réalisé un calcul de théorie de champ de ligand incluant le couplage spin-orbite pour les quatre états trouvés antérieurement. De plus, ils ont traités huit superconfigurations différentes ($4f5d6s$, $4f6s^2$, $4f5d6p$, $4f^2(^3H)6s$, $4f5d^2(^3F)$, $4f^2(^3H)5d$, $4f^2(^3H)6p$ et $4f6s6p$) et ont donné les énergies de tous les états Ω inférieures à 38000 cm^{-1} appartenant à ces superconfigurations. Ils ont également défini l'état parent Λ de l'état Ω le plus bas de chaque superconfiguration. Similairement à leur résultat expérimental, le $^4H_{7/2}$ a été aperçu comme l'état fondamental de CeF et le $^2\Phi_{5/2}$ comme premier état excité situé à 1544 cm^{-1}.

En comparant les énergies des quatre états observés par spectroscopie laser et les énergies calculées via les méthodes LFT, une erreur de plus de 20% a été obtenue (l'état Ω=4,5 a été visé à 765 cm^{-1} mais le calcul LFT a donné une énergie égale à 705 cm^{-1} et pour l'état Ω=4,5 trouvé expérimentalement à 1706 cm^{-1}, ils l'ont prédit à 1500 cm^{-1}). Ils ont aussi mentionné que cette erreur augmentait de plus en plus quand l'énergie augmentait.

B. Sur le plan théorique

Comme mentionné dans le chapitre précédent, Dolg et Stoll [7] ont été les premiers à effectuer des calculs ab initio, en 1989, pour déterminer la structure électronique des monohydrures, monoxydes et monofluorures de lanthanide. Ils ont utilisé des pseudopotentiels non relativistes et quasi-relativistes ajustés en énergie pour des sous-configurations fixes $4f$ ainsi que des ensembles de bases de valence optimisés. Ce calcul a permis d'établir la position d'équilibre (R_e=2,159 Å), la fréquence de vibration (ω_e=532 cm^{-1}), l'énergie de dissociation (D_e=5,48 eV) et le moment dipolaire permanent (μ_e=3,13D) de l'état le plus bas ayant une superconfiguration $(4f)\sigma^2$. Quatre ans plus tard, Dolg et *al.* [8] ont effectué deux calculs d'interaction de configurations pseudo-potentielles quasi-relativistes pour la superconfiguration $4f\sigma^2$ de CeF en

tenant compte du couplage spin-orbite. Le premier calcul considère les orbitales 4f explicitement dans la couche de valence tandis que le deuxième calcul traite les orbitales 4f dans le cœur. Sept états Ω ont été déterminés dans la gamme d'énergie 0-4300 cm^{-1}. Les constantes spectroscopiques correspondantes ont été établies et l'état le plus bas s'est avéré être Ω=2,5 pour cette superconfiguration.

En 1991, Gotkis [9] a proposé un modèle électronique simple pour prédire la configuration électronique, les constantes moléculaires et les énergies d'ionisation des monohalogénures de lanthanide. Ce modèle théorique a montré que CeF appartenait au groupe contenant l'ion Ln^+ avec la configuration $4f^n6s^2$ et a conduit à une nouvelle configuration possible pour CeF ; la configuration $\sigma_{6s}[Ce^{2+}(4f5d)F]$. Comme les molécules de monofluorure de lanthanide appartiennent à deux groupes structurels ; celles avec le cœur f^n et celles avec le cœur f^{n-1}, Gotkis a étudié l'état le plus bas de chacune de ces deux configurations. Il a trouvé le $^4H_{7/2}$ pour la configuration $Ln^+[4f^n(\sigma_{6s})^2]F^-$ et le $^2\Phi_{5/2}$ pour $Ln^+[4f^{n-1}(\sigma_{6s})^2]F^-$ (cet état a été identifié comme le plus bas si ce n'est pas l'état fondamental). Il a également affiché les R_e, T_e et ω_e de ces deux états : $^2\Phi_{5/2}$ (T_e=1200±1200 cm^{-1}, R_e=2,018 Å, ω_e=576 cm^{-1}) et $^4H_{7/2}$ (T_e=6500±1200 cm^{-1}, R_e=2,138 Å, ω_e=476 cm^{-1}). Les constantes spectroscopiques R_e et ω_e du $^2\Phi_{5/2}$ s'accordent bien avec celles données par Clements et Barrow [3].

Kaledin et *al.* [10] ont exécuté en 1996 des calculs de théorie des champs de ligand de la structure électronique des monohalogénures de lanthanide. Ils ont pu déterminer 14 états Ω en dessous de 2500 cm^{-1} et l'état Ω le plus bas de 11 différentes configurations de CeF. Dans un article ultérieur [11], ces calculs ont été définis à partir de données thermochimiques pour estimer les énergies de dissociation et les potentiels d'ionisation de tous les monohalogénures de lanthanide.

En 1998, Dai et *al.* [12] ont combiné la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec la théorie du champ de ligand (LFT) en couplage faible pour calculer les niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ associés à la configuration $4f^n6s^2$. Ceux-ci sont divisés en trois et quatre niveaux respectivement. Les énergies de ces sept niveaux Ω ont été comparés à celles trouvées par Bloch et *al.* [6] pour la configuration $4f^n6s^2$ relativement à Ω=2,5 et elles sont en très bon accord.

Wasada-Tsutsui et *al.* [13] ont étudié les états excités les plus bas de CeF en utilisant la méthode de Dirac-Fock-Roothaan (DFR) et des calculs d'interaction de configurations d'excitations simple et double relativistes (CISD) à quatre composants dans l'approximation réduite du cœur gelé (ARNG). Ils ont pu identifier, dans la gamme d'énergie 0-22000 cm^{-1}, 35 états Ω appartenant à quatre configurations différentes ($4f5d$, $4f6s^2$, $4f5d6s$ et $4f5d6p$). Leurs calculs d'IC pour sept distances internucléaires comprises entre 2,7 et 6 Å ont permis de tracer les courbes d'énergie

potentielle de 7 états Ω; les 4 états Ω déjà observés (les trois états Ω les plus bas perçus par Block et *al.* [6] et l'état Ω=4,5 repéré à 17610 cm^{-1}) et 3 nouveaux états Ω (deux Ω=2,5 et un Ω=1,5). En ajustant une fonction de potentiel de Morse aux points calculés, ils ont pu estimer les constantes spectroscopiques de tous ces états Ω, parmi lesquels les 4 états Ω précédemment évoqués ; l'état fondamental Ω=3,5 (R_e=2,084Å et ω_e= 539 cm^{-1}), le premier état excité Ω=4,5 (T_e =2573 cm^{-1}, R_e=2,085Å et ω_e= 533 cm^{-1}), l'état Ω=3,5 (T_e =4178 cm^{-1}, R_e=2,074 Å et ω_e= 530 cm^{-1}) et l'état Ω=4,5 trouvé à 17610 cm^{-1} (T_e =17720 cm^{-1}, R_e=2,211 Å et ω_e= 475 cm^{-1}). En comparant avec Bloch et *al.* [6], ils ont trouvé que leurs constantes R_e et ω_e étaient en bon accord mais leurs énergies T_e étaient grandes par rapport au résultat expérimental. Identiquement à l'expérience, ils ont perçu la configuration $4f^5d^16s^1$ pour l'état fondamental et les deux états excités les plus bas et la configuration $4f^5d^16p^1$ pour l'état Ω=4,5 à 17610 cm^{-1}. De plus, ils ont noté que la liaison entre le Ce et le F est trop ionique et que la liaison dans l'état fondamental et les états excités de CeF est significativement influencée par les distributions des électrons 6*s* et 5*d* entre le Ce et le F.

À notre connaissance, la dernière étude théorique de la structure électronique de CeF a été publiée en 2008 par Tatewaki et *al.* [14]. Dans leur article, ils ont principalement abordé les quatre états Ω trouvés antérieurement en utilisant des calculs de théorie de perturbation quasi dégénérée relativiste multiconfiguration à quatre composants, en supposant l'approximation réduite du cœur gelé. Ils ont présenté deux études, une pour CeF neutre et une pour CeF^+. 11 états Ω ayant des énergies inferieures à 7500 cm^{-1} ont été trouvés et leurs constantes spectroscopiques ont été calculées. Les résultats de CeF^+ sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Les énergies T_e obtenues par Tatewaki et *al.* [14] sont plus proches des énergies conçues par Bloch expérimentalement que celles de Wasada-Tsutsui et *al.* [13].

II. Méthodes de calculs

À la lumière des études expérimentales et théoriques antérieures de la molécule CeF [1-14], il est évident que le choix du modèle théorique est difficile. Expérimentalement, seuls 4 états Ω ont été observés et l'un d'entre eux a été attribué à partir des calculs LFT [6]. Théoriquement, 8 états dans la représentation $^{2s+1}\Lambda^{+/-}\Omega$ ont été trouvés par Bloch et *al.* [6] en dessous de 25500 cm^{-1} et un grand nombre d'états Ω, appartenant à 8 différentes configurations, a été retrouvé dans la gamme d'énergie 0-38000 cm^{-1}.

Le but de notre étude est donc de trouver un modèle théorique qui peut rétablir les états observés avec précision et d'examiner l'attribution Ω=3,5 suggérée par Block et *al.* [6] pour l'état situé à 1706 cm^{-1}. Une fois cela accompli, nous pourrons étendre le calcul et caractériser d'autres états excités dans les deux représentations $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$ et $\Omega^{+/-}$.

La structure électronique de la molécule CeF est déterminée de la même manière que CeO ; les méthodes CASSCF/ICMR à simple et double excitations (CISD) sont utilisées avec la correction de Davidson (+Q) pour le calcul de la structure électronique via le progiciel MOLPRO en symétrie C_{2v}.

A. Les fonctions de bases atomiques

La configuration électronique fondamentale du Fluor neutre ^{9}**F** est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ et celle de **Ce** est $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$. L'atome du cérium et l'atome de fluor sont dans leur état fondamental lorsque la distance internucléaire les séparant est grande mais au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre, un électron de Ce se déplace vers F produisant ainsi la molécule Ce^+F^- ionique. L'orbitale portant cet électron pourrait être l'orbitale 4*f*, 5*d* ou 6*s* de Ce, ce qui aboutit à l'existence de plusieurs configurations possibles pour l'état fondamental de CeF. D'après les études expérimentales et théorique précédentes (17,18), deux configurations ont été attribuées à l'état fondamental ; le $Ce^+(4f6s^2)$ et le $Ce^+(4f5d6s)$.

Fonctions de base atomique pour le Cérium ^{58}Ce :

L'atome de cérium est décrit par la même base atomique de Cao et Dolg et l'ECP28MWB de Dolg utilisée pour la molécule CeO (voir chapitre 2 section II.A-1).

Fonctions de base atomique pour le Fluor ^{9}F :

Un ensemble de base double zêta polarisé cohérent à corrélation augmentée (aug-cc-pVDZ) est adopté pour décrire les orbitales atomiques de valence du fluor. C'est une base gaussienne (11s,6p,2d) contractée en [5s,4p,2d] développé par Dunning [15] (cf. Annexe chapitre 3). Aucun potentiel de base efficace n'est utilisé, il s'agit d'un calcul tous électrons.

Au final, 39 électrons seront traités explicitement dans nos calculs pour la molécule CeF.

B. Processus de calcul via MOLPRO

Comme nous l'avons vu dans les chapitres 1 et 2, après le choix de base il y a la construction du modèle théorique qui se compose de trois étapes.

Dans un premier temps, nous avons choisi un modèle similaire à celui de CeO de cette façon, nous pouvons examiner s'il existe des similitudes entre la structure électronique de CeO et celle de CeF. Par suite, le premier modèle (nommé MODI dans ce qui suit) est le suivant :

Étape HF : Le nombre d'orbitales doublement occupées de Ce est 14 (3s, 2p et 1d) et celui de F est 5 (2s et 1p). Ces couches fermées sont distribuées comme [10,4,4,1] dans la représentation irréductible C_{2v}.

Étape MCSCF : les orbitales $4f$ et $5d$ partiellement remplies et l'orbitale virtuelle 7s de Ce sont ajoutées. Le nombre traité d'orbitales actives est alors égale à 13 distribué comme $5a_1$, $3b_1$, $3b_2$ et $2a_2$ noté [5332] dans la symétrie C_{2v}.

Étape CI : afin de minimiser le nombre des orbitales actives, 24 électrons appartenant aux orbitales $4s$, $4p$, $4d$ et $5s$ de Ce et $1s, 2s$ de F sont gelés à l'intérieur du cœur atomique. Ces orbitales sont distribuées en [7221] dans la symétrie C_{2v}. Ainsi 14 électrons seront considérés dans le calcul.

Nous avons testé le MODI en procédant à des calculs ICMR sans le couplage spin-orbite. Nous avons trouvé que l'état fondamental de la molécule CeF est un état $^2\Phi$ appartenant à la configuration $4f6s^2$ avec pour distance d'équilibre R_e = 2,03 Å. Dans ce cas, c'est l'électron de l'orbitale $5d$ de Ce qui est transféré à l'orbitale $2p$ de F. Ce résultat est analogue à celui de CeO (état fondamental $^3\Phi$) et est en accord avec des résultats précédents [3,4,7-9,12]. L'état ^4H appartenant à la configuration $4f5d6s$ est aperçu à 1579 cm^{-1} au-dessus du $^2\Phi$.

Ce résultat contredit le résultat expérimental de Bloch et *al.* [6] et plusieurs théoriques [10,11,13,14] qui, d'après leurs expériences et leurs calculs, ont prédit le ^4H comme l'état fondamental. C'est pourquoi, nous avons élaboré un calcul avec un autre modèle (nommé MODII dans ce qui suit). Il est formé comme suit :

Étape HF : Le nombre d'orbitales doublement occupées des deux atomes est 18 (13 orbitales de Ce (2s, 2p et 1d) et 5 de F (2s et 1p)) distribuées dans la représentation irréductible C_{2v} en [9,4,4,1].

Étape MCSCF : deux orbitales s, une p, une d et une f de Ce sont ajoutées. Nous avons donc 17 orbitales actives distribuées comme $7a_1$, $4b_1$, $4b_2$ et $2a_2$ noté [7442] dans la symétrie C_{2v}.

Étape CI : Parmi les 39 électrons de valence des deux atomes Ce et F, 30 électrons sont gelés dans le cœur. Ces électrons proviennent de 15 orbitales contenant 7σ[Ce : $4s_0$,$5s_0$,$4p_0$,$4d_0$,$5p_0$; F : $1s_0$, $2s_0$, 6π[Ce :$4p_{\pm1}$,$4d_{\pm1}$,$5p_{\pm1}$], 2δ[Ce :$4d_{\pm2}$] distribuées dans la représentation irréductible C_{2v} comme $8a_1$, $3b_1$, $3b_2$ et $1a_2$ noté [8331]. Par conséquent, seuls les 9 électrons dérivant des orbitales 4f, 5d, 6s de Ce et 2p de F sont pris en compte dans le calcul ICMRSD(+Q).
L'état ^{4}H est trouvé comme le plus bas avec ce modèle. Les résultats des deux modèles sont traités dans la section suivante.

III. Résultats et Discussions

Comme nous avons vu dans le chapitre 1, les orbitales moléculaires de Ce^+F^- sont formées à partir des orbitales atomiques du cérium et du fluor. Pour cela, nous allons commencer cette section en présentant le résultat du calcul des états atomiques de Ce et F. Puis, montrer le résultat de nos calculs sans spin-orbite pour les deux modèles MODI et MODII et ensuite celui avec le couplage spin -orbite.

A. Niveaux atomiques

1. L'atome Ce

Le résultat de notre calcul pour les états atomiques de l'atome de Ce a été établi dans le chapitre précédent (voir chapitre 2 section III.A-1).

2. L'atome F

Un calcul ICMR sans et avec spin-orbite pour l'isotope le plus abondant du fluor ^{19}F est exécuté. Le calcul est fait seulement pour les états doublet et quartet. Le résultat avec spin-orbite pour les deux premiers états atomiques est donné dans le tableau 3-1 et est comparé aux valeurs expérimentales tirées des tables du NIST [16].

Nos résultats ont aussi identifié le $^2P_{3/2}$ provenant de la configuration $2s^22p^5$ comme état fondamental de F. L'énergie moyenne de cet état est en harmonie avec celle du NIST ; l'écart est de 8 cm^{-1} seulement. Pour le calcul des énergies moléculaires de la molécule CeF, nous nous intéressons au premier état atomique de F uniquement car le deuxième état ^{4}P est à 102000 cm^{-1} alors que les états que nous avons traités sont dans la gamme d'énergie 0-18000 cm^{-1}.

Terme	J	Exp [16]	Valeur moyenne [16]	ICMR	Valeur moyenne ICMR	ΔE
^{2}P	3/2 1/2	0 404,14	135	0 428,19	143	8
^{4}P	5/2 3/2 1/2	102405,71 102680,44 102840,38	102570	101895,75 102190,04 102311,68	102063	507

Tableau 3-1 : Les énergies atomiques des 2 états les plus bas de ^{19}F comparées à NIST

B. États moléculaires $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$

À notre connaissance, seuls deux états dans la représentation $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$ ont été traités précédemment [1-14]; l'état fondamental et l'état dérivant de la bande observée à 5679,4 Å. D'après nos calculs ICMR (+Q) à simple et double excitations pour les états ayant des énergies inférieures à 10000 cm^{-1}, nous avons identifié 31 états dans la représentation $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$ pour chaque modèle (MODI et MODII). Les distances internucléaires d'équilibres sont comprises entre 2,03 et 2,10 Å pour MODI et entre 2,06 et 2,16Å pour MODII.

1. Les courbes d'énergie potentielle (CEP)

Étant donné les longs temps de calcul (27 heures/point pour MODI et 32 heures/point pour MODII), nous nous sommes limités à un intervalle de point assez restreint. Les figures 3-1 et 3-2 représentent les courbes d'énergie potentielle calculées pour les vingt premiers états doublet $^2\Lambda$ et quartet $^4\Lambda$ des modèles MODI et MODII.

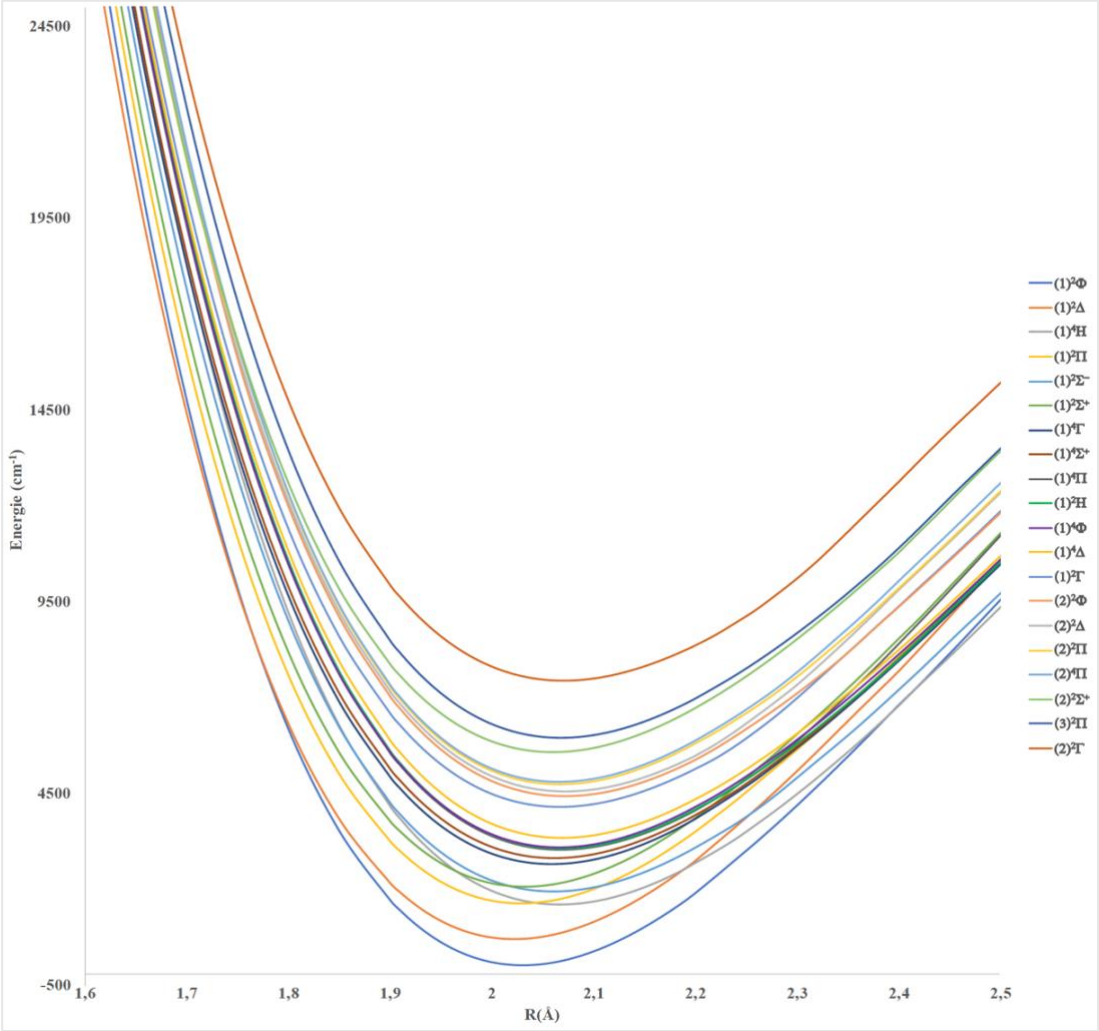

Figure 3-1 : Courbes d'énergie potentielle des vingt premiers états électroniques $^{2,4}\Lambda^{\pm}$ de CeF (MODI)

Les courbes sont présentées dans l'intervalle de distance internucléaire R=1,6 à 2,5Å. Toutes les courbes ont une bonne allure et montrent un puit de potentiel. Cependant, nous pouvons voir que l'allure des courbes de la figure 3-1 est meilleure que celle des courbes de la figure 3-2. Ceci est dû au fait que pour MODII le pas considéré est plus grand. Nous effectuons actuellement pour MODII un calcul avec des ΔR=0,02 Å aux alentours du puit et en parallèle des calculs pour les deux modèles avec des distances R plus élevées pour atteindre la limite de dissociation. Les croisements dans cette zone sont tous normaux. Ce qui est remarquable, c'est que, similairement à CeO, un entassement d'états est confronté entre 0 et 2500 cm^{-1}. Par contre, pour CeF une vingtaine d'états ont été trouvés dans l'intervalle 2500-8500 cm^{-1}.

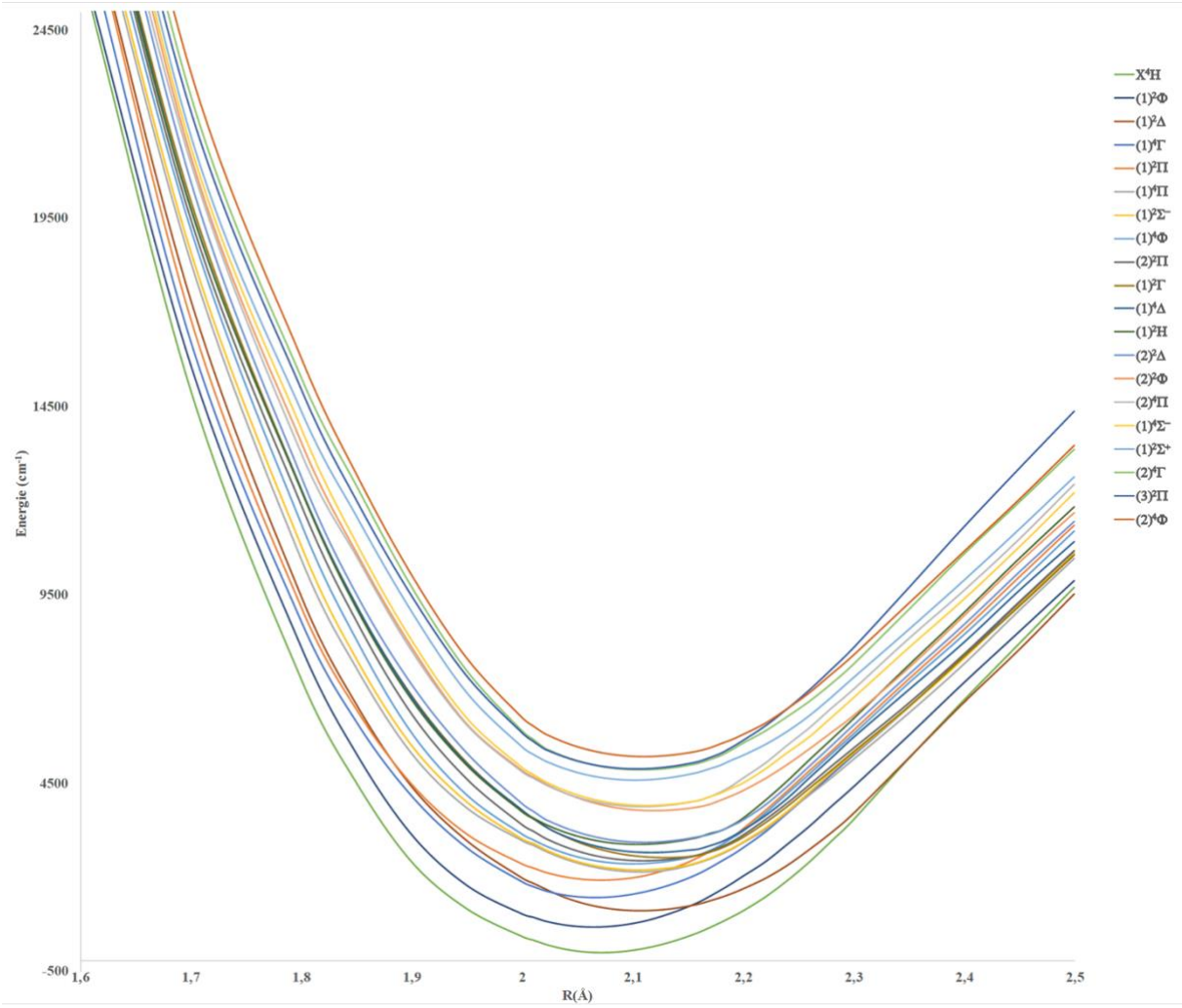

Figure 3-2 : Courbes d'énergie potentielle des vingt premiers états électroniques $^{2,4}\Lambda^{+/-}$ de CeF (MODII)

2. Les constantes spectroscopiques

Les courbes d'énergie potentielles ont été ajustées à des potentiels de Morse dans le même intervalle R=1,6 à 2,5Å pris au-dessus via le programme POLY pour calculer les constantes spectroscopiques des états électroniques. Les tableaux 3-1 et 3-2 résument les constantes spectroscopiques des 31 premiers états $\Lambda^{+/-}$ des deux modèles MODI et MODII respectivement.

	État $\Lambda^{+/-}$	R_e(Å)	T_e (cm^{-1})	ω_e(cm^{-1})	$\omega_e\chi_e$(cm^{-1})	B_e(cm^{-1})
1	$X^2\Phi$	2,034	0	596	1,33	2,8448
2	$(1)^2\Delta$	2,023	748	598	1,38	2,8414
3	$(1)^4H$	2,067	1579	583	1,30	2,7484

4	$(1)^2\Pi$	2,029	1631	598	1,23	2,8421
5	$(1)^2\Sigma^-$	2,061	1929	572	1,31	2,7658
6	$(1)^2\Sigma^+$	2,033	2053	597	1,39	2,8419
7	$(1)^4\Phi$	2,028	2365	592	1,37	2,8423
8	$(1)^4\Gamma$	2,059	2621	578	1,31	2,7704
9	$(1)^4\Sigma^+$	2,061	2783	597	1,33	2,7703
10	$(1)^4\Pi$	2,068	3017	574	1,23	2,7643
11	$(1)^2H$	2,069	3032	575	1,49	2,7463
12	$(1)^4\Delta$	2,067	3083	576	1,56	2,7444
13	$(1)^2\Gamma$	2,069	3318	569	1,54	2,7505
14	$(1)^4\Sigma^-$	2,076	4076	586	1,48	2,7541
15	$(2)^2\Phi$	2,065	4160	572	1,34	2,7435
16	$(2)^2\Delta$	2,072	4418	564	1,43	2,7447
17	$(2)^2\Pi$	2,073	4579	563	1,15	2,7511
18	$(2)^4\Pi$	2,066	4717	590	1,39	2,8459
19	$(2)^2\Gamma$	2,066	4769	577	1,26	2,7343
20	$(2)^2\Sigma^+$	2,060	5544	577	1,20	2,7350
21	$(3)^2\Pi$	2,066	5936	587	1,16	2,7504
22	$(3)^2\Gamma$	2,071	6643	564	1,24	2,7505
23	$(3)^2\Delta$	2,083	7437	579	1,23	2,7666
24	$(3)^2\Phi$	2,072	7665	569	1,26	2,7507
25	$(2)^4\Phi$	2,106	7870	575	1,31	2,7549
26	$(2)^4\Delta$	2,104	8028	578	1,37	2,7542
27	$(3)^2\Sigma^+$	2,108	8271	579	1,37	2,7541
28	$(2)^4\Gamma$	2,102	8389	574	1,32	2,7547
29	$(2)^2\Sigma^-$	2,080	9063	587	1,27	2,7606
30	$(4)^2\Pi$	2,072	9271	583	1,26	2,7605
31	$(3)^4\Pi$	2,098	9476	591	1,37	2,8413

Tableau 3-2 : Constantes spectroscopiques des 31 premiers états $\Lambda^{\pm}$ de CeF (MODI)

D'après le calcul ICMRSD+Q, nous avons déterminé 19 états doublet et 12 quartets pour MODI et 17 états doublets et 14 quartets pour MODII. Tous les états ont des énergies référées par rapport à T_e de l'état fondamental inférieures à 10000 cm^{-1}.

	État $\Lambda^{+/-}$	R_e(Å)	T_e (cm^{-1})	ω_e(cm^{-1})	$\omega_e\chi_e$(cm^{-1})	B_e(cm^{-1})
1	X^4H	2,083	0	565	1,36	2,7493
2	$(1)^2\Phi$	2,072	1531	596	1,52	2,8455
3	$(1)^2\Delta$	2,054	1626	591	1,49	2,8484
4	$(1)^4\Gamma$	2,098	1759	593	1,51	2,8527
5	$(1)^2\Pi$	2,071	2264	588	1,51	2,8412
6	$(1)^4\Pi$	2,095	2466	560	1,74	2,7701
7	$(1)^2\Sigma^-$	2,096	2692	559	1,73	2,7653
8	$(1)^4\Phi$	2,112	2730	563	1,65	2,7698
9	$(2)^2\Pi$	2,111	2752	562	1,76	2,7709
10	$(1)^2\Gamma$	2,097	2785	561	1,53	2,7467
11	$(1)^4\Delta$	2,123	2954	548	1,73	2,7662
12	$(1)^2H$	2,093	3021	557	1,72	2,7651
13	$(2)^2\Delta$	2,121	3278	555	1,77	2,7448
14	$(2)^2\Phi$	2,114	3448	549	1,78	2,7434
15	$(2)^4\Pi$	2,102	3793	551	1,71	2,7449
16	$(1)^4\Sigma^-$	2,114	3820	554	1,75	2,7437
17	$(1)^2\Sigma^+$	2,110	4301	554	1,82	2,7236
18	$(2)^4\Gamma$	2,110	4627	547	1,78	2,7506
19	$(3)^2\Pi$	2,109	4785	552	1,70	2,7442
20	$(2)^4\Phi$	2,108	5007	557	1,74	2,7513
21	$(2)^2\Gamma$	2,128	5061	538	1,46	2,7089
22	$(1)^4\Sigma^+$	2,103	5429	553	1,76	2,7435
23	$(1)^4I$	2,116	6777	562	1,71	2,7470
24	$(2)^2\Sigma^-$	2,142	8107	555	1,03	2,7289
25	$(2)^4\Delta$	2,107	8361	533	1,58	2.7468
26	$(2)^4\Sigma^-$	2,143	8462	589	1,84	2,7721

27	$(3)^2\Delta$	2,146	8902	564	1,97	2,7693
28	$(2)^2\Sigma^+$	2,111	9107	556	1,73	2,7441
29	$(3)^2\Phi$	2,145	9238	572	1,06	2,7275
30	$(3)^4\Pi$	2,138	9267	567	1,26	2,7057
31	$(3)^4\Delta$	2,144	9654	577	1,88	2,7756

Tableau 3-3 : Constantes spectroscopiques des 31 premiers états A^{2c} de CeF (MODII)

a) *L'état fondamental :*

Auparavant, deux états ont été identifiés comme étant l'état fondamental de CeF; le $^2\Phi$ et le ^4H. Selon nos calculs ICMR+Q, le modèle MODI a identifié l'état $X^2\Phi$ provenant de la configuration $4f^1 6s^2$ comme fondamental alors que pour MODII c'est l'état ^4H de la configuration $4f^1 5d^1 6s^1$ qui est le plus bas. À partir de ce résultat, nous pouvons suggérer que les orbitales $4d$, $5p$ et $4f$ ont un effet sur la nature de l'état fondamental.

Clements et Barrow [3] ont trouvé le $^2\Phi$ comme état fondamental, nous avons alors comparés les constantes spectroscopiques R_e et ω_e du MODI à leurs valeurs (R_e=2,0484Å et ω_e=589 cm^{-1}). Une erreur relative inférieure à 1% est obtenue. Pour MODII, les constantes spectroscopiques R_e et ω_e sont comparés à celles de Bloch [6] (R_e=2,0484Å et ω_e=544 cm^{-1}). Les erreurs relatives sont ~1% et ~3% respectivement. La constante de rotation B_e est plus précises quand les calculs pour R>2,50Å seront terminés.

b) *La bande dégradée en rouge observée à 5679,4 Å*

Les constantes spectroscopiques de l'état ^4I de la bande observée à 56979,4 Å sont présentées et comparées aux constantes expérimentales dans le tableau 3-4 car dans les tableaux précédents nous n'avons présenté que les états en dessous de 10000 cm^{-1}.

État ^4I	MODI	MODII	Clements [3]	Bloch [6]
R_e(Å)	2,063	2,146	2,074	
T_e (cm^{-1})	17617	17621	17593	17600
ω_e(cm^{-1})	485	492	474	
B_e(cm^{-1})	2,7432	2,7401	2,3440	

Tableau 3-4 : Constantes spectroscopiques de l'état observé à 5679Å comparées à l'expérience [3] et [4]

Les énergies électroniques T_e de l'état ^4I sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales pour MODI et MODII, l'erreur est inférieure à 0,2%. Les autres constantes sont également cohérentes, l'erreur la plus élevée étant de 2% pour MODI et 4% pour MODII.

c) Les 30 états $^2\Lambda$ et $^4\Lambda$ les plus bas :

A notre connaissance, il n'existe pas de calculs pour les états $\Lambda^{+/-}$ les plus bas. La seule séparation connue c'est celle de ^4H-^2F et qui est égale à 1544 cm^{-1} [6]. Nos deux calculs ont conduit à une séparation Δ de l'ordre de 1500 cm^{-1}. Cette Δ est en bon accord avec celle de Bloch et *al.* [6].

Nous pouvons remarquer que les positions d'équilibre R_e des 30 états du MODII sont un peu décalées vers la droite par rapport à celles du MODI ; pour MODI, les distances internucléaires sont comprises entre 2,023 et 2,108Å alors que pour MODII elles le sont entre 2,063 et 2,146Å. La constante vibrationnelle harmonique ω_e est de l'ordre de 560 -590 cm^{-1} pour MODI et de l'ordre de 530 -590 cm^{-1} pour MODII. La constante de rotation B_e varie de 2,7040 à 2,8450 cm^{-1} pour les deux modèles. Nous pouvons aussi constater que le classement des états diffère entre les deux modèles.

3. Les moments dipolaires de transition

A partir des fonctions d'onde CASSCF, nous avons identifié les moments dipolaires de transition (MDT) en respectant les règles décrites au chapitre I. Les figures 3-3, 3-4, 3-5 et 3-6 évoquent les MDT autorisés à la distance internucléaire d'équilibre entre les états doublet $^2\Lambda$ et entre les états quartet $^4\Lambda$ pour les modèles MODI et MODII.

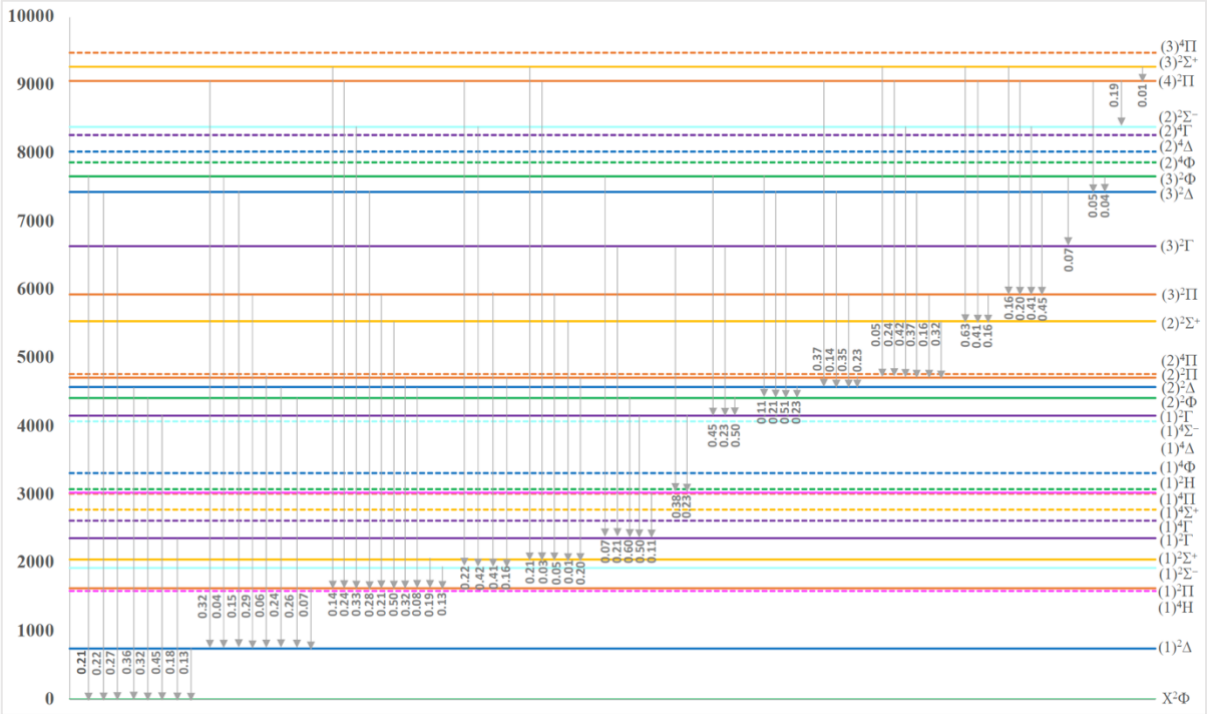

Figure 3-3 : Les moments de transition dipolaires entre les états $^2\Lambda$ de CeF à R_e = 2,034 Å (MODI)

Nous pouvons clairement remarquer que les transitions entre les états $^2\Lambda$ (figure 3-3 et figure 3-4) sont des transitions faibles pour les deux modèles ; la transition la plus élevée est de 0,60 Debye. Les transitions entre les états $^4\Lambda$ (figure 3-5 et figure 3-6) sont un peu plus élevées. Deux transitions intenses sont repérées : la première c'est $(2)^4\Phi \rightarrow (1)^4\Gamma$ avec un moment dipolaire de transition 1,17 Debye et la deuxième c'est $(3)^4\Pi \rightarrow (1)^4\Sigma^-$ avec un moment égal à 0,96 Debye.

En général, pour tous les états inférieurs à 10000 cm^{-1} les moments dipolaires de transition sont petits, cela peut être à l'origine du manque de données expérimentales pour les états $\Lambda^{+/-}$.

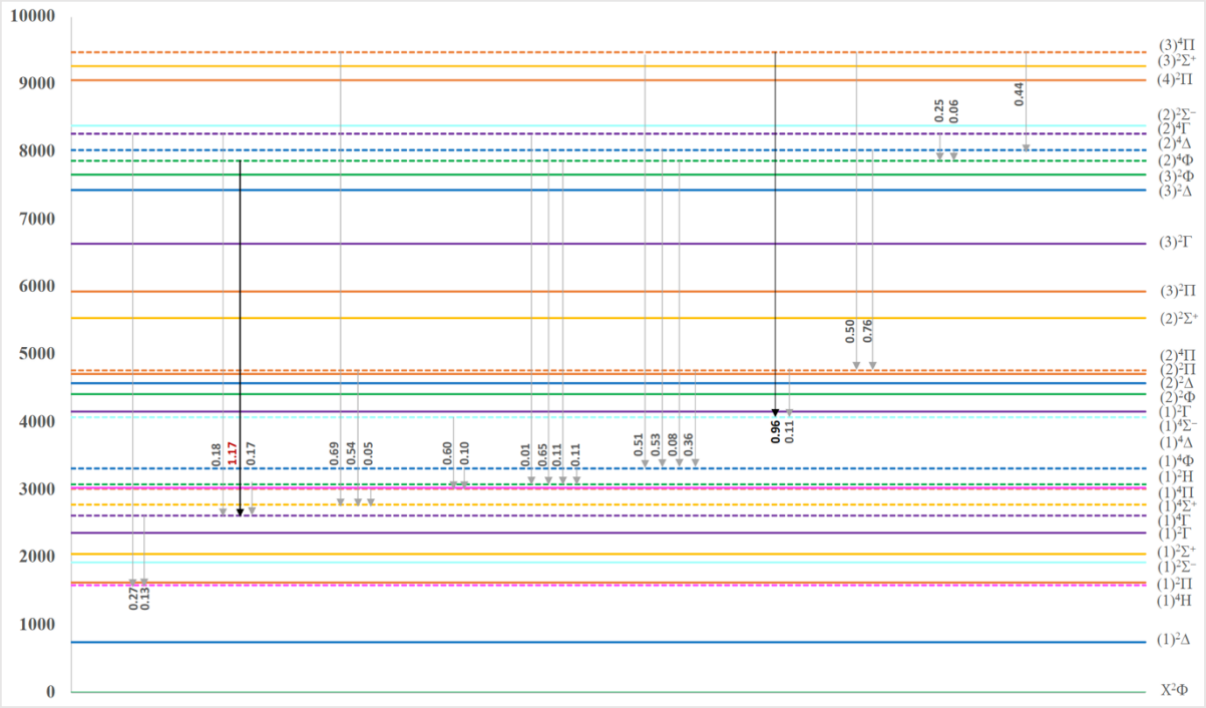

Figure 3-4 : Les moments de transition dipolaires entre les états ¹Λ de CeF à R_e = 2,034 Å (MODI)

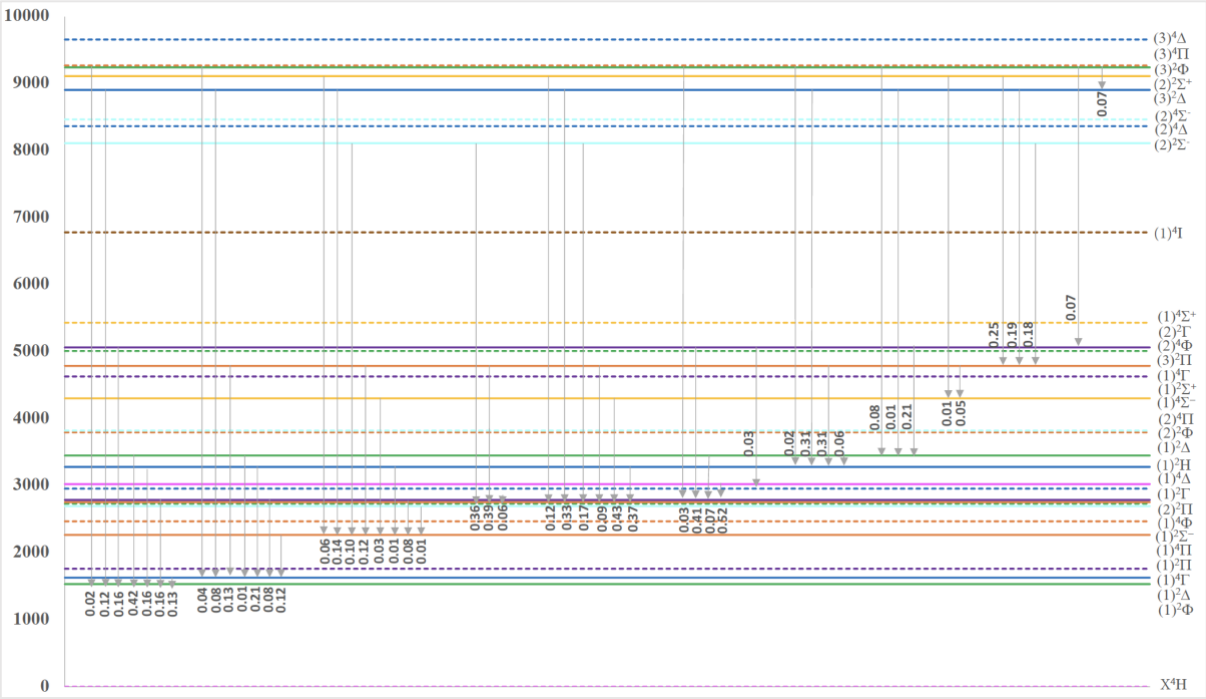

Figure 3-5 : Les moments de transition dipolaires entre les états ²Λ de CeF à R_e = 2,072 Å (MODII)

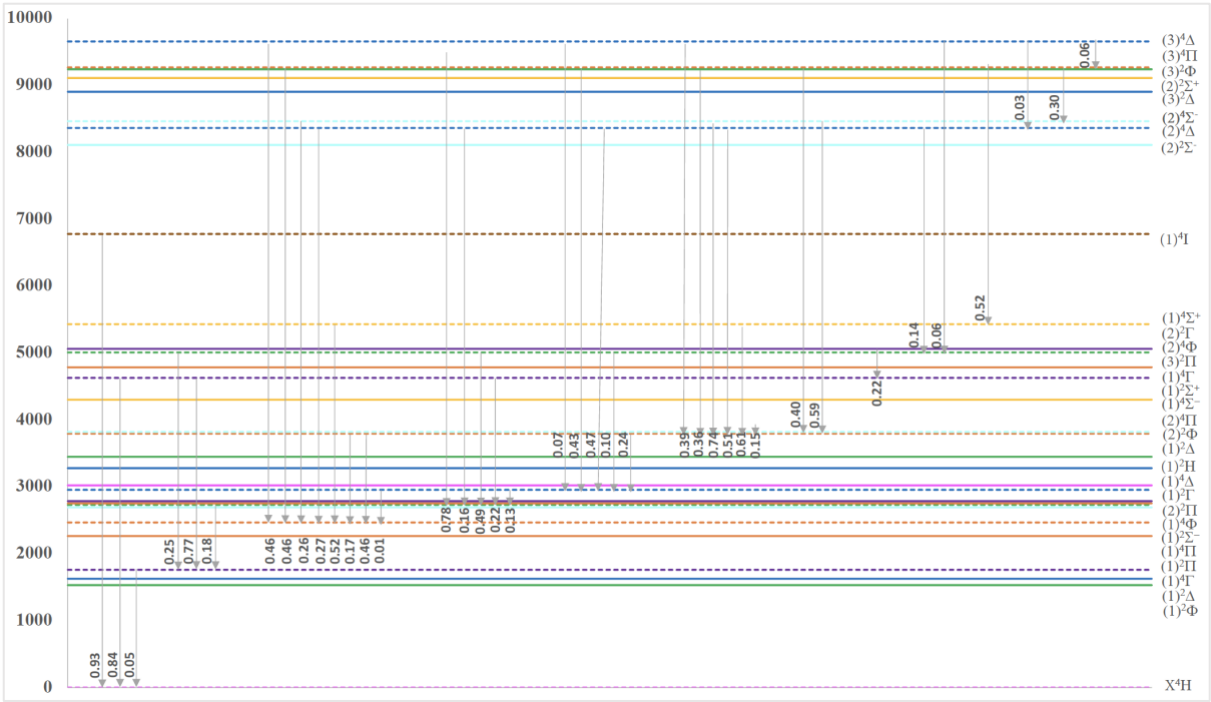

Figure 3-6 : Les moments de transition dipolaires entre les états ¹Λ de CeF à R_e = 2,072 Å (MODII)

D. Composantes $\Omega^{+/-}$

Puisque toutes les études précédentes considèrent le couplage spin-orbite, il était incontestable d'élaborer des calculs incluant le couplage spin-orbite. Pour ces calculs, l'ECP28 était notre seul choix car, à notre connaissance, il n'existe pas d'ECP disponible incluant un opérateur spin-orbite autre que l'ECP28 pour l'atome de Cérium.

Dans cette section, nous présentons le résultat de nos calculs ICMR+Q prenant compte de l'effet spin-orbite pour les deux modèles MODI et MODII. Ce résultat est dérivé du calcul pour les distances internucléaires R=1,80 à 2,20 Å seulement. Nous nous sommes, dans un premier temps, limité à cet intervalle car chaque point prend environ 50 heures de calcul. Cela ne nous permet pas de tracer les puits des courbes d'énergie potentielle des états Ω. Le but de ces calculs préliminaires est d'identifier l'état Ω le plus bas et son état parent Λ pour chaque modèle et de comparer notre diagramme des états Ω à celui trouvé antérieurement expérimentalement [6]. Pour le moment, nous n'avons que les énergies électroniques d'équilibre T_e et les distances internucléaires R_e. Une fois que nous aurons fini le puit des courbes d'énergie potentielle nous calculerons les autres constantes spectroscopiques relatives (ω_e, $\omega_e\chi_e$ et B_e, les moments dipolaires de transition et permanents).

1. Le pourcentage de mélange

D'après nos calculs ICMR+Q avec spin-orbite, 62 états dans la représentation $\Omega^{+/-}$ ont été retrouvés pour MODI et 70 états pour MODII dans la gamme d'énergie 0-10000 cm^{-1}. Les tableaux 3-5 et 3-6 représentent la contribution en pourcentage des état Λ de chacune de ces composante Ω à la distance internucléaire d'équilibre ; pour MODI R_e = 2,032 Å et pour MODII R_e = 2,071 Å.

Ω	$[^{2\Sigma+1}\Lambda^{+/-}]$										
2,5	$[X^2\Phi]$	92%	$(1)^2\Phi$;	8%	$(1)^2\Delta$						
1,5	$[(1)^2\Delta]$	85%	$(1)^2\Delta$;	15%	$(1)^2\Pi$						
3,5	$[(1)^4H]$	84%	$(1)^4H$;	16%	$(1)^4\Gamma$						
0,5	$[(1)^2\Pi]$	66%	$(1)^2\Pi$	32%	$(1)^2\Sigma^+$;	1%	$(1)^4H$;	1%	$(1)^2\Sigma^-$		
0,5	$[(1)^2\Sigma^+]$	61%	$(1)^2\Sigma^+$;	38%	$(1)^2\Pi$;	1%	$(1)^2\Sigma^-$				
3,5	$[X^2\Phi]$	97%	$(1)^2\Phi$;	3%	$(1)^4H$;						
4,5	$[(1)^4H]$	70%	$(1)^4H$;	14%	$(1)^2H$;	12%	$(1)^4\Gamma$;	4%	$(1)^2\Phi$		
2,5	$[(1)^2\Delta]$	92%	$(1)^2\Delta$	8%	$(1)^2\Phi$						
1,5	$[(1)^4\Phi]$	54%	$(1)^4\Phi$;	34%	$(1)^4\Delta$;	7%	$(1)^2\Sigma^-$;	3%	$(1)^4\Gamma$;	2%	$(1)^4\Sigma^+$
5,5	$[(1)^4H]$	42%	$(1)^4H$;	40%	$(1)^2\Sigma^-$;	11%	$(1)^4\Gamma$;	4%	$(1)^2H$;	3%	$(1)^4\Phi$
0,5	$[(1)^2\Sigma^-]$	46%	$(1)^2\Sigma^-$;	37%	$(1)^4H$;	9%	$(1)^4\Gamma$;	8%	$(1)^4\Phi$		
2,5	$[(1)^4\Phi]$	36%	$(1)^4\Phi$;	28%	$(1)^4\Delta$;	27%	$(1)^4\Gamma$;	9%	$(1)^4\Sigma^+$		
6,5	$[(1)^4H]$	52%	$(1)^4H$;	36%	$(1)^4\Gamma$;	7%	$(1)^4\Phi$;	5%	$(1)^4\Delta$		
4,5	$[(1)^2H]$	42%	$(1)^2H$;	27%	$(1)^4\Gamma$;	23%	$(1)^4H$;	4%	$(1)^4\Pi$;	4%	$(1)^4\Phi$
1,5	$[(1)^2\Pi]$	84%	$(1)^2\Pi$;	16%	$(1)^2\Delta$						
2,5	$[(1)^4\Gamma]$	47%	$(1)^4\Gamma$;	26%	$(1)^4\Phi$;	12%	$(1)^4\Delta$;	8%	$(1)^4\Pi$;	7%	$(1)^4H$
3,5	$[(1)^4\Gamma]$	38%	$(1)^4\Gamma$;	34%	$(1)^2H$;	12%	$(1)^4\Delta$;	9%	$(1)^4\Sigma^+$;	7%	$(1)^4H$
0,5	$[(1)^4\Sigma^+]$	56%	$(1)^4\Sigma^+$;	39%	$(1)^4\Pi$;	3%	$(1)^4\Gamma$;	2%	$(1)^2H$		
4,5	$[(1)^4\Gamma]$	36%	$(1)^4\Gamma$;	28%	$(1)^4\Pi$;	22%	$(1)^4\Delta$;	14%	$(1)^4\Sigma^+$		
0,5	$[(2)^2\Sigma^+]$	63%	$(2)^2\Sigma^+$;	30%	$(1)^2\Pi$;	7%	$(1)^4\Sigma^+$				
5,5	$[(1)^4\Gamma]$	34%	$(1)^4\Gamma$;	31%	$(1)^4\Sigma^+$;	13%	$(1)^4\Pi$;	12%	$(1)^4\Delta$;	10%	$(1)^4\Phi$
1,5	$[(1)^4\Sigma^+]$	52%	$(1)^4\Sigma^+$;	41%	$(1)^4\Pi$;	7%	$(1)^4\Gamma$				
0,5	$[(1)^4\Pi]$	53%	$(1)^4\Pi$;	35%	$(1)^4\Sigma^+$;	7%	$(1)^4\Gamma$;	5%	$(1)^4\Delta$		
1,5	$[(1)^4\Pi]$	52%	$(1)^4\Pi$;	27%	$(1)^4\Sigma^+$;	15%	$(1)^4\Gamma$;	6%	$(1)^4\Delta$		
3,5	$[(1)^2\Gamma]$	67%	$(1)^2\Gamma$;	21%	$(1)^4\Phi$;	9%	$(1)^4\Pi$;	3%	$(1)^4\Delta$		
2,5	$[(1)^4\Pi]$	48%	$(1)^4\Pi$;	26%	$(1)^4\Phi$;	22%	$(1)^4\Gamma$;	4%	$(1)^2H$		
3,5	$[(1)^4\Phi]$	53%	$(1)^4\Phi$;	28%	$(1)^4\Delta$;	15%	$(1)^4\Pi$;	4%	$(1)^4\Gamma$		
0,5	$[(1)^4\Delta]$	50%	$(1)^4\Delta$;	48%	$(1)^4\Phi$;	2%	$(1)^4\Pi$				

1,5	$[(1)^4\Delta]$	51%	$(1)^4\Delta$;	29%	$(1)^4\Pi$;	9%	$(1)^4\Gamma$;	7%	$(1)^4\Phi$;	4%	$(1)^4\Sigma^+$
4,5	$[(1)^2\Gamma]$	83%	$(1)^2\Gamma$;	8%	$(1)^4\Phi$;	6%	$(1)^4\Delta$;	3%	$(2)^4\Pi$		
5,5	$[(1)^2H]$	32%	$(1)^2H$;	23%	$(1)^4\Delta$;	20%	$(1)^4\Phi$;	13%	$(2)^4\Pi$;	12%	$(1)^4\Pi$
4,5	$[(1)^4\Phi]$	30%	$(1)^4\Phi$;	26%	$(1)^2H$;	24%	$(1)^4\Delta$;	16%	$(1)^4\Gamma$;	14%	$(2)^4\Pi$
0,5	$[(1)^4\Sigma^-]$	56%	$(1)^4\Sigma^-$;	44%	$(1)^4\Gamma$						
2,5	$[(1)^4\Delta]$	44%	$(1)^4\Delta$;	26%	$(1)^2H$;	12%	$(1)^4\Pi$;	9%	$(1)^4\Phi$;	9%	$(2)^2\Phi$
2,5	$[(2)^2\Phi]$	59%	$(2)^2\Phi$;	39%	$(2)^2\Delta$;	2%	$(1)^4\Delta$				
3,5	$[(1)^4\Delta]$	52%	$(1)^4\Delta$;	41%	$(1)^2H$;	4%	$(1)^4\Pi$;	3%	$(2)^2\Phi$		
1,5	$[(2)^2\Delta]$	49%	$(2)^2\Delta$;	19%	$(2)^2\Phi$;	11%	$(1)^4\Phi$;	11%	$(1)^4\Pi$;	10%	$(1)^4\Delta$
1,5	$[(1)^4\Sigma^-]$	59%	$(1)^4\Sigma^-$;	32%	$(2)^2\Delta$;	9%	$(2)^4\Pi$				
0,5	$[(2)^4\Pi]$	44%	$(2)^4\Pi$;	37%	$(1)^2\Gamma$;	10%	$(1)^4\Phi$;	5%	$(1)^4\Delta$;	4%	$(2)^2\Pi$
0,5	$[(2)^2\Pi]$	49%	$(2)^2\Pi$;	27%	$(1)^4\Phi$;	11%	$(1)^4\Delta$;	8%	$(2)^4\Pi$;	5%	$(3)^2\Pi$
1,5	$[(2)^2\Pi]$	52%	$(2)^2\Pi$;	18%	$(2)^4\Pi$;	16%	$(3)^2\Pi$;	11%	$(1)^4\Delta$;	3%	$(1)^4\Pi$
1,5	$[(2)^4\Pi]$	46%	$(2)^4\Pi$;	24%	$(2)^2\Pi$;	18%	$(1)^4\Phi$;	12%	$(1)^4\Delta$		
3,5	$[(2)^2\Gamma]$	46%	$(2)^2\Gamma$;	39%	$(2)^4\Pi$;	8%	$(1)^4\Delta$;	7%	$(2)^2\Pi$		
4,5	$[(2)^2\Gamma]$	35%	$(2)^2\Gamma$;	30%	$(2)^4\Pi$;	24%	$(2)^2\Phi$;	11%	$(1)^4\Delta$		
2,5	$[(2)^4\Pi]$	60%	$(2)^4\Pi$;	19%	$(1)^2\Gamma$;	12%	$(2)^2\Pi$;	9%	$(1)^4\Delta$		
3,5	$[(2)^2\Phi]$	61%	$(2)^2\Phi$;	15%	$(2)^4\Pi$;	12%	$(1)^2\Gamma$;	12%	$(2)^2\Delta$		
2,5	$[(2)^2\Delta]$	59%	$(2)^2\Delta$;	33%	$(2)^4\Pi$;	8%	$(2)^2\Phi$				
0,5	$[(3)^2\Sigma^+]$	94%	$(3)^2\Sigma^+$;	6%	$(3)^2\Pi$						
0,5	$[(3)^2\Pi]$	80%	$(3)^2\Pi$;	18%	$(2)^2\Pi$;	2%	$(2)^2\Delta$				
1,5	$[(3)^2\Pi]$	84%	$(3)^2\Pi$;	11%	$(2)^2\Pi$;	5%	$(2)^2\Sigma^+$;				
3,5	$[(3)^2\Gamma]$	98%	$(3)^2\Gamma$;	2%	$(2)^2\Phi$						
4,5	$[(3)^2\Gamma]$	97%	$(3)^2\Gamma$;	3%	$(2)^2\Phi$						
1,5	$[(3)^2\Delta]$	54%	$(3)^2\Delta$;	27%	$(2)^4\Pi$;	19%	$(3)^2\Phi$				
2,5	$[(3)^2\Phi]$	68%	$(3)^2\Phi$;	21%	$(3)^2\Delta$	11%	$(2)^4\Gamma$				
0,5	$[(2)^4\Delta]$	45%	$(2)^4\Delta$;	24%	$(3)^2\Phi$;	17%	$(2)^4\Pi$;	14%	$(2)^2\Pi$		
1,5	$[(2)^4\Phi]$	53%	$(2)^4\Phi$;	19%	$(2)^4\Gamma$;	16%	$(3)^2\Gamma$;	12%	$(3)^2\Delta$		
1,5	$[(2)^4\Delta]$	42%	$(2)^4\Delta$;	21%	$(2)^4\Pi$;	20%	$(3)^2\Phi$;	13%	$(2)^2H$;		
2,5	$[(3)^2\Delta]$	51%	$(3)^2\Delta$;	34%	$(2)^4\Pi$;	13%	$(2)^4\Phi$;	2%	$(2)^4\Delta$		
2,5	$[(2)^4\Phi]$	52%	$(2)^4\Phi$;	24%	$(2)^4H$;	14%	(3)2Φ;	10%	$(2)^4\Delta$		
3,5	$[(3)^2\Phi]$	66%	$(3)^2\Phi$;	28%	$(2)^4\Phi$;	6%					
2,5	$[(2)^4\Delta]$	39%	$(2)^4\Delta$;	28%	$(3)^2\Phi$;	22%	$(2)^2H$;	11%	$(3)^2\Pi$		
3,5	$[(2)^4\Delta]$	41%	$(2)^4\Delta$;	26%	$(3)^2\Phi$;	18%	$(3)^2\Phi$;	15%	$(2)^4\Phi$		

Tableau 3-5 : Composition des fonctions d'onde d'état Ω en termes de termes S–Λ (MODI)

Pour le premier modèle, l'état Ω=2,5 est identifié comme étant le plus bas alors que pour MODII l'état Ω=3,5 est l'état fondamental. L'état Ω=2,5 est issu de l'état parent $(1)^2\Phi$ avec un pourcentage de 92% et l'état parent de Ω=3,5 est ^4H avec aussi une contribution élevée, soit un pourcentage de 91%. Ceci est en accord avec les études expérimentales et théoriques précédentes car pour MODI la configuration de l'état fondamental est $4f6s^2$ tandis que pour MODII la configuration est $4f5d6s$. Les états résultants du calcul pour MODI proviennent des deux configurations les plus basses $4f6s^2$ et $4f5d6s$. Il s'ajoute à ces configurations la $4f5d^2$ pour MODII qui est la configuration du $(1)^4I$.

Un calcul plus précis est nécessaire pour pouvoir donner une réponse précise sur la nature de l'état fondamental.

Pour les autres états Ω, nous pouvons remarquer que plusieurs Ω présentent un mélange important. Celui-ci est observé pour 8 composantes du MODI : la composante (6) (Ω=1,5), la (3), (4) et (12) (Ω=2,5), la (4) et (7) (Ω=3,5) et la (3) et (5) (v=4,5). Pour MODII, il y a 16 composantes : la (2), (3), (5), (8), (11) et (14) (Ω=0,5), la (2), (5), (8), (10) et (14) (Ω=1,5), la (3) (Ω=2,5), la (11) (Ω=3,5), la (3) et (8) (Ω=4,5) et la (1) (Ω=5,5). Pour ces composantes, c'est difficile d'affilier avec précision un état parent. Il faut examiner les transitions et la multiplicité du spin pour pouvoir le dévoiler. C'est normal car la molécule CeF appartient au cas c de Hund où l'effet du spin-orbite est élevé et les états sont trop entassés.

Ω	$[^{2\Sigma+1}\Lambda^{+/-}]$										
3,5	$[(1)^4H]$	91%	$(1)^4H$;	9%	$(1)^4\Gamma$						
4,5	$[(1)^4H]$	82%	$(1)^4H$;	8%	$(1)^4\Gamma$						
2,5	$[(1)^4\Gamma]$	88%	$(1)^4\Gamma$;	7%	$(1)^4\Phi$;	5%	$(2)^4\Phi$				
2,5	$[(1)^2\Phi]$	99%	$(1)^2\Phi$;	1%	$(1)^4H$						
1,5	$[(1)^2\Delta]$	86%	$(1)^2\Delta$;	14%	$(1)^2\Pi$						
3,5	$[(1)^4\Gamma]$	49%	$(1)^4\Gamma$;	16%	$(1)^2\Sigma^-$;	14%	$(1)^4\Phi$;	13%	$(2)^4\Phi$;	8%	$(1)^4H$
5,5	$[(1)^4H]$	29%	$(1)^4H$;	18%	$(1)^2\Pi$;	16%	$(2)^2\Pi$;	14%	$(1)^4\Gamma$;	13%	$(1)^4\Phi$
0,5	$[(1)^2\Pi]$	67%	$(1)^2\Pi$;	33%	$(1)^2\Sigma^+$						
0,5	$[(1)^4\Pi]$	34%	$(1)^4\Pi$;	24%	$(1)^4\Sigma^+$;	16%	$(1)^2\Sigma^-$;	14%	$(1)^4\Delta$;	12%	$(1)^4\Gamma$
1,5	$[(1)^4\Pi]$	31%	$(1)^4\Pi$;	26%	$(1)^4\Sigma^+$;	17%	$(1)^4\Delta$;	16%	$(2)^4\Pi$;	10%	$(1)^4\Pi$
1,5	$[(1)^4\Phi]$	47%	$(1)^4\Phi$;	27%	$(1)^4\Sigma^+$;	13%	$(1)^4\Delta$;	13%	$(1)^4\Pi$		
0,5	$[(2)^2\Pi]$	28%	$(2)^2\Pi$;	24%	$(1)^4\Delta$;	20%	$(1)^4\Pi$;	13%	$(1)^4\Sigma^+$;	10%	$(1)^2\Sigma^-$

0,5	$[(1)^2\Sigma^-]$	53%	$(1)^2\Sigma^-$;	29%	$(1)^4\Sigma^+$;	12%	$(1)^4\Pi$;	6%	$(1)^4\Gamma$		
4,5	$[(1)^4\Gamma]$	51%	$(1)^4\Gamma$;	24%	$(1)^4H$;	18%	$(1)^4\Phi$;	7%	$(2)^4\Phi$		
2,5	$[(1)^4\Phi]$	33%	$(1)^4\Phi$;	19%	$(1)^4\Gamma$;	17%	$(1)^2\Gamma$;	16%	$(1)^4\Delta$;	15%	$(1)^4H$
2,5	$[(1)^4\Pi]$	42%	$(1)^4\Pi$;	26%	$(1)^4\Phi$;	12%	$(1)^4\Gamma$;	11%	$(2)^4\Phi$;	9%	$(1)^4\Delta$
3,5	$[(1)^2\Gamma]$	57%	$(1)^2\Gamma$;	17%	$(1)^4\Pi$;	14%	$(2)^2\Pi$;	12%	$(1)^2\Pi$		
6,5	$[(1)^4H]$	98%	$(1)^4H$;	2%	$(1)^4\Delta$						
0,5	$[(1)^4\Delta]$	26%	$(1)^4\Delta$;	23%	$(1)^2\Delta$	21%	$(1)^4\Pi$;	17%	$(1)^4\Phi$;	13%	$(1)^4H$
4,5	$[(1)^2H]$	30%	$(1)^2H$;	22%	$(1)^4\Sigma^-$;	20%	$(2)^4\Pi$;	16%	$(1)^2\Gamma$;	12%	$(1)^4\Sigma^+$
0,5	$[(2)^2\Delta]$	62%	$(2)^2\Delta$;	18%	$(1)^4\Pi$;	17%	$(1)^4\Sigma^-$;	3%	$(1)^2H$		
3,5	$[(1)^2\Phi]$	92%	$(1)^2\Phi$;	8%	$(1)^2\Delta$						
2,5	$[(2)^2\Phi]$	53%	$(2)^2\Phi$;	32%	$(1)^2\Delta$;	15%	$(1)^4\Sigma^-$				
1,5	$[(1)^4\Delta]$	56%	$(1)^4\Delta$;	23%	$(1)^4\Phi$;	21%	$(1)^4\Pi$				
3,5	$[(1)^4\Phi]$	61%	$(1)^4\Phi$;	17%	$(1)^4\Delta$;	14%	$(2)^2\Phi$;	8%	$(1)^4\Sigma^-$		
0,5	$[(2)^4\Pi]$	39%	$(2)^4\Pi$;	19%	$(1)^4\Sigma^+$;	16%	$(1)^4\Delta$;	14%	$(1)^4\Sigma^-$;	12%	$(1)^4\Pi$
0,5	$[(1)^4\Sigma^-]$	36%	$(1)^4\Sigma^-$;	30%	$(1)^2H$;	18%	$(1)^4\Pi$;	8%	$(1)^4\Gamma$;	8%	$(2)^4\Pi$
2,5	$[(2)^4\Gamma]$	94%	$(2)^4\Gamma$;	6%	$(2)^4\Pi$	12%	$(2)^4\Pi$				
2,5	$[(1)^2\Delta]$	90%	$(1)^2\Delta$	10%	$(1)^2\Phi$						
4,5	$[(1)^4\Phi]$	70%	$(1)^4\Phi$;	12%	$(2)^2\Phi$;	10%	$(2)^2\Sigma^+$;	8%	$(1)^4\Gamma$		
1,5	$[(2)^4\Pi]$	36%	$(2)^4\Pi$;	34%	$(1)^4\Delta$;	12%	$(1)^2\Delta$;	10%	$(1)^2H$		
1,5	$[(1)^4\Sigma^-]$	46%	$(1)^4\Sigma^-$;	27%	$(1)^4\Delta$;	14%	$(2)^4\Pi$;	13%	$(1)^4\Phi$		
5,5	$[(1)^4\Gamma]$	70%	$(1)^4\Gamma$;	14%	$(1)^4H$;	10%	$(1)^4\Pi$;	6%	$(1)^4\Delta$		
1,5	$[(1)^2\Pi]$	62%	$(1)^2\Pi$;	20%	$(1)^2\Delta$;	7%	$(2)^2\Pi$;	6%	$(2)^4\Pi$;	5%	$(1)^4\Phi$
2,5	$[(1)^4\Delta]$	43%	$(1)^4\Delta$;	24%	$(1)^4\Sigma^-$;	16%	$(1)^4\Phi$;	9%	$(1)^4\Pi$;	8%	$(2)^4\Pi$
3,5	$[(1)^4\Delta]$	57%	$(1)^4\Delta$;	33%	$(2)^4\Phi$;						
0,5	$[(1)^2\Sigma^+]$	49%	$(1)^2\Sigma^+$;	24%	$(1)^2\Pi$;	16%	$(1)^2\Gamma$;	11%	$(2)^2\Pi$		
1,5	$[(2)^2\Pi]$	37%	$(2)^2\Pi$;	32%	$(1)^4\Pi$;	12%	$(1)^4\Delta$;	10%	$(1)^2\Sigma^+$;	9%	$(1)^2\Gamma$
1,5	$[(2)^4\Phi]$	38%	$(2)^4\Phi$;	18%	$(1)^2\Gamma$;	16%	$(1)^4H$;	14%	$(1)^4\Pi$;	14%	$(2)^2\Pi$
3,5	$[(2)^4\Gamma]$	72%	$(2)^4\Gamma$;	16%	$(2)^4\Phi$;	9%	$(2)^4\Phi$				
0,5	$[(3)^2\Pi]$	92%	$(3)^2\Pi$;	8%	$(2)^2\Pi$						
2,5	$[(2)^4\Phi]$	26%	$(2)^4\Phi$;	23%	$(1)^4\Pi$;	21%	$(1)^4\Delta$;	16%	$(1)^4\Phi$;	14%	$(2)^2\Pi$
3,5	$[(2)^2\Gamma]$	93%	$(2)^2\Gamma$;	7%	$(2)^4\Gamma$						

0,5	$[(1)^4\Sigma^+]$	34%	$(1)^4\Sigma^+$;	26%	$(1)^4\Phi$;	19%	$(2)^2\Sigma^+$;	12%	$(3)^2\Pi$;	9%	$(1)^4\Sigma^-$
3,5	$[(2)^2\Phi]$	52%	$(2)^2\Phi$;	24%	$(1)^4\Phi$;	13%	$(2)^4\Pi$;	11%	$(1)^4\Sigma^-$		
3,5	$[(2)^4\Pi]$	67%	$(2)^4\Pi$;	14%	$(1)^2\Delta$;	12%	$(1)^4\Sigma^-$;	7%	$(2)^4\Delta$		
0,5	$[(2)^4\Delta]$	71%	$(2)^4\Delta$;	29%	$(2)^4\Pi$;						
4,5	$[(1)^2\Gamma]$	42%	$(1)^2\Gamma$;	19%	$(1)^4H$;	19%	$(1)^4\Gamma$;	18%	$(2)^2\Pi$;	2%	$(2)^4\Delta$
1,5	$[(1)^4\Sigma^+]$	39%	$(1)^4\Sigma^+$;	31%	$(1)^4\Phi$;	20%	$(2)^4\Pi$;	10%	$(2)^2\Phi$		
4,5	$[(2)^4\Gamma]$	63%	$(2)^4\Gamma$;	26%	$(2)^4\Phi$;						
1,5	$[(2)^4\Delta]$	69%	$(2)^4\Delta$;	31%	$(2)^4\Gamma$;						
1,5	$[(2)^2\Delta]$	40%	$(2)^2\Delta$;	28%	$(2)^2\Phi$;	12%	$(2)^4\Pi$;	10%	$(1)^4\Delta$;	10%	$(1)^4\Pi$
4,5	$[(1)^4I]$	70%	$(1)^4I$;	22%	$(2)^4\Gamma$;	8%	$(2)^4\Phi$				
5,5	$[(1)^2H]$	64%	$(1)^2H$;	22%	$(2)^4\Pi$;	14%	$(2)^2\Sigma^+$				
3,5	$[(2)^4\Phi]$	38%	$(2)^4\Phi$;	21%	$(1)^4\Phi$;	20%	$(1)^4\Delta$;	13%	$(1)^4\Sigma^+$;	8%	$(1)^4\Pi$
4,5	$[(2)^4\Phi]$	29%	$(2)^4\Phi$;	27%	$(1)^4\Pi$;	22%	$(1)^4\Delta$;	18%	$(1)^4\Sigma^+$;	4%	$(2)^2\Pi$
5,5	$[(2)^4\Gamma]$	97%	$(2)^4\Gamma$;	3%	$(2)^4\Phi$						
1,5	$[(3)^2\Pi]$	72%	$(3)^2\Pi$;	28%	$(2)^2\Sigma^+$						
5,5	$[(1)^4I]$	92%	$(1)^4I$;	8%	$(2)^4\Gamma$						
6,5	$[(1)^4I]$	96%	$(1)^4I$;	4%	$(3)^4\Pi$						
0,5	$[(2)^2\Sigma^-]$	33%	$(2)^2\Sigma^-$;	28%	$(2)^4\Delta$;	19%	$(2)^4\Gamma$;	12%	$(2)^4\Pi$;	8%	$(2)^4\Sigma^-$
2,5	$[(2)^4\Delta]$	64%	$(2)^4\Delta$;	27%	$(2)^2\Sigma^-$;	9%	$(2)^2\Gamma$				
3,5	$[(2)^4\Delta]$	68%	$(2)^4\Delta$;	22%	$(2)^2\Gamma$;	10%	$(2)^4\Sigma^-$				
4,5	$[(2)^2\Gamma]$	92%	$(2)^2\Gamma$;	8%	$(2)^4\Gamma$						
0,5	$[(2)^4\Sigma^-]$	37%	$(2)^4\Sigma^-$;	29%	$(3)^4\Pi$;	28%	$(3)^2\Phi$;	6%	$(2)^4\Phi$		
2,5	$[(3)^2\Delta]$	79%	$(3)^2\Delta$;	21%	$(2)^4\Gamma$						
3,5	$[(3)^2\Delta]$	71%	$(3)^2\Delta$;	16%	$(3)^4\Pi$;	13%	$(2)^4\Gamma$				
1,5	$[(2)^4\Sigma^-]$	34%	$(2)^4\Sigma^-$;	30%	$(2)^4\Gamma$;	27%	$(3)^4\Pi$;	10%	$(1)^4I$		
7,5	$[(1)^4I]$	94%	$(1)^4I$;	6%	$(3)^2\Delta$						
0,5	$[(2)^2\Sigma^+]$	48%	$(2)^2\Sigma^+$;	23%	$(1)^2H$;	14%	$(3)^2\Pi$;	10%	$(2)^4\Sigma^-$;	5%	$(2)^2\Sigma^-$

Tableau 3-6 : Composition des fonctions d'onde d'état Ω en termes de termes S−Λ (MODII)

2. Les 62 états $\Omega^{+/-}$ les plus bas de CeF

Nos calculs ICMR+Q incluant le couplage spin-orbite réalisés avec le programme MOLPRO en symétrie C_{2v} ont conduit à la détermination de 62 états dans la représentation $\Omega^{+/-}$ pour MODI et 70 états $\Omega^{+/-}$ pour MODII dans la gamme d'énergie 0-10000 cm^{-1}. Le résultat de ces calculs pour MODI et MODII sur les trois configurations les plus basses citées ci-dessus est exposé dans les tableaux 3-7 et 3-8 respectivement.

Ω	R_e(Å)	T_e (cm^{-1})
2,5	2,033	0
1,5	2,024	784
3,5	2,068	1523
0,5	2,03	1674
0,5	2,06	1678
3,5	2,033	1746
4,5	2,068	1801
2,5	2,024	1869
1,5	2,029	2434
5,5	2,068	2639
0,5	2,032	2743
2,5	2,029	2773
6,5	2,068	3047
4,5	2,069	3077
1,5	2,03	3089
2,5	2,058	327
3,5	2,058	3340
0,5	2,061	3454
4,5	2,058	3552
0,5	2,067	3567
5,5	2,058	3725
1,5	2,061	3737
0,5	2,066	384
1,5	2,066	3906
3,5	2,07	3925
2,5	2,066	4083
3,5	2,029	4118
0,5	2,077	4188
1,5	2,077	4204
4,5	2,07	4276
5,5	2,069	4379
4,5	2,029	4460
0,5	2,064	4572
2,5	2,077	4867
2,5	2,072	4991
3,5	2,077	5001
1,5	2,073	5164
1,5	2,064	5202
0,5	2,065	5382
0,5	2,066	5480
1,5	2,066	5506
1,5	2,065	5626
3,5	2,061	5727
4,5	2,061	5918
2,5	2,065	5945
3,5	2,072	5977
2,5	2,073	6122
0,5	2,067	6304
0,5	2,071	6632

1,5	2,071	7077
3,5	2,084	7344
4,5	2,084	8277
1,5	2,072	8379
2,5	2,107	8770
0,5	2,109	8935
1,5	2,103	9157

1,5	2,109	9193
2,5	2,072	9366
2,5	2,103	9438
3,5	2,107	9695
2,5	2,109	9731
3,5	2,109	9910

Tableau 3-7 : Les composantes $\Omega^{\pm}$ de CeF situées en dessous de 10000 cm^{-1} (MODI)

De même que pour la molécule de CeO, la division spin-orbite entre les composantes des états quartet n'est pas symétrique ; par exemple pour l'état $(1)^4\Delta$ l'écart entre la première (Ω=0,5) et la deuxième (Ω=1,5) composante et l'écart entre la troisième (Ω=2,5) et la quatrième (Ω=3,5) est de l'ordre de 200 cm^{-1} pour MODI et MODII mais l'écart entre la deuxième (Ω=1,5) et la troisième (Ω=2,5) composante est plus que le double, soit un écart de 650 cm^{-1} pour MODI et MODII. Cette asymétrie est présente à cause de la forte densité d'états très proches donnant naissance à des pourcentages de mélange élevés entre les états voisins (tableau 3-5 et 3-6).

Ω	R_e(Å)	T_e (cm^{-1})
3,5	2,082	0
4,5	2,082	724
2,5	2,097	1045
2,5	2,072	1539
1,5	2,053	1645
3,5	2,097	1754
5,5	2,08	2130
0,5	2,061	2415
0,5	2,094	2547
1,5	2,094	2594
1,5	2,113	2802
0,5	2,11	2979
0,5	2,097	3001
4,5	2,097	3050
2,5	2,113	3130

2,5	2,094	3282
3,5	2,098	3302
6,5	2,082	3468
0,5	2,122	3509
3,5	2,094	3603
0,5	2,12	3629
3,5	2,072	3670
2,5	2,113	3688
1,5	2,122	3727
3,5	2,113	3751
0,5	2,094	3867
0,5	2,114	3901
2,5	2,11	3927
2,5	2,053	3950
4,5	2,113	4000
1,5	2,094	4036

1,5	2,114	4055
5,5	2,097	4197
1,5	2,061	4279
2,5	2,122	4367
3,5	2,122	4552
0,5	2,109	4603
1,5	2,11	4715
1,5	2,107	4810
3,5	2,11	4866
0,5	2,108	4956
2,5	2,107	5190
3,5	2,146	5293
0,5	2,104	5318
3,5	2,113	5365
3,5	2,094	5460
0,5	2,106	5529
4,5	2,098	5582
1,5	2,104	5633
4,5	2,11	5729
1,5	2,106	5890

1,5	2,12	5972
4,5	2,115	6104
5,5	2,094	6255
3,5	2,107	6291
4,5	2,107	6673
5,5	2,11	6865
1,5	2,108	6885
5,5	2,115	6976
6,5	2,115	8240
0,5	2,143	8338
2,5	2,106	8456
3,5	2,106	8711
4,5	2,146	9306
0,5	2,144	9418
2,5	2,141	9476
3,5	2,141	9585
1,5	2,144	9639
7,5	2,115	9712
0,5	2,112	9961

Tableau 3-8 : Les composantes $\Omega^{+/-}$ de CeF situées en dessous de 10000 cm^{-1} (MODII)

Pour MODII, les distances internucléaires R_e sont un peu décalées vers la droite par rapport à MODI. Expérimentalement, les R_e du (1) (Ω=3,5) et (1) (Ω=4,5) sont 2,048 et 2,047Å respectivement [6]. Donc les distances obtenues pour MODI sont plus proches de l'expérience. Pour évaluer nos énergies, nous les avons d'abord comparées aux études précédentes qui ont trouvé que le $^2\Phi_{5/2}$ était l'état fondamental dans le tableau 3-9 puis aux études qui ont déterminé le $^4H_{7/2}$ comme l'état le plus bas dans le tableau 3-10.

$^{2S+1}\Lambda^{+/-}$	Ω	ICMR+Q		Dolg-a [8]	Dolg-b [8]	Dai [12]	Bloch [6]
		MODI	MODII				
$(1)^2\Phi$	2,5	0	0	0	0	0	0
$(1)^2\Delta$	1,5	784	106	807	999	415	413
$(1)^2\Pi$	0,5	1677	876	1445	1757	894	891
$(1)^2\Phi$	3,5	1745	2131	2191	2327	2163	2163
$(1)^2\Delta$	2,5	2639	2411	2867	3150	2461	2452
$(1)^2\Pi$	1,5	3077	2740	3327	3840	2863	2877
$(1)^2\Sigma^+$	0,5	3552	3064	3834	4280	3164	3154

Dolg-a : calcul avec traitement explicite des orbitales 4f
Dolg-b : calcul avec des orbitales 4f dans le noyau pseudopotentiel

Tableau 3-9 : Les composantes Ω des 4 états $^2\Lambda$ les plus bas

Le tableau 3-9 montre nos résultats pour les 7 composantes Ω issus des 4 états $^2\Lambda$ les plus bas : $(1)^2\Phi$, $(1)^2\Delta$, $(1)^2\Pi$ et $(1)^2\Sigma^+$ pour MODI et MODII comparés à une étude expérimentale (Bloch et *al.* [6]) et deux études théoriques (Dolg et *al.* [8] et Dai et *al.* [12]). Notre résultat pour MODI est proche de celui de Dolg-a [8]. Pour MODII, pour tous les états sauf le Ω=1,5 du $(1)^2\Delta$ le résultat est en accord avec Dai et *al.* [12] et Bloch et *al.* [6] ; l'erreur relative la plus élevée est de 5% et c'est pour Ω=1,5 de l'état $(1)^2\Pi$.

Le tableau 3-10 représente une comparaison entre nos valeurs énergétiques et celles trouvées expérimentalement par Bloch et *al.* [6] et théoriquement par Kaledin et *al.* [10] Wasada-Tsutsui et *al.* [13] et Tatewaki et *al.* [14]. Les états Ω traités dans ce tableau proviennent des configurations $4f6s^2$, $4f5d6s$ et $4f5d^2$.

D'après ce tableau, nous pouvons remarquer que nos énergies sont en très bon accord avec celles expérimentales de Bloch et *al.* [6]. Les erreurs relatives sont très petites pour la majorité des états, l'erreur maximale est de 6%. Seul le premier Ω=1,5 présente une erreur remarquable, soit une erreur de 16%.

Ω	T_e (cm^{-1})	Bloch [6]	Kaledin [10]	Wasada-Tsutsui [13]	Tatewaki [14]
3,5	0	0	0	0	0
4,5	724	765	765	2573	839
2,5	1045	1119	1118		1234
2,5	1539	1544	1817	2339	
3,5	1754	1706	1706	4178	2517
1,5	1645	1957	1279	3202	1516
5,5	2130	2049	2049		
0,5	2415	2442	1094	4138	
0,5	2547	2576	1359		
1,5	2594	2588	1446	4396	
1,5	2802	2924	1956		
4,5	3050	3077	2208		2065
2,5	3130	3216		5065	
2,5	3282	3322			
6,5	3468	3439			
0,5	3509	3473	2442		
3,5	3670	3707		4509	3629
1,5	3727	3602		5364	3815
3,5	3751	3640			
0,5	3867	4041			
0,5	3901	4178		6896	
2,5	3927	3970		5815	
2,5	3950	3996			
4,5	4000	4022			4170
1,5	4036	4061			
1,5	4055	4184			
5,5	4197	4360			
1,5	4279	4421			
2,5	4367	4353		6146	
3,5	4552	4584			
0,5	4603	4698			
1,5	4810	4705			
3,5	4866	4740			
2,5	5190	5003		6509	
0,5	5318	5273		8009	
3,5	5460	5375			
1,5	5633	5618			
4,5	5729	5713			
1,5	5890	5798			6243
4,5	6104	6087			
3,5	6291	6174		9582	6936

4,5	6673	6332		9211	
5,5	6976	7172			
6,5	8240	8388			
7,5	9712	9828			

Tableau 3-10 : Comparaison entre nos énergies et celles trouvées précédemment pour les 70 états $\Omega^{+/-}$

Ce résultat est très satisfaisant car nous avons les valeurs les plus proches des valeurs expérimentales. Nous poursuivons actuellement le calcul pour pouvoir tracer l'ensemble des courbes d'énergie potentielle et calculer les autres constantes spectroscopiques.

IV. Conclusion

Pour étudier la structure électronique de la molécule diatomique CeF, deux modèles théoriques ont été adoptés. Ces deux modèles reposent sur les mêmes bases atomiques de Ce et F mais diffèrent par le nombre d'électrons gelés dans le cœur et le choix des orbitales virtuelles. Les calculs réalisés en considérant les méthodes ab-initio CASSCF/ICMR à simple et double excitations avec la correction de Davidson ont abouti à la caractérisation de 31 états dans la représentation $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$ pour chacun des deux modèles MODI et MODII dans la gamme d'énergie 0-10000 cm^{-1}. Tous ces états sont prédits pour la première fois. Précédemment, seulement 3 états $^{2S+1}\Lambda^{+/-}$ ont été étudiés ; l'état $^2\Phi$ qui est l'état le plus bas de la configuration $4f6s^2$, l'état le plus bas de la configuration $4f5d6s$ ^4H et l'état ^4I dérivé de la bande observée à 5679,4Å. Les courbes d'énergie potentielle sont tracés pour les états $^{2,4}\Lambda^{+/-}$ ayant des énergies inférieures à 5000 cm^{-1} et les constantes spectroscopique (R_e, T_e, ω_e, $\omega_e\chi_e$, B_e) sont calculés pour les 31 états $^{2,4}\Lambda^{+/-}$. Pour MODI, l'état fondamental est de type $^2\Phi$ et a une distance internucléaire d'équilibre R_e= 2,034Å. Pour MODII, l'etat le plus bas est le ^4H et R_e=2,083Å. Pour le $^2\Phi$, ^4H et le ^4I, les constantes spectroscopiques sont en harmonie avec celles expérimentales.

Pour cette même gamme d'énergie, un calcul avec spin-orbite a été établi et a mené à l'identification de 62 états dans la représentation $\Omega^{+/-}$ pour MODI et 70 états Ω pour MODII. Les énergies de ces états $\Omega^{+/-}$ sont comparés à celles trouvées antérieurement expérimentalement et théoriquement. Un excellent accord avec les énergies expérimentales données par Bloch est obtenu. L'erreur relative maximale est de 6%.

Un calcul est toujours en cours pour les distances internucléaires supérieures à 2,20Å pour pouvoir tracer les courbes d'énergie potentielle des $\Omega^{+/-}$ et calculer leurs constantes spectroscopiques correspondantes.

V. Références

[1] D. J. W. Lumley, Thesis, Oxford, (1977).

[2] P. C. Leyland, Thesis, Oxford, (1983).

[3] R. M. Clements and R. F. Barrow, *Rotational Analysis of a Vibronic Band of Gaseous CeF*, J. Mol. Spectrosc, 107, 119-123 (1984).

[4] Y. Azuma, W. J. Childs, and K. L. Menningen, *Doppler-Free Laser Spectroscopy of CeF and Observation of Hyperfine Structure*, J. Mol. Spectrosc. 145, 413–419 (1991).

[5] M. C. McCarthy and R. W. Field, *The use of magnetic rotation spectroscopy to simplify and presort spectra: An application to NiH and CeF*, J. Chem. Phys. 96, 7237–7244 (1992).

[6] J. C. Bloch, M. C. McCarthy, R. W. Field, and L. A. Kaledin, *Laser Spectroscopy of Cerium Monofluoride: Ligand Field Assignments of Some 4f 5d6p R 4f 5d6s Transitions*, J. Mol. Spectrosc. 177, in press (1996).

[7] M. Dolg and H. Stoll, *Pseudopotential study of the rare earth monohydrides, monoxides and monofluorides*, Theor Cbim Acta, 75:369-387 (1989).

[8] M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds*, Theor Chim Acta, 85, 441-450 (1993).

[9] I. Gotkis, *Field-Stimulated Electron Promotion from Core 4f Orbital to Out-of-Core σ_{6s} Orbital Phenomenon in Simple Lanthanide Compounds*, The Journal of Physical Chemistry, 95, 6086-6095 (1991).

[10] A. L. Kaledin, M. C. Heaven, R. W. Field, and L. A. Kaledin, *The Electronic Structure of the Lanthanide Monohalides: A Ligand Field Approach*, Journal of Molecular Spectroscopy, 179, 310-319 (1996).

[11] L. A. Kaledin, M. C. Heaven and R. W. Field, *Thermochemical Properties (D^0_0 and IP) of the Lanthanide Monohalides*, Journal of Molecular Spectroscopy 193, 285–292 (1999).

[12] Dadi Dai , Lemin Li , J. Ren , and M.-H. Whangbo, *Description of ligand field splitting in terms of density functional theory: Calculations*, The Journal of Chemical Physics 108 , 3479 (1998).

[13] Yuko Wasada-Tsutsui, Yoshihiro Watanabe and Hiroshi Tatewaki, *Electronic Structures and Bonding of CeF: A Frozen-Core Four-Component Relativistic Configuration Interaction Study*, J. Phys. Chem. A, 111, 8877-8883 (2007).

[14] Hiroshi Tatewaki , Shigeyoshi Yamamoto , Yoshihiro Watanabe , and Haruyuki Nakano, *Electronic structure of CeF from frozen-core four-component relativistic multiconfigurational quasidegenerate perturbation theory*, The Journal of Chemical Physics 128 , 214901 (2008).

[15] Thorn H. Dunning Jr., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*, J. Chern. Phys., Vol. 90, 1007-1023 (1989)

[16] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels as Derived from the Analysis of Optical Spectra – Hydrogen through Vanadium*, Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS 35 Vol. I, 359 (1971).

[17] M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements*, The Journal of Chemical Physics, 90, 1730 (1989).

[18] X. Cao and M. Dolg, *Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials*, J. Chem. Phys. 115, 7348 (2001).

Chapter 4 : Étude théorique de la structure électronique du monoxyde de Lutécium $^{175}Lu^{16}O$

Le quatrième chapitre se concentre sur l'étude théorique de la structure électronique de la molécule de monoxide de Lutétium LuO. Cette molécule est classée comme molécule diatomique lourde car l'atome de lutétium détient des effets de corrélation et relativistes importantes. LuO, comme toutes les molécules contenant des lanthanides, est produite en phase gazeuse à haute température d'où l'intérêt dans la chimie à haute température [1]. Cette molécule porte également un intérêt dans le domaine de l'astrophysique spécialement après l'observation du lutétium dans le spectre solaire par Hartog et *al.* [2] et dans les étoiles du halo galactique pauvres en métal « CS 22892–052 » et « CS 31062–050 » par Sneden et *al.* [3] et Johnson et Bolte [4]. Récemment, le Lu^+ mono-ionisé a été détecté dans le spectre proche ultraviolet de l'étoile pauvre en métal « BD +173248 » [5]. Les caractéristiques spectrales de LuO sont intéressantes pour identifier la présence d'oxydes de terres rares et d'autres composantes dans les atmosphères stellaires et le milieu interstellaire. Plusieurs études ont été élaborées pour examiner la contraction des lanthanides, comprendre le rôle de l'orbitale d en liaisons chimiques et développer des ensembles de base pour les lanthanides [6-10].

Dans notre laboratoire, la structure électronique de LuF [11], LuCl [12], LuI [13] et LuBr [14] a été analysée en s'aidant des méthodes ab initio décrites dans le premier chapitre de ce manuscrit. La structure électronique des molécules LuX présente un défi car l'effet de corrélation causé par la couche d ouverte connectée à la couche $4f$ engendre une structure fine qui influence les spectres de rotation et qui rend les spectres enregistrés très denses et compliqués.

Dans le présent travail, la structure électronique théorique de LuO est étudiée en utilisant les méthodes ab initio CASSCF/ICMR à excitation simple et double et avec la correction de Davidson. Un calcul est effectué en adoptant le pseudopotentiel ECP28 du lutétium pour tenir compte de l'effet de corrélation. Le calcul avec l'inclusion de l'effet spin orbite sera effectué dans une prochaine étape. Un autre calcul pour LuO sans spin orbite est en cours où 60 électrons internes de Lu sont remplacés par un potentiel de noyau effectif ECP60. Nous présentons donc les résultats préliminaires de ces calculs.

I. Historique

A. Sur le plan expérimental

Eder et Valenta [15] ont été les premiers à enregistrer le spectre de bandes de LuO en 1911. Ils ont rapporté les longueurs d'onde approximatives de 30 têtes de bande. En 1938, Watson et Meggers [16] ont étudié la région 2000-11000 Å du spectre et ont pu attribuer deux bandes à tête unique à LuO; une bande 2-1 à 4509Å et une bande 0-0 plus intense dégradée vers le rouge à 4662Å (appelée système β [17]) proposée provenir d'une transition $^2\Delta$-$^2\Delta$ ou une $^2\Phi$-$^2\Phi$. Watson et Megger ont estimé une fréquence de vibration ω_e=842 cm^{-1} pour l'état fondamental de LuO et ont suggéré que tous les monoxydes de terres rares ont une ω_e comprise entre 840 et 850 cm^{-1}. Ils ont détecté huit autres bandes à 4094, 4096, 4239, 4242, 4569, 4654, 5161 et 5170Å sans pouvoir les identifier.

En addition au système β, Gatterer et Krishnamurty [17] ont mesuré, en 1952, quatre systèmes α, γ, δ et ϕ à 4094, 5170, 5900 et 6000Å respectivement en utilisant des électrodes de carbone avec un courant élevé. Les auteurs ont proposé que le spectre de LuO est similaire à celui de LaO [18] et par suite l'état fondamental de LuO n'est ni un $^2\Delta$ ni un $^2\Phi$ mais plutôt un état $^2\Sigma^+$ qui dérive de la configuration $5d6s^2$. En se basant sur cette proposition, les auteurs ont assimilé les deux systèmes β et γ à des sous-systèmes de la transition $c^2\Pi$-$X^2\Sigma^+$ avec une différence de 2114 cm^{-1} entre les deux composantes Ω=0,5 et Ω=1,5 de $c^2\Pi$. Ils ont aussi insinué que le système α est probablement une transition $^2\Sigma^+$-$X^2\Sigma^+$ où l'état excité $^2\Sigma^+$ a une énergie T_e=24420 cm^{-1}.

Contrairement à ce qui a été rapporté par Watson et Meggers, Suarez [19] a découvert que toutes les bandes de LuO sont à double arêtes. Son analyse vibrationnelle a montré que les systèmes β et γ n'ont pas un état en commun et que le système β ne dérive pas de la transition $c^2\Pi$-$X^2\Sigma^+$ comme suggéré par Gatterer [17] mais d'une transition de type $^2\Sigma^+$- $X^2\Sigma^+$. Les constantes spectroscopiques de l'état fondamental affirment que ω_e est environ 840 cm^{-1} alors que celle de l'état excité $^2\Sigma$ situé à 21466 cm^{-1} est de 798 cm^{-1}. Une ressemblance est remarquée entre le cas de LuO et celui de ScO [20] pour qui une transition $^2\Sigma$-$^2\Sigma$ est détectée dans la même région.

Entre 1971 et 1986, une série d'expériences a été développée par Bacis et *al.* [21-24], Effantin et *al.* [25] et Bernard et Effantin [26]. Leur objectif était de corriger et étendre l'analyse vibrationnelle précédente des systèmes α, β et γ et d'effectuer pour la première fois une analyse rotationnelle de ces trois systèmes. Ces analyses ont permis de confirmer que les bandes appartiennent à des séquences Δν=0, ±1 comme perçues par Watson et Meggers [16] et que les

système α et β, comme proposés par Gatterer et Krishnamurty [17], s'interprètent comme une transition $C^2\Sigma$-$X^2\Sigma^+$ et une $B^2\Pi$-$X^2\Sigma^+$ respectivement. Pour le système γ, l'attribution à une transition $A^2\Pi_{1/2}$-$X^2\Sigma^+$ demeure non définitive à cause des perturbations trouvées dans l'état supérieur. Les auteurs ont calculé les constantes de vibration et de rotation relatives de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ (R_e=1,793Å, ω_e=845 cm^{-1}, $\omega_e\chi_e$=3,1 cm^{-1} et B_e=0,3582 cm^{-1}), de $C^2\Sigma^+$ (R_e=1,828Å, T_e=24440 cm^{-1}, ω_e=763 cm^{-1}, $\omega_e\chi_e$=4,5 cm^{-1} et B_e=0,3441 cm^{-1}) et de la composante $B^2\Pi_{3/2}$ (R_e=1,805Å, T_e=21470 cm^{-1}, $\omega_e\chi_e$=4,0 cm^{-1} et B_e=0,3528 cm^{-1}) [21,25,26]. D'après l'analyse du système α, Bacis et Bernard [22] ont trouvé un état perturbateur très proche de l'état $C^2\Sigma^+$ et l'ont suggéré de type $^2\Pi$ ou $^4\Pi$ ou $^4\Sigma$. Ils ont noté que l'état électronique fondamental appartient au cas ($b_{\beta s}$) de couplage de Hund. Des perturbations ont aussi été détectées dans les niveaux vibrationnels ν=1 et ν=3 de l'état $C^2\Sigma^+$ et dans le niveau ν=5 de l'état $B^2\Pi$ [21,26]. Bernard et Effantin [26] ont repéré un nouveau système A'-$X^2\Sigma^+$ à 5120Å et ont émis l'hypothèse que l'état supérieur A' est de type $^2\Sigma^+$ ou $^2\Pi$ ou une composante Ω=0,5 mais ils n'ont pas pu confirmer la nature de cet état.

Des expériences ont été effectuées pour déterminer l'énergie de dissociation de $X^2\Sigma^+$ par Ames et *al.* [27] et les caractéristiques de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de LuO^- par Wilson et *al.* [28].

La dernière étude expérimentale considérant la molécule LuO est celle de Cooke et *al.* [29] en 2011. Ils ont utilisé le spectromètre micro-ondes à transformée de Fourier (MOTF) et à jet pulsé pour observer le spectre de rotation pur de $^{175}Lu^{16}O$ dans son état électronique fondamental $X^2\Sigma^+$. Les constantes spectroscopiques de $X^2\Sigma^+$ (R_e=1,79Å, ω_e=816 cm^{-1}, $\omega_e\chi_e$=2,81 cm^{-1} et B_e=0,3581 cm^{-1}) sont en très bon accord avec Bernard et Effantin [26]. Toutes les lignes observées montrent une division de Zeeman causée principalement par le champ magnétique terrestre. Les transitions montrent des effets de structure de rotation de spin électronique et de structure hyperfine.

B. Sur le plan théorique

Hocquet était le premier a étudié théoriquement la molécule LuO en 1985 [30]. Il a effectué un calcul en utilisant la méthode de la théorie des champs de ligands pour trouver la structure électronique de quatre molécules : ScO, YO, LuO et LaO. Trois types de fonctions radiales ont été exploités : les fonctions hydrogénoïdes, les Slater uniques et les combinaisons double zéta de fonctions de Slater. Pour les trois fonctions, il a trouvé le $^2\Delta$ comme premier état excité et non

pas le $B^2\Pi$ comme aperçu expérimentalement. L'écart $^2\Delta$- $B^2\Pi$ faible a rendu difficile la détermination de la position exacte du $^2\Delta$ non observé ultérieurement. Hocquet a suggéré que ce faible écart peut être l'origine de la perturbation retrouvée dans le système γ.

En 1989, Dog et Stoll [6] ont performé un calcul pour les constantes spectroscopiques de l'état fondamental en utilisant des pseudopotentiels ajustés en énergie non relativistes et quasirelativistes. Les constantes (R_e=1,800Å et ω_e=852 cm^{-1}) dérivées de leur calcul CISD(+Q) pour les pseudopotentiels quasirelativistes MEFIT Wood-Boring sont les plus proches de celles trouvées expérimentalement (R_e=1,793Å, ω_e=845 cm^{-1}) par Bernard et Effantin [26].

En 1992, Kotzian et *al.* [31] ont utilisé le modèle INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) en incluant le couplage spin-orbite pour déterminer les spectres des monoxydes de La, Ce, Gd et Lu. Leur calcul a abouti à huit composantes dont deux nouvelles ; Ω=0,5 et Ω=1,5 d'un état parent $^2\Pi$. Pour les trois composantes trouvées expérimentalement $A^2\Pi_{1/2}$, $B^2\Pi_{3/2}$ et $C^2\Sigma^+$ un écart de 4000 cm^{-1} est présent. Conformément aux résultats de Hocquet [30], Kotzian et *al.* ont trouvé que le premier état excité est de type $^2\Delta$, par contre la séparation $^2\Delta_{5/2}$-$B^2\Pi_{0,5}$ est bien plus grande.

Après cela, une série de calculs théoriques a été élaboré entre 1995 et 2014 pour l'état fondamental des monohydrures LnH, monofluorures LnF et monoxydes LnO de terres rares [7-10,32-35] en utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité [9,28,29,32-35] et les méthodes de cluster couplé CCSD [7,8,10]. Ces méthodes ont donné des constantes spectroscopiques proches de celles trouvées expérimentalement.

II. Méthodes de calculs

Il est clair que le spectre de LuO est très complexe, en grande partie à cause de l'effet de corrélation qui représente plusieurs perturbations entre les états. De nombreuses études expérimentales ont été élaborées mais seulement les quatre systèmes α, β, γ, et le système A'-$X^2\Sigma^+$ ont été observés dans la région 3000-5800Å du spectre et la nature des états A et A' reste non confirmée.

Afin de révéler l'identité de ces deux états et d'étendre le calcul, nous avons effectué un calcul ICSD(+Q) sans et avec l'inclusion du couplage spin orbite (calcul tenant compte du couplage spin-orbite en cours) via le progiciel MOLPRO en symétrie C_{2v}.

A. Les fonctions de bases atomiques

La configuration électronique fondamentale du Lutétium neutre ^{71}**Lu** est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ 4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$ noté $[Xe]4f^{14}5d^16s^2$ et celle de l'oxygène neutre ^{8}**O** est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$. La structure électronique de l'état fondamental de LuO est représentée par $Lu^{2+}O^{2-}$ aux alentours de la distance internucléaire d'équilibre mais à une séparation infinie les deux atomes sont dans leur état fondamental. La configuration électronique de Lu^{2+} est $(4f^46s^1)$ et celle de O^{2-} est $(2s^22p^6)$.

1. Fonctions de base atomique pour le Cérium ^{71}Lu

Pour le Lutécium, nous avons d'abord essayé la même approche que celle adoptée pour étudier les molécules LuX (X= Cl, Br et I) dans notre laboratoire [1-4]. Cette approche consiste à considérer les électrons de l'orbitale 4*f* dans les calculs CASSCF/ICMR pour tenir compte des effets de corrélation qui ont un impact significatif sur la prédiction des spectres. Pour cela, le Lutécium est décrit par le potentiel de base efficace ECP28MWB formulé par Cao et Dolg [10]. C'est un pseudopotentiel à petit cœur où l'orbital 4*f* n'est pas gelée. Les 43 électrons de valence sont représentés par un ensemble de base d'orbitales de type Gaussien (GTO) décrit par Cao et Dolg [8] ; soit une base primitive (14s,13p,10d,8f,6g) contractée en [10s,8p,5d,4f,3g].
L'approche utilisée pour l'étude de LuF [11] qui constitue à employer un pseudopotentiel ECP60 à grand cœur est également essayé pour LuO. Nous avons adopté l'ECP60MWB développé par Dolg et *al.* [36] où l'orbitale 4*f* est gelée dans le cœur et seulement 11 électrons de valence sont traités dans le calcul. La base dans ce cas est la suivante : (6s6p5d) contractée en [4s4p4d].

2. Fonctions de base atomique pour l'oxygène ^{8}O

Similairement à CeO, nous avons utilisé une matrice de densité de tous électrons moyennés par une orbitale naturelle atomique (ANO) émise par Roos et *al.* [37] pour décrire l'atome d'oxygène. C'est un ensemble de base quadruple zêta cohérent (14s, 9p, 4d, 3f) contracté à (10s,4p,3d,2f). Les fonctions g sont omises.

B. Processus de calcul via MOLPRO

Deux modèles théoriques sont exploités dans nos calculs. Le premier c'est celui qui considère l'ECP28MWB (ce modèle est désigné par M1 dans la suite) et le deuxième c'est celui qui prend en compte l'ECP60MWB (désigné par M2 dans la suite).

Pour M1 :

- Étape HF : 21 orbitales doublement occupées de Lu (2s, 2p, 1d, 1f) et 5 orbitales de O (2s,1p) sont dans l'espace de valence.
- Étape MCSCF : pour le calcul multi, les orbitales partiellement remplis 5d et 6s et l'orbitale virtuelle 6p sont ajoutées. Le nombre traité d'orbitales active est donc égal à 9 distribués comme $4a_1$, $2b_1$, $2b_2$ et $1a_2$ notés [4221] dans la symétrie C_{2v}.
- Étape CI : pour réduire le nombre d'orbitales actives, 30 électrons provenant de 4 orbitales s, 2 orbitales p et 1 orbitale d sont gelés à l'intérieur du cœur atomique. Ceci implique que seulement 13 électrons sont pris en compte pour le calcul ICMR à simple et double excitation.

Pour M2 :

- Étape HF : Les orbitales doublement occupées de Lu sont le $5s^2$ et $5p^6$ et celles de O sont le $1s^2$, $2s^2$ et $2p^6$ Donc 9 orbitales distribuées dans la représentation irréductible C_{2v} [5,2,2,0] vont être prises en compte dans le calcul HF.
- Étape MCSCF : les orbitales 5d et 6s partiellement remplis sont considérées dans cette étape et deux orbitales virtuelles sont ajoutées ; le 6p et le 7s. Ainsi le nombre d'orbitales actives est de 10 distribués comme $5a_1$, $2b_1$, $2b_2$ et $1a_2$ notés [5221] dans la symétrie C_{2v}.
- Étape CI : 12 électrons sont gelés à l'intérieur du cœur atomique. Ces électrons appartiennent aux orbitales 5s et 5p de Lu et 1s et 2s de O et sont distribués dans la représentation irréductible C_{2v} en [4110].

La correction de Davidson (+Q) est prise en compte pour les deux modèles théoriques.

III. Résultats et Discussions

Cette section renferme nos résultats théoriques de la structure électronique de la molécule LuO. Comme pour CeO et CeF, nous commençons cette section par le résultat du calcul avec spin orbite des niveaux atomiques de l'atome Lu. Puis, nous présentons le résultat du calcul ICMRSD(+Q) sans spin orbite des états moléculaires doublets $^2\Lambda$ et quartets $^4\Lambda$ de LuO.

A. Niveaux atomiques

1. L'atome Lu

Le tableau 4-1 représente les résultats du calcul avec spin orbite des dix niveaux atomiques les plus bas de Lu pour les modèles M1 et M2 respectivement. Les calculs sont faits pour l'isotope le plus abondant ^{175}Lu et pour les états doublets $^2\Lambda$ et quartets $^4\Lambda$ seulement. Les deux modèles montrent que l'état atomique fondamental de Lu est du type ^{2}D et dérive de la configuration $5d6s^2$. Cette configuration change pour les états excités.

Terme	J	Exp [29]	ICMR M1	ICMR M2	Valeur moyenne [29]	Valeur moyenne M1	Valeur moyenne M2
X^{2}D	1,5	0	0	0	1196	1178	1123
	2,5	1994	1963	1871			
(1)^{2}P	0,5	4136	4114	4011	6363	6319	6196
	1,5	7476	7422	7288			
(1)^{4}F	1,5	17427	16928	16608	20368	19778	19592
	2,5	18505	18258	17785			
	3,5	20433	19133	19610			
	4,5	22609	22346	21856			
(2)^{4}F	1,5	18851	18356	18029	20222	19663	19460
	2,5	19403	19163	18757			
	3,5	20247	18938	19479			
	4,5	21242	20982	20438			
(1)^{4}D	0,5	20762	19814	19632	22392	21454	21286
	1,5	21195	20211	20077			

	2,5 3,5	22222 23524	21290 22608	21086 22454			
$(2)^2D$	2,5 1,5	21462 22125	20617 21121	20469 20913	21727	20819	20647
$(1)^4P$	0,5 1,5 2,5	21472 22468 22802	20575 21629 21951	20317 21496 21638	22469	21614	21371
$(2)^4P$	0,5 1,5 2,5	24109 24308 25192	23012 23244 23966	22819 23001 23740	24717	23566	23340
$(1)^2S$	0,5	24126	23043	22832	24126	23034	22864
$(3)^2D$	1,5 2,5	24518 24711	23480 23665	23244 23479	24634	23591	23385

Tableau 4-1: Les 10 états atomiques les plus bas de Lu comparés à NIST

Nous pouvons repérer que le modèle M1 a donné des valeurs plus proches de celles du NIST [38] que le modèle M2. Mais, en général nos résultats pour les dix états atomiques les plus bas sont cohérents avec ceux du NIST pour les deux modèles M1 et M2. Cela reflète l'adéquation de nos choix d'ensemble de base.

À partir du troisième état atomique nous pouvons remarquer que les énergies des composantes sont très proches. La constante de spin orbite A est relativement grande comme prévu expérimentalement par Kramer [39] et comme trouvée pour les molécules LuX (X=F, Cl, Br et I) [11-14]. Cette constante n'est pas homogène pour les états $^4\Lambda$; la différence entre les deux premières composantes est beaucoup plus petite que celle retrouvée entre les deux autres composantes ; par exemple pour l'état $(1)^4F$: l'écart entre Ω=1,5 et 2,5 est de 1000 cm^{-1} alors que l'écart entre Ω=2,5 et 3,5 et Ω=3,5 et 4,5 est d'environ 2000 cm^{-1}. Ceci est dû à l'effet de corrélation et relativiste important que comporte les molécules LuX.

2. L'atome O

Le résultat de notre calcul pour les états atomiques de l'oxygène a été présenté dans le deuxième chapitre (voir chapitre 2 section III.A-2).

B. États moléculaires $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$

Pour le modèle M1, nos calculs théoriques de la structure électronique ICMRSD(+Q) ont mené à l'identification préliminaires des 10 premiers états électroniques. Du pareil, pour le modèle M2, nous avons élaboré un calcul préliminaire pour les 5 états $^{2}\Lambda$ et les 5 états $^{4}\Lambda$ les plus bas. Les énergies de ces 10 états sont au-dessous de 31400 cm^{-1}.

1. Les courbes d'énergie potentielle du modèle M2

La figure 4-1 montre les courbes d'énergie potentielle des 10 états $^{2,4}\Lambda$ dans l'intervalle R=1,55 à 2,35Å.

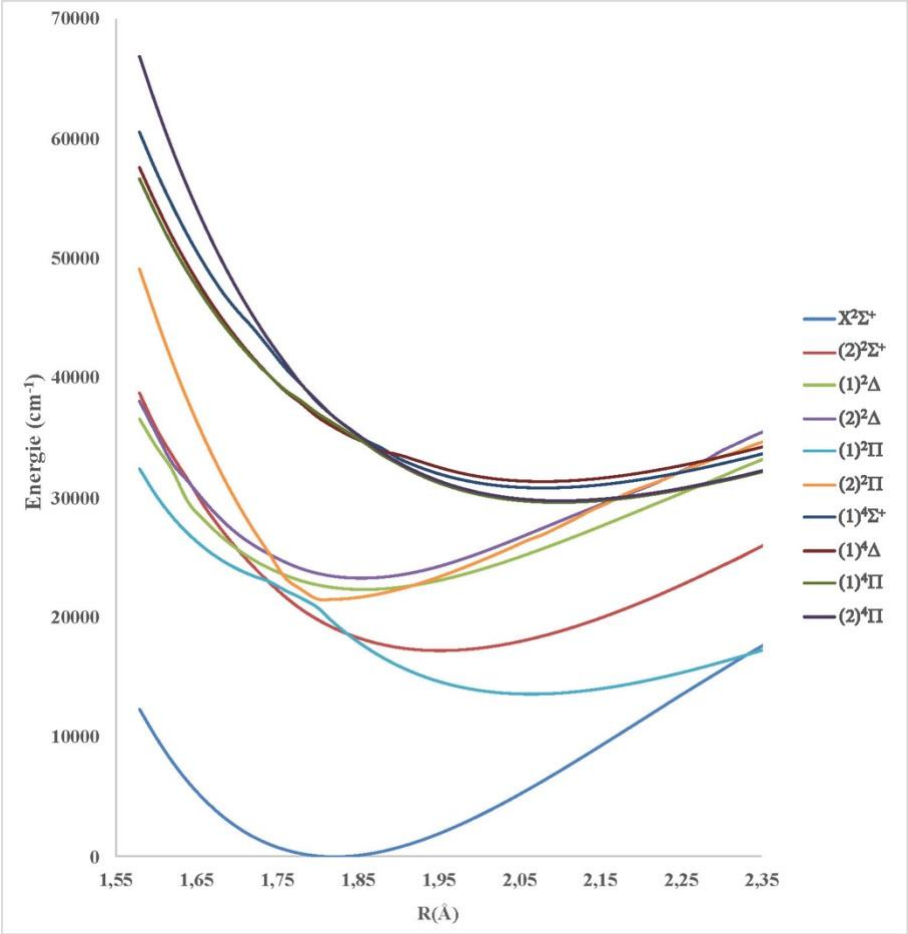

Figure 4-1 : Les courbes d'énergie potentielle des 10 états $^{2,4}\Lambda^{+/-}$ de la molécule LuO (M2)

L'évolution des courbes est normale et leur aspect montre une tendance attractive. Nous pouvons remarquer que les courbes sont décalées vers la droite et un croisement évité entre le $(1)^{2}\Pi$ et le $(2)^{2}\Pi$ est obtenu à 1,78Å.

2. Les constantes spectroscopiques

Le tableau 4-2 expose les constantes spectroscopiques préliminaires des deux modèles.

La comparaison entre les deux modèles montre une nomenclature identique des états électroniques. Les distances internucléaires du modèle M2 et les énergies à l'équilibre sont trouvées plus élevées que celles du modèle M1.

	Modèle M1	Modèle M2	Modèle M1	Modèle M2	Modèle M1	Modèle M2
État $\Lambda^{+/-}$	R_e(Å)	R_e(Å)	T_e (cm^{-1})	T_e (cm^{-1})	ω_e(cm^{-1})	ω_e(cm^{-1})
$X^2\Sigma^+$	1,795	1,818	0	0	843	852
$(1)^2\Pi$	2,041	2,062	8442	13629	640	673
$(2)^2\Sigma^+$	1,907	1,957	13281	17193	819	824
$(2)^2\Pi$	1,805	1,821	20401	21458	812	822
$(1)^2\Delta$	1,798	1,856	22892	22249	751	756
$(3)^2\Sigma^+$	1,862	1,874	24581	23214	764	771
$(1)^4\Pi$	2,089	2,102	24091	29523	556	580
$(2)^4\Pi$	2,043	2,058	24196	29661	567	582
$(1)^4\Sigma^+$	2,076	2,081	24270	30737	764	770
$(1)^4\Delta$	2,083	2,093	24914	31379	547	578

Tableau 4-2: Constantes spectroscopiques des 10 premiers *états* $^{2,4}\Lambda^{+/-}$ *de* modèle M1 et M2

a) L'état fondamental :

Conformément aux études antérieures, nous avons trouvé que l'état électronique fondamental de la molécule $^{175}Lu^{16}O$ est de type $X^2\Sigma^+$ et qu'il dérive de $Lu(^2D) + O(^3P)$. Cet état appartient à la configuration ionique $Lu^{2+}(4f^{14}6s^15d)$ $O^{2-}(2s^22p^6)$. Les constantes spectroscopiques trouvées pour le $X^2\Sigma^+$: R_e=1,795Å, ω_e=843 cm^{-1}, $\omega_e\chi_e$=2,10 cm^{-1} et B_e=0,3582 cm^{-1} sont en excellent accord avec celles expérimentales ; l'erreur relative est moins de 0,4%.

b) Les systèmes α et A'-X²Σ :

Pour le système observé α attribué à la transition $(3)^2\Sigma^+$-$X^2\Sigma^+$, les énergies T_e et les valeurs de fréquence vibrationnelle ω_e calculées pour les deux modèles sont proches de celles trouvées par

Bernard et *al.* [26], l'erreur relative est inférieure à 0,5%. Pour la distance internucléaire R_e, nos valeurs sont un peu décalées vers la droite par rapport à celles trouvées expérimentalement avec une erreur relative <2%.

- Pour le Système A'- $X^2\Sigma^+$:

La nature de l'état supérieur a été suggérée comme étant un $^2\Sigma^+$ avec une tête à 19525 cm^{-1}. D'après nos calculs, le seul état dans cette zone est le $^2\Pi$ des systèmes β et δ. Le $^2\Sigma$ le plus proche c'est le $(2)^2\Sigma^+$ qui est situé à 13281 cm^{-1} selon le modèle M1 et à 17193 cm^{-1} selon le modèle M2.

c) Les états excités non observés :

Comme nous l'avons vu dans la section I.A et I.B, seulement quatre systèmes ont été observés expérimentalement. Les énergies aperçues pour les états $^{2,4}\Lambda$ par le modèle M1 sont inférieures à celles de Kotzian et *al.* [31].

Les énergies des états $^2\Lambda$ du modèle M2 sont plus grandes que celles du modèle M1. Le premier état excité est trouvé à 8440 cm^{-1} selon le modèle M1 alors qu'il est à 13630 cm^{-1} selon M2.

Le premier état quartet est perçu de type $(1)^4\Pi$ à une énergie T_e=24091 cm^{-1} et une distance internucléaire R_e =2,089 Å. Ceci contredit l'hypothèse de Kotzian et *al.* [31] que l'état quartet le plus bas a une énergie supérieure à 10000 cm^{-1}. Pour les états $^4\Lambda$, nous pouvons remarquer qu'il existe une différence d'énergie de 5000 cm^{-1} entre le modèle M1 et M2.

IV. Conclusion

Pour calculer la structure électronique de la molécule LuO, deux modèles ont été adoptés. Le premier considère l'ECP28 pour l'atome de lutécium alors que le deuxième modèle tient en compte l'ECP60. Pour le premier modèle, les calculs ab initio ICMR(+Q) à simple et double excitation en symétrie C_{2v} ont permis de déterminer 10 états électroniques $\Lambda^{+/-}$. Pour le deuxième modèle nous avons seulement traités les 5 états $^2\Lambda$ et les 5 états $^4\Lambda$ les plus bas. Ces états se situent au-dessous de 31400 cm^{-1}. L'allure des courbes du modèles M2 sont régulières au-delà des croisements évités. Les constantes spectroscopiques des états $\Lambda^{+/-}$ comme les distances internucléaires d'équilibre R_e, les énergies électroniques T_e et les constantes de vibrations harmoniques ω_e ont été calculées. L'état fondamental est identifié comme un état $X^2\Sigma^+$ provenant de la configuration $Lu^{2+}(4f^{14}6s^15d)$ $O^{2-}(2s^22p^6)$. Les résultats pour l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ et les systèmes α, β, γ et A'-$X^2\Sigma^+$ observés sont pour les deux modèles en très bon accord avec ceux trouvés précédemment. Pour le système γ, nous avons attribué l'état supérieur à $(2)^2\Pi_{1/2}$ et pour le système A'-$X^2\Sigma^+$, nous suggérons que A' est de type $(2)^2\Sigma^+$.

Un calcul spin orbite préliminaire comprenant des états électroniques excités allant jusqu'aux 27 états $^{2S+1}\Lambda^{+/-}$ est en cours.

Nous poursuivons aussi les calculs pour le modèle M2 afin d'obtenir des constantes spectroscopiques plus précises.

Suite à ce calcul, nous allons également prédire les moments dipolaires de transition et permanents et les niveaux vibrationnels des états $\Lambda^{+/-}$ des deux modèles M1 et M2. Ces calculs nous aideront à donner des réponses plus précises sur les systèmes observés précédemment en particulier et pour d'autres états excités non observés.

V. Références

[1] S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher, Jr., and H. Partridge, *Theoretical study of the scandium and yttrium halides*, J. Chem. Phys. 89, 396 (1988).

[2] E. A. Den Hartog, J. J. Curry, M. E. Wickliffe, J. E. Lawler, *Spectroscopic Data for the 6it s6it p^3 P_1 level of Lu+ for the Determination of the Solar Lutetium Abundance*, Solar Phys. 178, 239–244, (1997).

[3] C. Sneden, J. J. Cowan, J. E. Lawler, I. I. Ivans, S. Burles, T. C. Beers, F. Primas, V. Hill, J. W. Truran, G. M. Fuller, B. Pfeiffer and K. L. Kratz, *The extremely metal-poor, neutron capture-rich star CS 22892-052: a comprehensive abundance analysis,* The Astrophysical Journal Letters, 591 936–953, (2003).

[4] J. A. Johnson and M. Bolte, *The s-process in metal-poor stars: Abundances for 22 neutron-capture elements in CS 31062-050*, The Astrophysical Journal Letters. 605, 462–471, (2004).

[5] I. U. Roederer, C. Sneden and J. E. Lawler, *New Abundance Determinations of Cadmium, Lutetium, and Osmium in the r-process Enriched Star BD+ 17 3248*, The Astrophysical Journal Letters, 714, L123 (2010).

[6] M. Dolg and H. Stoll, *Pseudopotential study of the rare earth monohydrides, monoxides and monofluorides*, Theor Cbim Acta, 75:369-387 (1989).

[7] W. Küchle, M. Dolg and H. Stoll, *Ab initio study of the lanthanide and actinide contraction*, J. Phys. Chem. 101, 7128 (1997).

[8] X. Cao and M. Dolg, *Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials*, J. Chem. Phys. 115, 7348 (2001).

[9] G. Hong, M. Dolg and L. Li, *A comparison of scalar-relativistic ZORA and DKH density functional schemes: monohydrides, monooxides and monofluorides of La, Lu, Ac and Lr*, Chem. Phys. Lett. 334, 396 (2001).

[10] X. Cao and M. Dolg, *Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets*, J. Mol. Struct. 581, 139 (2002).

[11] Y. Hamade, F. Taher, M. Choueib and Y. Monteil, *Theoretical electronic investigation of the low-lying electronic states of the LuF molecule*, Canadian Journal of Physics, 87, 1163–1169, (2009).

[12] Y. Hamade, F. Taher and Y. Monteil, *Ab initio study of the lowest-lying electronic states of LuCl molecules,* The Journal of Physical Chemistry A, 116, 12123-12128, (2012).

[13] J. Assaf, F. Taher and S. Magnier, *Theoretical investigation of the lowest-lying electronic structure of LuI molecules*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 118, 1129-1134 (2014)

[14] J. Assaf, F. Taher and S. Magnier, *Theoretical description of the low-lying electronic states of LuBr located below 41,700 cm^{-1}*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 189, 421-427, (2017).

[15] Eder J. M. and Valenta E., Atlas Typischer Spektren, Wien (1911)

[16] W. Watson and W. F. Meggers, *Spectrum of Lutecium Monoxide*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 20, 125 (1938).

[17] A. Gatterer and G. Krishnamurtsy, *The Spectrum of Lutetium Monoxide*, Proceedings of the Physical Society, Section A, 65, 151 (1952).

[18] R. A. Berg, L. Wharton, W. klemperer, A. Büchler and J. L. Stauffer, *Determination of Electronic Symmetry by Electric Deflection: LiO and LaO*, Journal of Chemical Physics, 43, 2416 (1965).

[19] C. B. Suarez, *Contribution to the study of the blue system of lutetium oxide*, Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 3, 1389 (1970).

[20] Annabel Adams, W. Klemperer, and T. M. Dunn, *Rotational analysis of the blue-green system of scandium oxide*, Canadian Journal of Physics, 46, 2213 (1968).

[21] R. Bacis, A. Bernard, et J. d'Incan, J., *Structure de vibration du système violet de la molécule LuO*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série B, 273, 272 (1971).

[22] R. Bacis et A. Bernard, *Analyse de la Transition* $^2\Sigma(b\beta_1) \rightarrow {}^2\Sigma(b\beta_5)$ *du Radical LuO*, Canadian Journal of Physics, 51, 648 (1973).

[23] R. Bacis et B. Fémelat, *Poses de longue durée avec un spectrographe à réseau réseau de haute resolution*, Applied Optics, 12, 2881 (1973).

[24] R. Bacis, *A new source for the search and study of electronic molecular spectra: the composite wall hollow cathode (CWHC)*, Journal of Physics E: Scientific Instruments, 9, 1081 (1976).

[25] C. Effantin, R. Bacis et J. d'Incan, *Analyses rotationnelle du system β et vibrationnelle du système γ de LuO*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série B, 273, 605 (1971).

[26] A. Bernard and C. Effantin, *Further results relating to the electronic spectrum of* $^{175}Lu^{16}O$, Canadian Journal of Physics, 64, 246-251 (1986).

[27] L. L. Ames, P. N. Walsh, and David White, *Dissociation Energies of the Gaseous Monoxides of the Rare Earths*, The Journal of Physical Chemistry, 71, 2707-2718 (1967).

[28] S.P. Willson, L. Andrews, *Characterization of the Reaction Products of Laser-Ablated Late Lanthanide Metal Atoms with Molecular Oxygen: Infrared Spectra of LnO, LnO^+, LnO^-, LnO_2, LnO_2^-, LnO_3^-, and $(LnO)_2$ in Solid Argon*, J. Phys. Chem. 103, 6972 (1999).

[29] S.A. Cooke, C. Krumrey, M.C.L. Gerry, *Rotational spectroscopy of lutetium monoxide LuO*, J. Mol. Spec. 267, 108 (2011).

[30] A. Hocquet, *Spectroscopie des monoxydes de terres rares : calculs semi-empiriques de structures électroniques par la théorie du champ de ligand*, Thesis Université de Lille 1, France, (1985).

[31] M. Kotzian, N. Rösch, and M. C. Zerner, *Intermediate neglect of differential overlap spectroscopic studies on lanthanide complexes. I. Spectroscopic parametrization and application to diatomic lanthanide oxides LnO (Ln = La, Ce, Gd, and Lu)*, Theor Chim Acta, 81, 201-222 (1992)

[32] S. G. Wang and W. H. E. Schwarz, *Lanthanide Diatomics and Lanthanide Contractions*, J. Phys. Chem., 99, 11687-11695 (1995)

[33] Z. J. Wu, W. Guan, J. Meng, Z. M. Su, *Density Functional Studies of Diatomic LaO to LuO*, Journal of Cluster Science 18, 444-459 (2007).

[34] D.A. Pantazis, F. Neese, *All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for the Lanthanides*, J. Chem. Theory Comput., 5, 9 (2009).

[35] Zhiling Liu , Hua Xie , Quanjiang Li , Zhengbo Qin , Ran Cong , Xia Wu , Zichao Tang , and Hongjun Fan, *On the photoelectron velocity-map imaging of lutetium monoxide anion LuO^-*, The Journal of Chemical Physics 140 , 034312 (2014).

[36] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, Theor. Chim. Acta, 75, 173-194 (1989).

[37] O. B. Roos, R.Lindh, P. A. Malmqvist, V. Veryazov, P. O. Widmark, *Main Group Atoms and Dimers studied with a New Relativstic ANO Basis se*t, The Journal of Physical Chemistry A, 108, 2851-2858 (2004).

[38] W. C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan, *Atomic energy levels - the rare earth elements. (the spectra of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, and lutetium)*, Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS 60, 422 (1978).

[39] J. Kramer, *The detection and characterization of the visible emission spectra of lutetium monochloride, monobromide, and monoiodide*, The Journal of Chemical Physics, 69, 2601 (1978).

Troisième Partie

Chapter 5 : Étude théorique de la structure électronique de la molécule de monosulfure de Zirconium $^{90}Zr^{32}S$

I. INTRODUCTION

En analogie avec la découverte de la molécule CeO, plusieurs molécules ont été identifiées au fil des années dans le spectre des étoiles de type S comme ZrO, LaO, CaH, FeH... En 1980, en se basant sur les données moléculaires et les prédictions d'abondance pour les étoiles de type S, des bandes dans le proche infrarouge ont été suggérées comme appartenant à la molécule ZrS [1]. Ces prédictions ont donné lieu à de nombreuses recherches expérimentales et théoriques d'intérêt astrophysique confirmant que plusieurs bandes dans le spectre des étoiles de type S sont dues à ZrS, en particulier dans les étoiles R And et S Cyg [1]. Cette identification fournit une opportunité pour déterminer l'abondance de soufre dans les étoiles de type S et peut donner des indices supplémentaires sur les processus nucléaires responsables de leurs compositions anormales [2]. Il s'ajoute à l'intérêt astrophysique, l'intérêt en biochimie et en industrie [3,4]. De plus, étant l'un des monosulfures de métaux de transition simples omniprésents en chimie à haute température, la compréhension de ses propriétés sert de base pour l'étude de composés de métaux de transition plus complexes.

Jusqu'à présent, les études expérimentales de structure électronique ont pu révéler 10 états excités dans la représentation $\Lambda^{+/-}$ dans la gamme 0-20200 cm^{-1}. Cette pauvre caractérisation par rapport au nombre d'études, le conflit sur l'état fondamental (état $^1\Sigma^+$ ou $^3\Delta$) et les suggestions dans les travaux précédents à propos de nombreuses perturbations nous ont motivés à étendre la base de données disponible actuellement pour ZrS.

La molécule ZrS présente un défi, comme les autres molécules abordées dans cette thèse, car elle a une couche $4d$ ouverte.

Nous exposons dans cette partie, l'article présentant nos résultats sur l'étude de la structure électronique de ZrS intitulée « Ab initio calculations of the lowest 26 $^{2S+1}\Lambda^{+/-}$ states of ^{90}ZrS including spin-orbit coupling » publiée en 2019. Référence : S. Makhlouf, Z. Adem, F. Taher, S. Magnier, "*Ab initio calculations of the lowest 26 $^{2s+1}\Lambda^{+/-}$ electronic states of ^{90}ZrS including spin-orbit coupling*," Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 237, 106641 (2019).

II. L'article

Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 237 (2019) 106641

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jqsrt

Ab initio calculations of the lowest $26^{2s+1}\Lambda^{\pm}$ electronic states of ^{90}ZrS including spin-orbit coupling

S. Makhlouf[a,c], Z. Adem[a,*], F. Taher[a,b], S. Magnier[c]

[a] Lebanese University, Faculty of Sciences II, Research Platform in Nanosciences and Nanotechnology, Laboratory of Experiments and Computation of Materials and Molecules (EC2M), P.O. Box: 90656, Campus Fanar, Lebanon
[b] Lebanese University, Faculty of Engineering III, (MQMM), Hadath Campus, Lebanon
[c] Lille University, CNRS, UMR 8523-PhLAM-Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000, Lille, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 29 July 2019
Revised 3 September 2019
Accepted 4 September 2019
Available online 5 September 2019

Keywords:
CASSCF/MRCI
Zirconium monosulfide
Electronic structure
Spectroscopic constants
Spin-orbit coupling

ABSTRACT

The electronic structure in the representation $^{2S+1}\Lambda^{\pm}$ of the diatomic molecule ^{90}ZrS is carried out using (CASSCF/MRCI- single and double excitation)) ab-initio methods. In this work, 14 singlet and 12 triplet electronic states of energies below 36,000 cm^{-1}, of which 8 singlet and 6 triplet excited states yet unobserved experimentally, are predicted.

The potential energy curves (PECs) of these states are also computed in an interval of internuclear distances from about 1.5 Å to 4.0 Å. The spectroscopic constants ω_e and $\omega_e\chi_e$, the internuclear distance R_e and the energy at equilibrium T_e of the singlet and triplet states referred to the ground state energy at equilibrium are calculated and compared with previous experimental and theoretical results. The permanent electric dipole moments for these states are calculated for R around the equilibrium internuclear distances. The allowed transition dipole moments (TDM) between the calculated singlet and triplet states of ^{90}ZrS molecule are also displayed.

As a result of the spin orbit coupling (SOC) calculations, 52 electronic $\Omega^{(\pm)}$ components generated in almost from the 26 states $^{2S+1}\Lambda^{\pm}$ are obtained. This work has determined that the ground state is $(X)^1\Sigma^+$ with an equilibrium internuclear distance $R_e = 2.15$ Å. However, the $(1)^3\Delta_1$ is found very close to $(X)^1\Sigma^+$ situated 180 cm^{-1} above it, with an internuclear distance $R_e = 2.19$ Å and becomes the lowest state after $R_e = 2.21$ Å.

© 2019 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

The ^{90}ZrS molecules as many second-row transition metal monosulfides and monoxides are significant in the astrophysical environment of cool stars [1,2]. Moreover, these molecules have been the subject of a few active theoretical and experimental interests in biochemical and industrial catalysis [3] to characterize the spectroscopic properties and the chemical bonds. Many bands of ^{90}ZrS molecules have been observed in the spectra of S-type stars, in particular, in *R And* and χ *Cyg* S stars [4] and have been present in the majority of the Keenan-Wing [5,6] bands in the near infrared region of the electromagnetic spectrum [2,7].

The first observation and analysis of the emission spectrum of ^{90}ZrS have been realized by Winkel in the spectral region 600–1000 nm [8]. The experimental data obtained by Simard et al. [7] and by Hinkle et al. [4] from the spectroscopic analysis of many observed bands identified the ground state $(X)^1\Sigma^+$ and many electronic states: ($(B)^1\Pi$, $(H)^1\Sigma^+$, $(a)^3\Delta$, $(b)^3\Pi$ and $(d)^3\Phi$). Theoretically, Langhoff and Bauschlicher [9] have performed ab initio calculations and predicted the six lowest electronic states $(X)^1\Sigma^+$, $(1)^3\Delta$, $(1)^1\Delta$, $(1)^3\Pi$, $(1)^3\Phi$ and $(1)^1\Pi$. In their work, they found that the ground state is of $^1\Sigma^+$ type and the separation energy $(X)^1\Sigma^+$ - $(1)^3\Delta$ is only equal to 209 cm^{-1}. Later, Farhat [10,11] calculated the electronic states of six singlet and five triplet states all situated below 20 000 cm^{-1}.

Later, a series of experimental works of Jonsson et al. [12–15] has led to the identification of many electronic transitions: $(C)^1\Sigma^+$-$(X)^1\Sigma^+$, $(b)^3\Pi$-$(a)^3\Delta$, $(d)^3\Phi$-$(a)^3\Delta$, $(g)^3\Delta$-$(a)^3\Delta$, $(B)^1\Pi$-$(X)^1\Sigma^+$, $(H)^1\Sigma^+$- $(X)^1\Sigma^+$ and $(f)^3\Pi$-$(a)^3\Delta$ and to the determination of the equilibrium internuclear distance for the ground state $R_e = 2.156$ Å. Jonson et al., in their rotational analysis of $(f)^3\Pi$-$(a)^3\Delta$, $(B)^1\Pi$-$(X)^1\Sigma^+$ and of $(H)^1\Sigma^+$-$(X)^1\Sigma^+$ bands have reported an anomalous large Λ-type doubling in the rotational levels of $(b)^3\Pi$ state consistent with Σ^- state [13] and many perturbations in the high vibrational levels of $(B)^1\Pi$ and $(H)^1\Sigma^+$ [15].

In 1998, Karlsson and Lundevall [16] have obtained the lifetime of three singlet electronic states $(B)^1\Pi$, $(C)^1\Sigma^+$ and $(H)^1\Sigma^+$and

* Corresponding author.
E-mail address: zadem@ul.edu.lb (Z. Adem).

https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106641
0022-4073/© 2019 Published by Elsevier Ltd.

Table 1a
Theoretical spectroscopic constants for the singlet electronic states of ^{90}ZrS.

States	R_e (Å)	T_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e\chi_e$ (cm^{-1})
$X^1\Sigma^+$	2.152[a]	0	577[a]	1.3[a]
	2.156[b]	0	548.3[b]	1.4708[b]
	2.182[c]	0	560[c]	0.981[d]
	2.172[d]	0	548[d]	
$(1)^1\Delta$	2.195[a]	5946[a]	556[a]	1.1[a]
	2.223[c]	5520[c]	516[c]	0.99[d]
	2.223[d]	5928[d]	378[d]	
$(1)^1\Pi$	2.219[a]	10,079[a]	517[a]	1.2[a]
$(B)^1\Pi$	2.219[b]	10,836.2[b]	495.92[b]	1.3001[b]
	2.251[c]	11,076[c]	491[c]	1.15[d]
	2.244[d]	11,011[d]	497[d]	
$(2)^1\Sigma^+$	2.216[a]	13,599[a]	530[a]	1.2[a]
$(C)^1\Sigma^+$	2.221[d]	13,664[b]	554.7[b]	16.6[d]
		13,739[d]	516[d]	
$(1)^1\Gamma$	2.226[a]	15,101[a]	519[a]	1.2[a]
$(2)^1\Delta$	2.228[a]	18,020[a]	511[a]	1.2[a]
$(1)^1\Phi$	2.231[a]	19,491[a]	503[a]	1.2[a]
	2.453[d]	19,326[d]	428[d]	18.3[d]
$(2)^1\Pi$	2.233[a]	19,944[a]	503[a]	1.2[a]
	2.378[d]	19,996[d]	428[d]	69.5[d]
$(3)^1\Sigma^+$	2.210[a]	21,731[a]	520[a]	1.3[a]
$(H)^1\Sigma^+$	2.2108[b]	20,242.9[b]	488.6[b]	
$(3)^1\Delta$	2.260[a]	25,524[a]	489[a]	1.2[a]
$(3)^1\Pi$	2.238[a]	29,578[a]	490[a]	1.1[a]
$(4)^1\Sigma^+$	2.251[a]	29,983[a]	500[a]	1.1[a]
$(4)^1\Pi$	2.230[a]	32,789[a]	523[a]	1.1[a]
$(2)^1\Phi$	2.202[a]	36,035[a]	543[a]	1.2[a]

[a] Our theoretical values (MRCI).
[b] Experimental values Ref [15].
[c] Theoretical values Ref [9].
[d] Theoretical values Ref [10].

have observed some unknown bands heads at 14,176.9 cm^{-1}, 14,187.7 cm^{-1}, 14,621.5 cm^{-1}, 14,677.9 cm^{-1} and 15,167.3 cm^{-1}. Moreover, the pure rotational spectra recorded by Beaton and Gerry [17] had characterized the nuclear hyperfine effect in the lowest rotational level $J=2$, 1 and 0 of the ground state $(X)^1\Sigma^+$ of ^{91}ZrS, since ^{91}Zr is the only isotope having a nuclear spin of $I=5/2$. In contradiction to the previous results, the computational calculations using DFT methods displayed by Liang and Andrews [18] have predicted that the $(1)^3\Delta$ is the lowest electronic state of ^{90}ZrS and the separation in energy between $(X)^3\Delta$ and $(1)^1\Sigma^+$ is 502.9 cm^{-1}. Recently, X. Sun et al. [19] when using two different methods of calculations MP2 and the DFT, have proved that $(X)^1\Sigma^+$ is the lowest state of ^{90}ZrS and found that the separation energy between $(X)^1\Sigma^+$ and $(1)^3\Delta$ is equal to 338.75 cm^{-1} and 556 cm^{-1}, respectively.

In the review of ^{90}ZrS, a conflict has been reported in the previous theoretical and experimental works, for the identification of the ground state type being $^1\Sigma^+$ or $^3\Delta$. In this theoretical work, we have carried out the ab-initio methods CASSCF (complete active space-self consistent field) and MRCI (multireference configuration interaction) using single and double excitation to calculate the electronic states of ^{90}ZrS molecule situated below 36,000 cm^{-1}. We extended the number of known ^{90}ZrS states to 14 singlets and 12 triplet lowest-lying states. An attempt has been also performed to predict the possible lowest lying quintet states. The following quintet states; $(1)^5\Phi$, $(1)^5\Delta$, $(1)^5\Sigma^-$ and the $(2)^5\Sigma^-$ are expected to be found below 36,000 cm^{-1}. To the best of our knowledge, it is the first time that the quintet states are assessed. Spin orbit couplings have been also calculated, for the first time, and 52 states were attained in the representation of $\Omega^{(\pm)}$. The results of these investigations are helpful to resolve the controversy and give a significant proof about the type of the ground state of ^{90}ZrS molecule.

2. Computational methods

The relativistic correlation consistent polarized valence triple zeta (cc-pVTZ-pp) basis set with (10s, 9p, 8d, 2f, 1g) contracted to (5 s, 5p, 4d, 2f, 1 g) developed by Peterson is used for the 4d transition metal, the Zirconium atom [20], we also added the 2 h function of aug-cc-pVQZ-PP [20]. The inner shell for the Zirconium atom is taken with 28 electrons in the core with an Effective Core Potential for s, p, d and f functions ECP28MDF [20]. The 12 remaining electrons of $4s^2$ $4p^6$ $4d^2$ $5s^2$ orbitals are considered as valence electrons. For the Sulfide atom, a segmented all-electron contracted of triple zeta valence plus polarization plus diffusion for correlated wave functions (TZ2PD) basis set of Woon and Dunning is used with (18 s, 12p, 5d, 3f) contracted to (8 s, 7p, 5d, 3f) [21].

In all, 12 electrons of Zr with the 16 electrons of S have been taken in the valence shells for ^{90}ZrS molecule, among which 10 electrons have been chosen to be frozen in the core configuration. Consequently, 18 valence electrons are considered in the MRCI calculations and used for the excitation to the different active orbitals. Moreover, this active space contains 13 active orbitals corresponding to 5σ [Zr: $4d_0$, 5 s, $5p_z$; S: 3 s, $3p_z$], 3π [Zr: $4d_{\pm1}$, $5p_{\pm1}$; S: $3P_{\pm1}$] and 1δ [Zr: $4d_{\pm2}$] distributed as $6a_1$, $3b_1$, $3b_2$, and $1a_2$ noted [6,3,3,1] in the irreducible representation of the C_{2v} point group, the subgroup of $C_{\infty V}$ belonging to these molecules. These calculations have been carried out using the computational chemical program MOLPRO [22]. The theoretical energy values and the determination of spectroscopic constant were found by fitting the obtained data into a polynomial as function of the internuclear distance R following Dunham analysis [23] with a specific significant degree of order.

3. Results and discussion

The ab initio computational calculations on the low-lying states of the ^{90}ZrS have predicted the 14 singlet and the 12 triplet lowest electronic states all located below 36,600 cm^{-1}. Despite the conflict around the symmetry of the ground state for ^{90}ZrS, the electronic energy value obtained in our calculations shows that $(X)^1\Sigma^+$ is the ground state of ^{90}ZrS molecule and $(1)^3\Delta$ is predicted to be positioned at 542 cm^{-1} above. This obtained result agrees with many previous experimental [17] and theoretical [9] works but is in contradiction with Liang and Andrews assessment [18] who predicted the ground state as $(1)^3\Delta$. At the internuclear distance $R=2.21$ Å, our calculations showed that $(1)^3\Delta$ crosses $(X)^1\Sigma^+$ state and then after this intersection $(1)^3\Delta$ becomes the lowest state. This crossing at an internuclear distance close to the equilibrium explains the confusing expectation of the type of the ground state for ^{90}ZrS molecule. Significant results have been obtained for the equilibrium internuclear distance R_e for all the calculated singlet and triplet states with an excellent agreement with the available experimental values, Tables 1 and 2. From these listed results, the ground state $(X)^1\Sigma^+$ ($R_e=2.152$ Å) and $(1)^3\Delta$ ($R_e=2.188$ Å) have mainly the shortest values of the equilibrium internuclear distance R_e compared to all the other calculated electronic states. In addition, according to these computed results, the corresponding predicted rotational constants at equilibrium B_e for $(X)^1\Sigma^+$ ($B_e=0.1533698$ cm^{-1}) and for $(1)^3\Delta$ ($B_e=0.14836438$ cm^{-1}) have the highest values compared to the other states values, which means that all the possible allowed transitions bands from the excited singlet states towards the ground state and from the excited triplet states towards $(1)^3\Delta$ will be red degraded.

The calculations of the electronic states' energies have been carried out in terms of the internuclear distance R in an inter-

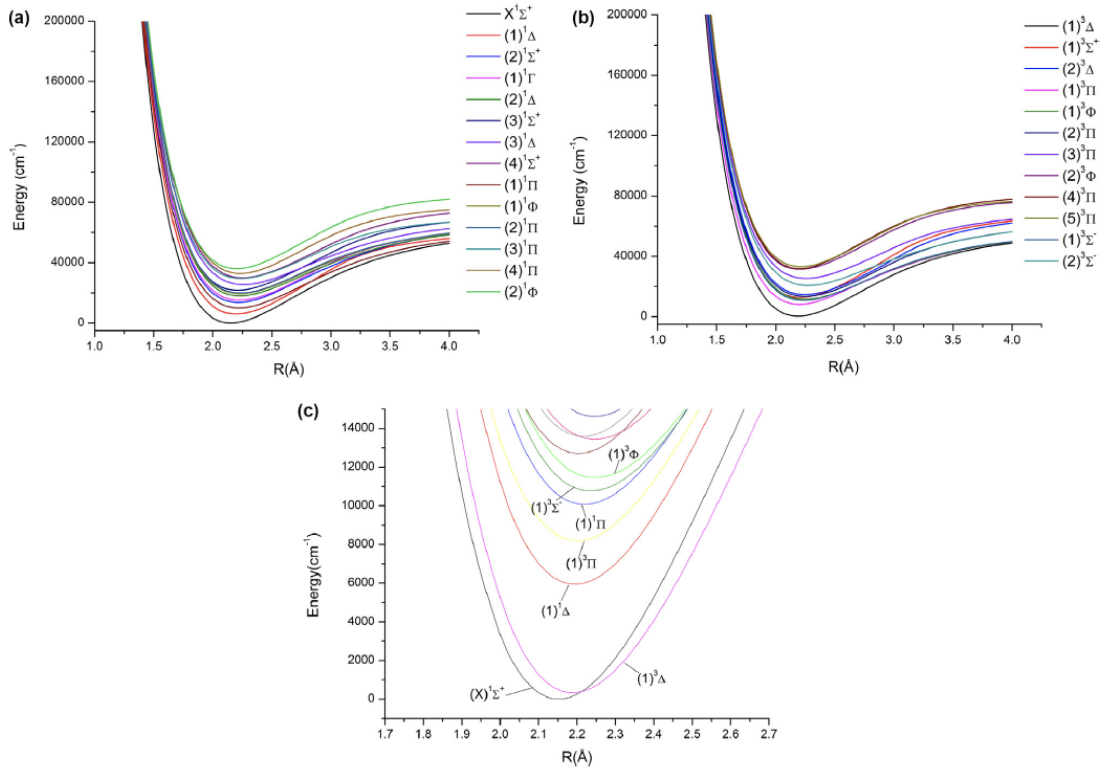

Fig. 1. (a) The potential energy curves of singlet states for ^{90}ZrS. (b) The potential energy curves of triplet states for ^{90}ZrS. (c) The lowest lying electronic states displaying the crossing of the ground state $(X)^1\Sigma^+$ with $(1)^3\Delta_1$ for ^{90}ZrS.

val range value from 1.5 Å to 4.0 Å. 112 computed points with a step of 0.02 Å have been considered in order to display the potential energy curves (PECs). The evolution of the calculated energy values as function of the internuclear distance R is plotted for singlet and triplet states in the Fig. 1a, b respectively and the Fig. 1c for the lowest lying electronic states below 15,000 cm^{-1} showing the crossing between $(X)^1\Sigma^+$ and $(1)^3\Delta$. Comparing with the previous spectroscopic reviews, these plots are reporting 8 new singlet states and 6 new triplet electronic states of following energy T_e referred to the energy at equilibrium of the ground state; $(1)^1\Gamma$(15,101 cm^{-1}), $(2)^1\Delta$(18,020 cm^{-1}), $(1)^1\Phi$(19,491 cm^{-1}), $(2)^1\Pi$(19,944 cm^{-1}), $(3)^1\Delta$(25,524 cm^{-1}), $(3)^1\Pi$(29,578 cm^{-1}), $(4)^1\Sigma^+$(29,983 cm^{-1}), $(4)^1\Pi$(32,789 cm^{-1}), $(2)^1\Phi$(36,035 cm^{-1}), $(1)^3\Sigma^-$(10,773 cm^{-1}), $(1)^3\Sigma^+$(12,713 cm^{-1}), $(2)^3\Sigma^-$(20,767 cm^{-1}), $(3)^3\Pi$(25,421 cm^{-1}), $(2)^3\Phi$(31,581 cm^{-1}), $(4)^3\Pi$(31,716 cm^{-1}) and $(5)^3\Pi$(33,192 cm^{-1}) which are not yet been observed and the majority not predicted theoretically in previous works. The calculated Potential energies have been fitted into a polynomial with a specific significant degree as function of the internuclear distance R to determine the spectroscopic constants. The obtained theoretical energies at equilibrium T_e, the equilibrium internuclear distances R_e and the vibrational spectroscopic constants ω_e and $\omega_e\chi_e$, are listed and compared with the previous experimental and theoretical results in Tables 1(a) and (b) for the singlet and triplet states respectively.

The obtained calculated energy value at equilibrium for $(2)^1\Sigma^+$ is in good agreement with the experimental value with an absolute error around 1%. The calculated value of energies for $(3)^1\Sigma^+$ and $(1)^1\Pi$ states showed a higher absolute error around 7% for both compared with the experimental data. For the $(1)^1\Pi$ state, Jonsson et al. expected a $^3\Sigma^-$ state lying nearby and causes perturbations in the rotational levels of e parity only [15]. Our theoretical calculations have found a $^3\Sigma^-$ situated around $(1)^1\Pi$ state, of energy at equilibrium T_e = 10,773 cm^{-1}. These values could confirm the perturbing state to be $^3\Sigma_e^-$ of e parity affecting the $(1)^1\Pi_e$ at high values of rotational levels J and at high vibrational levels, making a spin orbit type interaction. While for the $(3)^1\Sigma^+$ state, Simard et al. observed weak extra lines in the range of 20,670–20,710 cm^{-1} and found also many perturbations in this state [7]. They suggested a $^3\Sigma^-$ state as a possible perturbing state and they justify why the transition bands towards the ground state $(X)^1\Sigma^+$are not observed due to a forbidden transition from different symmetries. Our calculations showed that the possible perturbing state could be the $(2)^1\Pi$ for vibrational levels of $v > 2$ or the (2) $^3\Sigma^-$ state. Moreover, our calculated Transition dipolar moments TDMs have shown that the transition from $(2)^1\Pi$ to $(X)^1\Sigma^+$is very weak of 0.06 a.u., the reason why these bands could not be observed.

In addition, the ω_e constant for the singlet and triplet states are in majority below 5%, except for the $(3)^1\Sigma^+$ state of an absolute error of 7% by considering that the observed harmonic vibrational constant is the unaffected value after depertubation.

For the triplet states, for a significant evaluation of our calculated electronic energies, we listed in Table 1(c) our calculated energies of transitions between substates compared to all previous observed energies. It is noticeable that the electronic energy transitions are in good agreement with a major error of less than 6%, except for the $(1)^3\Phi - (1)^3\Delta$, noting that Jonsson [14] suggested that the presence of $^1\Gamma$ state may be at the origin of a homogeneous perturbation for the $(1)^3\Phi_4$ component. As a result of the small

Table 1b
Theoretical spectroscopic constants for the triplet electronic states of ^{90}ZrS.

States	R_e(Å)	T_e (cm^{-1})	ω_e(cm^{-1})	$\omega_e\chi_e$(cm^{-1})
$(1)^3\Delta$	2.188[(a)]	542[(a)]	550[(a)]	1.2[(a)]
$(a)^3\Delta$	2.187[(b)]	x	527.2[(b)]	1.369[(b)]
	2.216[(c)]	209[(c)] (500 ± 200)	522[(c)]	1.29[(d)]
	2.215[(d)]	1109[(d)]	528[(d)]	
$(1)^3\Pi$	2.202[(a)]	8197[(a)]	524[(a)]	1.3[(a)]
$(b)^3\Pi$	2.206[(b)]	$x+8024$	502.6[(b)]	1.469[(b)]
	2.23[(c)]	7890[(c)]	517[(c)]	1.24[(d)]
	2.228[(d)]	8776[(d)]	503[(d)]	
$(1)^3\Sigma^-$	2.236[(a)]	10,773[(a)]	500[(a)]	1.2[(a)]
$(1)^3\Phi$	2.246[(a)]	11,458[(a)]	489[(a)]	1.2[(a)]
$(d)^3\Phi$	2.243[(b)]	$x+11,602$	472.9[(b)]	1.296[(b)]
	2.268[(c)]	11,710[(c)]	436[(c)]	
	2.261[(d)]	12,767[(d)]	473[(d)]	0.47[(d)]
$(1)^3\Sigma^+$	2.204[(a)]	12,713[(a)]	537[(a)]	1.0[(a)]
	2.247[(d)]	12,671[(d)]	502[(d)]	1.51[(d)]
$(2)^3\Pi$	2.246[(a)]	13,443[(a)]	501[(a)]	1.2[(a)]
$(f)^3\Pi$	2.265[(d)]	$x+13,324.38$[(b)*]	473.2[(b)*]	1.38[(b)*]
		14,544[(d)]	469[(d)]	0.16[(d)]
$(2)^3\Delta$	2.247[(a)]	14,910[(a)]	500[(a)]	1.2[(a)]
$(g)^3\Delta$	2.2489[(b)]	$x+15,035$	471.04[(b)]	1.501[(b)]
$(2)^3\Sigma^-$	2.275[(a)]	20,767[(a)]	477[(a)]	1.2[(a)]
$(3)^3\Pi$	2.256[(a)]	25,421[(a)]	487[(a)]	1.2[(a)]
$(2)^3\Phi$	2.206[(a)]	31,581[(a)]	538[(a)]	1.2[(a)]
$(4)^3\Pi$	2.201[(a)]	31,716[(a)]	550[(a)]	1.2[(a)]
$(5)^3\Pi$	2.212[(a)]	33,192[(a)]	538[(a)]	1.2[(a)]

[(a)] Our theoretical values (MRCI);.
[(b)] Experimental values Ref [13,14].
[(b)*] 2[$(2)^3\Pi$] Ref [14].
[(c)] Theoretical values Ref [9].
[(d)] Theoretical values Ref [11].

Table 1c
Comparison of the calculated transition energy between triplet states with the experimental values of ^{90}ZrS.

States	T_e	Transitions
$(1)^3\Delta$	542[(a)]	
$(a)^3\Delta$	X	
		$(2)^3\Delta$-$(1)^3\Delta$
$(2)^3\Delta$	14,910[(a)]	14,368[(a)] *(4.44%)*
$(g)^3\Delta$		15,034,8497[(b)]
		$(1)^3\Pi$ -$(1)^3\Delta$
$(1)^3\Pi$	8197[(a)]	7655[(a)] *(4.6%)*
$(b)^3\Pi$		8024,2726[(b)]
		$(1)^3\Phi$ -$(1)^3\Delta$
$(1)^3\Phi$	11,458[(a)]	10,916[(a)] *(5.91%)*
$(d)^3\Phi$		11,601,7968[(b)]
		$(2)^3\Pi$ -$(1)^3\Delta$
$(2)^3\Pi$	13,443[(a)]	12,901[(a)] *(2.38%)*
$(f)^3\Pi$		13,215[(b)]

[(a)] Our theoretical values (MRCI);.
[(b)] Experimental values Ref [13,14].

percentage of errors globally, we can consider consequently that our predicted spectroscopic constants are significant and trustful.

Other MRCI calculations have been computed to take into consideration the lowest possible quintet states up to 36,000 cm^{-1}. In these supplementary MRCI calculations, some external orbitals have been modified of those considered for the singlet and the triplet manifolds, by reducing the number of electrons in the closed doubly occupied shells and use the liberated free electrons to perform more than single and double excitations. The obtained results indicate that the lowest possible quintet state is of type $^5\Phi$ estimated at $T_e = 24,271$ cm^{-1}. These calculations give a prediction for the 6 expected lowest quintet states, Table 2. In comparison

Table 2
Theoretical spectroscopic constants for the quintet states of ^{90}ZrS.

States	R_e (Å)	T_e (cm^{-1})
$(1)^5\Phi$	2.44	24,271
$(1)^5\Sigma^-$	2.44	25,126
$(1)^5\Pi$	2.44	25,914
$(1)^5\Delta$	2.46	27,538
$(2)^5\Sigma^-$	2.44	30,857
$(2)^5\Delta$	2.54	35,055

with the results obtained for the singlet and triplet states in Tables 1(a) and (b), the quintet states have the longest bond distances. The spectroscopic parameters obtained for the singlet and triplet states in presence of the quintet states, when reducing the number of electrons in the closed doubly occupied shells, have been affected by 10%–20% compared to the values presented in Table 1. We suggested that the calculated quintet states are of approximative estimation with an order of discrepancy up to 20%.

The Fig. 2a and b present the transition dipole moments (TDM) at the equilibrium internuclear distance R_e between allowed singlet systems and triplet systems respectively. For the singlet systems, the transition dipole moment between $(1)^1\Pi$–$(X)^1\Sigma^+$, $(2)^1\Sigma^+$–$(X)^1\Sigma^+$ and $(3)^1\Sigma^+$–$(X)^1\Sigma^+$ shown in the Fig. 2a are relatively intense so that these states were expected to be experimentally observed if the FFC between the vibrational levels are also intense[15]. The unobserved electronic states $(1)^1\Delta$, $(3)^1\Pi$ and $(4)^1\Pi$ could be identified in the spectrum of the transition bands of: $(1)^1\Delta$–$(1)^1\Pi$ in the near infra-red region, $(3)^1\Pi$–$(X)^1\Sigma^+$ and $(4)^1\Pi$–$(X)^1\Sigma^+$ in the near visible region respectively as the transition dipolar moment between these states are sufficiently strong. It is important to note that the strongest TDMs are assigned to $(2)^1\Phi$–$(1)^1\Delta$, $(1)^1\Phi$–$(1)^1\Delta$, $(2)^1\Delta$–$(1)^1\Delta$, $(1)^1\Phi$–$(1)^1\Gamma$, $(2)^1\Phi$–$(1)^1\Gamma$, $(2)^1\Phi$–$(1)^1\Phi$, $(3)^1\Delta$–$(1)^1\Phi$, $(4)^1\Sigma^+$–$(2)^1\Pi$ and $(3)^1\Delta$–$(2)^1\Pi$.

For triplet states, the transition dipole moments between $(2)^3\Delta$–$(1)^3\Delta$ and $(1)^3\Phi$–$(1)^3\Delta$ are relatively intense as shown in the Fig. 2b, which agree experimentally with Jonsson [14]. Furthermore, the unobserved states $(2)^3\Sigma^-$, $(2)^3\Pi$, $(5)^3\Pi$, $(4)^3\Pi$ and $(2)^3\Phi$ could be identified in the spectrum of the transition bands of $(2)^3\Sigma^-$–$(1)^3\Pi$ and $(2)^3\Pi$–$(1)^3\Delta$ in the near infra-red region and of $(5)^3\Pi$–$(1)^3\Pi$, $(4)^3\Pi$–$(1)^3\Delta$ and $(2)^3\Phi$–$(1)^3\Delta$ in the near visible region respectively since the calculations showed relative strong TDM values between these systems. It is important to note that the strongest TDM is assigned to the electronic transition system $(3)^3\Pi$–$(1)^3\Sigma^+$.

The Fig. 3a and b represent the permanent dipolar moments for singlet and triplet states respectively. These plots show a linear decreasing tendency with negative value range for almost states around the equilibrium which indicate that $Zr^{\delta+}S^{\delta-}$ molecule is very polar. It is important to note that the permanent dipolar moment curve of $(1)^3\Sigma^+$ state is switched a bit higher compared to other states and showed some positive range values for internuclear distance less than 2.0 Å. Consequently, it reflects a switch in the polarity of the molecule a bit before the equilibrium internuclear distance. It is important to note that the same behavior of $(1)^3\Sigma^+$ state have been observed with ZrO molecule [24]. Moreover, an energy diagram of the lowest electronic states of ZrS and ZrO [24], shows similar electronic structure with a certain decreasing gap between energies for ^{90}ZrS, Fig. 4.

52 components in the $\Omega^{(\pm)}$ representation have been obtained for the spin-orbit coupling (SOC) calculations corresponding for all electronic states below 36,600 cm^{-1}. The Fig. 5 displays the attractive potential energy curves for the 52 components $\Omega^{(\pm)}$ with-

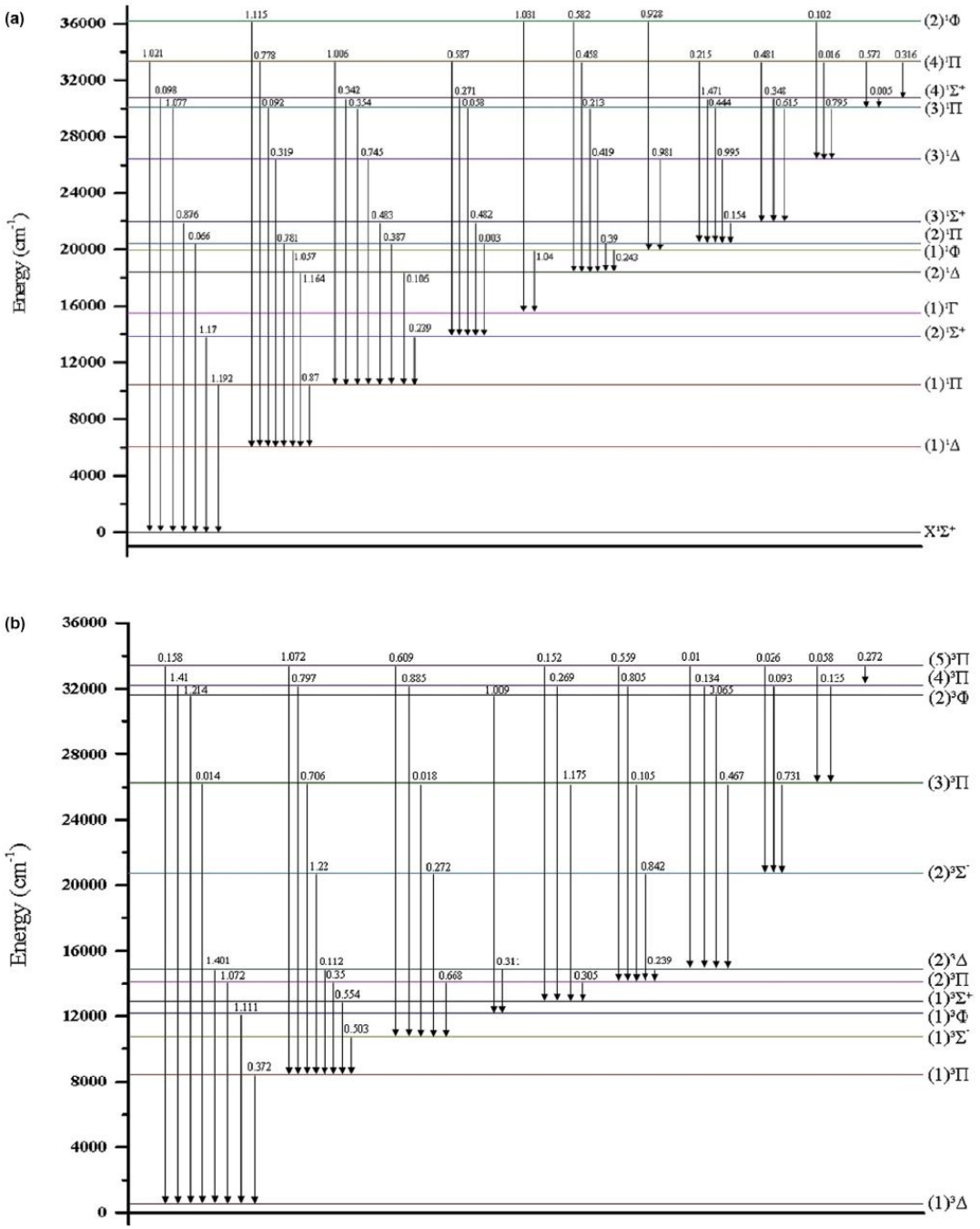

Fig. 2. (a) The electronic transition dipole moments (in a.u) for ^{90}ZrS between all the singlet states below 36,000 cm^{-1} at $R_e = 2.152$ Å. (b) The electronic transition dipole moments (in a.u) for ^{90}ZrS between all the triplet states below 36,000 cm^{-1} at $Re = 2.152$ Å.

out detection of any avoided crossing. The calculated energies of the at different values of Internuclear distances R, are fitted to a polynomial function following Dunham analysis to determine the spectroscopic constant values T_e, R_e, and ω_e for all components $\Omega^{(\pm)}$ which are listed in Table 3. Here again, the spin-orbit coupling calculations confirm that the ground state for ^{90}ZrS molecule is $(X)^1\Sigma^+$ and lying below all the components $\Omega\epsilon = 1,2,3$ of $(1)^3\Delta$. It is important to note that the component $1[(1)^3\Delta_1]$ is situated very close to the ground state at 180 cm^{-1} above it. This settlement of states could be at the origin of this conflict over the

Table 3
Spectroscopic constants for the lowest-lying singlet and triplet molecular states $\Omega^{(\pm)}$ of ^{90}ZrS.

Ω (main parents)	R_e	$T_{e\,(cal)}$ [cm^{-1}]	ω_e [cm^{-1}]	A (estimated) [cm^{-1}]
$0^+[(1)^1\Sigma^+]$	2.152	0	577	
$1\,[(1)^3\Delta]$	2.188	180	554	161.5
				156*
$2\,[(1)^3\Delta]$	2.188	503	554	0
$3\,[(1)^3\Delta]$	2.188	864	555	180.5
				156*
$2\,[(1)^1\Delta]$	2.195	6205	552	
$0^-\,[(1)^3\Pi]$	2.201	7870	535	117.5
$0^+\,[(1)^3\Pi]$	2.201	7906	535	99.5
$1\,[(1)^3\Pi]$	2.201	8105	535	0
$2\,[(1)^3\Pi]$	2.201	8382	535	138.5
$1\,[(1)^1\Pi]$	2.219	10,068	517	
$0^+[(1)^3\Sigma^-]$	2.236	10,941	508	0
$2\,[(1)^3\Phi]$	2.248	10,951	489	193
				180.25*
$1\,[(1)^3\Sigma^-]$	2.236	11,059	511	59
$3\,[(1)^3\Phi]$	2.247	11,530	492	0
$4\,[(1)^3\Phi]$	2.248	12,110	490	193.3
				180.25*
$1\,[(1)^3\Sigma^+]$	2.203	12,683	529	3
$0^-\,[(1)^3\Sigma^+]$	2.203	12,677	529	0
$0^-\,[(2)^3\Pi]$	2.246	13,422	496	25.5
$0^+\,[(2)^3\Pi]$	2.246	13,468	500	2.5
$1\,[(2)^3\Pi]$	2.246	13,473	502	0
$2\,[(2)^3\Pi]$	2.246	13,564	504	45.5
$0^+\,[(2)^1\Sigma^+]$	2.218	13,886	530	
$1\,[(2)^3\Delta]$	2.247	14,667	503	158.5
				148.23*
$2\,[(2)^3\Delta]$	2.246	14,984	500	0
$3\,[(2)^3\Delta]$	2.246	15,248	497	132
				148.23*
$4\,[(1)^1\Gamma]$	2.227	15,647	524	
$2\,[(2)^1\Delta]$	2.229	18,299	510	
$3\,[(1)^1\Phi]$	2.232	19,821	496	
$1\,[(2)^1\Pi]$	2.232	19,911	504	
$0^+\,[(2)^3\Sigma^-]$	2.274	20,782	477	0
$1\,[(2)^3\Sigma^-]$	2.274	20,816	478	17
$0^+\,[(3)^1\Sigma^+]$	2.211	21,880	529	
$0^-\,[(3)^3\Pi]$	2.257	25,198	480	4
$0^+\,[(3)^3\Pi]$	2.256	25,248	481	16
$1\,[(3)^3\Pi]$	2.257	25,280	483	0
$2\,[(3)^3\Pi]$	2.257	25,411	480	65.5
$2\,[(3)^1\Delta]$	2.258	25,965	484	
$1\,[(3)^1\Pi]$	2.239	29,531	485	
$0^+\,[(4)^1\Sigma^+]$	2.245	29,631	504	
$2\,[(1)^3\Phi]$	2.208	31,317	539	155
$0^-\,[(4)^3\Pi]$	2.191	31,453	577	72.5
$0^+\,[(4)^3\Pi]$	2.191	31,457	578	70.5
$3\,[(1)^3\Phi]$	2.208	31,782	543	0
$1\,[(4)^3\Pi]$	2.192	31,598	573	0
$2\,[(4)^3\Pi]$	2.191	31,791	577	96.5
$4\,[(1)^3\Phi]$	2.209	32,273	542	163.6
$1\,[(4)^1\Pi]$	2.230	32,726	538	
$0^-\,[(5)^3\Pi]$	2.212	33,236	545	−174.5
$0^+\,[(5)^3\Pi]$	2.212	33,240	545	−172.5
$1\,[(5)^3\Pi]$	2.213	33,585	545	0
$2\,[(5)^3\Pi]$	2.213	33,597	548	6
$3\,[(2)^1\Phi]$	2.202	36,641	545	

* Experimental values Ref [14].

type of the ground state. Moreover, in the Table 3, we are listing an estimated spin-orbit splitting A calculated for triplet states with a comparison to the experimental values obtained by Jonsson for the following states $(1)^3\Delta$, $(1)^3\Phi$ and $(2)^3\Delta$ [14]. It is important to highlight that the calculated splitting values obtained for these three states are comparable to the experimental values obtained by Jonsson. The splitting values obtained for the other triplet states are relatively equally spaced except for the $(2)^3\Pi$, $(3)^3\Pi$ and $(5)^3\Pi$ states. This asymmetry obtained in the spin-orbit shifting at these $^3\Pi$ states could be caused by a mixing coefficient between certain components situated in the neighborhood. Consequently, The Table 4 represents the composition in percentage of each $\Omega^{(\pm)}$ component which is given in terms of the S-Λ states. The majority of S-Λ components are obtained of the main parents with a high contribution about 90%. However, it is remarkable that the excited states $(2)^3\Pi$, $(3)^3\Pi$ and $(5)^3\Pi$ showing dissimilar with

Table 4
Percentage composition of $\Omega(^{\pm})$ state wave function in terms of $\Sigma-\Lambda$ at $R_e = 2.152$.

Ω (main parents)	$(X)^1\Sigma^+$	$(1)^3\Delta$	$(1)^1\Delta$	$(1)^3\Pi$	$(1)^1\Pi$	$(1)^3\Sigma^-$	$(1)^3\Phi$	$(1)^3\Sigma^+$	$(2)^3\Pi$	$(2)^1\Sigma^+$	$(2)^3\Delta$	$(1)^1\Gamma$	$(2)^1\Delta$
$0^+[(1)^1\Sigma^+]$	100												
$1\ [(1)^3\Delta]$		100											
$2\ [(1)^3\Delta]$		100											
$3\ [(1)^3\Delta]$		100											
$2\ [(1)^1\Delta]$			99										
$0^-[(1)^3\Pi]$		1		99									
$0^+[(1)^3\Pi]$				100									
$1\ [(1)^3\Pi]$				98		1							
$2\ [(1)^3\Pi]$				99									
$1\ [(1)^1\Pi]$				1	97			1	1				
$0^+\ [(1)^3\Sigma^-]$						95			2	3			
$1\ [(1)\ ^3\Sigma^-]$						99			1				
$2\ [(1)^3\Phi]$							99			1			
$3\ [(1)^3\Phi]$							99			1			
$4\ [(1)^3\Phi]$							99				1		
$1\ [(1)^3\Sigma^+]$				1	1			98		1	2		
$0^-[(1)^3\Sigma^+]$							1	99					
$0^-[(2)^3\Pi]$									100				
$0^+[(2)^3\Pi]$						4			69	27			
$1\ [(2)^3\Pi]$					1	1			90		8		
$0^+[(2)^1\Sigma^+]$									29	70			
$2\ [(2)^3\Pi]$									95		5		
$1\ [(2)^3\Delta]$									8		92		
$2\ [(2)^3\Delta]$									5		93		1
$3\ [(2)^3\Delta]$							1				99		
$4\ [(1)^1\Gamma]$							1					99	
$2\ [(2)^1\Delta]$											1		98
Ω (main parents)	$(1)^1\Phi$	$(2)^1\Pi$	$(2)^3\Sigma^-$	$(3)^1\Sigma^+$	$(3)^3\Pi$	$(3)^1\Delta$	$(3)^1\Pi$	$(4)^1\Sigma^+$	$(2)^3\Phi$	$(4)^3\Pi$	$(4)^1\Pi$	$(5)^3\Pi$	$(2)^1\Phi$
$3\ [(1)^1\Phi]$	99												
$1\ [(2)^1\Pi]$		99											
$0^+[(2)^3\Sigma^-]$			99										
$1\ [(2)^3\Sigma^-]$			99			1							
$0^+[(3)^1\Sigma^+]$				100									
$0^-[(3)^3\Pi]$					100								
$0^+[(3)^3\Pi]$			1		99								
$1\ [(3)^3\Pi]$					56	44							
$2\ [(3)^3\Pi]$					99								
$2\ [(3)^1\Delta]$					44	56							
$1\ [(3)^1\Pi]$							99						
$0^+[(4)^1\Sigma^+]$								100					
$0^-[(4)^3\Pi]$										100			
$0^+[(4)^3\Pi]$										100			
$2\ [(1)^3\Phi]$									100				
$1\ [(4)^3\Pi]$										99	1		
$2\ [(4)^3\Pi]$										100			
$3\ [(1)^3\Phi]$									100				
$4\ [(1)^3\Phi]$									100				
$1\ [(4)^1\Pi]$										1	69	30	
$0^-[(5)^3\Pi]$												100	
$0^+[(5)^3\Pi]$												100	
$1\ [(5)^3\Pi]$												100	
$2\ [(5)^3\Pi]$											30	70	
$3\ [(2)^1\Phi]$													100

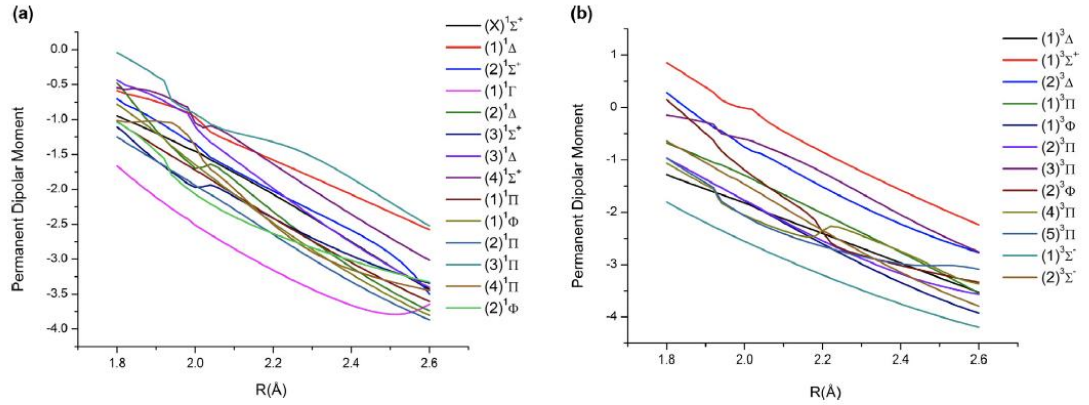

Fig. 3. (a)The permanent dipolar moments for singlet states as a function of the internuclear distance. (b) The permanent dipolar moments for triplet states as a function of the internuclear distance.

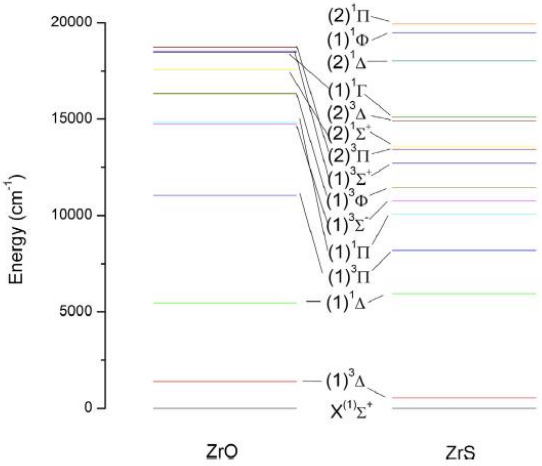

Fig. 4. The energy diagram of the lowest electronic states of ZrO and ZrS.

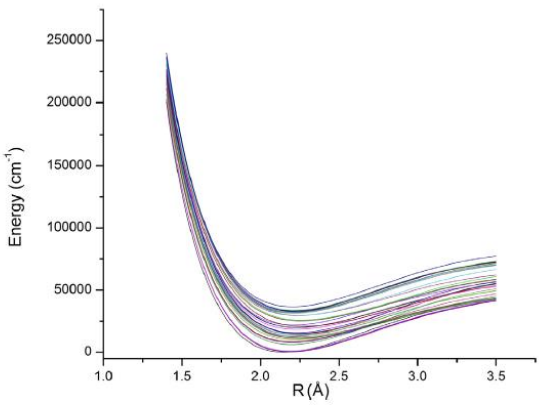

Fig. 5. The potential energy curves for the 52 lowest-lying singlet and triplet molecular states in the $\Omega^{(\pm)}$ representation.

their splitting space present a significant mixing contribution (30–70%), (44–56%) and (30–70%) of S-Λ components respectively.

4. Conclusion

In this work, we studied the electronic structure of ^{90}ZrS molecule using MRCI ab-initio methods. 14 singlet and 12 triplet lowest electronic states are calculated, all situated below 36,000 cm^{-1}. We predicted 8 new singlet and 6 new triplet excited states not yet observed experimentally. From these calculations, the ground state is assigned to be of symmetry $^1\Sigma^+$ and $(1)^3\Delta_1$ is situated only 180 cm^{-1} above it. We reported the electronic energies at equilibrium T_e, the internuclear distance R_e and the vibrational spectroscopic constants ω_e and $\omega_e\chi_e$ in addition to the transition dipolar moments TDMs and the permanent dipolar moments for all these singlet and triplet states. The obtained calculated values are satisfactory and comparable to the experimental results with a good agreement. Our theoretical investigation has also addressed the possible roots causing perturbations in the observed states $(1)^1\Pi$ due to the neighbor state $(1)^3\Sigma^-$ and (3) $^1\Sigma^+$due to $(2)^1\Pi$ or $(1)^3\Sigma^-$. Spin-orbit coupling calculations have predicted 52 components $\Omega^{(\pm)}$, their corresponding spectroscopic constants and the contribution in percentage. These results are important to contribute to solve the experimental assessment problem of the position of the triplet states relative to the ground state.

Acknowledgments

We would like to acknowledge the Lebanese University for the financial support for this research project.

References

[1] Sauval AJ. Predicted presence and tentative identification of new molecules in the pure S star R CYG. Astron Astrophys. 1978;62:295–8.
[2] Lambert DL, Clegg RES. The keenan and wing bands in S stars. R Astr. Soc. 1980;191:367–89.
[3] Stielfel EI. Transition metal sulfur chemistry, biological and industrial significance. Am. Chem. Soc. 1996;653:2–38.
[4] Hinkle KH, Lambert DL, Wing RF. Zirconium sulphide in S stars. Mon. Not. R Astr. Soc. 1989;238:1365–79.
[5] Keenan PC. Bands in the photographic infra-red spectra of S-type stars. Astrophys. J. 1950;55:74.
[6] Wing RF. Mém soc R sci liège. Loth Ser. 1972;3:123.
[7] Simard B, Mitchell SA, Hackett PA. Spectroscopy and photophysics of refractory molecules at low temperature. II. the green systems of ZrS. J. Chem. Phys. 1988;89:1899–904.

[8] Winkel RJ. Paper presented at the 42nd Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio University; 1987.
[9] Langhoff SR, Bauschlicher CW. Theoretical studies of the monoxides and monosulfides of Y, ZR, and NB. J. Chem. Phys. 1988;89:2160–9.
[10] Farhat A. The high-temperature singlet spectrum of zirconium sulfide. Mon. Not. R. Astron Soc. 2017;468:4273–84.
[11] Farhat A. Molecular line lists for the triplet states in gaseous ZrS at high temperature. Mon. Not. R. Astron Soc. 2019;485:2791–805.
[12] Jonsson J, Lindgren B, Taklif AG. Laboratory spectra of gaseous zirconium sulphide (ZrS). Astron Astrophys. 1991;246:67–8.
[13] Jonsson J, Lindgren B. Infrared spectroscopy: the b'3∏ - a3Δ system of ZrS. J. Mol. Spectrosc. 1995;169:30–7.
[14] Jonsson J. The b3Φ-a3Δ and d3Δ-a3Δ systems of ZrS. J. Mol. Spectrosc. 1995;169:18–29.
[15] Jonsson J, Wallin S, Lindgren B. On the singlet spectrum of ZrS. J. Mol. Spectrosc. 1998;192:198–214.
[16] Karlsson L, Lundevall C. Lifetime measurement for astrophysical purposes: the ZrS molecule. J. Phys. B. 1998;31:491–8.
[17] Beaton SA, Gerry MCL. Rotational spectra and hyperfine constants of ZrO and ZrS. J. Chem. Phys. 1999;110:10715–24.
[18] Liang B, Andrews L. Infrared spectra and density functional theory calculations of group 4 transition metal sulfides. J. Phys. Chem. A 2002;106:6295–301.
[19] Sun X, Wang J, Wu Z. Chemical bonding and electronic structure of 4d-Metal monosulfides. J. Clust. Sci. 2009;20:525–34.
[20] Peterson KA, Figgen D, Dolg M, Stoll H. Energy-consistent relativistic pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 4d elements Y–Pd. J. Chem. Phys. 2007;126:124101–1-12.
[21] Woon DE, Dunning TH. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. J. Chem. Phys. 1993;98:1358–71.
[22] Werner H.J. Knowles J.P. Knizia G. Manby F.R. Schutz M. MOLPRO, Version 2010.1, a package of Ab initio programs, 2010. http://www.molpro.net.
[23] Dunham L. The energy levels of a rotating vibrator. Phys. Rev. 1932;41:721.
[24] Tabet J, Adem Z, Taher F. The theoretical study of electronic states with spin-orbit coupling of Zirconium monoxide. Comput. Theor. Chem. 2019;1160:31–7.

III. Niveaux vibrationnels des 26 états $\Lambda^{+/-}$

À chaque état énergétique électronique sont associés de nombreux niveaux vibrationnels obtenus en résolvant l'équation vibrationnelle de Schrödinger. Nous avons élaboré un calcul en utilisant le programme POLY pour les niveaux vibrationnels des deux états électroniques $X^1\Sigma^+$ et $(1)^3\Delta$ en premier temps (tableau 5-1) puis pour les 24 états électroniques excités $\Lambda^{+/-}$. (cf. Annexe chapitre 5)

v	$X^1\Sigma^+$	v	$(1)^3\Delta$	ΔE_v
0	288,7			
1	864,6	0	818,5	46,0
2	1437,1	1	1371,6	65,5
3	2006,9	2	1922,4	84,4
4	2575,0	3	2471,1	103,9
5	3143,2	4	3017,6	125,6
6	3711,8	5	3561,9	149,9
7	4280,2	6	4104,0	176,2
8	4847,0	7	4644,1	203,0
9	5410,7	8	5181,9	228,8
10	5969,9	9	5717,6	252,4
		10	6250,8	

Tableau 5-1 : Niveaux vibrationnels des états $X^1\Sigma^+$ et $(1)^3\Delta$ via calcul POLY

Le résultat montre que le premier niveau vibrationnel ν=0 de $X^1\Sigma^+$ est à 288,7 cm^{-1}. En comparant ν=0 de $(1)^3\Delta$ (situé à 818,5 cm^{-1}) à ν=1 de $X^1\Sigma^+$ (situé à 864,6 cm^{-1}) nous pouvons voir qu'il est à 46 cm^{-1} au-dessous de ν=1 et qu'à partir de ce niveau tous les niveaux vibrationnels du $(1)^3\Delta$ sont au-dessous de ceux de $X^1\Sigma^+$. Ceci explique la confusion autour de l'état fondamental. En fait, si le calcul se fait pour des R_e>2,21 Å l'état $(1)^3\Delta$ sera au-dessous de $X^1\Sigma^+$.

IV. Calcul MP2

En plus des résultats présentés dans l'article, nous avons élaboré un calcul via MOLPRO en utilisant la méthode Møller-Plesset à l'ordre 2 (MP2) pour les deux états les plus bas dans la

représentation $\Lambda^{+/-}$. Cette méthode est une des méthodes post Hartree Fock qui se base sur la théorie de perturbation pour ajouter des excitations à la théorie de HF. Elle est largement utilisée pour approximer l'énergie de corrélation des molécules.

Les courbes d'énergies potentielles traçant les énergies trouvées en fonction de la distance internucléaire R pour les états $X^1\Sigma^+$ et $(1)^3\Delta$ sont montrées dans la figure 5-1.

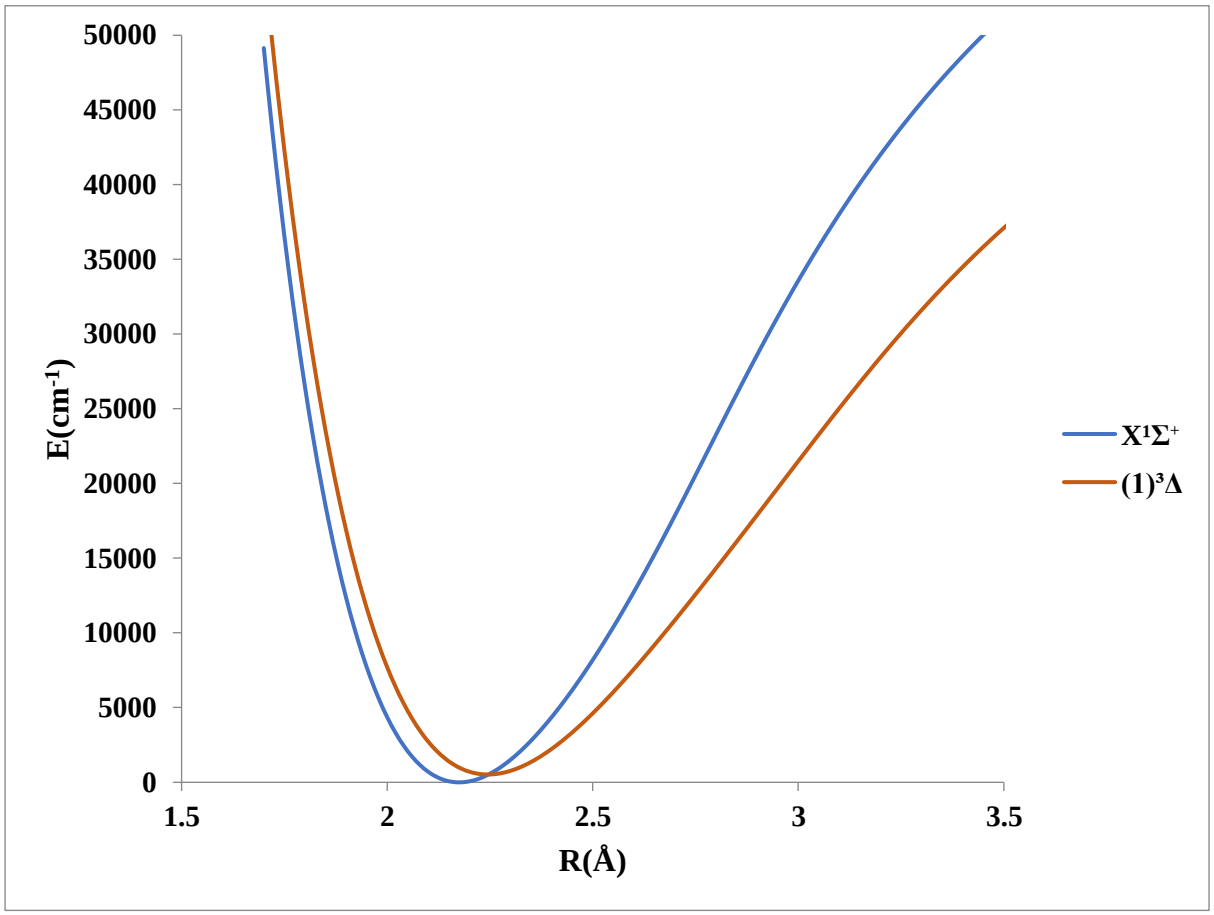

Figure 5-1 : Les courbes d'énergie potentielle des états $X^1\Sigma^+$ et $(1)^3\Delta$ de ZrS via calcul MP2

Les courbes dans l'intervalle R=1,5 à 3,5 Å présentent une allure similaire à celle du calcul ICMR(+Q) mais décalée de 0,03 Å. Ceci est traduit au niveau de la distance internucléaire d'équilibre R_e de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ qui s'avère 2,18 Å alors que via le calcul ICMR(+Q) R_e est égale à 2,15 Å.

Le tableau 5-2 résume les constantes spectroscopiques R_e, T_e, ω_e et $\omega_e\chi_e$ correspondantes aux deux états étudiés $X^1\Sigma^+$ et $(1)^3\Delta$.

v	R_e (Å)	T_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e\chi_e$ (cm^{-1})
$X^1\Sigma^+$	2,18	0	564	1,38
$(1)^3\Delta$	2,21	571	537	1,37

Tableau 5-2 : Constantes spectroscopiques des états $X^1\Sigma^+$ et $(1)^3\Delta$ de ZrS via calcul MP2

Analogiquement au calcul ICMR(+Q), le calcul MP2 a conduit à l'identification du $X^1\Sigma^+$ comme état fondamental. Nous pouvons remarquer que l'énergie T_e du $(1)^3\Delta$ a augmenté de ~30 cm^{-1} alors que les ω_e des états ont diminué d'environ 13 cm^{-1}. En comparant avec les valeurs expérimentales, nous trouvons que les ω_e du calcul MP2 sont plus proches que celles du ICMR(+Q).

V. Références

[1] D. L. Lambert, R. E. S. Clegg, *The keenan and Wing bands in S stars*, R. astr. Soc. 367-389 191 (1980).

[2] K. Hinkle, D. Lambert, R. Wing., Mon. Not. R. Astr. Soc., 238, 1365 (1989).

[3] E. I. Stielfel, *Transition Metal sulfur Chemisttry, Biological and Industrial Significance*, American Chemical Society, 2-38, 653 (1996).

[4] E. Tzanakakis, I. Tzoutzas et E. Kontonasaki, *Zirconia: Contemporary views of a much-talked material: Structure, applications and clinical considerations*, Literature Review (2013).

Conclusion Générale

Ce travail basé sur les méthodes ab initio de la chimie quantique CASSCF/ICMR(+Q) utilisées pour l'interprétation de la spectroscopie moléculaire des systèmes diatomiques via le progiciel MOLPRO a emmené à la prédiction des diagrammes énergétiques de quatre molécules : CeO, CeF, LuO et ZrS.

Dans l'étude de la molécule CeO, nous avons pu rétablir les états déjà observés et prédire 23 nouvelles composantes Ω non observées précédemment. Les résultats ab initio sans et avec le couplage spin-orbite sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques antérieurs. Pour presque tous les états ayant des énergies allant jusqu'à 22800 cm^{-1}, nous étions capables d'attribuer les états parents Λ des états Ω en se basant sur les pourcentages de mélange et les moments de transitions dipolaires. Nous suggérons que les états non trouvés par nos calculs peuvent provenir des multiplicités plus élevées à trois, puisque nous n'avons calculé que les états singulets et triplets. Aussi, une autre possibilité peut être considérée, c'est la révision de l'attribution vibrationnelle expérimentale de ces états pour être v>0. Les évolutions de l'énergie vibrationnelle des sept premières composantes Ω les plus basses sont estimées pour étudier les perturbations observées dans ces états. Nous avons trouvé que la séquence $\Delta v=0, \pm 1$ est la plus probable dans la majorité de ces interactions.

Pour la molécule CeF, deux modèles théoriques sont évoqués par des calculs ICMRSD(+Q) sans et avec l'effet spin-orbite. L'ajout d'électrons fixés dans le noyau et la prise en compte d'orbitales virtuelles a inversé l'ordre des configurations les plus bas. Pour le premier modèle, la configuration la plus basse est $4f6s^2$ et donc l'état fondamental est le $^2\Phi$ tandis que pour le deuxième, c'est la 4f5d6s qui est la plus basse et l'état ^4H devient le plus bas. Ceci montre que la force du champ électrique créé par l'ion F^- est assez forte pour renverser l'ordre énergétique des configurations $4f$, $5d$ et $6s$ de l'ion Ce^+. Tous les états $\Lambda^{+/-}$ et les états $\Omega^{+/-}$ ayant des énergies inférieures à 10000 cm^{-1} sont établis. Nous avons comparé nos énergies à celles trouver expérimentalement, l'erreur maximale est de 6%. Ce qui est remarquable dans les résultats, c'est les faibles transitions entre les états $^{2,4}\Lambda$ à la distance internucléaire d'équilibre pour les deux modèles MODI et MODII.

Pour la molécule LuO, deux modèles théoriques sont traités M1 et M2. Chaque modèle considère un potentiel de base effectif différent pour le lutécium, pour le premier c'est un ECP28 et pour le deuxième c'est un ECP60 où l'orbitale $4f$ est gelé. Les deux modèles ont pu reproduire

les états trouvés expérimentalement ; l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ et les systèmes α, β, γ et A'-$X^2\Sigma^+$. Les constantes spectroscopiques sont en bon accord avec celles expérimentales, une erreur de moins de 4% est repérée. Nos calculs ICMR (+Q) pour le premier et le deuxième modèle ont permis la prédiction des premiers états électroniques de type doublet et quartet. Pour le système γ, nous avons attribué l'état supérieur à $(2)^2\Pi_{1/2}$ et pour le système A'-$X^2\Sigma^+$, A' est probablement le $(2)^2\Sigma^+$. Un calcul incluant le couplage spin orbite est effectué pour les 6 états $^2\Lambda$ les plus bas du premier modèle. 9 composantes $\Omega^{+/-}$ sont retrouvées. Les constantes spectroscopiques relatives sont cohérentes avec celles expérimentales, l'erreur est inférieure à 3%.

Pour la molécule ZrS, nous avons pu grâce aux calculs ab initio de confirmer que l'état fondamental est bien l'état $X^1\Sigma^+$ tandis que le premier état excité $(1)^3\Delta$ est situé au voisinage de l'état fondamental à 180 cm^{-1}. De plus, le calcul sans spin-orbite a identifié, dans la gamme d'énergies 0-36000 cm^{-1}, 14 états électroniques singulets et 12 triplets parmi lesquels 8 états excités singulets et 6 triplets ne sont pas encore observés expérimentalement. Nous avons aussi discuté des perturbations observées dans les états $(1)^1\Pi$ et $(3)^1\Sigma^+$, nous suggérons que ces perturbations sont dues aux états voisins $(2)^1\Pi$ et $(1)^3\Sigma^-$. Les 26 états $^{1,3}\Lambda^{+/-}$ ont généré 52 composantes $\Omega^{+/-}$ par un calcul tenant compte du couplage spin-orbite. Les constantes spectroscopiques sont évaluées, une erreur inferieur à 4% est aperçue pour la majorité des états par rapport à l'expérience.

En guise de perspectives de ce travail de recherche, il serait intéressant d'essayer d'autres modèles théoriques pour CeF et LuO pour pouvoir confirmer le type de l'état fondamental de CeF et identifier la nature de l'état A' observé pour la molécule LuO mais pour qui l'attribution n'est pas encore définitive. Une autre perspective c'est d'étendre le calcul pour les autres monohalogénures de lanthanide pour lesquelles il existe peu de travaux expérimentaux et théoriques antérieurs, en particulier ceux environnementaux.

Annexe Chapitre 2

♦ Fonctions de base atomique du Cérium ^{58}Ce

1. Le potentiel de base efficace ECP46

(6s,6p,3d,7f) ->[4s,4p,2d,2f]
s, CE , 3.457000, 4.291000, 2.290000, 0.285700, 0.668400, 0.069570 c, 1.3, 3.137491, -1.429517, -2.675848 c, 4.4, 1.000000 c, 5.5, 1.000000 c, 6.6, 1.000000 p, CE , 3.457000, 4.291000, 2.290000, 0.285700, 0.668400, 0.069570 c, 1.3, 1.949717, -.912311, -2.020037 c, 4.4, 1.000000 c, 5.5, 1.000000 c, 6.6, 1.000000 d, CE , 0.591600, 0.300200, 0.124400 c, 1.2, 0.394662, 0.650344 c, 3.3, 1 f, CE , 83.88000, 29.97000, 13.05000, 5.727000, 2.549000, 1.075000, 0.398600 c, 1.5, .007385, .061892, .201182, .388794, .552232 c, 6.7, .721727, .387806

Effective core Potentials
ECP, Ce, 46, 3, 0; 3; ! s-ul potential 2,1.8937000,-255.5623800; 2,1.9791500,307.3139300; 0,10.7429700,10.6699000; 3; ! p-ul potential 0,7.7559300,12.2292100; 2,1.8156400,124.9424700; 2,1.6716500,-84.5999900; 2; ! d-ul potential 2,1.7064200,24.9446800; 0,6.4893400,10.2861400; 2; ! f-ul potential 1,9.2074800,-15.3487600; 1,1.8673000,-5.8432400;

2. Le potentiel de base efficace ECP28MWB

(14s,13p,10d,8f,6g)-> [6s,6p,5d,4f,3g]
s, CE , 66920.68100, 7142.41900, 1149.22790, 626.04740, 137.28130, 36.64340, 25.97420, 11.88590, 3.02840, 1.56640, 0.59370, 0.26300, 0.04900, 0.02070 c, 1.14, 0.000005, 0.000062, 0.000408, 0.000080, 0.003559, -0.207365, 0.579982, -1.011582, 0.972228, 0.417662, 0.024439, 0.001225, -0.000298, -0.000674 c, 1.14, -0.000002, -0.000035, -0.000149, -0.000170, -0.001251, 0.086191, -0.256378, 0.502453, -0.699398, -0.482259, 0.787013, 0.533744, 0.119380, 0.046589 c, 1.14, 0.000001, 0.000016, 0.000062, 0.000084, 0.000520, -0.037133, 0.111482, -0.221719, 0.320784, 0.247427, -0.487392, -0.470318, 0.801747, 0.385633 c, 1.14, -0.000003, -0.000040, -0.000229, -0.000112, -0.001840, 0.104853, -0.308643, 0.624062, -1.279004, -0.092910, 2.796419, -2.189726, -0.526628, 0.957891 c, 1.14, -0.000004, -0.000032, -0.000549, 0.000473, -0.004278, 0.150633, -0.399033, 0.756211, -2.190741, 1.816877, 1.058733, -2.200612, 2.722010, -2.055983 c, 1.14, -0.000007, -0.000105, -0.000433, -0.000560, -0.003223, 0.206752, -0.652863, 1.518998, -6.318292, 9.057589, -7.039181, 3.888105, -1.574461, 0.889257 p, CE , 3813.80260, 1216.94470, 496.66410, 212.54310, 27.63060, 19.60400, 13.89180, 4.43890, 2.33740, 1.10670, 0.52870, 0.23050, 0.08000 c, 1.13, 0.000005, 0.000051, 0.000053, 0.000671, 0.008805, 0.150861, -0.401404, 0.469554, 0.575418, 0.141164, 0.004115, 0.004518, -0.000159 c, 1.13, -0.000004, -0.000015, -0.000057, -0.000258, -0.012468, -0.038321, 0.155850, -0.256743, -0.355709, 0.082320, 0.630031, 0.433502, 0.040511 c, 1.13, 0.000005, -0.000003, 0.000097, 0.000114, 0.016747, 0.009543, -0.105973, 0.199033, 0.382585, -0.365804, -0.639995, 0.209155, 0.915301 c, 1.13, 0.000009, -0.000006, 0.000166, 0.000185, 0.030310, 0.007407, -0.171167, 0.392076, 0.613131, -1.094662, -0.769123, 2.069138, -1.253832 c, 1.13, 0.000010, 0.000035, 0.000162, 0.000648, 0.051264, 0.021417, -0.337147, 1.192423, 0.270249, -3.617331, 4.615126, -2.821289, 0.874555 c, 1.13, 0.000086, -0.000727, 0.001987, -0.005436, 0.142236, -0.736661, 1.309034, -4.902985, 8.159712, -7.443514, 4.806653, -2.013307, 0.499632 d, CE , 367.71570, 109.87980, 36.02110, 14.76370, 7.32810, 3.94410, 2.02020, 0.96490, 0.32730, 0.10320 c, 1.10, 0.000120, 0.000991, 0.007778, -0.062958, 0.180342, 0.432529, 0.398663, 0.144358, 0.009475, -0.000670 c, 1.10, -0.000044, -0.000285, -0.002651, 0.021397, -0.071966, -0.122457, -0.167249, 0.200335, 0.594056, 0.440123 c, 1.10, 0.000149, -0.000142, 0.007234, -0.049347, 0.160423, 0.060223, 0.552376, -0.938233, -0.303890, 0.859043 c, 1.10, -0.000029, 0.001334, 0.001331, -0.028754, 0.084702, 0.485473, 0.133297, -1.419559, 1.493426, -0.825049

c, 1.10, 0.000862, -0.007752, 0.026921, -0.072867, 0.271464, -2.502349, 3.964352, -2.604911, 1.008558, -0.372875 f, CE , 123.48210, 43.98810, 19.45180, 8.60130, 3.80490, 1.61760, 0.63640, 0.21640 c, 1.8, 0.001566, 0.018101, 0.076157, 0.192683, 0.324332, 0.379412, 0.307117, 0.153387 c, 1.8, -0.001731, -0.018505, -0.082116, -0.196870, -0.331648, -0.180094, 0.537088, 0.495446 c, 1.8, 0.001827, 0.008055, 0.069671, 0.087604, 0.387014, -0.223752, -0.816617, 0.998641 c, 1.8, -0.003446, -0.020630, -0.137895, -0.231301, -0.638781, 1.618990, -1.284306, 0.526758 g, CE , 19.45180, 8.60130, 3.80490, 1.61760, 0.63640, 0.21640 c, 1.6, 0.002199, 0.037428, 0.030378, 0.355664, 0.666009, 0.111369 c, 1.6, 0.023197, 0.111021, 0.264495, 0.712060, -0.547146, -0.338094 c, 1.6, 0.042351, 0.052462, 0.551662, -0.150021, -0.551647, 0.905119

Effective core Potentials
ECP,Ce,28,5,3; 1; 2,1.000000,0.000000; 1; 2,20.137829,580.083457; 1; 2,15.998482,310.302833; 1; 2,14.974187,167.813944; 1; 2,23.402455,-49.390229; 1; 2,16.570553,-21.331879; 1; 2,15.998482,27.946113; 1; 2,14.974187,2.669284; 1; 2,23.402455,0.385273;

- Fonctions de base atomique de l'oxygène ^{8}O

(14s,9p,4d,3f,2g) -> [5s,4p,3d,2f,1g]
s, O , 105374.95, 15679.240, 3534.5447, 987.36516, 315.97875, 111.65428, 42.699451, 17.395596, 7.4383090, 3.2228620, 1.2538770, .49515500, .19166500, .06708300 c, 1.14, 0.00012386, 0.00051201, 0.00215291, 0.00852844, 0.03018049, 0.09099702, 0.21779364, 0.36862457, 0.33667073, 0.09657630, 0.00214452, 0.00119435, 0.00053902, 0.00021034 c, 1.14, -0.00002815, -0.00011630, -0.00049092, -0.00194616, -0.00700530, -0.02167814, -0.05641213, -0.11270530, -0.15891197, -0.03355083, 0.35319028, 0.55341993, 0.23018391, 0.01127267 c, 1.14, 0.00002616, 0.00010748, 0.00045972, 0.00179555, 0.00667574, 0.02053445, 0.05828602, 0.12129691, 0.22641475, -0.04238700, -1.01045538, -0.15386868, 0.99345320, 0.18587254

```
c, 1.14, -0.00005058, -0.00020024, -0.00091952, -0.00320240, -0.01359974, -0.03392296, -0.11685462, -0.14040275, -0.47546666, 0.83350096, 1.30186138, -2.48175844, 0.81134659, 0.58210417
c, 1.14, 0.00005196, 0.00019612, 0.00099303, 0.00297658, 0.01564071, 0.03231923, 0.16012253, 0.15386867, 0.93886300, -3.16442722, 2.94545392, -0.46724256, -1.59503813, 1.34403482

p, O , 200.00000, 46.533367, 14.621809, 5.3130640, 2.1025250, .85022300, .33759700, .12889200, .04511200
c, 1.9, 0.00091730, 0.00737714, 0.03483515, 0.11443970, 0.25549664, 0.37225574, 0.33233149, 0.14008479, 0.02395784
c, 1.9, -0.00087213, -0.00706424, -0.03330489, -0.11441275, -0.29901068, -0.31986054, 0.20550900, 0.59359268, 0.28229027
c, 1.9, 0.00129603, 0.01151279, 0.05159120, 0.20459407, 0.55019345, -0.14872038, -0.89690085, 0.24707597, 0.64443405
c, 1.9, -0.00195602, -0.02399585, -0.09118427, -0.52863388, -0.38198314, 1.44198816, -0.67366146, -0.66496950, 0.82977107

d, O , 3.7500000, 1.3125000, .45937500, .16078100
c, 1.4, 0.13609758, 0.51401475, 0.47407125, 0.08166905
c, 1.4, -0.39151953, -0.62262728, 0.72160073, 0.31870103
c, 1.4, 0.95199748, -0.67736624, -0.34608569, 0.81524547

f, O , 2.3500000, .94000000, .37600000
c, 1.3, 0.33460642, 0.56136672, 0.29572786
c, 1.3, -0.83677707, 0.10721970, 0.72955061

g, O , 1.175000, 0.470000
c, 1.2, 0.89524901, 0.16664235
}
```

Annexe Chapitre 3

- Fonctions de base atomique du Fluor ^{9}F

(11s,6p,3d,2f) -> [5s,4p,3d,2f]
s, F , 1.950000E+04, 2.923000E+03, 6.645000E+02, 1.875000E+02, 6.062000E+01, 2.142000E+01, 7.950000E+00, 2.257000E+00, 8.815000E-01, 3.041000E-01, 0.0915800 c, 1.10, 5.070000E-04, 3.923000E-03, 2.020000E-02, 7.901000E-02, 2.304390E-01, 4.328720E-01, 3.499640E-01, 4.323300E-02, -7.892000E-03, 2.384000E-03 c, 1.10, -1.170000E-04, -9.120000E-04, -4.717000E-03, -1.908600E-02, -5.965500E-02, -1.400100E-01, -1.767820E-01, 1.716250E-01, 6.050430E-01, 3.695120E-01 c, 8.8, 1.000000E+00 c, 10.10, 1.000000E+00 c, 11.11, 1.0000000 p, F , 4.388000E+01, 9.926000E+00, 2.930000E+00, 9.132000E-01, 2.672000E-01, 0.0736100 c, 1.5, 1.666500E-02, 1.044720E-01, 3.172600E-01, 4.873430E-01, 3.346040E-01 c, 4.4, 1.000000E+00 c, 5.5, 1.000000E+00 c, 6.6, 1.0000000 d, F , 3.107000E+00, 8.550000E-01, 0.2920000 c, 1.1, 1.000000E+00 c, 2.2, 1.000000E+00 c, 3.3, 1.0000000 f, F , 1.917000E+00, 0.7240000 c, 1.1, 1.0000000 c, 2.2, 1.0000000

Annexe Chapitre 5

- Calcul des 10 premiers niveaux vibrationnels des 24 états électroniques excités $\Lambda^{+/-}$ en utilisant le programme POLY :

v	$X^1\Sigma^+$	$(1)^3\Delta$	$(1)^1\Delta$	$(1)^3\Pi$	$(1)^1\Pi$	$(1)^3\Sigma^-$	$(1)^3\Phi$	$(1)^3\Sigma^+$	$(2)^3\Pi$
0	288,7	818,5	6222,3	8466,7	10336,5	11026,2	11703,2	12982,5	13693,0
1	864,6	1371,6	6773,9	8999,7	10856,7	11531,6	12194,9	13519,8	14189,0
2	1437,1	1922,4	7323,3	9530,3	11374,8	12034,6	12684,3	14055,3	14683,2
3	2006,9	2471,1	7870,6	10058,5	11890,7	12535,4	13171,6	14589,2	15175,6
4	2575,0	3017,6	8415,9	10584,3	12404,4	13034,0	13656,7	15121,6	15666,2
5	3143,2	3561,9	8959,4	11107,5	12915,9	13530,4	14139,5	15653,1	16155,0
6	3711,8	4104,0	9501,3	11627,9	13425,4	14024,8	14620,1	16183,8	16642,1
7	4280,2	4644,1	10042,1	12145,6	13932,8	14516,7	15098,5	16714,3	17127,6
8	4847,0	5181,9	10582,3	12660,6	14438,2	15005,6	15574,7	17244,5	17611,4
9	5410,7	5717,6	11121,6	13173,0	14941,6	15492,0	16048,7	17774,2	18093,6
10	5969,9	6250,8	11659,9	13683,3	15443,2	15977,0	16520,4	18302,3	18574,2

v	$(2)^1\Sigma^+$	$(2)^3\Delta$	$(1)^1\Gamma$	$(2)^1\Delta$	$(1)^1\Phi$	$(2)^1\Pi$	$(2)^3\Sigma^-$	$(3)^1\Sigma^+$	$(3)^3\Pi$
0	13866,4	15160,0	15357,0	18274,9	19743,9	20198,6	21004,3	21992,2	25661,1
1	14399,6	15660,9	15872,5	18782,9	20247,8	20706,3	21477,1	22513,1	26139,7
2	14930,8	16159,9	16385,9	19288,5	20749,4	21211,8	21947,7	23031,7	26616,5
3	15460,2	16657,0	16897,2	19791,8	21248,8	21715,2	22416,2	23548,0	27091,5
4	15987,5	17152,2	17406,4	20292,8	21745,9	22216,4	22882,5	24062,0	27564,7
5	16512,9	17645,6	17913,5	20791,5	22240,9	22715,4	23346,4	24573,9	28036,2
6	17036,2	18137,0	18418,6	21288,0	22733,6	23212,2	23807,7	25083,7	28506,0
7	17557,4	18626,7	18921,6	21782,4	23224,2	23706,9	24266,9	25591,5	28974,1
8	18076,4	19114,4	19422,7	22275,0	23712,5	24199,2	24724,2	26097,5	29440,6
9	18593,0	19600,4	19921,9	22766,0	24198,6	24689,3	25178,8	26601,8	29905,6
10	19107,5	20084,6	20419,1	23255,5	24682,5	25177,0	25631,2	27104,5	30369,1

v	$(3)^1\Delta$	$(3)^1\Pi$	$(4)^1\Sigma^+$	$(2)^3\Phi$	$(4)^3\Pi$	$(4)^1\Pi$	$(5)^3\Pi$	$(2)^1\Phi$
0	25766,0	29819,5	30234,2	31820,2	32035,0	33062,0	33465,8	36308,1
1	26249,0	30300,1	30734,0	32319,2	32652,4	33606,7	34011,7	36855,6
2	26729,9	30779,3	31232,0	32837,5	33247,7	34148,6	34555,5	37401,2
3	27208,5	31256,9	31728,4	33358,3	33835,1	34687,8	35097,2	37944,6
4	27684,9	31732,9	32223,3	33880,8	34415,3	35224,3	35637,0	38486,0
5	28159,1	32207,2	32716,5	34403,3	34990,3	35758,1	36174,8	39025,4
6	28631,1	32680,0	33208,4	34924,7	35560,5	36289,3	36710,7	39562,8
7	29100,9	33151,2	33699,0	35444,7	36126,3	36817,7	37244,8	40098,1
8	29568,4	33621,1	34188,3	35962,7	36688,1	37343,4	37777,2	40631,3
9	30033,6	34089,9	34676,5	36479,1	37245,8	37866,2	38307,9	41162,2
10	30496,4	34558,2	35163,3	36994,2	37799,7	38386,0	38836,9	41690,7

Abstract

Our research work focuses on the theoretical investigation of the electronic structure of environmental diatomic molecules such as the cerium and the lutetium monoxides (CeO and LuO), the cerium monofluoride (CeF) and the zirconium monosulfide (ZrS). For these studies, we used ab initio quantum chemistry methods which encompass the Hartree-Fock methods, the complete active space self-consistent field (CASSCF) method and the multi-reference configuration interaction methods (ICMR) with single and double excitation. The MOLPRO software package is used to perform the calculations with and without the inclusion of the spin-orbit coupling. The Davidson's correction is considered and the calculations are elaborated in the C_{2v} symmetry. For each molecule, corresponding atomic basis functions are adopted and theoretical models are tested. As result, the potential energy curves are plotted and then fitted to the Morse potential in order to determine the spectroscopic constants (the equilibrium electronic energy T_e, the equilibrium internuclear distance R_e, the harmonic ω_e and anharmonic $\omega_e\chi_e$ vibrational constants and the rotational constant B_e) of the electronic states $^{2S+1}\Lambda^{+/-}$ and the respective $\Omega^{+/-}$ components. The transition and permanent dipole moments are estimated for the $\Lambda^{+/-}$ states. The $\Omega^{+/-}$ components and the mixing percentages that provide the parental states $\Lambda^{+/-}$ are obtained from the ICMRSD(+Q) calculations including the spin-orbit coupling.

Our results with and without taking into consideration the spin-orbit effect are very satisfactory. They are compared with the experimental data and show good agreement and in general the relative error is found of less than 6% for all the spectroscopic constants of the studied molecules.

Keywords: Ab initio methods, diatomic molecules, electronic structure, spin orbit coupling.

Résumé en français

Nos travaux de recherche portent sur l'étude théorique de la structure électronique de molécules diatomiques environnementales telles que le monoxyde de cérium et de lutétium (CeO et LuO), le monofluorure de cérium (CeF) et le monosulfure de zirconium (ZrS). Pour réaliser ces études, nous avons eu recours aux méthodes ab initio de chimie quantique qui englobent les méthodes de Hartree-Fock, la méthode du champ auto-cohérent complet de l'espace actif (CASSCF) et les méthodes d'interaction de configuration multi-référence (ICMR) à simple et double excitation. Le progiciel MOLPRO a été utilisé pour les calculs sans et en incluant le couplage spin-orbite, avec la correction de Davidson et en symétrie C_{2v}. Pour chaque molécule des fonctions de bases atomiques spécifiques ont été adoptées et différents modèles théoriques testés. Les courbes d'énergie potentielle des états électroniques $^{2S+1}\Lambda^{+/-}$ et des composantes $\Omega^{+/-}$ ont été tracées sur un intervalle de distance internucléaire conséquent puis ajustées au potentiel de Morse pour en déduire les constantes spectroscopiques (l'énergie électronique à l'équilibre T_e, la distance internucléaire d'équilibre R_e, les constantes vibrationnelles harmonique ω_e et anharmonique $\omega_e\chi_e$ et,la constante rotationnelle B_e). Les moments dipolaires de transition et permanents ont ensuite été calculés pour les états $^{2S+1}\Lambda^{+/-}$. Pour identifier les composantes $\Omega^{+/-}$, la composition en pourcentages des états parents S-$\Lambda^{+/-}$ ont été obtenus via le calcul tenant compte du couplage spin-orbite.

Nos résultats sans et avec spin-orbite sont comparés à ceux trouvés expérimentalement et montrent un bon accord. Globalement, une erreur relative inférieure à 6% est retrouvée pour toutes les constantes spectroscopiques des molécules étudiées.

Mots Clés : Méthodes ab initio, molécules diatomiques, structure électronique, couplage spin orbite.