



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTÉ DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT ÈS SCIENCES

Spécialité: Physique Théorique

Par :

Mme BAIQUI née KOUDJETI Samira

Sur le thème

**Etude spectroscopique des états électroniques de
CsO et de ses ions**

Soutenue le à Tlemccen devant le jury composé de :

Smaine Bekhechi	Professeur	Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemccen	Président
Sihem Dali-Yahia	Professeur	Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemccen	Directrice de Thèse
Majdi Hochlaf	Professeur	Université Gustave Eiffel, France	Co-Directeur de Thèse
Mostefa Belhakem	Professeur	Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem	Examineur
Bachir Bouhafs	Professeur	Université Djillali Liabes, Sidi Bel-Abbes	Examineur
Mokhtar Inal	Professeur	Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemccen	Examineur
Gilberte Chambaud	Professeur	Université Gustave Eiffel, France	Invitée

Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
Département de Physique / Faculté des Sciences
Université Abou Bekr Belkaïd, B.P. 119 Tlemccen, 13000, Algérie





RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAÏD - TLEMCEM

Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
Département de Physique / Faculté des Sciences
Université Abou Bekr Belkaïd, B.P. 119 Tlemcen, 13000, Algérie



Résumé:

Après avoir testé plusieurs bases relatives aux atomes de césium et d'oxygène et choisi celles qui permettent d'avoir des résultats en bon accord avec les données expérimentales, nous avons étudié les états électroniques de la molécule diatomique CsO et de ses ions CsO⁺ et CsO⁻, dans les cas (a) et (c) de Hund. Un calcul *ab initio* à haute corrélation a été effectué à l'aide du code Molpro, en utilisant la méthode multiconfigurationnelle MRCI incluant la correction de Davidson. Les constantes spectroscopiques vibrationnelles et rotationnelles ont été calculées en utilisant le code NUMEROV. Un accord satisfaisant a été trouvé entre nos résultats et les valeurs expérimentales.

Le calcul des couplages spin-orbite permet de calculer l'éclatement de la courbe d'énergie potentielle à la géométrie d'équilibre. Le calcul des moments de transition électroniques entre différents états est utilisé pour étudier la stabilité de ces systèmes. Nous avons donc effectué ces études relativement aux états moléculaires les plus bas. Ce travail est réalisé pour la première fois et pourrait être utilisé pour des études expérimentales.

Mots clés: CsO et ses ions, méthode *ab initio*, méthode MRCI+Q, états électroniques, constantes spectroscopiques, moments dipolaires de transition, couplage spin-orbite.

Abstract:

After having tested several bases relating to cesium and oxygen atoms and chosen those which allow to have results relatively in agreement with the experimental results, we studied the electronic states of the diatomic molecule CsO and of its CsO⁺ and CsO⁻ ions, in the cases (a) and (c) of Hund. A high correlation *ab initio* computation was performed using the Molpro code, using the MRCI multiconfigurational method including Davidson's correction. The vibrational and rotational spectroscopic constants were calculated using the NUMEROV code. Satisfactory agreement was found between our results and the experimental results.

The calculation of the spin-orbit couplings makes it possible to calculate the splitting of the potential energy curve at the equilibrium geometry. The calculation of the electronic transition moments between different states is used to study the stability of these systems. So we did these studies to the lowest molecular states. This work was carried out for the first time and can be used for further experimental studies.

Keywords: CsO and its ions, *ab initio* method, MRCI+Q method, electronic states, spectroscopic constants, transition dipole moments, spin-orbit coupling.

ملخص:

بعد اختبار العديد من القواعد المتعلقة بذرات السيزيوم والأكسجين واختيار القواعد التي تتيح الحصول على نتائج تتوافق نسبيًا مع النتائج التجريبية، درسنا الحالات الإلكترونية لجزيء الثنائي الذري CsO وأيوناته CsO⁺ و CsO⁻ في الحالتين (أ) و (ج) ل Hund. تم إجراء حساب *ab initio* ذات ارتباط عالي باستخدام كود Molpro، باستخدام طريقة MRCI متعددة الأشكال متضمنة تصحيح Davidson. تم حساب الثوابت الطيفية الاهتزازية والدورانية باستخدام كود NUMEROV. تم العثور على اتفاق مرض بين نتائجنا والنتائج التجريبية.

يُتيح حساب الاقتران الغزل- مداري حساب انفجار منحنى الطاقة الكامنة عند هندسة التوازن. يستخدم حساب عزوم الانتقال الإلكترونية بين المدارات المختلفة لدراسة استقرار هذه المجموعات. لذلك قمنا بهذه الدراسات نسبة إلى الحالات الجزيئية الأدنى. تم تنفيذ هذا العمل لأول مرة ويمكن استخدامه لإجراء المزيد من الدراسات التجريبية.

الكلمات المفتاحية: CsO وأيوناته ، طريقة *ab initio* ، طريقة $MRCI + Q$ ، الحالات الإلكترونية ، الثوابت الطيفية ، لحظات ثنائي القطب الانتقالية ، اقتران غزل- مداري.

Remerciements

Je remercie, en premier lieu, Allah de m'avoir donné la force et le courage de mener ce travail à terme.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes deux directeurs de thèse Mr Majdi Hochlaf, Professeur à l'université Gustave Eiffel et Mme Sihem Dali-Yahia, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd Tlemcen. Ils ont su diriger avec beaucoup de compétence et de patience les travaux de cette thèse.

Mes remerciements les plus sincères vont à Mr Majdi Hochlaf pour m'avoir orientée dans ce thème et m'avoir facilité le contact avec d'autres laboratoires. Grâce à sa disponibilité, son soutien constant et sa rigueur, mes efforts ont pu aboutir.

Je tiens à remercier Mr Smaïne Bekhechi, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous fait en présidant ce jury.

Mes sincères remerciements vont à Mr Mostefa Belhakem, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mr Bachir Bouhafs, Professeur à l'université Djillali Liabes Sidi Bel Abbas, Mr Mokhtar Inal, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd Tlemcen et Mme Gilberte Chambaud, Professeur à l'université Gustave Eiffel d'avoir bien voulu accepter d'examiner ma thèse.

Les meilleurs moments durant cette thèse sont ceux vécus lors de mes multiples stages au Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications LSAMA à Tunis, en compagnie des thésards (dont certains sont devenus docteurs!) Bilel, Ayda, Hamza, Neila, Atka, Malek, Onsi, Hasna, Olfa..

Je remercie, en particuliers, le Directeur de ce laboratoire, le Professeur Nejm-Eddine Jaïdane, pour m'avoir bien accueillie dans son Laboratoire, pour sa gentillesse et sa perpétuelle disponibilité.

Je tiens à remercier mon amie Mme Saïda Ben Yaghlane, Professeur à l'Université El Manar (Tunis) et membre de LSAMA pour tous ses conseils et son encouragement.

Je n'oublie surtout pas de remercier Karim pour son soutien pendant les débuts de ma recherche.

Une grande partie des travaux de cette thèse est basée sur le calcul numérique avec le code MOLPRO. A cette fin, nous avons eu accès aux calculateurs du Laboratoire de Chimie Physique de l'université Paris-Saclay. Je remercie Mme Isabelle Demachy et Mr Bernard Lévy qui ont mis à notre disposition cet outil inestimable.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes parents en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour tous les soutiens et les sacrifices dont ils ont fait preuve à mon égard.

A mon mari et mes enfants Salah Eddine, Sarra, Hadjer et Belkis, pour m'avoir encouragée et d'avoir supporté avec patience mes absences et mon indisponibilité.

A mes sœurs Amina et Ibtissem, et mes frères Fouad, Abdelmalik, Sid-Ahmed et Tewfik.

A toutes mes amies et tous les gens qui ont cru en moi et qui m'ont donné l'envie d'aller de l'avant.

Table des matières

Glossaire.....	ix
Table des figures.....	xi
Liste des tableaux.....	xiii
Introduction Générale.....	1
I. Méthodes et outils théoriques dans le calcul <i>ab initio</i>	5
I.1 Rappels des postulats de la mécanique quantique.....	6
I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger électronique.....	7
I.2.1 Hamiltonien moléculaire: Problème multiconpartiments.....	7
I.2.2 Méthodes d'approximation dans la résolution de l'équation de Schrödinger.....	8
I.2.3 Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	9
I.2.4 Méthode de Hartree: méthode du champ auto-cohérent SCF.....	10
I.2.5 Approximation Hartree-Fock (HF).....	12
I.2.6 Méthode de Hartree-Fock-Roothan et approximation de la combinaison linéaire des orbitales atomiques OM-CLOA.....	13
I.2.7 Fonctions de bases d'orbitales atomiques.....	15
I.2.8 Méthodes post Hartree-Fock.....	20
I.3 Résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire.....	25
I.3.1 Vibration moléculaire.....	25
I.3.2 Rotation moléculaire.....	28
I.3.3 Spectre de vibration-rotation.....	29
I.4 Expression de l'hamiltonien relativiste.....	30
I.5 Couplages de Hund.....	31
II. Résultats et Discussion.....	33
II.1 Généralités.....	33
II.2 Etude bibliographique de CsO et de ses ions.....	34
II.3 Détails des calculs:.....	40

II.4	Etude du système neutre CsO.....	41
II.4.1	Présentation de la molécule.....	41
II.4.2	Diagramme de corrélation du système neutre CsO.....	41
II.4.3	Choix de la base du césium.....	43
II.4.4	Choix de la base de l'oxygène.....	48
II.4.5	Méthodes de calcul de la structure électronique.....	54
II.4.6	Calcul des états excités.....	57
II.4.7	Moment dipolaire.....	65
II.4.8	Moments de transition électronique.....	67
II.4.9	Couplage spin-orbite.....	69
II.5	Etude du système cation CsO ⁺	77
II.5.1	Courbes d'énergie potentielle et configuration dominante.....	77
II.5.2	Constantes spectroscopiques.....	80
II.5.3	Moments dipolaires.....	81
II.5.4	Moments dipolaires de transition.....	82
II.5.5	Couplage spin-orbite.....	83
II.6	Etude du système ionique CsO ⁻	84
II.6.1	Courbes de potentiel et spectroscopie de l'anion CsO ⁻	84
II.6.2	Etude des états de l'anion et des états parents.....	88
II.6.3	Stabilité et métastabilité du système moléculaire CsO ⁻	88
III.	ANNEXES.....	89
	Bibliographie.....	97

Glossaire

aug-cc-pVnZ (correlation consistent polarized augmented valence n Zeta Valence Qualities plus Polarization Function, (n = D, T, Q, ...)): bases polarisées de valence augmentées par des fonctions diffuses avec des contractions double, triple, quadruple zêta.

CASSCF (Complete active space self consistent field) est un cas particuliers de la méthode *MSCF*. Les orbitales des couches internes doublement occupées sont inactives et l'espace actif est l'espace de valence.

CCSD(T) (Coupled Cluster with Single, Double, Triple excitations)

CI (Configuration of interaction): l'interaction de configuration est une méthode d'approximation qui consiste à optimiser la fonction d'onde moléculaire écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater, le premier étant le déterminant HF, le second prenant en compte les simples excitations, le troisième prenant en compte les excitations doubles... Les coefficients sont déterminés en utilisant la méthode variationnelle.

CISD (Configuration interaction with simple and double excitations) dans cette approximation ne seront considérés que les déterminants à simples et doubles excitations

CPU time (Central Processing Unit) est le temps mis par le processeur ou unité centrale de traitement de la machine.

Full-CI Full Configuration Interaction est un calcul qui inclura tous les déterminants excités possibles, avec une base infinie.

GTO (Gaussian Type Orbital) orbitale de type gaussienne

H(hamiltonien): opérateur mathématique définissant l'énergie totale du système

HF-SCF (Hartree-Fock Self Consistent Field) est une méthode qui consiste à minimiser l'énergie de configuration qui sera la configuration de référence. La fonction d'onde obtenue est la fonction d'onde *HF* à un déterminant de Slater (mono-configurationnelle).

LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital): combinaison linéaire d'orbitales atomiques est une approximation utilisée pour la construction de la fonction d'onde moléculaire à partir d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

MCSCF (Multi-Configurational Self Consistent Field) est une méthode quantique utilisée lorsque la méthode HF est insuffisante comme dans le cas de calculs d'états excités. Dans cette approximation, les coefficients et les fonctions d'onde sont optimisés.

MRCI (multireference configuration interaction approach) est une méthode multi-configurationnelle où les corrélations électroniques sont prises en considération.

OA orbitale atomique

OM orbitale moléculaire

SCF (Self-Consistent Field): champ auto-cohérent est une approximation faite lors de la résolution de l'équation de Schrödinger et où l'électron est supposé se mouvoir dans un champ moyen généré par toutes les autres particules de la molécule.

STO (Slater Type Orbital) orbitale de type Slater.

Table des figures

Figure I-1: Représentation de la fonction de Slater et des bases contractées	17
Figure I-2 : Illustration des déterminants excités relativement au déterminant Hartree-Fock	21
Figure I-3 : Répartition des espaces dans la méthode CASSCF.....	22
Figure I-4 : Représentation du potentiel de l'oscillateur harmonique et du potentiel de Morse.....	27
Figure II-1 : Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de CsO obtenues avec différentes bases de l'atome de césium, dans l'intervalle d'énergie 0-12eV.....	44
Figure II-2 : Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de CsO obtenues avec les bases de la Figure II-1 dans l'intervalle d'énergie 0-0.8eV.....	45
Figure II-3 : Courbes de potentiel de l'état fondamental de CsO calculées avec la base cc-pCV5Z et les pseudo-potentiels relativistes ECP46MWB et ECP46MDF de l'atome de césium.....	47
Figure II-4 : Courbes de potentiel de l'état fondamental de CsO avec le pseudo-potential cc-pCV5Z-PP pour l'atome de césium et les bases aug-cc-pVnZ, aug-cc-pCVnZ, cc-pCVnZ et cc-pVnZ avec n = D, Q et 6 pour l'atome d'oxygène.....	49
Figure II-5 : Courbes de potentiel de l'état fondamental de CsO avec le pseudo-potential cc-pCV5Z-PP pour l'atome de césium et les bases citées de l'oxygène.....	50
Figure II-6 : Courbes de potentiel de l'état fondamental de CsO avec le pseudo-potential cc-pCV5Z-PP pour l'atome de césium et la base cc-pV5Z de l'oxygène, le nombre des fonctions variant de spd à spdfgh.....	53
Figure II-7 : Orbitales moléculaires externes de CsO calculées au niveau CASSCF	55
Figure II-8 : Courbes de potentiel de l'état $X^2\Sigma^+$ de la molécule CsO calculées au niveau CASSCF (ligne en pointillés), MRCI (ligne discontinue) et MRCI+Q (ligne continue).....	56
Figure II-9 : Courbes d'énergie potentielle du système neutre CsO en fonction de la distance internucléaire calculées au niveau MRCI+Q. L'énergie de référence est l'état fondamental ($X^2\Sigma^+$); les courbes en ligne continue pour les états électroniques doublets et en tirets pour les états quartets.....	58
Figure II-10 : Zoom des courbes d'énergie potentielle du système neutre CsO sur un intervalle d'énergie de (a): 4.2-4.5 eV et de (b): 3-3.4 eV; les courbes sont en ligne continue pour les états électroniques doublets et en discontinue pour les quartets.....	60
Figure II-11 : Courbe de potentiel de Morse montrant les énergies de dissociation spectroscopique (D_e) et chimique (D_0).....	61
Figure II-12 : Courbes d'énergie potentielle (a) et moments dipolaires (en Debye) (b) des états $X^2\Sigma^+$ et $2^2\Sigma^+$. L'énergie de référence est l'énergie de CsO ($X^2\Sigma^+$) à l'équilibre.....	66

Figure II-13 : Courbes d'énergie potentielle (a) et moments dipolaires (en Debye) (b) des états $^2\Pi$ les plus bas. L'énergie de référence est l'énergie de CsO ($X^2\Sigma^+$) à l'équilibre.....	67
Figure II-14 : Moments de transition électroniques entre l'état $2^2\Pi$ et les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $3^2\Pi$	68
Figure II-15 : Courbes de potentiel MRCI+Q des états Ω , corrélant vers les deux premières asymptotes, du système CsO calculées après avoir pris en considération les couplages spin-orbite, dans l'intervalle d'énergie 0-5eV.....	70
Figure II-16 : Courbes de potentiel MRCI+Q des états Ω de la Figure II-14, dans l'intervalle d'énergie 0-1 eV.....	72
Figure II-17 : Evolution des intégrales spin-orbite entre les états électroniques doublets et quartets de CsO en fonction de la distance internucléaire. Nous donnons principalement ceux entre les états électroniques en-dessous de 4.5 eV.....	74
Figure II-18 : Courbe de potentiel de l'état fondamental du système CsO ⁺ en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO}).....	78
Figure II-19 : Courbes de potentiel du système CsO ⁺ en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO}), l'énergie de référence étant l'état ($X^3\Sigma^-$) à l'équilibre.....	78
Figure II-20 : Courbes de potentiel des états fondamentaux du système neutre CsO et du système ionique CsO ⁺ en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO}). L'énergie de référence étant l'état ($X^3\Sigma^-$) à l'équilibre.....	80
Figure II-21 : Moments dipolaires du système CsO ⁺ calculés au niveau MRCI+Q en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO})	82
Figure II-22 : Moments dipolaires de transition du système CsO ⁺ calculés au niveau MRCI+Q en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO})	82
Figure II-23 : Evolution des intégrales spin-orbite entre les états électroniques singulets et triplets de CsO ⁺ en fonction de la distance internucléaire.....	83
Figure II-24 : Courbes de potentiel du système CsO ⁻ en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO}). L'énergie de référence étant l'état ($X^1\Sigma^+$) à l'équilibre.....	85
Figure II-25: Zoom de la Figure II-24 dans l'intervalle d'énergie 0-1 eV	86

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Classification des cas de Hund suivant la prépondérance des différents types d'hamiltonien	32
Tableau II-1 : Distance d'équilibre, énergie d'excitation adiabatique, énergie de dissociation et constantes spectroscopiques des états électroniques du système neutre CsO et de ses ions, obtenues expérimentalement et théoriquement.	40
Tableau II-2 : Limite de dissociation de la molécule CsO et états moléculaires corrélant vers les quatre premières asymptotes.	42
Tableau II-3 : Constantes spectroscopiques relatives à l'état fondamental de CsO obtenues lors de la comparaison entre les différentes bases du césium.	46
Tableau II-4 : Constantes spectroscopiques relatives à l'état fondamental de CsO extraites des courbes de potentiel calculées avec les trois bases ECP46MWB, ECP46MDF et cc-pCV5Z-PP.	48
Tableau II-5 : Constantes spectroscopiques relatives à l'état fondamental de CsO avec différentes bases de l'oxygène.	51
Tableau II-6 : Constantes spectroscopiques relatives à l'état fondamental de CsO suivant le nombre des fonctions prises en compte.	54
Tableau II-7 : Constantes spectroscopiques de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ obtenues avec un calcul CASSCF, MRCI et MRCI+Q.	56
Tableau II-8 : Limites de dissociation calculées et expérimentales de la molécule CsO des états moléculaires corrélant vers les quatre premières asymptotes.	57
Tableau II-9 : Energies d'excitation verticales (T_v en eV), énergies de transition (T_e en eV), énergies de dissociation spectroscopiques (D_e , eV) et configuration dominante des états les plus bas de la molécule CsO. Les nombres entre parenthèses représentent les coefficients CI de la configuration électronique dominante dans le calcul CASSCF.	62
Tableau II-10 : Constantes spectroscopiques des états électroniques liés du système CsO. Les distances d'équilibre R_e sont exprimées en Å. Les constantes rotationnelles B_e et α_e , vibrationnelles ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et l'énergie de point zéro ZPE sont toutes exprimées en cm^{-1}	64
Tableau II-11 : Energies d'excitation et constantes spectroscopiques des états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ obtenues avec un calcul MRCI+Q, avant et après avoir considéré les interactions spin-orbite.	70
Tableau II-12 : Spécificité des intégrales couplage spin-orbite représentées dans la Figure II-16.	75
Tableau II-13 : Constantes spin-orbite des trois états $^2\Pi$ les plus bas.	76
Tableau II-14 : Limites de dissociation calculées et expérimentales des états moléculaires corrélant vers les trois premières asymptotes du système CsO^+	77

Tableau II-15 : Energies d'excitation verticale (T_v , eV), énergies de transition (T_e , eV), énergie de dissociation spectroscopique (D_e , eV), et configuration électronique dominante des états électroniques les plus bas du système CsO^+ . Les nombres entre parenthèse représentent les coefficients CI de la configuration électronique dominante dans le calcul CASSCF.	79
Tableau II-16 : Constantes spectroscopiques des états électroniques les plus bas du système CsO^+ . Les distances d'équilibre R_e sont exprimées en Å. Les constantes rotationnelles B_e et α_e , vibrationnelles ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et l'énergie de point zéro ZPE sont exprimées en cm^{-1}	81
Tableau II-17 : Spécificité des intégrales couplage spin-orbite représentées dans la Figure II-23.	83
Tableau II-18: Limites de dissociation calculées et expérimentales des états moléculaires corrélant vers les trois premières asymptotes du système CsO^-	84
Tableau II-19 : Constantes spectroscopiques des états électroniques Σ les plus bas du système CsO^- . Les géométries d'équilibre R_e sont exprimées en Å. Les constantes rotationnelles B_e et α_e , vibrationnelles ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et l'énergie de point zéro ZPE sont exprimées en cm^{-1}	87
Tableau II-20 : Energies d'excitation verticale (T_v , eV), énergies de transition (T_e , eV), énergie de dissociation spectroscopique (chimique) ($D_e(D_0)$, eV), et configuration électronique dominante des états électroniques Σ les plus bas du système CsO^- obtenues avec un calcul RCCSD(T).....	87
Tableau II-21 : Configurations dominantes des états électroniques les plus bas du système neutre CsO et des états Σ les plus bas de son anion CsO^- , les nombres entre parenthèses représentent les coefficients CI de la configuration électronique dominante dans le calcul CASSCF.....	88

Introduction Générale

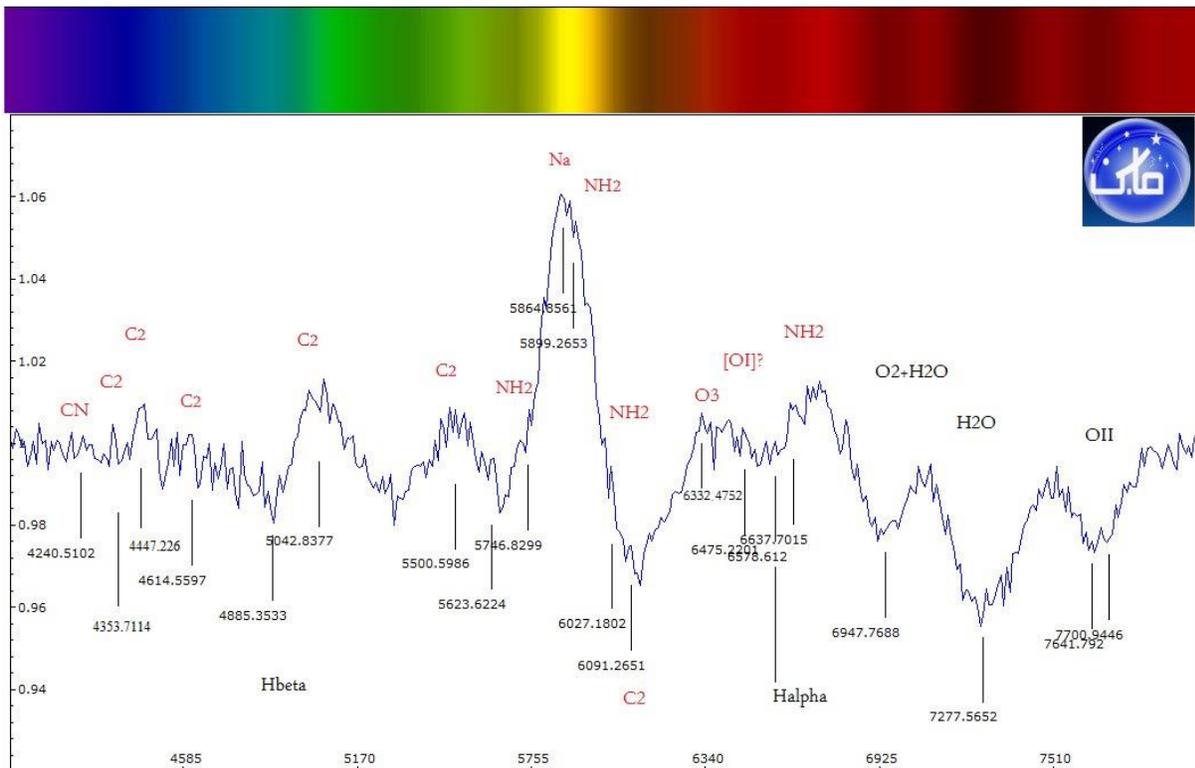
La dualité onde-corpuscule d'un rayonnement lui permet d'interagir avec la matière. Le phénomène de diffusion ou d'absorption en est la preuve. Un rayonnement électromagnétique ou un faisceau de particules (électrons, neutrons, ions...) incident sur un échantillon est diffusé ou absorbé suivant la nature du choc (élastique, inélastique ou mou) entre les électrons ou noyaux de l'échantillon et les constituants du rayonnement. L'analyse d'un rayonnement diffusé, émis ou absorbé par les atomes ou les molécules relève du domaine de la spectroscopie.

La spectroscopie permet l'identification des espèces, la détermination de leurs structures en fournissant des informations sur les niveaux énergétiques suite à l'interaction des rayonnements (ondes électromagnétique ou acoustiques, particulières tels que les photons, neutrons...) avec la matière. Son domaine d'application est très vaste, allant de la vie quotidienne à des applications médicales ou astronomiques. Suivant la nature du rayonnement envoyé, on peut citer la spectroscopie infrarouge et RAMAN appliquée à l'analyse des peintures utilisées pour les voitures et qui permet de d'obtenir des informations sur les structures chimiques présentes dans ces peintures [1]; la spectroscopie infrarouge utilisée dans le milieu médical permettant de diagnostiquer par exemple une infection ostéo-articulaire par l'analyse des spectres d'absorption des prélèvements opératoires [2]; l'étude spectroscopique ultra-violet, visible et infrarouge de molécules contenues dans l'atmosphère [3].

L'étude spectroscopique de petites molécules [4] est d'un grand intérêt du point de vue applications, puisqu'on peut les trouver dans divers domaines tels que:

- l'atmosphère avec les gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O ...). En effet, si Arrhenius a été le premier scientifique à déclarer, en 1896, que l'augmentation de la concentration du CO_2 dans l'atmosphère a pour conséquence une augmentation de la température sur la surface de la terre [5], il reste que le domaine d'études sur toute la plage des ondes électromagnétiques n'est pas complète [6];
- en biologie, on peut citer comme exemple les molécules gazeuses intervenant dans la communication entre les cellules d'un organisme pluricellulaire tels que le monoxyde d'azote [7];
- en physique et en chimie, on peut prendre comme exemple les diatomiques qui ont fait l'objet d'étude des molécules froides [8]. Récemment, Ming-Guang Hu et son superviseur Kang-Kuen Ni ont pu réaliser une réaction chimique entre deux molécules (le potassium et le rubidium) à des températures ultra-froides (500 nano-kelvins) où les mouvements de rotation, vibration et les mouvements des réactifs sont figés [9]. L'étude spectroscopique a même permis la mesure ou corrections de constantes spectroscopiques tels que la constante de structure fine et le rapport masse électron-masse proton en utilisant la spectroscopie de photoassociation [10,11].
- en astrophysique [12] ou astrochimie, en contrôle quantique et en information quantique [13]. L'étude théorique des collisions a permis, grâce à des simulations numériques, une description détaillée des mécanismes mis en jeu et une amélioration des modèles

atmosphériques et astrophysiques. Et très récemment, une équipe tunisienne a pu obtenir le spectre du noyau et de la chevelure de la comète C/2020 F3 NEOWISE (Figure 1) par une ZWO 120 sur un CPC800 Altaz. "L'analyse spectrale par visualspec après retrait du continuum montre une intense raie de **sodium** (Na) vers 5890A avec quelques spicules associées en rapport avec l'émission de **NH₂** (**amidure**). Les bandes de SWAN du coté des raies vertes en rapport avec l'émission de carbone **C₂** sont bien visibles. Hormis les raies atmosphériques visibles à droite en rapport avec le dioxygène et l'eau, à la limite bleue du spectre on a identifié la trace du **CN** (**cyanure**). Une faible raie d'émission semble en rapport avec l'**oxygène**. Son origine peut être d'origine atmosphérique (airglow) ou liée à la comète" (Extrait du rapport fait par l'équipe de la SAT).



Spectre faible résolution du noyau et la partie interne de la coma de la comète C/2020 F3 NEOWISE

11 juillet 2020 3h50 TU

Société Astronomique de Tunisie

Pôle technologique de Sidi Thabet – Ariana – Tunisie

D'un point de vue théorique, ces molécules sont aussi d'un grand intérêt puisqu'elles permettent de tester de nouvelles théories [4]. Des calculs de plus en plus poussés peuvent être utilisés plus ou moins facilement à cause du nombre peu élevé des électrons mis en jeu. Parmi les corrections qui peuvent être ajoutées aux calculs des énergies, on peut citer les interactions cœur-valence, les corrections relativistes.... Des excitations des électrons de valence vers des niveaux d'énergie plus hauts sont aussi possibles pour ces systèmes.

Les molécules diatomiques ont été et sont sujet d'études de plus en plus poussées. Même si elles contiennent des atomes lourds, elles restent toujours simples lors de l'étude théorique grâce aux programmes informatiques et codes de calculs de plus en plus performants.

Les monoxydes des métaux (cas particuliers des molécules diatomiques) ont attiré l'attention de part le changement de la nature de leur état fondamental. Généralement, il y a une correspondance intime dans la symétrie de l'état fondamental d'une molécule quand on remplace un atome de la molécule par un autre appartenant à la même colonne dans le tableau périodique [14]. Ce n'est pas le cas des monoxydes des alcalins: la nature de l'état fondamental change de l'état $^2\Pi$ (LiO, NaO) à l'état $^2\Sigma^+$ (RbO et CsO). On trouve les molécules de la première série dans le milieu interstellaire [15]. L'étude de ces systèmes et de leurs cations a été le sujet d'un grand nombre de travaux [16-19]. Les anions de ces systèmes ont aussi été étudiés [20].

Le monoxyde du potassium KO, point de transition, a été le sujet de plusieurs études n'arrivant pas à définir exactement la nature de l'état fondamental [21]. Dans certains travaux, l'état fondamental de ce système est l'état Π^2 [22,23] et dans d'autres c'est l'état $^2\Sigma^+$ [24,25].

Une étude approfondie a été faite sur les molécules neutres contenant les atomes lourds, mais peu de travaux ont été faits sur leurs ions. La molécule qui fera le sujet de ce mémoire est le monoxyde de césium neutre et ses ions.

Le césium, l'élément le moins électronégatif des métaux, se combine facilement avec l'oxygène. Il est donc utilisé pour éliminer des traces d'oxygène et d'autres gaz emprisonnés dans un tube à vide lorsqu'il est scellé [26]. Il est aussi utilisé pour éliminer les impuretés ou les défauts d'un semi-conducteur [27]. La connaissance du spectre d'une molécule permet sa détection. Le milieu étant très chaud, on trouve généralement cette molécule dans son état excité. On peut donc utiliser des résultats théoriques permettant d'avoir des informations utiles dans l'étude du spectre expérimental et prouvant la présence de la molécule.

Les oxydes de césium peuvent aussi être utilisés principalement comme films de revêtement pour les dispositifs photoémissoifs pouvant fournir des photo-courants élevés [27].

Les anions CsO^- sont générés en utilisant une source d'ions construite pour la production des monoxydes des alcalins et de leurs anions [28] alors que les cations CsO^+ pourraient être des impuretés obtenues lors de la réaction du césium avec l'oxygène dans les chambres de tokamak [29].

Ce manuscrit est divisé en deux chapitres:

- le premier est réservé au formalisme utilisé pour la description des molécules diatomiques. Nous commencerons par rappeler les différentes approximations permettant la simplification de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En première approximation, la corrélation entre les électrons de la molécule est négligée; c'est l'approximation monoélectronique, base des méthodes Hartree-Fock-Roothan [30]. La fonction d'onde est développée sur la base des fonctions d'ondes atomiques. Généralement, ces dernières sont compliquées. Elles sont alors approximées par l'utilisation de fonctions sur lesquelles il est facile de réaliser des opérations mathématiques, telles que des polynômes, des fonctions exponentielles, des gaussiennes... Seules les bases retenues pour nos systèmes seront développées. Les corrélations électroniques sont ensuite prises en compte dans des méthodes post-Hartree-Fock.

Introduction Générale

- nous débuterons le deuxième chapitre par une étude bibliographique et résumerons, dans un tableau, les différentes grandeurs spectroscopiques extraites de la littérature. Notre travail sera divisé en trois parties: la première sera réservée à l'étude de la molécule neutre. Nous commencerons par retrouver les grandeurs calculées au préalable en utilisant d'autres méthodes et programmes de calcul dans le but de valider nos choix. Nous continuerons cette étude en apportant notre contribution aux calculs des niveaux énergétiques et des grandeurs microscopiques non étudiées jusque là. Nous chercherons tout d'abord les bases relatives aux atomes de césium et d'oxygène qui donnent des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux. Pour ce faire, nous calculerons les grandeurs spectroscopiques et la géométrie d'équilibre dans chaque cas. Les bases étant choisies, nous calculerons les courbes d'énergie potentielle obtenues en faisant un traitement non relativiste. Nous en déduirons les constantes spectroscopiques. L'effet du couplage spin-orbite sera ensuite pris en compte en faisant un traitement relativiste. L'éclatement ("*splitting*") des états énergétiques les plus bas sera étudié en utilisant l'hamiltonien de Breit-Pauli.
La deuxième et la troisième partie seront réservées à l'étude du cation et de l'anion respectivement. Nous calculerons pour ces deux systèmes les courbes d'énergie potentielles en utilisant pour le cation les bases choisies pour le système neutre, et en utilisant une base plus étendue pour l'oxygène de l'anion.
Nous déduirons dans tous les cas les grandeurs spectroscopiques obtenues en négligeant les couplages spin-orbite et celles obtenues quand le couplage spin-orbite sera pris en considération.
- Dans les annexes, nous expliquerons la partie de l'input (données) et output (sorties) relatifs à un calcul pour une géométrie. Nous regrouperons ensuite les valeurs des vingt niveaux vibrationnels les plus bas des deux premiers états électroniques, avant et après avoir considéré les couplages spin-orbite.

Les calculs des courbes de potentiel, des moments dipolaires de transition, des couplages spin-orbite ont été réalisés par le code MOLPRO [31]. Le code NUMEROV [32] est utilisé pour résoudre, en utilisant les courbes de potentiel relatives aux états liés, le problème du mouvement nucléaire par la méthode de Cooley [33]. Les grandeurs spectroscopiques vibrationnelles et rotationnelles et les géométries d'équilibre sont obtenues en calculant les dérivées des énergies potentielles à la géométrie d'équilibre et en utilisant la théorie de perturbation au second ordre.

Les calculs ont été réalisés au niveau IC-MRCI (Internally Contracted Multi-Reference Configuration Interaction) noté MRCI, avec la correction de Davidson (MRCI+Q).

Introduction Générale

Chapitre I

I. Méthodes et outils théoriques dans le calcul *ab initio*

Les méthodes *ab initio* (en latin : du début) sont des méthodes qui permettent de faire des calculs sans se référer aux données expérimentales. Elles sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger afin de calculer la structure électronique du système étudié [34]:

$$\hat{H}\Psi_T = E_T\Psi_T$$

Si \hat{H} représente l'hamiltonien total du système, la résolution de l'équation de Schrödinger permet de trouver la fonctions d'onde Ψ_T et les énergies totales et exactes E_T .

La complexité des expressions des différents termes constituant l'hamiltonien incite à faire recours à des approximations.

Si cette résolution est simple dans le cas de l'hydrogène ou la molécule H_2^+ , elle devient de plus en plus compliquée, sinon inaccessible analytiquement, pour les systèmes à plusieurs électrons.

Dans les molécules à plusieurs électrons, si dans le traitement on néglige les effets relativistes et les différents couplages (spin-spin, spin-orbite....), l'énergie totale est la somme des énergies électroniques, vibrationnelles et rotationnelles.

$$E_T = E_{ele} + E_v + E_r$$

Chaque terme sera détaillé dans ce chapitre.

La fonction d'onde peut alors être écrite sous la forme d'un produit d'une partie électronique et une partie ro-vibrationnelle.

$$\Psi_T = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi_N(\vec{R})$$

Nous résumons dans ce premier chapitre quelques approximations visant à trouver les solutions électroniques, ensuite celles qui permettent de tenir compte des mouvements vibrationnel et rotationnel et nous terminons par considérer le type de couplage dominant dans les molécules contenant au moins un atome lourd: le couplage spin-orbite.

Nous commençons par faire un petit rappel sur les postulats de la mécanique quantique.

I.1 Rappels des postulats de la mécanique quantique

A l'aide de la mécanique classique le système est très bien défini, à un instant t , avec la donnée des coordonnées généralisées. Si le système est connu à l'instant initial, son évolution au cours du temps est régie par les équations de Hamilton-Jacobi. Celles-ci permettent de connaître l'état du système à n'importe quel instant t . Ce qui n'est pas le cas pour le système quantique, d'où la nécessité de postulats [35]. Nous résumons l'énoncé de ces postulats:

- **Postulat 1 :** l'état d'un système est entièrement défini, à un instant t , par une certaine fonction d'état (ou d'onde) $|\Psi(t)\rangle$ appartenant à l'espace vectoriel des états \mathcal{E} . Ce postulat implique le principe de superposition qui stipule qu'une combinaison linéaire de fonctions d'états est une fonction d'état: si un système présente les états ψ_1 et ψ_2 , alors il présente un état de superposition : $|\Psi\rangle = C_1|\psi_1\rangle + C_2|\psi_2\rangle$.

- **Postulat 2 :** à chaque grandeur physique mesurable (distance, énergie...) notée \mathcal{A} , on associe un opérateur linéaire et hermitique. Cet opérateur est une observable.

- **Postulat 3 :** les valeurs propres de cet opérateur sont des valeurs réelles (par définition d'un opérateur hermitique). Elles sont égales à la mesure des grandeurs physiques relatives à cette observable. De plus, si le spectre relatif à l'opérateur est discret, on en déduit que les résultats sont quantifiés. Les fonctions propres sont mutuellement orthogonales et forment une base. N'importe quelle fonction d'état peut être développée sur le système des fonctions propres de l'observable.

- **Postulat 4 :** dans le cas d'un spectre discret, quand on mesure une grandeur physique \mathcal{A} d'un système se trouvant dans l'état normé $|\Psi\rangle$, la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$ de trouver comme résultat la valeur propre a_n , avec un degré de dégénérescence g_n , est donnée par:

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle \varphi_n^i | \Psi \rangle|^2 \quad (1.1)$$

les fonctions $|\varphi_n^i\rangle$ sont les fonctions propres de l'observable, associées aux valeurs propres a_n . Elles forment une base.

Dans le cas d'un spectre continu, la probabilité de trouver un résultat compris entre α et $\alpha + d\alpha$ est donnée par:

$$d\mathcal{P}(\alpha) = |\langle \varphi_\alpha | \Psi \rangle|^2 d\alpha \quad (1.2)$$

- **Postulat 5 :** si la mesure d'une grandeur physique dans l'état $|\Psi\rangle$ donne la valeur a_n , l'état du système immédiatement après la mesure est la projection normée $\frac{P_n|\Psi\rangle}{\sqrt{\langle \Psi | P_n | \Psi \rangle}}$ de $|\Psi\rangle$ sur le sous-espace propre associé à a_n ; $P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |\varphi_n^i\rangle\langle \varphi_n^i|$ est l'opérateur projecteur.

- **Postulat 6 :** l'évolution dans le temps de la fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ d'un système est régie par l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \frac{\partial}{\partial t} i\hbar\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (1.3)$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Planck réduite.

La fonction d'onde de l'expression (1.3) peut être écrite comme un produit d'une fonction dépendante de l'espace et d'un facteur de phase:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \Psi(\vec{r}, \vec{R})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (1.4)$$

Dans notre étude, l'hamiltonien du système ne dépend pas du temps (état stationnaire: les forces dont dérivent les potentiels lors de notre étude ne dépendent pas du temps).

Nous négligeons dans un premier temps les effets relativistes, pour passer en revue les différentes méthodes construites dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger.

I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

I.2.1 Hamiltonien moléculaire: Problème multicorps

Considérons un système formé de N noyaux, de masse M_α et de charge Z_α et de n électrons de charge e et de masse m_e . L'hamiltonien non relativiste de ce système comporte des termes énergie cinétique de chaque particule et des termes énergies potentielles de type électrostatique :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (1.5)$$

Par commodité, les expressions sont données dans le système d'unités atomiques (u.a.), dans le but de simplifier leur écriture. Dans ce système d'unités, on définit la masse de l'électron au repos m_e comme unité atomique de masse, la charge élémentaire e de l'électron comme unité atomique de charge, la constante réduite de Planck \hbar comme unité atomique de l'action, et l'inverse de la constante de Coulomb $4\pi\epsilon_0$ comme unité atomique de permittivité.

Dans ce système d'unités, la distance est exprimée en bohr et l'énergie en hartree.

Chaque terme de l'équation (1.5) représente:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 : \text{l'opérateur énergie cinétique des électrons}$$

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 : \text{l'opérateur énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^n \frac{1}{r_{ij}} : \text{l'opérateur énergie potentielle d'interaction répulsive électrons-électrons}$$

$$\hat{V}_{eN} = -\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} : \text{l'opérateur énergie potentielle d'interaction attractive électrons-noyaux}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta < \alpha}}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} : \text{l'opérateur énergie potentielle d'interaction répulsive noyaux-noyaux}$$

où $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $r_{i\alpha} = |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$, $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$, ∇_i^2 est le Laplacien par rapport aux coordonnées de l'électron i et ∇_α^2 est le Laplacien par rapport aux coordonnées du noyau α . Les potentiels d'interaction sont de type coulombien.

Résoudre l'équation de Schrödinger exprimée ainsi est très difficile sinon impossible, principalement à cause des termes d'interaction inter-électroniques dans l'expression de l'opérateur V_{ee} . Les approximations sont alors utilisées (sinon, le problème reste insoluble) en mettant l'essentiel du phénomène en termes simples. La plus évidente est de dissocier le mouvement des électrons de celui des noyaux puisque le rapport de masses électron-proton $\frac{m_p}{m_e}$ est de l'ordre de 1836.

Avant d'exposer les différentes méthodes établies pour la résolution de l'équation de Schrödinger, nous résumons les deux méthodes d'approximation les plus utilisées.

I.2.2 Méthodes d'approximation dans la résolution de l'équation de Schrödinger

I.2.2.1 Méthode de perturbation

On utilise cette méthode si on connaît la solution du problème sans perturbation (à l'ordre zéro) et que l'on cherche la solution en présence de la perturbation (à des ordres supérieurs). L'hamiltonien \hat{H} est mis sous la forme:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (1.6)$$

\hat{H}_0 est l'hamiltonien non perturbé auquel on associe la fonction propre $|\Psi_n^0\rangle$ et l'énergie propre E_n^0 . Ses fonctions propres et valeurs propres sont supposées connues. \hat{W} est l'opérateur perturbation. Il est supposé petit devant \hat{H}_0 : les éléments de matrice de \hat{W} sont petits devant ceux de \hat{H}_0 . Plus exactement, les termes non diagonaux de \hat{W} sont petits devant les différences d'énergie non-perturbées correspondantes [35].

On peut réécrire l'expression (1.6) sous la forme:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 + \lambda^2\hat{H}_2 + \lambda^3\hat{H}_3 + \dots \quad (1.7)$$

λ est un paramètre qui permet de faire les analogies entre les termes de l'équation de Schrödinger. Si le développement s'arrête au second ordre, l'expression de l'énergie corrigée est donnée par [36]:

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \Psi_n^0 | \hat{W} | \Psi_n^0 \rangle + \sum_{p \neq n} \frac{|\langle \Psi_n^0 | \hat{W} | \Psi_p^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + O(\lambda^2) \quad (1.8)$$

Le premier terme représente l'énergie non perturbée (supposée connue), le second terme représente la correction en énergie à l'ordre 1 (E_n^1),

Si le niveau d'énergie E_n est dégénéré, on peut montrer que la perturbation lève la dégénérescence [35].

I.2.2.2 Méthode des variations

Dans la méthode des variations, on commence par faire un développement de la fonction d'onde Ψ sur la base des fonctions propres de \hat{H} . L'énergie du système est exprimée en fonction des coefficients C_i ensuite on minimise l'énergie par rapport à ces coefficients

Nous résumons dans ce qui suit les différentes approximations utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, qu'elles soient relatives à l'hamiltonien ou à la fonction d'onde.

I.2.3 Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

Les masses des électrons étant très faibles devant celles des noyaux, on peut supposer que, lors du déplacement des noyaux d'une géométrie à une autre, les électrons ont le temps d'ajuster leurs mouvements autour des noyaux : approximation adiabatique.

Etudier le système pour une géométrie bien définie (R fixé) revient à négliger la vitesse des noyaux devant celle des électrons et remplacer $\hat{V}_{NN}(R)$ par une constante (qui sera ajoutée à l'énergie électronique après résolution de l'équation de Schrödinger).

Le mouvement des électrons étant dissocié de celui des noyaux, on peut écrire l'hamiltonien du système comme étant la somme de deux hamiltoniens [37]: l'un relatif au mouvement des électrons et aux différentes interactions électrons-électrons et électrons-noyaux et l'autre relatif au mouvement des noyaux:

$$\hat{H}_N(\vec{R}) \qquad \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R}) + \quad (1.9)$$

Dans le système d'unités atomiques, l'hamiltonien électronique est donnée par :

$$\hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R}) = - \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^n \frac{1}{r_{ij}} + \hat{V}_{NN}(R) \quad (1.10)$$

Dans l'expression (1.10), la distance r est une variable tandis que R est un paramètre.

L'expression (1.9) de l'hamiltonien permet d'écrire la fonction d'onde et l'énergie du système sous la forme:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) \quad \text{et} \quad E_{tot} = E_e + E_N \quad (1.11)$$

où:

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \text{ est l'énergie électronique}$$

$E_N = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta < \alpha}}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$ est l'énergie nucléaire.

Dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique, les positions des noyaux sont considérés comme des paramètres. Pour chaque distance internucléaire, l'énergie totale du système est calculée et l'ensemble forme une courbe d'énergie potentielle pour une molécule diatomique. Les minima de ces courbes correspondent aux géométries stables de la molécule et le plus bas en énergie correspondent à la géométrie d'équilibre .

Malgré cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger reste difficile à cause du terme potentiel électronique \hat{V}_{ee} . D'autres approximations s'imposent.

I.2.4 Méthode de Hartree: méthode du champ auto-cohérent SCF

I.2.4.1 Modèle des électrons indépendants: approximation orbitale

Pour mieux expliquer ce modèle, nous prenons l'exemple d'un système de deux électrons non corrélés, i.e. le mouvement de l'un n'influe pas sur le mouvement de l'autre. L'hamiltonien total s'écrit alors sous la forme:

$$\hat{H}_{tot}(1,2) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \quad (1.12)$$

Soient $\chi(1)$ et $\chi(2)$ les fonctions propres de $\hat{h}(1)$ (hamiltonien du premier électron) et $\hat{h}(2)$ (hamiltonien du deuxième électron) respectivement:

$$\hat{h}(1)\chi(1) = e(1)\chi(1) \quad (1.13)$$

$$\hat{h}(2)\chi(2) = e(2)\chi(2) \quad (1.14)$$

Si on multiplie l'équation (1.13) à droite par $\chi(2)$ et l'équation (1.14) par $\chi(1)$, nous obtenons:

$$\chi(2)\hat{h}(1)\chi(1) = \chi(2)e(1)\chi(1) \quad (1.15)$$

$$\chi(1)\hat{h}(2)\chi(2) = \chi(1)e(2)\chi(2) \quad (1.16)$$

Le produit des fonctions dans le second membre des deux expressions est commutatif (la grandeur $e(i)$ est un scalaire). La somme membre à membre des expressions obtenues donne:

$$[\hat{h}(1) + \hat{h}(2)]\chi(1)\chi(2) = [e(1) + e(2)]\chi(1)\chi(2) \quad (1.17)$$

On pose:

$$\hat{H}(1,2) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) ; \Psi(1,2) = \chi(1)\chi(2) ; E(1,2) = e(1) + e(2) \quad (1.18)$$

Nous pouvons généraliser ceci à un système à n électrons sans interaction [38]:

$$\hat{H}(1,2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \quad ; \quad \Psi(1,2, \dots, n) = \prod_{i=1}^n \chi(i) \quad ; \quad E(1,2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n e(i) \quad (1.19)$$

$\hat{h}(i)$ est appelé hamiltonien monoélectronique.

Les fonctions $\chi(i)$ sont des spin-orbitales mono-électroniques: chacune d'elles est composée d'une fonction monoélectronique purement spatiale φ_i (l'orbitale) qui dépend des coordonnées d'espace et une fonction monoélectronique de spin σ_i égale à $\alpha(i)$ dans le cas d'un spin dirigé vers le haut et à $\beta(i)$ dans le cas d'un spin dirigé vers le bas.

I.2.4.2 Energie de Hartree

Hartree (1927) suppose que chaque électron se déplace dans un champ moyen formé par les autres électrons: c'est la méthode SCF (champ auto-cohérent) [30]. Le problème à N corps est transformé en N problèmes à un corps.

L'équation de Schrödinger dans ce cas a la forme:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}^c(i) + \sum_{i=1}^n \bar{U}(i) \quad (1.20)$$

où:

$\hat{h}^c(i) = -\left(\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}\right)$ représente l'hamiltonien monoélectronique de cœur (l'électron est supposé se mouvoir dans le champ moyen généré par les autres particules)

$\bar{U}(i) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}$ représente l'opérateur champ moyen .

L'énergie du système est obtenue en calculant la valeur propre de l'équation de Schrödinger (1.20). Son expression est donnée par:

$$E = \sum_{i=1}^n H_{ii}^c + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n J_{ij} \quad (1.21)$$

Le premier terme de l'expression de l'énergie représente l'intégrale monoélectronique de cœur. C'est l'énergie de l'électron i occupant l'orbitale χ_i et se trouvant seul dans les champs des N noyaux.

$$H_{ii}^c = \langle \chi_i(i) | \hat{h}^c(i) | \chi_i(i) \rangle \quad (1.22)$$

Les fonctions d'onde $\chi_i(i)$ sont les fonctions calculées dans le modèle des électrons indépendants.

Le terme J_{ij} représente l'énergie de répulsion entre deux électrons i et j séparés par une distance r_{ij} et occupant les orbitales χ_i et χ_j respectivement. Son expression est donnée par

$$J_{ij} = \left\langle \chi_i(i) \chi_j(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_i(i) \chi_j(j) \right\rangle \quad (1.23)$$

C'est une intégrale coulombienne biélectronique.

Parmi les inconvénients de cette méthode, nous avons tout d'abord l'absence de l'expression explicite du champ moyen \bar{U} . Ensuite, et d'après cette approximation, l'électron est supposé se mouvoir dans un champ moyen généré par les autres particules, comme si les autres particules formaient un nuage homogène. La corrélation entre le mouvement des électrons est alors négligée et l'énergie obtenue avec cette méthode est donc supérieure à l'énergie expérimentale. Et enfin, la fonction d'onde telle qu'elle est exprimée dans l'expression (1.19), ne respecte pas les principes d'indiscernabilité et d'exclusion de Pauli.

I.2.5 Approximation Hartree-Fock (HF)

I.2.5.1 Déterminant de Slater

La fonction d'onde définie dans l'expression (1.19) ne vérifie pas la propriété d'antisymétrie qui stipule que si on permute deux fermions, la fonction d'onde change de signe. Elle ne vérifie pas non plus le principe d'indiscernabilité qui stipule que on ne peut pas distinguer les électrons les uns des autres: l'électron peut se situer sur n'importe quelle orbitale. Slater [39,40] propose alors de mettre la fonction d'onde sous forme d'un déterminant:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.24)$$

$\chi_i(X_j)$ représente la spin-orbitale moléculaire i où se trouve l'électron j . Dans les \mathbf{x}_j , nous retrouvons les coordonnées spatiales et la variable de spin.

Ainsi, une ligne du déterminant est relative à un électron et une colonne correspond à la spin-orbitale.

Nous remarquons que l'électron 1 peut occuper n'importe quelle orbitale ($\chi_1(X_1)$, $\chi_2(X_1)$, $\chi_3(X_1)$, ...); autrement dit, une même orbitale χ_1 peut être occupée tout aussi bien par le premier électron, le deuxième électron, ..., le nième électron (la colonne du déterminant): le principe d'indiscernabilité est respecté.

Une des propriétés de ce déterminant est que si on permute entre deux lignes ou deux colonnes, la fonction d'onde change de signe: la fonction d'onde définie ainsi est donc antisymétrique. De plus, si deux lignes sont identiques (on affecte au même électron des spin-orbitales différentes) ou deux colonnes sont identiques (on affecte la même spin-orbitale à des électrons différents), le déterminant est nul: le principe d'exclusion de Pauli est respecté.

I.2.5.2 Energie Hartree-Fock

Fock [41] propose en 1928, de reprendre le travail de Hartree mais en utilisant le déterminant de Slater (1.24). Les équations de Hartree-Fock pour chaque orbitale moléculaire χ_i a la forme:

$$\hat{F}|\chi_i\rangle = E_i|\chi_i\rangle \quad (1.25)$$

E_i est l'énergie de l'orbitale i et \hat{F} est l'opérateur de Fock. Son expression est:

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^n \hat{h}^c(i) + \left(\sum_{i=1}^n \hat{J}_i - \hat{K}_i \right) \quad (1.26)$$

L'expression de l'énergie électronique résultante est :

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n H_{ii}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.27)$$

H_{ii}^c et J_{ij} sont données par les relations (1.22) et (1.23).

Le terme K_{ij} n'a pas d'équivalent classique. Il provient de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde. Il mesure l'énergie due à l'échange des électrons entre les orbitales. Son expression est donnée par:

$$K_{ij} = \left\langle \chi_i(i)\chi_j(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_i(j)\chi_j(j) \right\rangle \quad (1.28)$$

C'est une intégrale biélectronique d'échange; si on applique l'opérateur \hat{K} sur une certaine fonction χ_i on obtient une fonction χ_j . Elle prend en considération le fait que l'électron i peut être dans l'orbitale χ_i ou χ_j . Il en est de même pour l'électron j .

On remarque que l'énergie obtenue par l'approximation HF (1.27) est inférieure à celle trouvée par Hartree (1.21) et donc la molécule Hartree-Fock est plus stable que la molécule de Hartree.

Par contre, les fonctions moléculaires χ_i n'ont pas une expression explicite.

I.2.6 Méthode de Hartree-Fock-Roothan et approximation de la combinaison linéaire des orbitales atomiques OM-CLOA

Roothan [42] débloque plus tard (1951) les travaux de Hartree-Fock en proposant une expression logique aux fonctions d'onde moléculaires χ_i . Une molécule est formée initialement d'atomes: les orbitales atomiques contribuent à la formation d'orbitales moléculaires. L'identité des atomes ne disparaît pas. On suppose alors qu'une orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des orbitales atomiques: c'est l'approximation OM-CLOA (orbitale moléculaire-combinaison linéaire des orbitales atomiques):

$$\chi_i = \sum_{\alpha=1}^k C_{i\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (1.29)$$

k représente le nombre d'orbitales atomiques utilisées pour représenter une orbitale moléculaire. Les coefficients $C_{i\alpha}$ indiquent la contribution de chaque orbitale atomique φ_{α} à l'édifice moléculaire.

On remplace l'expression (1.29) dans les équations HF (1.25) et on en déduit l'expression de l'énergie électronique:

$$E_i = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} C_{i\alpha} C_{i\beta} F_{\alpha\beta}}{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} C_{i\alpha} C_{i\beta} S_{\alpha\beta}} \quad (1.30)$$

où $F_{\alpha\beta}$ est l'élément de matrice de Fock et $S_{\alpha\beta}$ est l'intégrale de recouvrement.

En minimisant l'énergie (1.30) par rapport aux coefficients C_{ik} (l'énergie minimale correspond à la stabilité maximale du système: principe de stabilité de Pauli):

$$\frac{\partial E_i}{\partial C_{ik}} = 0 \quad (1.31)$$

on obtient l'équation séculaire de Roothan:

$$\sum_{k=1}^N C_{ik} (F_{ik} - E_i S_{ik}) = 0 \quad (1.32)$$

N est le nombre d'orbitales combinées. Les valeurs propres E_i sont les énergies des orbitales φ_i . Ainsi, les équations intégro-différentielles de la théorie HF se transforment en des équations algébriques linéaires.

Procédure du calcul SCF

Dans l'expression (1.31), les coefficients C_{ik} et les énergies E_i sont inconnus. Ces équations sont résolues en utilisant une méthode numérique itérative: champ auto-consistant (SCF). Dans cette procédure, on commence par choisir un ensemble d'orbitales atomiques $\varphi_i^{(0)}$ qui seront utilisées pour le calcul des intégrales bi-électroniques F_{ik} et S_{ik} . Un premier choix des fonctions d'onde moléculaires $\chi_i^{(0)}$ est fait. Ceci va permettre de construire l'opérateur de Fock. La matrice ainsi obtenue est diagonalisée et on obtient alors un nouvel ensemble de fonctions d'onde $\chi_i^{(1)}$ qui sera à son tour utilisé pour la construction de l'opérateur de Fock. La procédure s'arrête quand l'énergie calculée converge.

Il est important de noter que l'énergie totale du système n'est pas égale à la somme des énergies des orbitales E_i . En effet, on rappelle que l'énergie E_i représente l'énergie de l'électron i dans le potentiel moyen généré par les autres électrons. Si on somme les énergies, on comptera deux fois l'énergie d'une paire d'électrons. L'énergie totale du système est alors égale à:

$$E = \sum_i 2E_i + \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^m \sum_{j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.33)$$

Donc tout se base sur le bon choix des fonctions φ_α dans l'expression (1.29). Elles forment une base dont le choix est un élément essentiel dans la qualité du résultat.

I.2.7 Fonctions de bases d'orbitales atomiques

Les fonctions d'onde utilisées lors de la construction du déterminant de Slater (1.24) sont choisies comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde atomique (méthode OM-CLOA) (équation 1.29). La qualité du résultat dépend de la taille k et de la forme des fonctions φ_α . Les bases d'orbitales atomiques sont construites suivant des critères et les besoins du degré d'exactitude des résultats espérés.

I.2.7.1 Critères sur la construction des bases atomiques

Les bases d'orbitales atomiques doivent avoir une bonne description de la fonction d'onde au voisinage et loin du noyau. De plus, elle doivent faciliter le calcul des intégrales moléculaires mono et bi-électroniques. Le nombre de fonctions formant ces bases ne doit pas être très élevé, surtout si on voit que pour un nombre moindre on peut obtenir un résultat satisfaisant. Les fonctions doivent refléter la nature du problème de façon à obtenir une bonne précision avec un nombre relativement petit de fonctions. Il faut toujours prendre en considération le conflit exactitude-temps de calcul et cout en mémoire des machines. Le coût computationnel est généralement relié au nombre des fonctions.

Ces fonctions doivent aussi être universelles, adaptées aux différentes méthodes (HF, méthode relativiste...) et aux différentes propriétés (énergie, structure moléculaire, fréquence vibrationnelle...) mais aussi disponibles pour tous les atomes (ou au moins à la plupart des atomes du tableau périodique).

Selon la position des électrons sur les orbitales moléculaires, les bases diffèrent d'un ensemble à un autre. Ainsi [43], elles doivent être étendues pour les électrons de valence afin de leur permettre une assez grande flexibilité, ou de polarisation pour permettre leur déformation lors des réactions chimiques par exemple, ou restreinte pour les électrons de cœur. On peut aussi construire, pour des molécules contenant des atomes lourds, des bases ne comptant pas les électrons de cœur : ce sont les pseudo-potentiels.

Deux types de fonctions sont utilisées pour la construction de ces bases:

- **Orbitales atomiques de type Slater (STO)** [44]

Les fonctions de Slater décrivent le mieux ce que doivent être les orbitales car elles sont très proches des orbitales hydrogénoïdes. Elles sont centrés sur l'atome considéré et leur expression est de la forme:

$$\psi_{nlm} = N_n \left(\frac{r}{a_0}\right)^{(n^*-1)} \exp\left(-\zeta \frac{r}{a_0}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.34)$$

Cette forme proposée par Slater est intimement reliée à celle des orbitales atomiques des ions hydrogénoïdes.

Les fonctions $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques, a_0 est le rayon de Bohr, N est un facteur de normalisation, $\zeta = \frac{Z - S_{\text{écr}}}{n^*}$ est une constante déterminant la taille de l'orbitale [45] ($S_{\text{écr}}$ et n^* sont des constantes définies selon les règles de Slater) et n , l et m sont respectivement les nombres quantiques principal azimutal et magnétique. La grandeur r représente la distance entre le noyau et l'électron.

Dans le système de coordonnées cartésiennes, cette fonction s'écrit sous la forme [46]:

$$\psi_{nlm} = N_n r^{n^*-1-i-j-k} x^i y^j z^k e^{-\zeta r} \quad (1.35)$$

les exposants i , j et k sont des nombres positifs ou nuls dont la somme définit la symétrie de la STO:

- si $x + y + z = 0$, la STO est de type s
- si $x + y + z = 1$, la STO est de type p
- si $x + y + z = 2$, la STO est de type d, etc...

Ces fonctions décrivent convenablement le comportement des électrons au voisinage et loin du noyau. Cependant, si on étudie un système à plus de deux atomes, la fonction exponentielle pose des difficultés dans le calcul des intégrales (*the nightmare of integrals*).

- **Orbitales atomiques de type gaussienne (GTO)**

Pour surmonter les difficultés dues aux calculs, Boys [47] propose en 1950 l'utilisation de fonctions gaussiennes: l'exposant de la partie radiale est remplacée par une fonction en r^2 . Dans le système de coordonnées cartésiennes, son expression est donnée par:

$$\psi_{ijk} = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (1.36)$$

α est un nombre positif déterminant la taille de la fonction d'onde ψ_{ijk} ou diamètre du support de la fonction (c'est-à-dire la largeur de la diffusion) [48] Les exposants des coordonnées sont utilisés pour définir le type d'orbitale (par analogie avec le moment angulaire) exactement comme il a été fait pour les fonctions d'onde de type Slater.

L'un des avantages d'une fonction gaussienne est que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B donne une gaussienne centrée en un point C appartenant au segment AB. Ainsi, les intégrales bi-électroniques à deux centres se réduisent à des intégrales à un centre, celles à quatre centres se ramènent à des intégrales à deux centres... Le calcul est simplifié et le temps de calcul est réduit.

L'inconvénient de ce type de fonction est qu'elle décrit mal le comportement au voisinage et loin du noyau

I.2.7.2 Classification des bases

Comme auparavant, il est préférable du point de vue calcul d'utiliser une fonction gaussienne. Et pour s'approcher de la fonction physique type orbitale de Slater, Huzinaga *et al.* [49] propose de remplacer une STO par une contraction de fonctions gaussiennes.

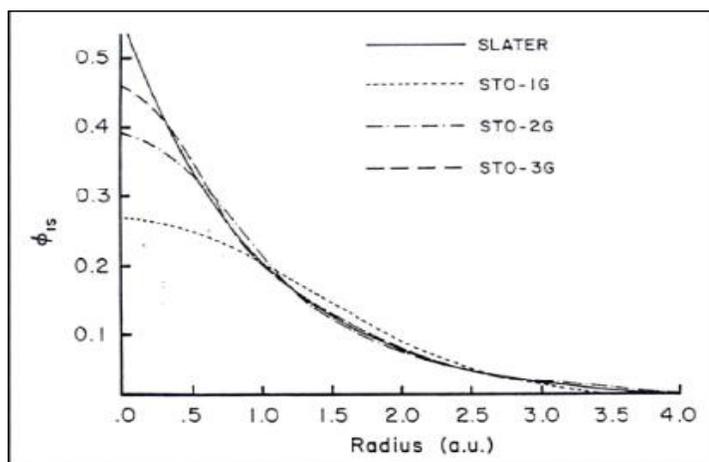


Figure I-1: Représentation de la fonction de Slater et des bases contractées

L'ajout de fonctions gaussiennes donne une fonction qui s'approche de l'allure de l'orbitale atomique de Slater.

I.2.7.2.1 Bases contractées

On appelle une fonction gaussienne contractée (CGTO), une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes définies par:

$$\psi^{CGTO} = \sum_p^w d_p g_p(\alpha) \quad (1.37)$$

Les fonctions $g_p(\alpha)$ sont appelées fonctions primitives. Les coefficients d_p et α sont déterminées en utilisant le principe variationnel, w est le nombre de gaussiennes contractées.

I.2.7.2.2 Bases à corrélation consistante ou bases de Dunning:

Ce sont les bases les plus utilisées en calcul *ab initio*. On les note [50] *cc-pVXZ* ou *cc-pCVXZ*:

- *cc*: corrélation cohérente

- *p*: fonctions de polarisation: ces bases incluent des fonctions de polarisation qui prennent en compte la déformation des orbitales atomiques lors de la formation de la molécule. Si par exemple, deux atomes ont une orbitale *s* comme dernière couche, lors de la formation de la molécule, la forme des orbitales change et elle ressemblera plus à une orbitale *p*. Ainsi, une orbitale *p* est ajoutée à la base.
- *V*: Si on ne traite que les électrons de valence
- *CV*: cœur-valence; aux fonctions précédentes on ajoute d'autres fonctions qui décrivent les corrélations des électrons de cœur. Elles peuvent être utilisées pour s'approcher d'un calcul tout électron et donc faire des calculs de géométries plus exactes.
- *XZ*: *X* désigne la taille de la base. Ce terme nous renseigne sur le nombre de fonctions gaussiennes contractées. Si $XZ = DZ$, on dit qu'on a une double zêta, si $XZ = TZ$, on dit qu'on a une triple zêta et ainsi de suite..

I.2.7.2.3 Fonctions diffuses:

Elles sont utilisées généralement quand on veut décrire des interactions de longue portée, étudier les anions, calculer certaines propriétés (telle que la polarisabilité). Elles sont utiles pour que les orbitales occupées les plus hautes restent liantes.

On pourrait les construire à partir des bases à corrélation consistante en leur ajoutant des fonctions diffuses avec des exposants petits. Pour la notation, il suffit d'ajouter le préfixe "*aug*" avant le nom des bases à corrélation consistante: *aug-cc-pVXZ* ou *aug-cc-pCVXZ*

I.2.7.2.4 Pseudo-potentiels

Dans beaucoup de problèmes, c'est le comportement des électrons de valence qui est dominant. Même si la région près du noyau n'est pas très bien décrite, si les orbitales de valence le sont convenablement, les résultats obtenus sont satisfaisants.

Dans le cas de molécules contenant des atomes lourds, les électrons de cœur sont très légèrement affectés par la présence des autres atomes. L'idée est de ne considérer, dans les calculs, que les électrons de valence afin de réduire le nombre des fonctions de base et donc d'alléger le nombre d'intégrales à calculer. Ainsi, on peut aisément augmenter la base de valence.

Malgré cet allègement, il est important d'éviter de perdre la qualité des résultats en faisant attention au nombre d'électrons "gelés". Selon les systèmes étudiés, on peut choisir entre des pseudo-potentiels à "petit-cœur", à "cœur moyen" ou à "gros-cœur" .

Il y a quatre étapes pour élaborer un pseudo-potentiel [51]:

- générer une fonction d'onde tout-électron de bonne qualité; ceci étant obtenue généralement à partir d'un calcul HF ou un calcul relativiste...
- remplacer les orbitales de valence par un ensemble de pseudo-orbitales sans nœuds
- remplacer les électrons du cœur par un potentiel paramétré par un développement en un ensemble de fonctions analytiques (polynomiales ou fonctions de Bessel sphériques...). Les effets relativistes étant importants au niveau des électrons du cœur, le potentiel inclut alors la relativité.
- ajouter les paramètres du potentiel de sorte que les solutions de l'équation de Schrödinger fournissent des pseudo-orbitales qui correspondent aux orbitales de valence tout-électrons.

Cette substitution conduit à un problème d'interaction entre une charge ponctuelle et les électrons de valence. L'opérateur pseudo-potentiel est donc un opérateur mono-électronique.

Lors de la construction du pseudo hamiltonien, on différencie les électrons n_v de valence du pseudo-noyau formé des n_c électrons de cœur et du noyau. On construit un opérateur pseudo-potentiel W_{ps} comportant les interactions électrons de valence-(pseudo-cœur) et les interactions entre les particules du pseudo-noyau.

L'expression du pseudo-hamiltonien résultant est donc [8]:

$$\hat{H}_e^{ps}(r, R) = \left(\sum_{i=1}^{n_v} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{W}_{ps} \right) + \sum_{i=1}^{n_v} \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.38)$$

Les paramètres de \hat{W}_{ps} doivent être ajustés pour reproduire au mieux les fonctions d'onde et les énergies obtenues avec l'hamiltonien initial \hat{H}_e : le recouvrement entre les pseudo-orbitales et les orbitales obtenues avec l'hamiltonien (1.5) doit être au maximum et les spectres des valeurs propres de \hat{H}_e et de \hat{H}_e^{ps} devant être similaires. Une description détaillée sur les différents pseudo-potentiels et leurs expressions se trouve dans la littérature [52].

Les pseudo-potentiels de Dolg and *al.* ECPnXY [31] où n représente le nombre des électrons de cœur remplacés par le pseudo-potentiel; X est relatif au système utilisé pour la construction du pseudo-potentiel: X=M pour une molécule neutre et X=S pour un ion à un seul électron de valence et Y dénote le niveau d'étude : Y=HF si on fait un calcul Hartree-Fock, Y=WB si on effectue un calcul quasi-relativiste et Y=DF si le calcul est relativiste.

D'autres bases existant dans la bibliothèque de bases du programme MOLPRO peuvent être utilisées selon la dimension des molécules, le niveau du calcul etc..

Même si les méthodes citées ci-dessus sont capables de donner une approximation sur les énergies et fonctions d'onde, il reste que l'énergie calculée est toujours surestimée par rapport à la valeur réelle. Ceci est dû à la mauvaise estimation des interactions électroniques instantanées (mise à part l'interaction d'échange). En fait, la méthode Hartree-Fock ne permet le calcul que de l'énergie électronique de l'état fondamental. Elle est tronquée par le nombre des fonctions d'orbitales atomiques. Même si on utilise une base étendue et donc un meilleur déterminant de Slater, il reste une partie de l'énergie qui ne peut pas être calculée par cette méthode: c'est l'énergie de corrélation. En effet, le mouvement des électrons n'est pas totalement libre puisqu'ils doivent s'éviter lors de leur déplacement. L'énergie du système est alors corrigé en ajoutant l'énergie de corrélation définie par Löwdin [53,54] comme étant égale à:

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}.$$

E_{exacte} est l'énergie exacte ou l'énergie obtenue sans aucune approximation

E_{HF} est l'énergie obtenue avec l'approximation HF

De plus, si on ne prend pas en considération cette énergie de corrélation, on obtient, par rapport aux valeurs expérimentales:

- de grandes valeurs d'énergie d'activation
- de courtes longueurs de liaison
- de grandes valeurs de fréquence vibrationnelle
- des fonctions d'onde qui ont un caractère plus ionique

Il est aussi important de noter que, dans certaines circonstances, le déterminant de Slater pourrait ne pas être la meilleure approximation pour l'état fondamental. On pourrait avoir une autre configuration qui donnerait la même valeur pour l'énergie du système.

Pour y remédier, les méthodes post Hartree-Fock introduisent des interactions entre plusieurs configurations, chacune d'elles correspondant à des excitations des électrons de valence.

I.2.8 Méthodes post Hartree-Fock

Les méthodes post-HF tentent de corriger la méthode du potentiel moyen en introduisant des fonctions d'onde basées sur la fonction d'onde HF en lui ajoutant des configurations électroniques autres que celles de l'état fondamental et qui sont relatives aux configurations excitée. Le point de départ est donc la fonction d'onde monoconfigurationnelle de Hartree-Fock Ψ_{HF} dite "fonction d'onde de référence".

Compter toutes les excitations des électrons de valence vers les états non occupés par la fonction d'onde Hartree-Fock est le principe de la méthode d'interaction de configuration. C'est une méthode variationnelle.

I.2.8.1 Méthodes d'interaction de configuration IC

Pour obtenir une fonction d'onde plus flexible, la fonction d'onde électronique multi-configurationnelle du système est écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater:

$$\Psi = \alpha_0 \Psi_{HF} + \sum \alpha_S \Psi_S + \sum \alpha_D \Psi_D + \sum \alpha_T \Psi_T + \dots \quad (1.39)$$

Les coefficients α_i reflètent le poids du déterminant correspondant dans le développement de la fonction Ψ . Ils sont déterminés par une méthode variationnelle en cherchant le minimum de l'énergie du système.

Le déterminant de Slater Ψ_{HF} représente le poids le plus important pour la fonction totale Ψ [48]; par conséquent, α_0 est plus important que les autres coefficients. L'indice S désigne les excitations simples, D est relatif aux excitations doubles...

Rappelons que le déterminant de Slater est construit comme un produit antisymétrique de fonctions d'onde d'orbitales moléculaires et que chaque OM est une spin-orbitale égale au produit d'une fonction spatiale et une fonction de spin. La fonction d'onde spatiale est développée sur une base de fonctions d'onde d'orbitales atomiques (approximation OM-CLOA).

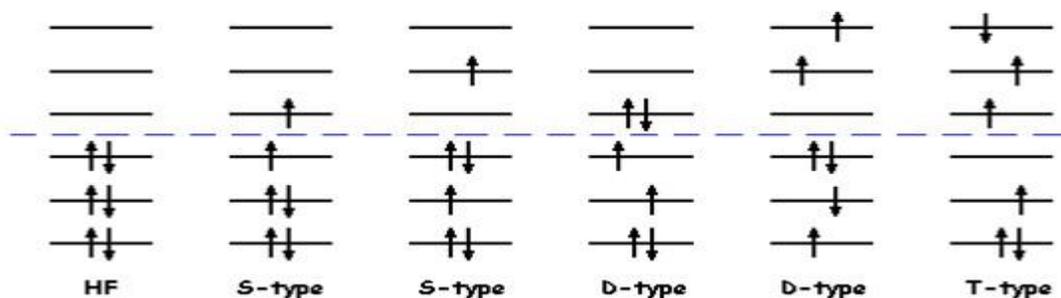


Figure I-2 : Illustration des déterminants excités relativement au déterminant Hartree-Fock

Les méthodes d'interaction de configuration utilisent comme point de départ la fonction d'onde Hartree-Fock Ψ_{HF} .

Les déterminants de Slater Ψ_S , Ψ_D , Ψ_T , etc.. sont obtenus en excitant les électrons vers les niveaux d'énergie non occupés (niveaux virtuels) par la fonction de référence Ψ_{HF} , excitation d'un électron: simple (S), de deux électrons: double (D), de trois électrons: triple (T)...(Figure I-2).

Ainsi, si on effectue l'excitation d'un électron vers une OM non occupée (virtuelle), la méthode est dite CIS. Si on effectue des excitations doubles, la méthode est dite CISD et si on effectue des excitations triples, la méthode est dite CISDT.....

La méthode IC complète (full CI) consiste à exciter tous les électrons vers toutes les orbitales non occupées et donc construire tous les déterminants de Slater possibles.

On définit une orbitale virtuelle comme étant une orbitale non occupée par la fonction d'onde Hartree-Fock. Si on a n électrons et si on a k fonctions de base utilisées pour le développement des orbitales moléculaires, alors le nombre des orbitales moléculaires occupées (dans le cas des molécules à couches fermées) est égal à $\frac{n}{2}$ et le nombre des orbitales moléculaires virtuelles est égal à $(k - \frac{n}{2})$.

Plus on utilise d'orbitales virtuelles, plus on tient compte de l'interaction électronique et plus on s'approche de la valeur exacte de l'énergie totale du système. L'inconvénient est le coût en termes de temps et mémoire. Elle est donc généralement utilisée pour les systèmes très petits (un nombre d'électrons très réduit). Pour les autres systèmes, et comme les propriétés physico-chimiques ne sont générées que par les électrons de valence, on simplifie le problème en gelant les électrons du cœur. Les déterminants de Slater ne sont relatifs donc qu'aux excitations des électrons de valence.

I.2.8.1.1 Méthode MSCF (*Multi-configurational self-consistent field*)

C'est une méthode d'interaction de configuration où, en plus de l'optimisation par rapport aux coefficients, on cherche les fonctions d'onde des orbitales moléculaires qui minimisent l'énergie. Cette méthode est utilisée pour générer la meilleure fonction d'onde. L'énergie minimum sera donc le résultat de la grande flexibilité de la fonction d'onde.

I.2.8.1.2 Méthode CASSCF

Cette méthode est appliquée si le système n'est pas assez bien décrit par le seul déterminant de HF.

La méthode CAS-CI (*Complete Active Space CI*) est un cas particuliers de la méthode d'interaction de configuration. Le principe est de limiter les nombres des déterminants et l'espace vers lequel vont être excités les électrons. Celui-ci est divisé en trois parties (figure 1.3) [55]:

- l'espace inactif formé par les orbitales doublement occupées dans toutes les configurations. Ce sont les orbitales de cœur qui peuvent être gelées.
- le deuxième espace est constitué des orbitales de valence (une partie des orbitales moléculaires occupées les plus hautes et une partie des orbitales moléculaires inoccupées les plus basses).
- l'espace virtuel formé des orbitales moléculaires non occupées.

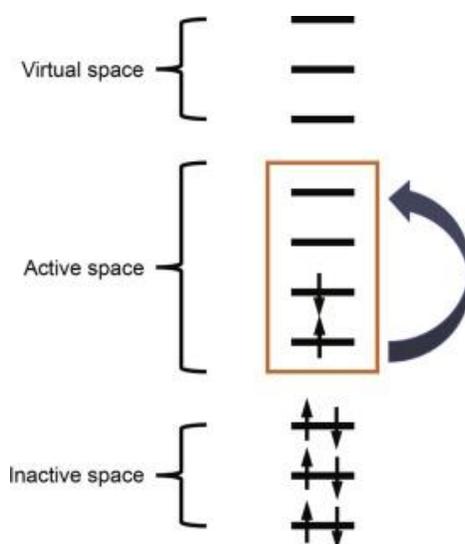


Figure I-3 : Répartition des espaces dans la méthode CASSCF

En gelant les orbitales moléculaires occupées et virtuelles et en se limitant à l'espace actif, un calcul d'interaction de configuration complet (full CI) est effectué en plus de l'optimisation de l'orbitale moléculaire par minimisation de l'énergie. On obtient donc une meilleure description de l'état fondamental et des états excités. C'est la méthode CAS-SCF [56].

Cependant, l'énergie obtenue avec cette méthode ne constitue que 40% approximativement de l'énergie de corrélation.

I.2.8.1.3 Méthode d'interaction de configuration multi-référence MRCI et correction de Davidson:

Si on combine la méthode CASSCF avec les méthode CI (CIS, CISD, CISDT...), on obtient la méthode MRCI [57,58].

La fonction d'onde CASSCF obtenue sera utilisée comme fonction de base pour effectuer les excitations des électrons vers les orbitales "virtuelles". Ces orbitales sont relatives à des niveaux d'énergie supérieures à celles des niveaux énergétiques de valence. Les simples, doubles et triples excitations suffisent généralement pour obtenir des valeurs d'énergie satisfaisantes.

Cependant, un déficit important existe dans ce type de traitement où le développement limité est tronquée: cohérence de taille (*size consistency*), i.e. l'énergie du système ne s'adapte pas correctement à la taille du système [59].

Pour corriger ceci, et pour s'approcher plus d'un calcul IC complet, des excitations d'ordre supérieure sont pris en compte. La correction de Davidson [60] permet de prendre en considération ces excitations quadruples. Et donc, au lieu de faire un calcul IC complet, il suffit d'ajouter, à l'expression de l'énergie, une correction [60]:

$$\Delta E_Q = (1 - C_0^2)(E_{CISD} - E_{HF}) \quad (1.40)$$

ΔE_Q est la diminution de l'énergie grâce à cette correction

C_0 est le coefficient de la fonction HF dans le développement CISD.

E_{CISD} est l'énergie obtenue avec un calcul CISD

E_{HF} est l'énergie obtenue avec un calcul HF

Cette correction permet d'obtenir un résultat équivalent à celui fait par la méthode CISDTQ (simple, double, triple et quadruple excitations):

$$E_{CISDTQ} \approx E_{CISD} + \Delta E_Q$$

Un deuxième type d'approximation ou méthode post-HF est la méthode CCSD(T): c'est une méthode de perturbation.

1.2.8.2 Méthode de clusters couplés CCSD(T):

C'est une méthode monoconfigurationnelle car elle n'utilise qu'une fonction d'onde de référence $|\Phi_0\rangle$. Elle est l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de l'état fondamental.

La fonction d'onde du système est exprimée en fonction de $|\Phi_0\rangle$ en introduisant l'exponentielle d'un certain opérateur d'excitation T [61,62]:

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \quad (1.41)$$

On prend la fonction $|\Phi_0\rangle$ généralement égale à la fonction d'onde Hartree-Fock.

T est nommé "opérateur de cluster". Il est mis sous la forme:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (1.42)$$

L'opérateur \hat{T}_i génère tous les déterminants de Slater i excités.

On utilise le développement en série en série de Taylor de la fonction exponentielle:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^i}{i!} \quad (1.43)$$

Si on remplace l'expression de T (1.42) dans le développement limité, on peut écrire ce dernier sous la forme [63]:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \dots \quad (1.44)$$

Le premier terme de cette expression appliquée à la fonction $|\Psi\rangle$ donne la fonction de Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$.

Le deuxième terme provoque une simple excitation de $|\Phi_0\rangle$.

Le troisième terme donne une double excitation de la fonction $|\Phi_0\rangle$ à travers l'opérateur \hat{T}_2 et à travers le produit des simples excitation $\hat{T}_1 \hat{T}_1$. Ainsi de suite...

L'expression finale (1.41) devient:

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_i \sum_a^{occ\ virt} t_i^a |\Phi_0\rangle + \sum_i \sum_{j>i}^{occ\ occ} \sum_a^{virt} \sum_{b>a}^{virt} (t_{ab}^{ij} + t_a^i t_b^j) |\Phi_0\rangle + \dots \quad (1.45)$$

Les indices i, j, \dots sont relatifs aux états occupés et les indices a, b, \dots sont relatifs aux états virtuels. Les coefficients t représentent le poids de chaque déterminant.

La fonction $|\Psi\rangle$ est composée de la fonction d'onde Hartree-Fock à laquelle on ajoute des termes appelés "clusters". Un "cluster" n est une fonction de corrélation à n électrons. Il est constitué de:

- un terme lié (ou connecté) type t_{ab}^{ij} : il correspond à la corrélation simultanée de deux électrons
- un terme non lié (ou déconnecté) type $t_a^i t_b^j$: il correspond à la corrélation entre deux électrons.

Si tous les opérateurs \hat{T}_i sont pris dans le développement limité (1.44), le résultat tendra vers un calcul interaction de configuration complet (full CI). Ceci n'est valable, comme il a été mentionné auparavant, que pour des systèmes petits. La méthode CC tronquée donne d'assez bons résultats. Si on ne compte que les simples excitations, on a la méthode CCS; si on continue à la deuxième excitation, c'est la méthode CCSD. Si on considère la troisième excitation, c'est la méthode CCSDT [64].

Cependant, plus on monte dans le degré d'excitation, plus on a des termes t à calculer et plus le temps de calcul augmente.

Une méthode a été développée par K. Raghavachari *et al.* [65] où le terme triple excitation est pris comme terme de perturbation: c'est la méthode CCSD(T), et c'est cette méthode, implantée dans le code MOLPRO, qui est généralement utilisée.

Ayant parcouru les méthodes les plus connues pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique, nous abordons la partie nucléaire.

I.3 Résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire

Dans cette partie, nous étudions le mouvement des noyaux négligé dans la partie précédente. Les noyaux peuvent avoir des mouvements de translation, rotation et vibration. Le premier mouvement ne sera pas étudié car l'énergie de translation n'est pas quantifiée et ne donne pas lieu à une spectroscopie.

Les deux autres types de mouvement sont étudiés séparément sachant qu'en réalité les noyaux ont des mouvements ro-vibrationnels et que l'énergie totale est égale à la somme des énergies électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. L'énergie électronique propre joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement nucléaire.

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1.46)$$

En terme spectral, ceci est équivalent à:

$$T = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (1.47)$$

sachant que $T_e \gg G(v) \gg F_v(J)$, ces termes sont exprimés en cm^{-1} et la relation entre T et E est $T = \frac{E}{hc}$.

Le premier terme de l'expression (1.46) étant défini, nous définissons dans ce qui suit les deux autres termes.

I.3.1 Vibration moléculaire

Les molécules diatomiques absorbent des radiations électromagnétiques dans l'infrarouge ($10^{12} - 10^{14} Hz$). Cette absorption est reliée aux mouvements de vibration des molécules. La vibration d'une molécule peut être modélisée par un oscillateur.

Au voisinage de la position d'équilibre qui correspond à la longueur de liaison, le modèle de l'oscillateur harmonique donne une bonne approximation de l'aspect énergétique d'une liaison moléculaire.

I.3.1.1 Modèle harmonique

Un oscillateur harmonique est un système formé de deux masses m_1 et m_2 reliées par un ressort de constante de raideur k . Si on suppose que la masse m_1 est grande devant m_2 , le système est équivalent à une masse réduite (la masse équivalente) $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ reliée par un ressort à un mur.

Si le mouvement est effectué selon l'axe internucléaire z , l'équation de Schrödinger est donnée par [66]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \Psi = E\Psi \quad (1.48)$$

avec $V(z) = \frac{1}{2}kz^2$.

Les solutions physiques de cette équation sont obtenues si l'énergie des niveaux vibrationnels est quantifiée:

$$E_v = h\nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, \dots, \infty \quad (1.49)$$

avec:

$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ représente la fréquence de vibration de l'oscillateur harmonique et v le nombre quantique de vibration.

Si l'énergie est exprimée en nombre d'onde, elle est dite "terme vibrationnel":

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \frac{\nu_{osc}}{c} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.50)$$

$$\omega_e = \frac{\nu_{osc}}{c} = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.50. a) \quad \text{est la fréquence vibrationnelle mesurée en } cm^{-1}.$$

Cette expression permet de déduire d'une part, que les niveaux vibrationnels sont équidistants et d'une autre part, que l'énergie du niveau vibrationnel fondamental $v = 0$ n'est pas nulle. Cette énergie est appelée "énergie du point zéro" ZPE (*zero point energy*): même dans l'état énergétique le plus bas, la molécule possède une énergie de vibration:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_{osc} \quad (1.52)$$

Si le modèle de l'oscillateur harmonique représente convenablement le système au voisinage immédiat du puits, il reste insuffisant pour expliquer l'énergie de dissociation de la molécule. De plus, les niveaux vibrationnels ne sont pas réellement équidistants. La structure fine est plus apparente si on remplace le potentiel de l'oscillateur harmonique par un potentiel plus réaliste: le potentiel de Morse.

I.3.1.2 Modèle anharmonique: potentiel de Morse

L'équation de Schrödinger est adaptée à un modèle plus réaliste en remplaçant le potentiel harmonique par le potentiel de Morse [67]:

$$V(r) = D_e [1 - \exp(-a(r - r_e))]^2 \quad (1.53)$$

où:
$$a = \left(\frac{\mu\omega^2}{2D_e} \right)^{1/2}.$$

La grandeur r_e représente la distance interatomique pour laquelle les forces d'attraction et de répulsion se compensent. C'est la position d'équilibre. Cette distance correspond à ce que l'on appelle la longueur de liaison.

La grandeur D_e représente la profondeur du puits ou l'énergie de dissociation spectroscopique. Elle est égale à la différence entre le minimum et la valeur asymptotique de l'énergie calculée

pour les grandes distances internucléaires. Et d'après la Figure I-4, on remarque qu'elle est aussi égale à la somme de l'énergie de dissociation chimique (i.e. énergie de liaison) D_0 et de l'énergie du point zéro.

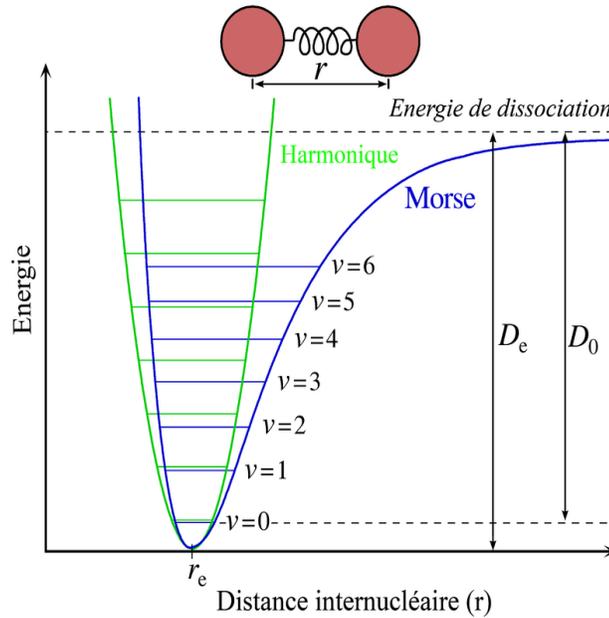


Figure I-4 : Représentation du potentiel de l'oscillateur harmonique et du potentiel de Morse

Résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant le potentiel de Morse permet d'obtenir les niveaux d'énergie vibrationnels définis par:

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + hc\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (1.54)$$

ω_e est la pulsation harmonique, $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ sont appelées constantes d'anharmonicité, $v = (0, 1, 2 \dots)$ est le nombre quantique vibrationnel.

La fréquence de vibration à l'équilibre est reliée à la profondeur du puits à travers la formule de Birge-Spöner:

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e^2 x_e} \quad (1.55)$$

Le premier terme de l'expression (1.54) représente l'énergie de vibration de la molécule dans le cadre de l'oscillateur harmonique.

Si la molécule est placée dans un champ électrique \vec{E} , un moment dipolaire $|P| = \alpha|E|$ est induit (α est la polarisabilité). Les transitions vibrationnelles permises sont celles pour lesquelles les

éléments de matrice $P_{nm} = \langle \Psi_n | \hat{P} | \Psi_m \rangle$ sont non nuls (règle de sélection); i.e: $\Delta v = \pm 1$. Cette règle de sélection est valide dans le spectre Raman ou infrarouge.

La ligne $\Delta v = \pm 1$ est appelée la ligne spectrale fondamentale ou la première harmonique. C'est la ligne la plus intense (l'intensité de la ligne du spectre est proportionnelle au carré de P_{nm}). Les transitions $\Delta v = \pm 2, \pm 3..$ existent mais sont très peu probables. Les lignes spectrales correspondantes sont de plus en plus moins intenses. La ligne spectrale obtenue avec la transition $\Delta v = \pm 2$ est appelée la première *overtone* ou la deuxième harmonique, et ainsi de suite...

I.3.2 Rotation moléculaire

Le domaine d'absorption des spectres de rotation pure est celui des microondes (dans l'infrarouge lointain). Si la molécule absorbe une radiation dans ce domaine, elle va acquérir un mouvement de rotation autour de son centre de gravité. Ceci provoque des transitions entre les niveaux rotationnels de la molécule.

I.3.2.1 Modèle du rotateur rigide:

Les deux atomes de masses m_1 et m_2 sont supposés reliés par une barre rigide. Le mouvement s'effectue autour du centre de gravité du système. Les niveaux énergétiques sont donnés par:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1) \quad J = 1, 2, \dots \dots \quad (1.56)$$

$J = 1, 2, \dots \dots$ sont les nombres quantiques rotationnels.

$I = \mu r_e^2$ est le moment d'inertie du système et J est le nombre quantique rotationnel.

Si l'énergie rotationnelle est exprimée en nombre d'onde, elle est dite "terme rotationnel":

$$F(J) = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J + 1) = B J(J + 1) \quad (1.57)$$

où $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$ représente la constante rotationnelle (en cm^{-1}).

Des solutions lors des transitions infrarouges existent si (règles de sélection):

$$\Delta J = \pm 1 \quad (1.58)$$

Si on étudie un spectre Raman, les règles de sélection sont données par:

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad (1.59)$$

I.3.2.2 Modèle du rotateur non rigide

En réalité, lors du mouvement de rotation, la distance entre les atomes de la molécule ne reste pas constante. Si la vitesse de rotation est grande, les atomes ont tendance à s'écartier et leur énergie à diminuer. L'énergie corrigée du système a pour expression:

$$E_J = hcBJ(J + 1) - hcDJ^2(J + 1)^2 \quad J = 1, 2, \dots \quad (1.60)$$

Le premier terme correspond au modèle du rotateur rigide et le second terme est une correction dû à la distorsion centrifuge.

La constante rotationnelle (en Hz) est définie par:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (1.61)$$

D est la constante de distorsion. Elle est reliée à la constante rotationnelle B et à la fréquence de vibration à l'équilibre ω_e par la relation de Kratze:

$$D = \frac{4B^3}{\omega_e^2} \quad (1.62)$$

Il est utile de noter que la fréquence de vibration harmonique à l'équilibre ω_e (1.50.a), la constante rotationnelle (1.61) et la constante de distorsion (1.62) qui peuvent être calculées numériquement à l'aide du code NUMEROV [32], sont directement reliées aux caractéristiques de la molécule. Leur calcul permet donc d'accéder aux informations sur la nature des molécules.

Les constantes d'anharmonicité ne sont pas liées aux grandeurs fondamentales de la molécule mais permettent, par contre, de fixer les positions relatives des niveaux.

De plus, elles sont directement reliées à la position des raies spectrales. Ainsi, l'analyse d'un spectre d'un système inconnu, comparé aux calculs théoriques, permet d'obtenir des renseignements sur ces molécules (masses, distances d'équilibre, forces de liaison, etc...)

I.3.3 Spectre de vibration-rotation

Les niveaux énergétiques sont données par:

$$E_{v,J} = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots + hcB_v J(J + 1) - hcD_v J^2(J + 1)^2 + hcH_v J^3(J + 1)^3 + \dots \quad (1.63)$$

Les trois premiers termes représentent l'énergie vibrationnelle et les trois autres représentent l'énergie rotationnelle.

Les constantes de rotation effectives sont définies par [68]:

$$\begin{aligned}
B_v &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \\
D_v &= D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \\
H_v &= H_e + \dots
\end{aligned} \tag{1.64}$$

$\alpha_e, \gamma_e, \beta_e$ sont les constantes d'interaction ro-vibrationnelles représentant les corrections de l'effet de la vibration.

On rappelle que pour une molécule diatomique qui est linéaire, il n'y a qu'un seul mode de vibration.

Pour évaluer toutes les constantes, il faut faire des mesures rotationnelles entre au moins trois états vibrationnels (e.g. $v = 0, 1$ et 2). On peut remarquer que dans ce cas, on vérifie la relation:

$$B_e = \frac{1}{8} (15B_0 - 10B_1 + 3B_2) \tag{1.65}$$

Et les constantes vibrationnelles peuvent être obtenues à travers des relations comme:

$$\omega_e^2 = \frac{4B_e^3}{D_e} \quad \text{ou} \quad \omega_e x_e = B_e \left(\frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} + 1 \right)^2 \tag{1.66}$$

A ce stade, nous avons étudié la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous avons déterminé:

- les fonctions d'énergie potentielle en résolvant l'équation de Schrödinger électronique
- les états ro-vibrationnels en résolvant les problèmes nucléaires.

Dans l'équation de Schrödinger, le spin des électrons n'est pas explicite et l'énergie du couplage spin-orbite n'est pas comptée.

En fait, le traitement d'une partie des effets relativistes est pris en compte quand on utilise un pseudo-potentiel. Celui-ci est déduit de calculs atomiques relativistes. Il reste à traiter la structure de valence en incluant les couplages spin-orbite.

I.4 Expression de l'hamiltonien relativiste

Dans l'expression de l'hamiltonien (1.5), nous avons négligé les effets relativistes: les vitesses des électrons sont supposées relativement faibles. Pour les atomes lourds, ces effets ne sont pas négligeables. Nous allons approfondir l'étude en tenant compte du couplage spin-orbite.

On entend par "effet relativiste" le couplage fort entre le moment angulaire de spin et le moment orbital: le couplage spin-orbite est de nature magnétique entre le moment magnétique orbital \vec{L} et le moment magnétique de spin \vec{S} .

Considérons un repère lié à l'électron: dans ce repère, l'électron est immobile. L'électron verra le noyau tourner autour de lui et un champ magnétique est généré à l'endroit où se trouve l'électron.

$$\vec{B} = \frac{\vec{E} \times \vec{v}}{c} \tag{1.67}$$

\vec{E} est le champ électrostatique au niveau de l'électron.

L'énergie du couplage spin-orbite E_{SO} est déterminé par celle de l'interaction du champ magnétique \vec{B} avec le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_S = -\frac{e}{mc}\vec{S}$.

L'hamiltonien de Breit-Pauli est utilisé pour le calcul des couplages spin-orbite. Son expression comporte trois termes:

$$\hat{H}_{BP} = \hat{H}_{NR} + \hat{H}_{RS} + \hat{H}_{FS} \quad (1.68)$$

Le premier terme est l'hamiltonien non-relativiste donné par (1.5). Le second terme est l'hamiltonien de déplacement relativiste; il comporte un terme de correction de l'énergie cinétique, deux termes de Darwin à un corps et deux corps, un opérateur spin-spin contact et un opérateur orbite-orbite. Le troisième est l'hamiltonien de structure fine; il comporte un opérateur nucléaire de spin-orbite, un opérateur de spin-autre orbite et un opérateur spin-spin.

L'hamiltonien du couplage spin-orbite s'écrit sous la forme:

$$\hat{H}_{SO} = A_{SO}\vec{L}\cdot\vec{S} \quad (1.69)$$

A_{SO} est la constante de couplage spin-orbite.

Nous avons résumé quelques méthodes utilisés dans l'étude d'une molécule diatomique. Cependant, il faut noter qu'il est important de spécifier le domaine de ces études surtout si on veut faire une étude spectroscopique expérimentale spécifique ou une comparaison entre un résultat théorique et un résultat expérimental. Les cas de Hund sont importants parce qu'ils permettent à l'expérimentateur de prévoir l'allure d'un spectre, comment l'interpréter, et quelles interférences sur les attributions de nombres quantiques peuvent être tirées des modèles une fois qu'ils sont détectés.

I.5 Couplages de Hund

L'hamiltonien du système peut être divisé en trois parties: un hamiltonien électronique \hat{H}_{ele} , un hamiltonien décrivant le couplage spin-orbite \hat{H}_{SO} et un hamiltonien rotation \hat{H}_{rot} relatif à la partie radiale de l'énergie cinétique. Le Tableau I-1 définit le cas de Hund suivant la prépondérance de chaque hamiltonien [69]:

Cas de Hund	\hat{H}_{ele}	\hat{H}_{SO}	\hat{H}_{rot}
(a)	Fort	Intermédiaire	Faible
(b)	Fort	Faible	Intermédiaire
(c)	intermédiaire	Fort	Faible
(d)	intermédiaire	Faible	Fort

(e)	Faible	Intermédiaire	Fort
(e')	Faible	Fort	Intermédiaire

Tableau I-1 : Classification des cas de Hund suivant la prépondérance des différents types d'hamiltonien

On reformule le Tableau I-1 en comparant les énergies [70]. Les cas (a), (b), (c), (d) et (e) de Hund correspondent à:

- (a) $E_{elec} \gg E_{so} \gg E_{rot}$
- (b) $E_{elec} \gg E_{rot} \gg E_{so}$
- (c) $E_{so} \gg E_{elec} \gg E_{rot}$
- (d) $E_{rot} \gg E_{elec} \gg E_{so}$
- (e) $E_{rot} \gg E_{elec} \gg E_{so}$

Une étude détaillée des cas de Hund et des règles de sélection suivant chaque cas sont disponibles dans les références [70-72].

Conclusion

Les méthodes de calcul, approximations, et les bases définis dans ce chapitre sont utilisés pour l'étude de nos systèmes. Nous utiliserons un pseudo-potentiel pour le césium qui est un atome lourd pour prendre en considération les effets relativistes. Les bases relatives à l'oxygène seront choisies selon le système étudié: neutre, cation ou anion. Nous nous intéressons dans nos études aux cas (a) et (c) de Hund.

Chapitre II

II. Résultats et Discussion

Dans ce chapitre, nous détaillerons les résultats obtenus lors du calcul de la structure électronique, les moments dipolaires et les moments dipolaires de transition du monoxyde de césium, en négligeant dans un premier temps le couplage spin-orbite. Nous reprendrons ensuite le calcul des courbes d'énergie potentielle mais en incluant cette fois le couplage spin-orbite lors des calculs des constantes spectroscopiques.

Nous nous intéresserons par la suite à la structure de l'état fondamental et des états excités des ions du monoxyde de césium.

Nous commençons par des généralités sur les notations des états électroniques, suivies par une étude bibliographique de CsO et de ses ions.

II.1 Généralités

En mécanique quantique, les informations sur la distribution des électrons sur les couches électroniques dans un atome peuvent être déduites des quatre nombres quantiques : n , l , m_l et m_s .

- le nombre quantique principal n désigne la couche où se trouve l'électron (K, L, M, N..);
- le nombre quantique secondaire ou azimutal l ($0 \leq l \leq n - 1$) désigne la sous-couche ($l = 0$ correspond à la sous couche s , $l = 1$ correspond à la sous-couche p etc.); Il définit la formes des orbitales;
- le nombre quantique magnétique m_l ($-l \leq m_l \leq +l$) définit l'orientation des orbitales par rapport au noyau;
- le nombre quantique magnétique de spin m_s permet de quantifier le moment cinétique intrinsèque de l'électron. Il ne peut prendre que deux valeurs $+1/2$ ou $-1/2$.

Dans un atome poly-électronique, le moment cinétique orbital \vec{L} représente la résultante des vecteurs moments cinétiques \vec{l}_i . Sa projection M_L sur l'axe de révolution peut prendre $(2L + 1)$ valeurs comprises entre $-L$ et $+L$. De même pour le moment cinétique de spin \vec{S} : il représente la résultante de tous les vecteurs moments de spins \vec{s}_i et sa projection M_S peut prendre $(2S + 1)$ valeurs.

Pour une valeur de L et une valeur de S fixes, on peut déduire le terme spectral $Lettre^{2S+1}\Gamma_J$ de

l'atome [51]. En effet :

- *Lettre* est remplacé par X si on a un état fondamental et les lettres A, B..., a, b,.. etc.. pour les états excités. Les lettres majuscules sont utilisées pour les états électroniques de même multiplicité que l'état fondamental et en minuscules pour les autres états.
- on note L la somme de tous les m_l de la couche de valence de l'atome. La projection L_z du moment angulaire orbital L sur l'axe internucléaire est une constante du mouvement. Si $L_z = 0$, alors Γ est remplacé par la lettre S (on dit qu'on a un état S) ; si $L_z = 1$, cette lettre est remplacée par la lettre P (c'est un état P) etc..
- $2S+1$ représente la multiplicité de l'état.
- le nombre quantique **J** apparait quand les nombres quantiques L et S sont insuffisants pour définir l'état d'un atome (ou d'une molécule). C'est le cas où le couplage spin-orbite n'est pas négligeable. **J** représente le couplage ou le moment cinétique total. Sa valeur est comprise entre $|L-S|$ et $L+S$.

De façon analogue, nous pouvons construire le terme spectral $Lettre^{2S+1}\Lambda_\Omega$ de la molécule avec les correspondances suivantes :

Grandeur	Atome	Molécule
Projection du moment cinétique orbitaire	L_z	Λ
Moment cinétique de spin	S	Σ
Moment cinétique total	J	Ω

Les états électroniques sont nommés, suivant la valeur de Λ par :

État électronique	Σ	Π	Δ	Φ
Valeur de Λ	0	1	2	3

Si la fonction d'onde se transforme suivant $\Psi \rightarrow +\Psi$ (fonction paire) ou $\Psi \rightarrow -\Psi$ (fonction impaire), selon la parité électronique, les états Σ sont notés Σ^+ ou Σ^- .

Avant de présenter nos résultats relatifs au monoxyde de césium et à ses ions, nous allons passer en revue quelques travaux expérimentaux ou théoriques trouvés dans la littérature.

II.2 Etude bibliographique de CsO et de ses ions

Plusieurs études expérimentales ont été faites sur le monoxyde de césium. Elles ont permis de confirmer la nature de l'état fondamental et du premier état excité de ce système et aussi le calcul de certaines grandeurs spectroscopiques:

- Une analyse de la déviation magnétique et électrique de la diffusion moléculaire lors de la réaction des alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) avec NO_2 a été réalisée par Herm *et al.* en 1970 [73]. La réaction du césium avec NO_2 montre que le produit obtenu est une molécule paramagnétique. A partir des données expérimentales (calcul du pourcentage de la transmission en fonction de l'angle de dispersion,...) et d'arguments thermochimiques, ils ont identifié le produit de cette analyse comme étant la molécule CsO dans son état électronique $^2\Sigma^+$. Ils ont aussi démontré que l'état fondamental change de l'état $^2\Pi$ pour LiO et NaO vers l'état $^2\Sigma^+$ pour KO, RbO et CsO. L'état $^2\Pi$ pourrait être, selon eux, du au fait que l'électron de l'alcalin se trouverait dans l'orbitale de l'oxygène $2p_\sigma$ le long de l'axe internucléaire, laissant un trou dans l'orbitale $2p_\pi$ donnant ainsi une configuration $\sigma^2\pi^3$ (un état $^2\Pi$). La conversion de cet état pourrait être attribuée à l'effet de taille ou de polarisation des électrons de cœur: les rayons des cations Li^+ ou Na^+ sont plus petits que celui de O^- contrairement aux rayons de Rb^+ et Cs^+ . L'interaction de Coulomb pourrait être maximisée avec l'électron de valence de l'alcalin dans l'orbitale $2p_\pi$ qui est plus polarisable que l'orbitale $2p_\sigma$; ceci donnerait alors un état fondamental $^2\Sigma^+$ (configuration $\pi^4\sigma$). La valeur expérimentale de l'énergie de dissociation a été trouvée égale à 70 ± 3 Kcal/mol (Tableau II-1).
- Spiker et Andrews ont pu observer, grâce à un spectre IR, l'état fondamental du monoxyde de césium, confirmant ainsi sa nature. Le radical a été isolé dans une matrice d'azote [74] et dans une matrice d'argon [75] à très basse température. Ils ont pu calculer la fréquence harmonique dans les deux cas (Tableau II-1).
- Les expériences de diffusion réactive et le spectre ESR obtenu par Lindsay *et al.* [22] confirment que l'état fondamental de CsO et RbO est $^2\Sigma^+$. Le changement de l'état fondamental de $^2\Pi$ vers $^2\Sigma^+$ est dû, d'après ces auteurs, au mélange des orbitales remplies (n-1)p de l'alcalin (Cs^+ ou Rb^+) avec les orbitales 2p de l'oxygène, l'orbitale (n-1)p du césium ou du rubidium se trouvant à un niveau comparable à celui de O^- (contrairement à l'orbitale (n-1)p de Li^+ et Na^+).
- Lors de l'étude d'une variété de processus chimiluminescents d'oxydation d'alcalins hautement exothermiques, Woodward *et al.* [76] ont détecté dans la région du visible, (près de l'infra-rouge), un état excité faiblement lié à caractère covalent. Ils ont supposé que c'était un état $\text{B}^2\Pi$.
- En croisant un faisceau d'ions négatifs sélectionné en masse avec un faisceau de photons à fréquence fixe et en analysant l'énergie des photo-électrons résultants, Sarkas *et al* [77] ont montré que l'état fondamental de l'anion CsO^- est $^1\Sigma^+$. L'étude du spectre obtenu a permis de mesurer, pour le système neutre, la différence d'énergie entre l'état fondamental $^2\Sigma^+$ et le premier état $^2\Pi$ excité et la profondeur du puits D_0 du premier état excité. Les résultats sont résumés dans le Tableau II-1.
- Des expériences réalisées par Yamada et Hirota [78] montrent que la vapeur de césium est obtenue en faisant réagir le lithium (métal) avec le chlorure de césium. Cette vapeur est ensuite utilisée pour réagir avec N_2O . Le monoxyde de césium dans son état vibrationnel fondamental et dans ses états vibrationnels excités $\nu = 0 - 3$ a été analysé grâce au

spectre micro-onde. Le fit des constantes rotationnelles est effectué et mis sous la forme d'un développement en puissance de $\left(v + \frac{1}{2}\right)$. Le premier terme de ce développement correspond à la valeur de la constante rotationnelle B_e . La distance d'équilibre en est déduite. Un travail similaire est effectué pour la constante de distorsion centrifuge D_v . A partir des valeurs de B_e et de D_e (le premier terme du développement), ils ont déduit la valeur de la fréquence harmonique en utilisant l'expression suivante:

$$\omega_e = \left(4B_e^3/D_e\right)^{1/2} \quad (2.1)$$

Les grandeurs calculées sont résumées dans le Tableau II-1.

Les calculs *ab initio* sont nombreux pour le système neutre CsO. On peut citer:

- Le calcul CI accompli par Allison *et al.* [14] où toutes les excitations simples et doubles à partir des orbitales de valence occupées vers tous les états virtuels ont été effectués à partir des fonctions d'onde SC-HF à sept électrons de valence pour différentes valeurs de la distance internucléaire R . Ceci a abouti à 910 configurations spatiales (2561 fonctions propres spin-orbitales ou 4476 déterminants).

Les bases choisies sont de type double zêta auxquelles sont ajoutées, pour l'oxygène, des fonctions de polarisation optimisées type (3d) et des fonctions diffuses. Les auteurs ont estimé que la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité est de l'ordre de 846 cm^{-1} . Cette valeur est obtenue après avoir fait une correction en tenant compte de l'affinité électronique de l'oxygène et l'énergie d'ionisation du césium [73] :

$$D_0(M^+O^-) = D_0(MO) + I(M) - E(O) \quad (2.2)$$

M représente l'alcalin, I est l'énergie d'ionisation de l'alcalin et E l'affinité électronique de l'oxygène.

Le calcul de l'énergie d'ionisation de la molécule avec cette correction donne une différence de 4.25 eV entre un calcul CI et un calcul HF alors que si la correction n'est pas prise en compte, cette différence n'est que de 0.15 eV. D'après ces auteurs, si on n'ajoute pas les fonctions diffuses pour l'oxygène, on obtiendrait une longueur de liaison plus petite et une fréquence vibrationnelle plus grande. Les valeurs de la distance d'équilibre, fréquence vibrationnelle et énergie de liaison pour l'état fondamental $^2\Sigma^+$ et le premier état excité $^2\Pi$ sont données dans le Tableau II-1.

Et contrairement à l'interprétation de Lindsay *et al.* [22] relative au changement de l'état fondamental du $^2\Pi$ vers $^2\Sigma^+$, Allison *et al.* (2) ont suggéré que ce changement est dû à une compétition entre la répulsion de Pauli, variant en $\frac{1}{R_e}$ et les termes quadrupôles attractifs, variant en $\frac{1}{R_e^3}$. Dans l'état $^2\Sigma^+$ l'orientation de l'ion O^- est telle que les termes quadrupôles sont répulsifs (le trou est dans l'orbitale p_σ , le long de l'axe internucléaire). Dans l'état $^2\Pi$, ces termes sont attractifs (le trou est dans l'orbitale p_π , perpendiculairement à l'axe nucléaire) abaissant ainsi cet état en dessous de l'état $^2\Sigma^+$. Les effets de répulsion de Pauli favorisent l'état $^2\Sigma^+$ et les interactions quadrupôles favorisent l'état $^2\Pi$.

Les valeurs obtenues, au niveau CI, de l'énergie d'excitation, la fréquence vibrationnelle, l'énergie de dissociation et la longueur de liaison à l'équilibre de l'état fondamental et du premier état excité sont rassemblées dans le Tableau II-1.

Il est à noter que la fréquence calculée est déduite de la courbure du bas de la courbe d'énergie potentielle alors que la valeur expérimentale de la fréquence est relative à la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels $v = 0$ et $v = 1$ [79].

- Laskowski *et al.* en 1983 [80], ont utilisé un potentiel effectif de cœur relativiste RECP construit initialement pour le xenon (Xe) et l'or (Au) par Lee *et al.* [81] et où les effets relativistes sont inclus dans un potentiel effectif. A ce pseudo potentiel représentant les électrons du cœur, les auteurs ont ajouté des fonctions type triple zêta représentant les orbitales 5s et 5p et des fonctions type double zêta pour les orbitales 6s, 6p et 6d. La configuration électronique pour les 17 électrons est donnée par: (cœur) $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^1 1\pi^4 2\pi^4$. Toutes les excitations simples et doubles à partir de la fonction de référence HF ont été incluses. En résumé, des calculs SCF, CI(SD) et CI(SDQ) ont été effectués pour calculer les constantes spectroscopiques de l'état fondamental et du premier état excité. Les résultats obtenus avec un calcul CI(SD) sont résumés dans le Tableau II-1. Mais leur calculs qualitatifs font penser qu'il ne devrait pas y avoir d'autres états liés significatifs et que l'énergie de dissociation de l'état fondamental devrait être supérieure à 4eV et que cet état devrait contenir un grand nombre de niveaux vibrationnels.
- En faisant un calcul SCFSD suivi d'un calcul SDCI pour prendre en compte les interactions de configuration, et en utilisant des bases de Slater étendues auxquelles sont ajoutées des fonctions diffuses et de polarisation, Langhoff *et al.* en 1986 [82] ont calculé l'énergie d'excitation T_e , l'énergie de dissociation D_0 de l'état fondamental, les distances internucléaires à l'équilibre et la fréquence harmonique de l'état fondamental et du premier état excité (Tableau II-1). De plus, ils ont trouvé que la valeur de la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité dépend beaucoup plus de l'ensemble des bases atomiques choisies que de la qualité du traitement de la corrélation électronique.
- Lee *et al.* [83], avec un calcul RCCSD(T), ont utilisé la base aug-cc-pV5Z pour l'atome d'oxygène, sans la fonction h. Pour l'atome de césium, ils ont utilisé le pseudo-potentiel ECP46MWB auquel ils ont ajouté des fonctions diffuses [10s8p5d4f3g]. Ils ont calculé, pour des géométries comprises entre 2.0 et 5.0 Å (27 points d'énergie) les constantes spectroscopiques du CsO neutre (Tableau II-1). L'énergie d'ionisation adiabatique (AIE) et l'énergie d'ionisation verticale (VIE) sont estimées entre différents états électroniques du neutre et du cation:
 - de l'état fondamental du neutre $^2\Sigma^+$ vers le premier état excité du cation $^3\Pi$ (AIE = 6.89 eV et VIE = 7.71 eV);
 - celle du premier état excité du neutre $^2\Pi$ vers le premier état excité du cation $^3\Pi$ (AIE = 6.71 eV et VIE = 7.17 eV);
 - celle du premier état excité $^2\Pi$ vers l'état fondamental du cation $^3\Sigma^-$ (AIE = 6.84 eV et VIE = 7.32 eV).

L'affinité électronique et l'énergie d'ionisation des atomes formant le système CsO ont été aussi calculées. Au niveau HF, ils ont calculé la population de Mulliken ($q = 0.83$).

- Kaeen *et al.* [84] ont déterminé 10 nouveaux états électroniques, en utilisant les codes MOLPRO et GAUSSIAN. Les essais ont été faits en utilisant plusieurs bases et pseudo-potential pour les atomes O et Cs. Dans le Tableau II-1, nous ne rassemblons que les valeurs des constantes spectroscopiques calculées en utilisant le pseudo-potential ECP46MWB, avec les fonctions s et p, pour le césium et la base aug-cc-pCV5Z pour l'oxygène, avec les fonctions s, p et d, car ces résultats sont les plus proches des valeurs expérimentales. Ces calculs ont été effectués en utilisant la méthode MRCI+Q en choisissant 350 géométries comprises entre 1.5 et 5 Å.
- Zialenina *et al.* [26] ont effectué un calcul CCSD(T) en utilisant, dans le code MOLCAS, les bases ANO-RCC-VQZP, ANO-RCC-Large et ANO-RCC-Large plus pour l'oxygène et le césium. La dernière base est formée de la base ANO-RCC-Large à laquelle sont ajoutées les fonctions (1s1p1d2f2g3h) pour le césium et les fonctions (1s1p1d1f1g) pour l'oxygène. Les valeurs de la distance d'équilibre et de la fréquence harmonique sont reportées dans le Tableau II-1.

Les travaux relatifs aux ions CsO^+ et CsO^- ne sont pas nombreux contrairement au système neutre.

Le cation a fait l'objet de deux études, celle de Lee *et al.* en 2001 et celle de Zialenina *et al.* en 2015:

- A l'aide d'un calcul RCCSD(T), Lee *et al.* [83] ont calculé les constantes spectroscopiques de l'état fondamental et du premier état excité du cation (tableau II-1) en utilisant le pseudo potential ECP46MWB pour le césium et la base aug-cc-pV5Z pour l'atome d'oxygène .
- En reprenant les bases utilisées lors de l'étude du système neutre, Zialenina *et al.* [26] ont, effectué un calcul CCSD(T) pour trouver les valeurs de la distance d'équilibre et la fréquence harmonique du cation CsO^+ (Tableau II-1). La valeur de l'énergie d'ionisation trouvée par ces auteurs varie entre 6.88 eV et 6.92 eV suivant la base choisie.
- Deux valeurs expérimentales [85,86] sont disponibles pour ce système: celle de l'énergie d'ionisation et celle de la distance d'équilibre.

L'anion, quant à lui, n'a fait l'objet, à notre connaissance, que d'une seule étude expérimentale. L'étude du spectre photoélectronique de ce système a permis à Sarkas *et al.* [28] de calculer la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité du système neutre CsO . Les deux pics obtenus dans leur étude sont relatifs au photo-détachement de l'électron de l'anion. Un pic est relatif au passage de l'anion CsO^- vers l'état excité du neutre CsO et l'autre pic est relatif au passage de l'anion vers le premier état excité du neutre CsO . Ces auteurs ont calculé la valeur de l'affinité électronique et ont trouvé la valeur de 0.273 ± 0.012 eV. Ils ont estimé quelques paramètres de l'état fondamental de l'anion (fréquence harmonique, énergie de dissociation spectroscopique ou profondeur du puits, géométrie d'équilibre..) (Tableau II-1).

Dans le Tableau II-1, nous rassemblons les valeurs expérimentales et *ab initio* des constantes spectroscopiques de l'état fondamental et de quelques états excités trouvées dans la bibliographie, avec:

ω_e : la fréquence harmonique; $\omega_e x_e$: constante d'anharmonicité; B_e : constante rotationnelle;
 α_e : le paramètre vibration-rotation; T_e : énergie d'excitation; D_e (D_0): énergie de dissociation spectroscopique (énergie de dissociation chimique); R_e : longueur de la liaison à l'équilibre.

Toutes les grandeurs sont données en cm^{-1} à part la distance d'équilibre qui est donnée en Å.

Références	Nature de l'état	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	T_e	D_e (D_0)	R_e
Calculs <i>ab initio</i>								
<u><i>CsO neutre</i></u>								
Réf. [79]	$2\Sigma^+$	286					2.18	2.67
	2Π	236				0.1049	2.07	2.84
Réf. [80]	$2\Sigma^+$	312						2.47
	2Π	299				0.09001		2.64
Réf. [82]	$2\Sigma^+$	334						2.425
	2Π	319				0.09919	2.90	2.561
Réf. [83]	$2\Sigma^+$	340.4	0.98	0.216	0.0009	0.16527		2.337
	2Π	325	1.40	0.185	0.0012			2.526
Réf. [84]	$2\Sigma^+$	323		0.199				2.434
	2Π	297		0.174		0.15346		2.604
	$1^4\Sigma^-$	72		0.078		2.66607		3.79
	$2^2\Pi$	92		0.125		3.13214		3.066
	$2^4\Sigma$	179		0.172		3.98722		3.425
Réf. [26]	$2\Sigma^+$	349						
<u><i>Cation CsO⁺</i></u>								
Réf. [83]	$3\Sigma^-$	67.2	1.15	0.103	0.0003		0.129	3.383
	3Π							3.573
Réf. [26]	$3\Sigma^-$	87						
Expérience								
<u><i>CsO neutre</i></u>								
Réf. [74]	$2\Sigma^+$	314						
Réf. [75]	$2\Sigma^+$	322						
Réf. [73]	$2\Sigma^+$						(3.04±0.13)	
Réf. [77]	2Π				0.0013	0.135±0.025	(2.90±0.15)	
Réf. [78]	$2\Sigma^+$	356.78	1.43	0.222				2.300745
	2Π					0.15188		
<u><i>Cation CsO⁺</i></u>								
Réf. [85]	$3\Sigma^-$							3.29148

<u>Anion CsO⁻</u> Réf. [28]	¹ Σ ⁺	275		0.1865			1.84±0.15	2.516
---	-----------------------------	-----	--	--------	--	--	-----------	-------

Tableau II-1 : Distance d'équilibre, énergie d'excitation adiabatique, énergie de dissociation et constantes spectroscopiques des états électroniques du système neutre CsO et de ses ions, obtenues expérimentalement et théoriquement.

Grant *et al.* ont amélioré [87] le pseudo-potentiel ECP46MDF relatif au césium et à d'autres atomes en ajoutant des fonctions diffuses. Nous proposons de tester ces nouvelles bases afin d'améliorer les résultats cités dans le Tableau II-1. La base qui permettra d'obtenir des valeurs proches des valeurs expérimentales sera utilisée dans l'étude des ions CsO⁺ et CsO⁻.

Nous commençons d'abord par donner un aperçu sur les programmes utilisés lors de nos calculs.

II.3 Détails des calculs:

Les méthodes *ab initio* utilisées pour le calcul des courbes d'énergie potentielle ont l'inconvénient d'être très longs pour des systèmes contenant plusieurs électrons. Leur manipulation nécessite une bonne connaissance des équations de base. Elles donnent cependant des informations très fiables sur toutes les propriétés liées à la structure électronique.

Dans le code MOLPRO [31], on trouve une bibliothèque riche de méthodes et types de bases [52]. Le manuel sous format PDF peut être téléchargé à partir du site WEB [88]. C'est un programme écrit principalement en Fortran 90. Il a été conçu dans la fin des années 60 par Wilfried Meyer et Peter Pulay. L'une des premières applications de ce code a été l'utilisation de la méthode HF [89-91]. Molpro est utilisé pour les calculs de haute précision des fonctions d'onde. Les traitements de corrélation explicite permettant actuellement de faire des calculs CC et MRCI sont possibles pour de plus grandes molécules (jusqu'à 100 atomes pour un calcul CC). La théorie de la fonctionnelle de la densité d'état (DFT) y est aussi disponible.

Plusieurs propriétés peuvent être calculées à l'aide de ce code: champ électrique, moments angulaires, les fréquences de vibration harmonique, spectre de vibration anharmonique....

L'hamiltonien de Breit-Pauli implanté dans ce code permet de calculer tous les éléments matriciels non nuls dans le cas des fonctions d'onde CASSCF ou MRCI. Ainsi, les dégénérescences sont levées grâce à la théorie de perturbation.

Des utilitaires comme MERGE permettent des manipulations matricielles lors de la construction des orbitales moléculaires.

Le parallélisme peut être exécuté par l'intermédiaire d'une instruction dans le job. Le travail est alors distribué entre les processeurs.

L'étude de nos systèmes, les calculs des courbes électroniques, les moments dipolaires, les moments dipolaires de transition et les couplages spin-orbite ont été réalisés en utilisant le code MOLPRO (version 2010).

Le calcul des constantes spectroscopiques a été effectué en utilisant le code NUMEROV [32] à partir de l'énergie des niveaux vibrationnels. Il permet également de calculer les éléments de la

matrice de transition, les facteurs Franck-Condon, les coefficients d'Einstein, les durées de vie radiatives et les forces d'oscillateurs des niveaux vibrationnels...

II.4 Etude du système neutre CsO

II.4.1 Présentation de la molécule

L'élément chimique césium Cs appartient au bloc *s*, 6^{ème} période, groupe I_A, famille des alcalins caractérisés par la présence d'un seul électron de valence. Sa configuration à l'état fondamental est: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$, d'où un spin égal à $S_{Cs} = 1/2$ à l'état fondamental. Puisque la multiplicité est égale à $(2s + 1)$, son terme spectroscopique fondamental est alors $^2S_{1/2}(5p^66s)$ suivi de $^2P^0_{1/2}(5p^66p)$, $^2P^0_{3/2}(5p^66p)$ puis de $^2D(5p^65d)$. L'écart énergétique $^2S-^2P_{1/2}$ est de l'ordre de 1.386 eV, $^2S-^2P_{3/2}$ est de l'ordre de 1.455 eV et celui de $^2S-^2D$ est de l'ordre de 1.798 eV.

Quant à l'oxygène (élément du bloc *p*, 2^{ème} période, groupe VI_A, famille des non-métaux) sa configuration à l'état fondamental est: $1s^2 2s^2 2p^4$. Son spin aura donc les valeurs $S_0=0$ ou 1 et la multiplicité sera égale alors à 1 ou 3. Il a donc pour terme spectroscopique fondamental $^3P(2s^22p^4)$ suivi de $^1D(2s^22p^4)$. L'écart énergétique $^3P-^1D$ est de l'ordre de 1.967 eV.

La composition des spins atomiques permet d'obtenir le spin moléculaire. Dans le premier cas ($S_{Cs} = 1/2$ et $S_0=0$), le spin est égal à $1/2$, la multiplicité est égale alors à 2: on dit que l'état est un état doublet. Dans le deuxième cas ($S_{Cs} = 1/2$ et $S_0=1$), le spin est égal à $1/2$ ou $3/2$ et la multiplicité est égale à 2 ou 4: on dit que l'état est un état doublet ou quartet, respectivement. L'état doublet correspond à une orbitale moléculaire externe contenant 1 électron non apparié et l'état quartet correspond à 3 électrons non appariés. Ceci peut être déduit des tableaux qui regroupent toutes les combinaisons relatives aux multiplicités et la nature des états [71].

Le monoxyde de césium est une molécule diatomique hétéronucléaire qui appartient au groupe de symétrie $C_{\infty v}$. Elle possède un axe de symétrie de rotation infinie: une rotation de n'importe quel angle laisse la molécule inchangée. Mais comme les calculs doivent être effectués dans une base finie, nous choisissons de les mener dans le groupe de symétrie C_{2v} qui en est un sous-groupe: il contient les fonctions de base du groupe $C_{\infty v}$. Dans ce groupe, les représentations irréductibles B_1 et B_2 sont équivalentes.

II.4.2 Diagramme de corrélation du système neutre CsO

Les solutions de l'équation de Schrödinger électronique permettent d'obtenir les énergies du diatomique. Elles sont représentées sous forme de courbes d'énergie potentielle représentant la variation de l'énergie potentielle en fonction de la géométrie de la molécule.

La détermination d'une courbe d'énergie potentielle nécessite une étude préalable de la structure électronique. Elle est suivie par un choix judicieux de la méthode *ab initio* adéquate à l'étude (mono-configurationnelle ou non), une étude rigoureuse des espaces actifs: diagrammes des orbitales moléculaires, asymptotes de dissociation.. et enfin une construction de la grille des géométries.

Les asymptotes de dissociation vers lesquelles convergent ces états électroniques sont représentées à une distance internucléaire très grande. Les énergies relatives expérimentales sont

calculées en effectuant la somme directe des énergies des états électroniques des atomes Cs et O séparés. Quant à la nature de l'état de la molécule, nous avons repris la nature des différents états de chaque atome séparément [92], puis nous avons utilisé les tableaux de la référence [71] pour déterminer la nature et la multiplicité des états électroniques moléculaires.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau II-2:

Limites de dissociation	Énergies relatives expérimentales ^(a) (eV)	États moléculaires
Cs(² S _g) + O(³ P _g)	0.00 ^(b)	^{2,4} (Σ^- , Π)
Cs(² P _u) + O(³ P _g)	1.38	^{2,4} (Σ^+ , $\Sigma^-(2)$, $\Pi(2)$, Δ)
Cs(² D _g) + O(³ P _g)	1.79	^{2,4} (Σ^+ , $\Sigma^-(2)$, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$, Φ)
Cs(² S _g) + O(¹ D _g)	1.97	² (Σ^+ , Π , Δ)

Tableau II-2 : Limite de dissociation de la molécule CsO et états moléculaires corrélant vers les quatre premières asymptotes.

^a Référence [92].

^b Utilisé comme référence.

D'après ce tableau, nous pouvons constater que :

- un état doublet Σ^- , un état quartet Σ^- , un état doublet Π et un état quartet Π convergent vers la première asymptote
- un état doublet Σ^+ , un état quartet Σ^+ , deux état doublets Σ^- , deux état quartets Σ^- , deux état doublets Π , deux état quartets Π , un état doublet Δ et un état quartet Δ convergent vers la deuxième asymptote
- un état doublet Σ^+ , un état quartet Σ^+ , deux état doublets Σ^- , deux état quartets Σ^- , trois état doublets Π , trois état quartets Π , deux état doublets Δ , deux état quartets Δ , un état doublet Φ et un état quartet Φ convergent vers la troisième asymptote
- et enfin, un état doublet Σ^+ , un état doublet Π et un état doublet Δ convergent vers la quatrième asymptote.

La deuxième colonne rassemble les écarts énergétiques expérimentaux [92] entre les différentes asymptotes, lorsque nous prenons comme référence la première asymptote.

Dans ce chapitre, les calculs des courbes d'énergie potentielle du système neutre sont effectués dans le but d'améliorer les résultats théoriques trouvés dans la littérature [80,82,84]. Dans un premier temps, nous ne nous intéresserons qu'à l'état fondamental en calculant sa courbe d'énergie potentielle ainsi que les grandeurs spectroscopiques correspondantes. Nous débuterons le travail en utilisant la base aug-cc-pCV5Z pour l'atome d'oxygène. Nous testerons les différentes bases relatives à l'atome de césium. La base relative à l'atome de césium étant fixée, une comparaison entre plusieurs bases relatives à l'atome d'oxygène sera faite. Dans un second temps, nous calculerons les énergies de transition vers les états excités dans le cas (a) de Hund. Les grandeurs spectroscopiques correspondantes seront alors déduites.

La molécule neutre CsO contient un seul électron non apparié. La liaison est très ionique et la molécule est vue comme Cs⁺O⁻ : l'énergie d'ionisation de Cs est égale à 3.89 eV et l'affinité

électronique de l'oxygène est égale à 1.46 eV. L'élément Cs⁺ sera alors à couches fermées et l'élément O⁻ sera à couche ouverte associée à l'occupation 2p⁵. Les moments dipolaires permanents et moments dipolaires de transition sont donc calculés.

Nous reprendrons les calculs des courbes d'énergie potentielle des états les plus bas du système neutre dans le cas (c) de Hund. Nous terminerons par une étude des couplages spin-orbite.

II.4.3 Choix de la base du césium

Dans le but de retrouver les états moléculaires citées dans le tableau II-2, nous avons calculé les courbes d'énergie potentielle pour des géométries variant de 2.8 à 20 u.a avec un pas de 0.2. Pour plus d'exactitude, nous avons choisi un pas de 0.1 au voisinage des minimums. Nous avons commencé par tester les bases relatives au césium en ne calculant que l'état fondamental. Comme il a été noté précédemment, nous effectuerons ce travail en choisissant la base aug-cc-pCV5Z pour l'oxygène.

II.4.3.1 Courbes de potentiel

Les différentes bases relatives au césium (cc-pVnZ-PP, aug-cc-pVnZ-PP, cc-pCVnZ-PP, cc-pwCVnZ-PP, cc-pVmZ-DK3, aug-cc-pVmZ-DK3, cc-pwCVmZ-DK3 et cc-pVmZ-X2C où $n = D, T, Q$ et 5 et $m = D, T$ et Q) sont décrites en détails dans le supplementary de la référence [4]. Les bases cc-pVnZ-PP, aug-cc-pVnZ-PP, cc-pCVnZ-PP et cc-pwCVnZ-PP sont obtenues en ajoutant au pseudo-potential ECP46MDF des ensembles de fonctions diffuses. Les autres (cc-pVnZ-DK3, aug-cc-pVnZ-DK3, cc-pwCVnZ-DK3 et cc-pVnZ-X2C) sont accompagnées de nouvelles bases tout-électrons contractées et utilisées avec des hamiltoniens scalaires relativistes DKH (Douglas-Kroll-Hess) et X2C (eXact 2-Component).

Nous avons calculé l'état fondamental de notre système en testant toutes ces bases et n'avons retenu que les courbes présentant les minimums les plus bas.

Le calcul de l'état fondamental avec les bases cc-pV5Z-PP, aug-cc-pV5Z-PP, cc-pCV5Z-PP, cc-pwCV5Z-PP, cc-pVQZ-DK3, aug-cc-pVQZ-DK3, cc-pwCVQZ-DK3 et cc-pVQZ-X2C a permis d'obtenir les courbes de la Figure II-1 :

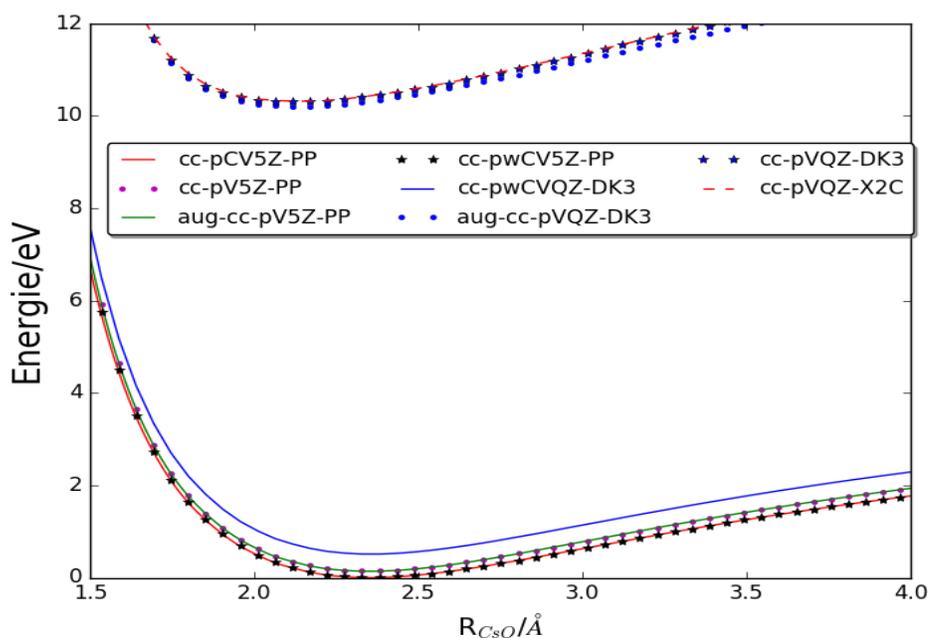


Figure II-1 : Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de CsO obtenues avec différentes bases de l'atome de césium, dans l'intervalle d'énergie 0-12eV.

Il est clair que la différence d'énergie entre les minimums des courbes résultantes des calculs effectués avec les bases aug-cc-pVQZ-DK3, cc-pVQZ-DK3 et cc-pVQZ-X2C et ceux des courbes obtenues avec les bases cc-pV5Z-PP, aug-cc-pV5Z-PP, cc-pCV5Z-PP, cc-pwCV5Z-PP et cc-pwCVQZ-DK3 n'est pas négligeable : elle est de l'ordre de 10 eV. De plus, les asymptotes vers lesquelles corrélient les courbes sont distinctes : approximativement 0.5 eV entre l'asymptote la plus basse et l'asymptote la plus haute.

Pour une meilleure visibilité des états, nous reprenons les courbes dont les minimums sont les plus bas, dans l'intervalle d'énergie 0-0.8 eV (Figure II-2):

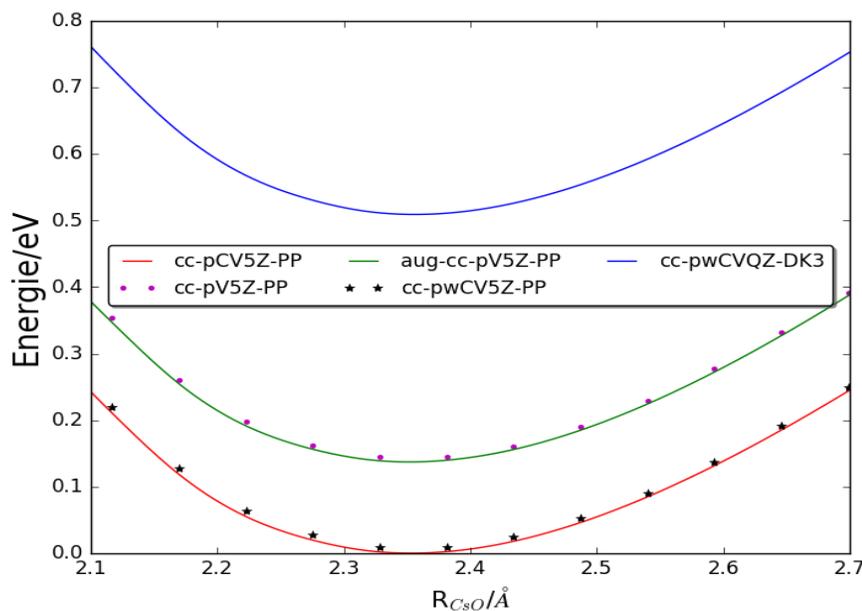


Figure II-2 : Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de CsO obtenues avec les bases de la Figure II-1 dans l'intervalle d'énergie 0-0.8eV.

L'état fondamental le plus bas est obtenu avec la base cc-pCV5Z-PP. La différence d'énergie entre le minimum de cette courbe et celui calculé avec la base cc-pwCV5Z-PP est quasiment négligeable : 0.0073 eV. Il est de l'ordre de 0.51 eV entre les minimums des courbes obtenues avec cc-pCV5Z-PP et cc-pwCVQZ-DK3.

II.4.3.2 Constantes spectroscopiques

Les constantes spectroscopiques sont obtenues en fittant les valeurs des énergies autour de la position d'équilibre à un polynôme en termes de la distance internucléaire [84]. Toutes les courbes d'énergie potentielle des états électroniques liés sont utilisées pour déduire la spectroscopie de la molécule.

Dans tous les tableaux dressés par la suite, nous avons:

- ω_e : la fréquence vibrationnelle harmonique au fond du puit (en cm^{-1})
- $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$: termes anharmoniques (en cm^{-1})
- B_e : constante rotationnelle (en cm^{-1})
- α_e : terme de vibration-rotation (en cm^{-1})

- ZPE : énergie vibrationnelle au point zéro (en cm^{-1})
- R_e : la distance internucléaire d'équilibre (en Å)
- le temps de calcul exprimé en secondes

Nous reportons le temps de calcul CPU, temps mis pour un programme sur un processeur. Nous avons choisi ce temps car il ne dépend pas de la charge du travail de la machine et la comparaison entre les résultats sera donc plus rigoureuse.

Nous rassemblons dans le tableau suivant les valeurs des constantes spectroscopiques obtenues à partir des courbes relatives à l'état fondamental représentées dans la Figure II-1:

Bases	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	ZPE	R_e	Temps de calcul CPU
cc-pV5Z-PP	339.2	-4.68	0.59664	0.213	0.00065	167.98	2.353	31450.88
aug-cc-pV5Z-PP	339.6	-4.67	0.60104	0.213	0.00063	168.22	2.353	43118.35
cc-pCV5Z-PP	337.7	-4.65	0.57448	0.213	0.00071	167.21	2.354	52100.66
cc-pwCV5Z-PP	340.0	-4.77	0.57228	0.213	0.00077	168.23	2.357	54006.54
cc-pVQZ-DK3	342.9	-14.46	3.00903	0.258	-0.00390	172.06	2.138	30387.61
aug-cc-pVQZ-DK3	355.7	-17.85	3.18976	0.257	-0.00259	174.80	2.145	40752.57
cc-pwCVQZ-DK3	334.0	-4.77	0.57228	0.213	0.00077	168.23	2.357	47748.52
cc-pVQZ-X2C	359.9	-19.02	3.44993	0.256	-0.00310	176.38	2.145	32475.56
Expérience [5]	356.78	1.432		0.222	0.0013		2.300745	

Tableau II-3 : Constantes spectroscopiques relatives à l'état fondamental de CsO obtenues lors de la comparaison entre les différentes bases du césium.

Nous remarquons que les valeurs des termes anharmoniques $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$, du terme de rotation-vibration α_e et de l'énergie au point zéro ZPE trouvées avec les bases cc-pVQZ-DK3, aug-cc-pVQZ-DK3 et cc-pVQZ-X2C sont supérieures aux valeurs trouvées avec les autres bases. Les valeurs de la distance internucléaire à l'équilibre sont quant à elles plus petites. On rappelle que les courbes obtenues avec ces bases sont très hautes en énergie par rapport aux autres bases (Figure II-1).

En conséquence, nous choisissons de continuer avec la base cc-pCV5Z-PP qui a permis d'obtenir la courbe la plus basse.

Dans le but de mettre en évidence l'influence de l'ajout des fonctions diffuses au pseudo-potential ECP46MDF, nous avons repris la courbe la plus basse parmi celles obtenues ci-dessus (i.e. cc-pCV5Z-PP) et celles obtenues avec le pseudo-potential ECP46MDF. Nous ajoutons les résultats obtenus avec le pseudo-potential ECP46MWB (Figure II-3) :

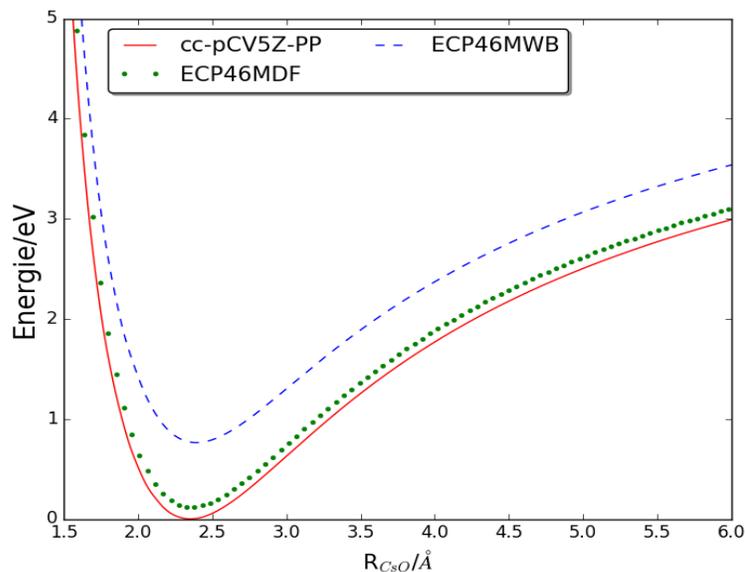


Figure II-3 : Courbes de potentiel de l'état fondamental de CsO calculées avec la base cc-pCV5Z et les pseudo-potentiels relativistes ECP46MWB et ECP46MDF de l'atome de césium.

La différence d'énergie entre le minimum de la courbe calculée avec la base cc-pCV5Z-PP et celui calculé avec le pseudo-potential ECP46MDF est de l'ordre de 0.21 eV. On estime d'un autre côté la différence d'énergie entre les minimums des courbes obtenus avec la base cc-pCV5Z-PP et le pseudo-potential ECP46MWB à 1.35 eV. L'ajout des fonctions diffuses et la nature du pseudo-potential (entre ECP46MWB et ECP46MDF) a permis d'abaisser la valeur de l'énergie à l'état d'équilibre de l'état fondamental.

Les constantes spectroscopiques déduites de ces trois courbes sont rassemblées dans le Tableau II-4:

Pseudo-potentiel de l'atome Cs	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	ZPE	R_e
ECP46MWB	326.3	-1.58	-0.00627	0.206	0.00131	162.74	2.394
ECP46MDF	338.3	-1.78	-0.07679	0.212	0.00142	168.52	2.360
cc-pCV5Z-PP	337.7	-4.65	0.57448	0.213	0.00071	167.22	2.354

Tableau II-4 : Constantes spectroscopiques relatives à l'état fondamental de CsO extraites des courbes de potentiel calculées avec les trois bases ECP46MWB, ECP46MDF et cc-pCV5Z-PP.

Les fréquences de vibration harmoniques ω_e obtenues avec un calcul utilisant le pseudo-potentiel ECP46MDF et la base cc-pCV5Z-PP sont relativement proches. Il en est de même pour la valeur de la géométrie à l'équilibre R_e et celle de la constante rotationnelle B_e . Par contre, les valeurs des termes anharmoniques sont différentes de l'ordre de 3 cm^{-1} pour $\omega_e x_e$ et 0.5 cm^{-1} pour $\omega_e y_e$.

Ainsi, nous avons choisi de continuer notre travail en choisissant la base cc-pCV5Z-PP pour l'atome césium.

Nous poursuivons notre travail en testant plusieurs bases de l'oxygène. Pour cela, nous choisissons les bases optimisées par Dunning [50]: aug-cc-pVnZ, aug-cc-pCVnZ, cc-pCVnZ et cc-pVnZ avec $n = D, T, Q, 5$ et 6 , auxquelles on associe les ensembles des fonctions spd, spdf et spdfg.

II.4.4 Choix de la base de l'oxygène

II.4.4.1 Courbes de potentiel

Dans la bibliothèque de MOLPRO, pour les bases double zêta, seules les orbitales s,p et d sont retenues. Dans les bases triple zêta, on travaille avec les orbitales s, p, d et f. Avec les autres bases, nous avons choisi de travailler avec les orbitales s, p, d, f et g.

Les contractions des orbitales suivant les différentes bases se font de la manière suivante [31]:

cc-pVDZ : (9s,4p,1d) -> [3s,2p,1d]

cc-pVTZ (10s,5p,2d,1f) -> [4s,3p,2d,1f]

cc-pVQZ : (12s,6p,3d,2f,1g) -> [5s,4p,3d,2f,1g]

cc-pV5Z : (14s,8p,4d,3f,2g) -> [6s,5p,4d,3f,2g]

cc-pV6Z (16s,10p,5d,4f,3g) -> [7s,6p,5d,4f,3g]

Pour obtenir les bases augmentées (aug-) et les bases cœur valence (CV), des fonctions diffuses ont été ajoutées aux bases citées ci-dessus. Le détail de la construction de ces bases est donné dans la référence [50].

Dans la Figure II-4, nous représentons les courbes relatives aux bases citées.

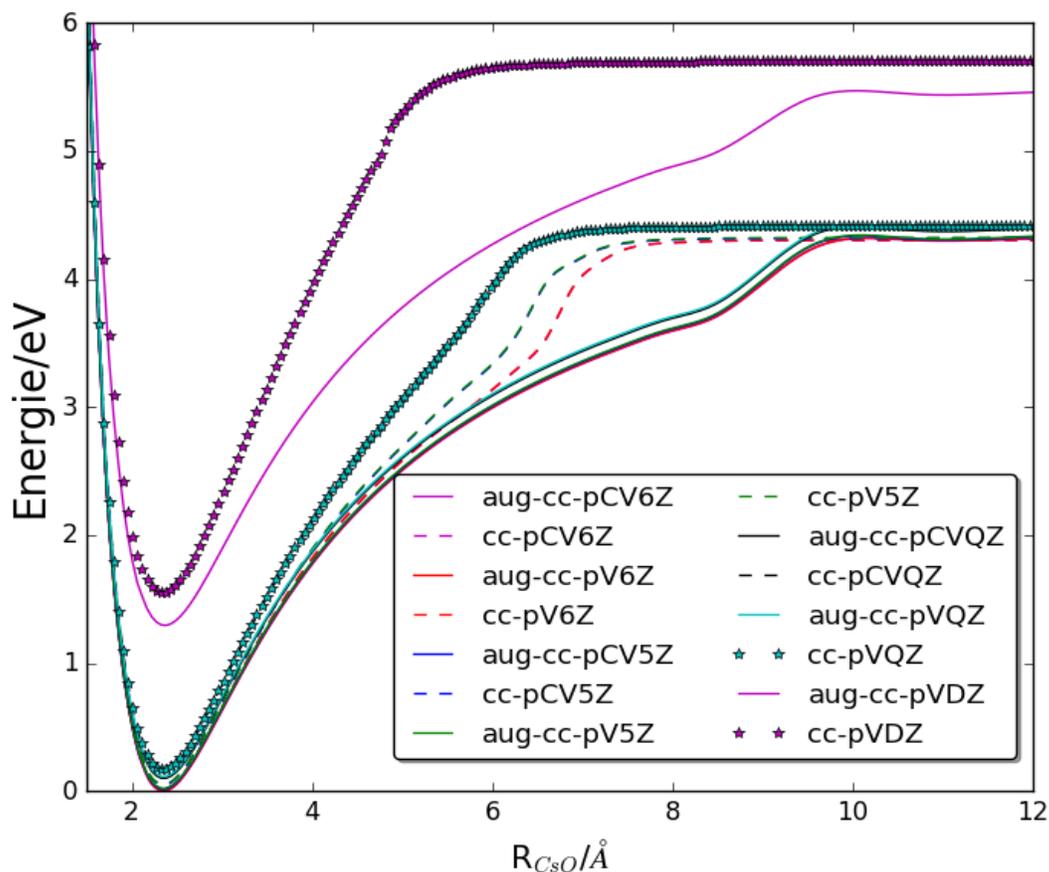


Figure II-4 : Courbes de potentiel de l'état fondamental de CsO avec le pseudo-potential cc-pCV5Z-PP pour l'atome de césium et les bases aug-cc-pVnZ, aug-cc-pCVnZ, cc-pCVnZ et cc-pVnZ avec n = D, Q et 6 pour l'atome d'oxygène.

Nous remarquons qu'avec la base augmentée, les courbes convergent moins lentement vers leur limite de dissociation, ceci est dû à la flexibilité de ces bases.

Nous reprenons les courbes les plus basses dans chaque base nZ (avec n = D, T, Q, 5 et 6) et les rassemblons dans la Figure II-5 pour comparaison :

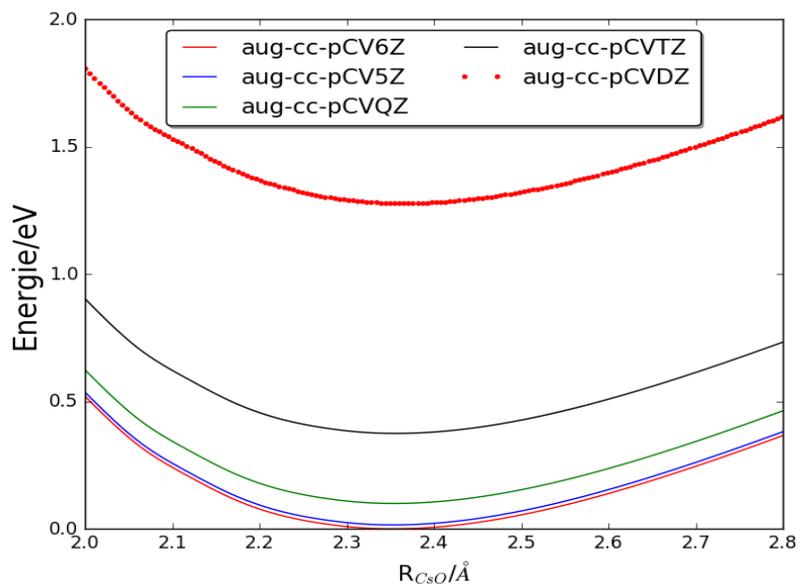


Figure II-5 : Courbes de potentiel de l'état fondamental de CsO avec le pseudo-potential cc-pCV5Z-PP pour l'atome de césium et les bases citées de l'oxygène.

Les courbes obtenues avec les bases DZ sont relativement hautes en énergie : 1.26 eV est la différence en énergie entre le minimum de la courbe calculée avec la base DZ et celle calculée avec la base 6Z.

Nous remarquons que la différence entre les minimums des différentes bases diminue au fur et à mesure que la base augmente.

L'ajout des fonctions f et g a permis donc de baisser la valeur de l'énergie des minimums.

II.4.4.2 Constantes spectroscopiques

Le calcul des constantes spectroscopiques relatives aux courbes précédentes est résumé dans le tableau suivant :

Base de l'atome O	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	ZPE	R_e	Temps de calcul CPU
aug-cc-pCVDZ	327.7	-1.29	-0.10405	0.211	0.00135	163.42	2.365	13433.10
aug-cc-pVDZ	327.5	-1.24	-0.10991	0.211	0.00135	163.37	2.367	12934.29
cc-pCVDZ	347.2	-2.94	0.21985	0.22	0.00102	172.00	2.338	12009.50
cc-pVDZ	347.0	-2.85	0.20337	0.22	0.00103	172.0	2.339	11494.32

aug-cc-pCVTZ	336.8	-4.69	0.55572	0.21	0.00080	166.7	2.357	17043.01
aug-cc-pVTZ	336.8	-4.64	0.53973	0.21	0.00083	166.7	2.358	15633.94
cc-pCVTZ	346.6	-3.12	0.16086	0.21	0.00127	171.7	2.341	16020.38
cc-pVTZ	343.5	-3.67	0.48491	0.21	0.00058	170.9	2.343	14227.54
aug-cc-pCVQZ	337.7	-4.71	0.57611	0.21	0.00074	167.18	2.355	25516.89
aug-cc-pVQZ	337.7	-4.70	0.57018	0.21	0.00075	167.18	2.355	19893.09
cc-pCVQZ	341.5	-4.31	0.56997	0.21	0.00058	169.49	2.348	22562.29
cc-pVQZ	341.6	-4.31	0.56726	0.21	0.00059	169.50	2.349	17068.43
aug-cc-pCV5Z	337.8	-4.70	0.58360	0.21	0.00071	167.24	2.354	47680.05
aug-cc-pV5Z	337.7	-4.69	0.58069	0.21	0.00071	167.24	2.354	17595.05
cc-pCV5Z	339.2	-4.56	0.58262	0.21	0.00064	168.08	2.352	39784.31
cc-pV5Z	339.2	-4.56	0.57982	0.21	0.00065	168.08	2.352	26251.44
aug-cc-pCV6Z	337.7	-4.67	0.57957	0.21	0.00069	167.19	2.354	82139.64
aug-cc-pV6Z	337.7	-4.69	0.58401	0.21	0.00070	167.22	2.354	43184.36
cc-pCV6Z	338.2	-4.62	0.58014	0.21	0.00067	167.54	2.352	68132.11
cc-pV6Z	338.2	-4.63	0.58327	0.21	0.00068	167.55	2.352	35569.72
Expérience [78]	356.78	1.432		0.222	0.0013		2.300745	

Tableau II-5 : Constantes spectroscopiques relatives à l'état fondamental de CsO avec différentes bases de l'oxygène.

Nous remarquons qu'avec la base DZ, les valeurs de $\omega_e x_e$ sont plus proches de la valeur expérimentale qui est égale à 1.432 cm^{-1} . Avec la base DZ augmentée, sa valeur est égale à 1.29 cm^{-1} et pour la base CV, sa valeur est de 1.24 cm^{-1} .

Si on augmente la base (6Z par exemple), la valeur théorique avec la base augmentée est égale à 4.67 cm^{-1} et avec la base CV, elle est égale à 4.69 cm^{-1} .

Les valeurs des constantes d'anharmonicité s'éloignent des valeurs expérimentales au fur et à

mesure qu'on augmente la taille de la base.

Il en est de même pour la constante rotationnelle α_e : sa valeur expérimentale est égale à 0.0013cm^{-1} ; avec la base DZ sa valeur est de 0.0013 cm^{-1} et avec la base 6Z, par exemple, sa valeur est de 0.0007 cm^{-1} .

Les autres constantes sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales.

A chaque calcul, nous avons un compromis à prendre en considération entre la méthode de calcul, le temps de calcul, l'espace pris dans la machine et la précision recherchée dans le résultat du calcul.

Pour cela, nous avons comparé d'un côté les différences d'énergie entre les minimums des bases 6Z. Nous trouvons une différence entre la courbe aug-cc-pCV6Z et aug-cc-pV6Z estimée à 0.0038 eV , une différence de 0.0158 eV entre aug-cc-pCV6Z et cc-pCV6Z et une différence de 0.0197 eV entre aug-cc-pCV6Z et cc-pV6Z: ce qui est relativement négligeable.

D'un autre côté, nous avons étudié les valeurs des constantes spectroscopiques du Tableau II.5. Il est évident qu'avec la base cc-pV6Z le compromis temps-précision est respecté: le temps de calcul est relativement plus court et la courbe obtenue est relativement stable. Si on ne s'intéressait qu'à l'état fondamental, il aurait été raisonnable de prendre une base bien étendue de façon à avoir de meilleurs résultats. Mais pour le calcul des états excités, nous préférons choisir la base cc-pV6Z: travailler avec une base plus étendue rallongerait le temps de calcul de façon significative.

Il faut cependant signaler que les valeurs des constantes d'anharmonicité $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ restent relativement élevées.

II.4.4.3 Influence de l'ajout d'orbitales moléculaires à la base d'oxygène

Afin de voir l'influence de l'ajout des orbitales à une base, nous avons refait les calculs de l'état fondamental avec la base cc-pV6Z avec les orbitales spd, spd, spdf et sdpfgh. Le résultat est résumé dans la Figure II-6:

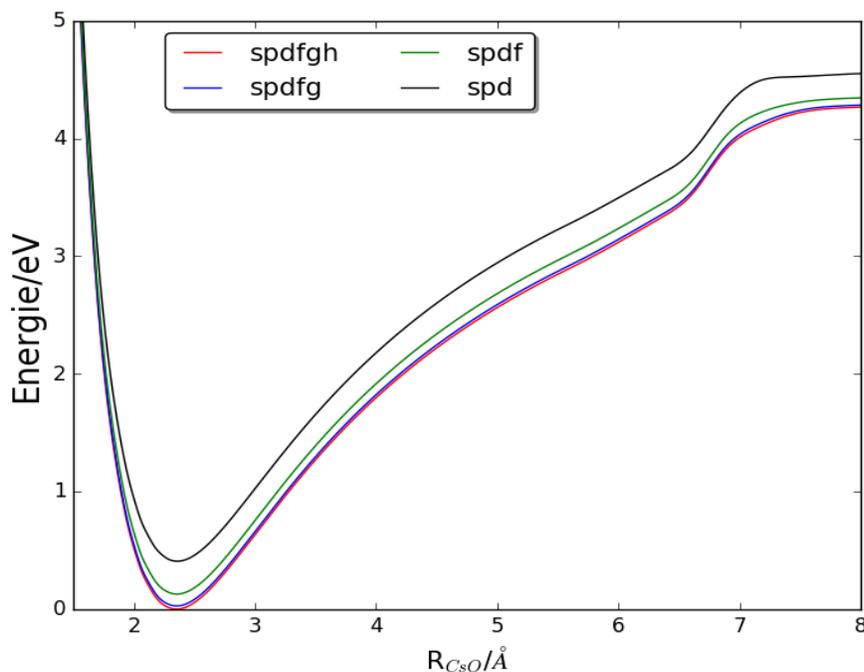


Figure II-6 : Courbes de potentiel de l'état fondamental de CsO avec le pseudo-potential cc-pCV5Z-PP pour l'atome de césium et la base cc-pV5Z de l'oxygène, le nombre des fonctions variant de spd à spdfgh.

L'ajout des orbitales g et h permet d'avoir des courbes plus profondes. En effet, l'énergie d'excitation varie de $D_e = 4.155$ eV dans le cas où on ne considère que les orbitales spd à la valeur de $D_e = 4.287$ eV quand on prend en considération les orbitales s, p, d, f, g et h. De plus, si on prend en considération les orbitales s, p, d, f et g, l'énergie d'excitation est de l'ordre de $D_e = 4.277$ eV. Elle est inférieure de 0.01 eV à la valeur de D_e quand on considère les orbitales s, p, d, f, g et h.

La différence d'énergie entre le minimum de la courbe la plus basse (celle calculée avec les orbitales s, p, d, f, g et h) et les minimums des autres courbes est résumé comme suit :

- la courbe calculée avec les orbitales spd : 0.4068 eV.
- la courbe calculée avec les orbitales spdf : 0.1275 eV
- la courbe calculée avec les orbitales spdfg : 0.0269 eV.

L'ajout de l'orbitale g améliore la différence d'une valeur de 0.1 eV par rapport à la courbe précédente.

L'ajout de l'orbitale h n'influe pas de façon remarquable les résultats.

Le calcul des constantes spectroscopiques relatives aux courbes précédentes est résumé dans le Tableau II-6 :

Orbitales	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	ZPE	R_e	Temps de calcul CPU
spd	335.5	-1.91	-0.05670	0.21	0.00139	166.99	2.358	6841.32
spdf	337.5	-4.69	0.57583	0.21	0.00073	167.09	2.355	14865.69
spdfg	338.3	-4.66	0.58295	0.21	0.00069	167.53	2.353	15598.64
spdfgh	338.2	-4.613	0.57947	0.21	0.00067	167.54	2.352	25359.28
Expérience [78]	356.78	1.432		0.222	0.0013		2.300745	

Tableau II-6 : Constantes spectroscopiques relatives à l'état fondamental de CsO suivant le nombre des fonctions prises en compte.

Nous remarquons que la constante d'anharmonicité a une valeur proche de celle trouvée expérimentalement (et qui est égale à 1.432 cm^{-1}) quand on ne considère que les orbitales s, p et d. Les valeurs des autres grandeurs spectroscopiques sont, par contre, améliorées par l'ajout des orbitales à la base de l'oxygène.

L'étude des valeurs du Tableau II-6 et de la Figure II-6 nous a permis de retenir la base cc-pCV6Z avec les orbitales s, p, d, f et g dans la suite du calcul des états excités du système neutre CsO.

Nous terminons notre étude relative à l'état fondamental, en étudiant l'effet de la méthode de calcul sur les courbes de potentiel et les constantes spectroscopiques.

II.4.5 Méthodes de calcul de la structure électronique

Nous avons utilisé pour le calcul des courbes de potentiel électroniques la méthode CASSCF qui fournit une description qualitative des états moléculaires. Cette méthode représente en fait un point de départ pour la caractérisation des courbes au niveau MRCI. Toutes les configurations obtenues au niveau CASSCF sont prises comme référence.

Pour une meilleure précision, la correction de Davidson qui prend en considération les excitations quadruples est ajoutée [60] (MRCI+Q).

Dans le calcul MRCI, toutes les fonctions d'état de configuration sont utilisées comme référence. On compte plus de 6×10^6 (9×10^7) fonctions contractées (non contractées) pour le calcul des états doublets et plus de 3×10^6 (7×10^7) fonctions contractées (non contractées) pour le calcul des états quartets. Dans le calcul CSF, plus de 2200 déterminants sont utilisés pour le calcul des états doublets et plus de 800 déterminants pour le calcul des états quartets.

Dans la fonction CASSCF, l'espace actif est composé des orbitales 5s 5p et 6s du césium auxquelles on ajoute une orbitale 6p, et des orbitales 1s 2s et 2p de l'oxygène auxquelles on

ajoute les orbitales 3s et 3p.

La configuration électronique de la molécule est : $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma^2 2\pi^4 5\sigma^1$. La configuration de valence est donc $2\pi^4 5\sigma^1$.

L'origine des orbitales est extraite du calcul CASSCF à la géométrie d'équilibre. Les proportions sont comme suit:

- l'orbitale 1σ , doublement occupée, est formée principalement à partir de l'orbitale 1s de l'oxygène (coefficient = 1);
- l'orbitale 2σ , doublement occupée, est formée à partir de l'orbitale 1s du césium (coefficient = 0.980) et de l'orbitale 1s de l'oxygène (coefficient = 0.134);
- l'orbitale 3σ , doublement occupée, est formée à partir de l'orbitale 1s de l'oxygène (coefficient = -0.936) et de l'orbitale $2p_z$ du césium (coefficient = 0.139);
- l'orbitale 4σ , doublement occupée, est formée à partir de l'orbitale $2p_z$ du césium (coefficient = 0.978) et de l'orbitale 1s de l'oxygène (coefficient = 0.203);
- l'orbitale 5σ , simplement occupée (*up*) est formée à partir de l'orbitale $2p_z$ de l'oxygène (coefficient = 0.943);
- l'orbitale 1π , doublement occupée, est formée à partir de l'orbitale $2p_x$ du césium (coefficient = 0.971);
- l'orbitale 2π , doublement occupée, est formée à partir de l'orbitale $2p_x$ de l'oxygène (coefficient = 0.882).

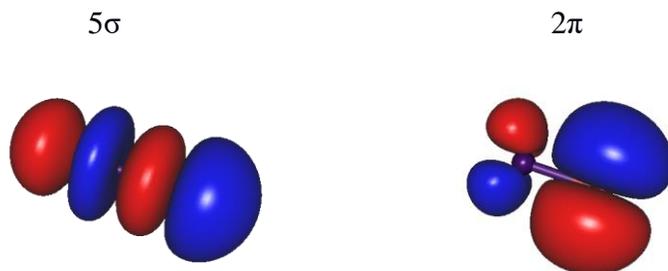


Figure II-7 : Orbitales moléculaires externes de CsO calculées au niveau CASSCF

Dans la Figure II-8, nous représentons les courbes relatives à l'état fondamental, calculées avec les trois méthodes et avec la base cc-pV6Z pour l'oxygène et la base cc-pCV5Z-PP pour le césium, ceci afin de mettre en évidence la précision de la méthode de calcul.

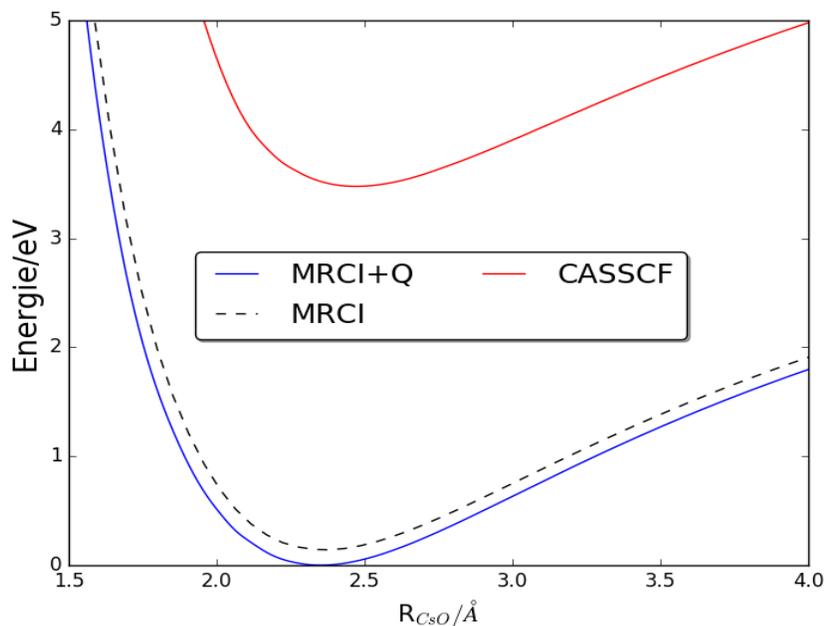


Figure II-8 : Courbes de potentiel de l'état $X^2\Sigma^+$ de la molécule CsO calculées au niveau CASSCF (ligne en pointillés), MRCI (ligne discontinue) et MRCI+Q (ligne continue).

La Figure II-8 montre les courbes d'énergie potentielle CASSCF, MRCI et MRCI+Q de l'état fondamental de CsO ($X^2\Sigma^+$) en fonction de la distance internucléaire et qui corrèle adiabatiquement vers l'asymptote [$\text{Cs}(^2S_g) + \text{O}(^3P_g)$]. On peut voir que la différence d'énergie entre le minimum de la courbe obtenue avec le calcul MRCI+Q et le calcul CASSCF est de 3.477eV; la correction de Davidson a abaissé la courbe obtenue avec un calcul MRCI d'une valeur de 0.141 eV.

Nous rassemblons dans le Tableau II-7, les valeurs des constantes spectroscopiques relatives à chaque calcul :

Méthode de calcul	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	ZPE	R_e
CASSCF	321.67	1.99	0.161	0.193	0.00151	160.30	2.471
MRCI	338.17	4.26	0.446	0.211	0.00092	167.40	2.365
MRCI+Q	337.80	4.21	0.491	0.213	0.00079	167.31	2.353
Valeurs expérimentales [78]	356.78	1.432		0.222	0.0013		2.300745

Tableau II-7 : Constantes spectroscopiques de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ obtenues avec un calcul CASSCF, MRCI et MRCI+Q.

Le calcul MRCI avec la correction de Davison donne la courbe la plus basse et des constantes spectroscopiques en meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Si on calcule la différence entre les valeurs trouvées par notre calcul et les valeurs expérimentales, nous trouvons que pour :

- la constante vibrationnelle harmonique, elle est égale à environ 19 cm^{-1}
- la constante rotationnelle α , elle est égale à environ $0,0005 \text{ cm}^{-1}$
- la géométrie d'équilibre, elle est égale à environ 0.05 \AA ,

Seule la valeur de la constante anharmonique est loin de la valeur expérimentale (approximativement de 2.8 cm^{-1}).

Les bases relatives aux deux atomes étant fixées et la méthode choisie, nous calculons dans ce qui suit tous les états excités du système neutre CsO qui corréleront vers les deux premières asymptotes et quelques autres états les plus bas corréleront vers les deux autres asymptotes.

II.4.6 Calcul des états excités

Dans un premier temps, nous négligeons les effets de couplage spin-orbite.

II.4.6.1 Courbes de potentiel et configurations dominantes

Nous avons calculé les premiers états électroniques convergeant vers les quatre premières asymptotes. Les différences d'énergie entre les asymptotes obtenues avec nos calculs sont comparées avec les valeurs expérimentales (Tableau II-8). Comme nous pouvons le remarquer, la différence varie de 0.12 eV à 0.01 eV .

Limite de dissociation	Énergies relatives calculées (eV)	Énergies relatives expérimentales ^(a) (eV)	États moléculaires
Cs(2S_g) + O(3P_g)	0.00	0.00 ^(b)	$^{2,4}(\Sigma^-, \Pi)$
Cs(2P_u) + O(3P_g)	1.30	1.38	$^{2,4}(\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(2), \Delta)$
Cs(2D_g) + O(3P_g)	1.67	1.79	$^{2,4}(\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(3), \Delta(2), \Phi)$
Cs(2S_g) + O(1D_g)	1.98	1.97	$^2(\Sigma^+, \Pi, \Delta)$

Tableau II-8 : Limites de dissociation calculées et expérimentales de la molécule CsO des états moléculaires corréleront vers les quatre premières asymptotes.

^a Référence [92].

^b Utilisé comme référence.

Les courbes de potentiel relatives aux 13 premiers états électroniques doublets et 7 premiers états électroniques quartets, dans la représentation $^{2s+1}\Lambda^{(\pm)}$, sont représentées dans la Figure II.9 dans l'intervalle énergétique $0 - 5.5 \text{ eV}$, pour des géométries comprises entre 1.5 \AA et 10 \AA .

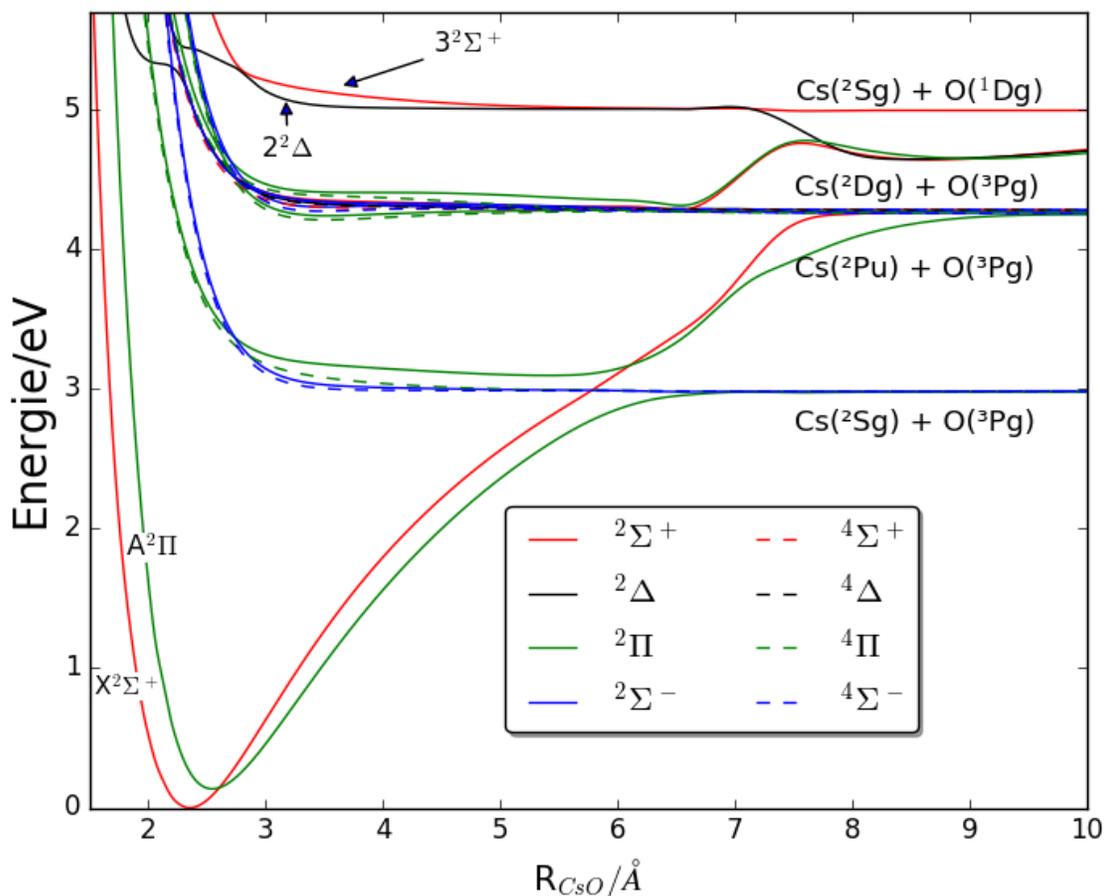


Figure II-9 : Courbes d'énergie potentielle du système neutre CsO en fonction de la distance internucléaire calculées au niveau MRCI+Q. L'énergie de référence est l'état fondamental ($X^2\Sigma^+$); les courbes en ligne continue pour les états électroniques doublets et en tirets pour les états quartets.

La Figure II-9 montre l'évolution des états électroniques qui sont représentés relativement au minimum de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$. Ce dernier corrèle vers la limite de dissociation $Cs(^2P_u) + O(^3P_g)$. Les quatre premières limites de dissociation $Cs(^2S_g) + O(^3P_g)$, $Cs(^2P_u) + O(^3P_g)$, $Cs(^2D_g) + O(^3P_g)$ et $Cs(^2S_g) + O(^1D_g)$ ont été localisées, par rapport au minimum de l'état fondamental, à 2.975 eV, 4.260 eV, 4.709 eV et 4.992 eV respectivement.

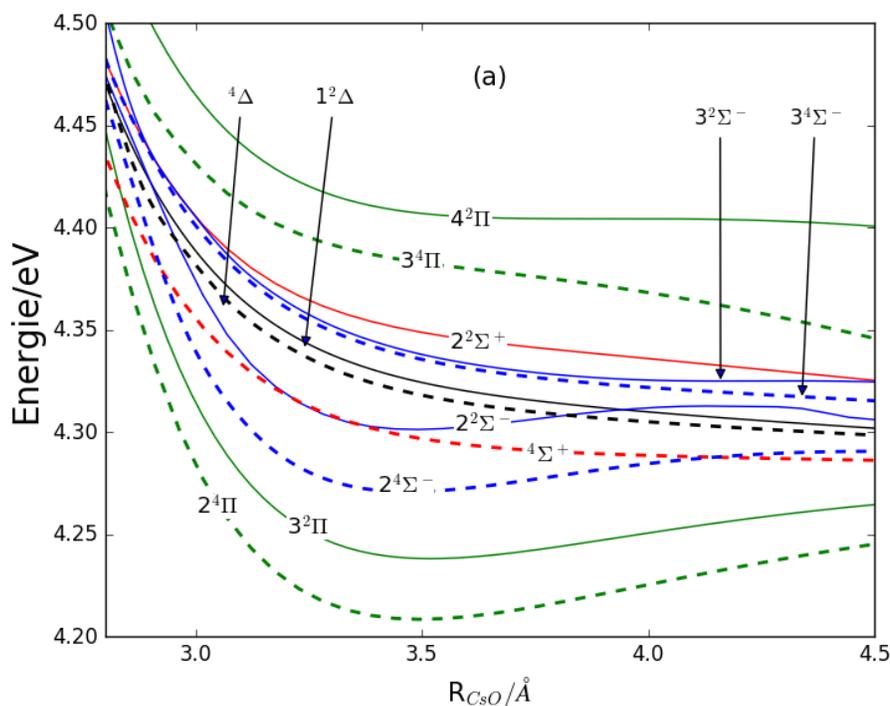
On compte 8 états liés qui sont: six états doublets: ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $4^2\Pi$ et $2^2\Sigma^+$) et deux états quartets: ($2^4\Sigma^-$, $2^4\Pi$).

Nous remarquons que, contrairement aux autres états excités, l'état fondamental et le premier état excité présentent un grand mur répulsif pour les courtes distances. On en déduit que la répulsion pour les faibles distances internucléaires est plus faible quand la molécule est dans ses états excités. Ceci peut être expliqué par la prédominance de la répulsion coulombienne pour ces

géométries: la force répulsive entre les noyaux est traduite par un recouvrement non probable entre les nuages électroniques des deux atomes [93]. De plus, ces états sont assez loin en énergie par rapport aux autres états excités: les puits de potentiel des autres états ne sont pas dans la région de Franck-Condon, accessible à partir de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$. En effet, une valeur approximative de 2.84 eV est évaluée entre le minimum du premier état excité $A^2\Pi$ et l'état excité suivant $1^4\Sigma^-$. La même allure est obtenue pour des molécules iso-électroniques telle que CsS [94].

Si nous comparons nos résultats avec les plus récents [84], nous identifions trois états liés supplémentaires: le deuxième état $2^2\Sigma^+$ et le quatrième état $2^2\Pi$ qui corréle vers la 3ème asymptote et le troisième état $2^2\Pi$ qui corréle vers la troisième asymptote. Nous sommes parvenus aussi à identifier 5 autres états dissociatifs: le deuxième et le troisième état $2^2\Sigma^-$ et le troisième état $4^2\Pi$ qui corréle vers la deuxième asymptote, le troisième état $4^2\Sigma^-$ qui corréle vers la deuxième asymptote et le troisième état $2^2\Sigma^+$ qui corréle vers la quatrième asymptote. Cependant, nos calculs montrent que l'état $1^4\Sigma^-$ est répulsif contrairement à ce qu'ont trouvé ces auteurs. De plus, nous avons trouvé un état lié supplémentaire situé entre les états $2^2\Pi$ et $1^2\Delta$: l'état $3^2\Pi$ qui ne figure pas dans le travail de ces auteurs.

Pour mettre en évidence les états de la Figure II-9, nous représentons les états électroniques situés dans les intervalles d'énergie 4.2-4.5 eV dans la Figure II-10(a) et 3-3.4 eV dans la Figure II-10(b):



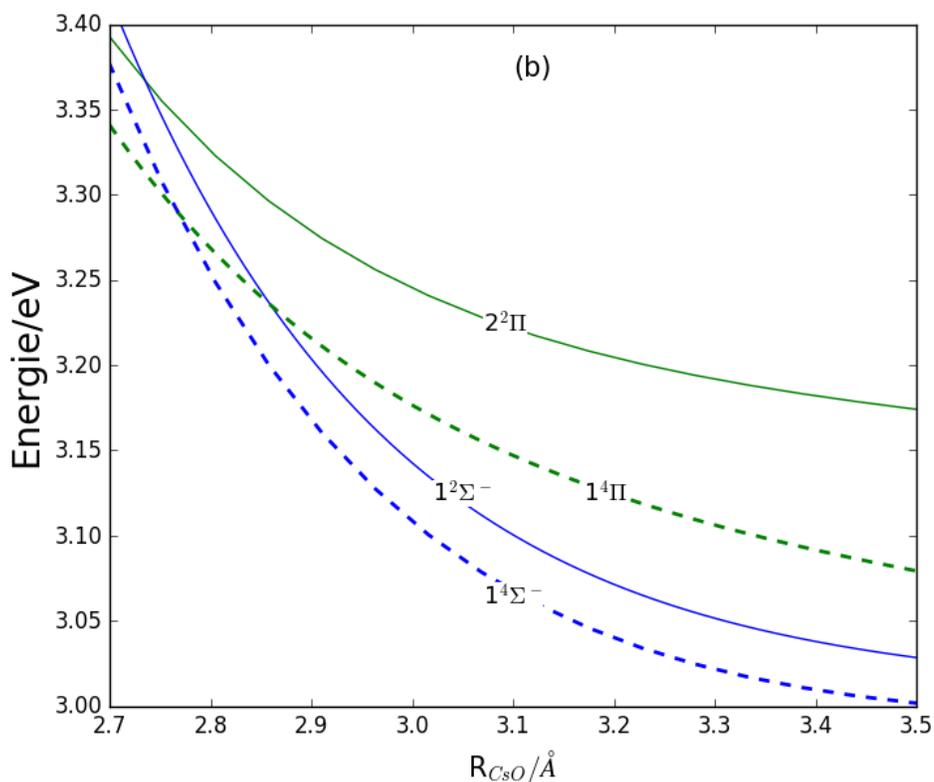


Figure II-10 : Zoom des courbes d'énergie potentielle du système neutre CsO sur un intervalle d'énergie de (a): 4.2-4.5 eV et de (b): 3-3.4 eV; les courbes sont en ligne continue pour les états électroniques doublets et en discontinue pour les quartets.

L'étude de ces courbes à des énergies supérieures à ~ 4 eV au-dessus du minimum de l'état fondamental montre une grande densité d'états électroniques. Il en résulte des croisements évités entre des états de même nature et de même symétrie: un croisement évité entre l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ et le deuxième état $^2\Sigma^+$ aux environs de 7 Å, un autre entre le premier état excité $A^2\Pi$ et le deuxième état excité $^2\Pi$ aux environs de la distance internucléaire égale à 6.25 Å, un troisième croisement évité entre le troisième état $^2\Pi$ et le quatrième état $^2\Pi$ aux environs de 6.6 Å et un autre entre le premier état $^2\Delta$ et le deuxième état $^2\Delta$ aux environs de 2.23 Å.

Il est aussi intéressant de noter la forme spéciale du deuxième état excité $^2\Pi$: son puits de potentiel a la forme d'un bol pour les géométries comprises entre 2.6 et 6 Å. Cette forme spéciale, loin du potentiel type Morse, est due au croisement évité avec l'état $A^2\Pi$. La même forme est obtenue pour les molécules isoélectroniques CsS [94] et KS [95].

Des croisements sont aussi à noter comme ceux qui existent entre les états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ aux environs de 2.6 Å et entre l'état fondamental $^2\Sigma^+$ et les premiers états $^2\Sigma^+$ et $^4\Sigma^+$ aux environs de 5.77 Å.

Les configurations dominantes des différents états calculés sont fixées à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental, ainsi que les énergies de dissociation spectroscopiques et les énergies d'excitation. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau II-9.

Rappelons que les valeurs des énergies de dissociation spectroscopiques sont obtenues en calculant la différence entre l'asymptote vers laquelle corrèle l'état électronique et le minimum de chaque courbe. Cette énergie est différente de l'énergie de dissociation chimique D_0 obtenue en calculant la différence entre l'énergie du point zéro ZPE et l'asymptote de dissociation (Figure II-11 [66]):

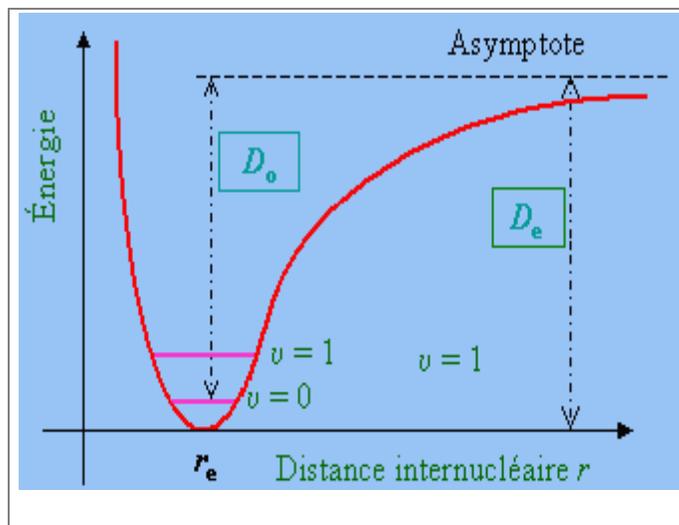


Figure II-11 : Courbe de potentiel de Morse montrant les énergies de dissociation spectroscopique (D_e) et chimique (D_0)

L'énergie d'excitation verticale T_v représente la différence entre la valeur de l'énergie de l'état en question et la valeur de l'énergie de l'état fondamental, toutes deux calculées à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental.

L'énergie d'excitation, quant à elle, est calculée entre le minimum de l'état électronique considéré et le minimum de l'état fondamental.

Toutes ces énergies sont calculées au niveau MRCI+Q.

Etats électroniques	D _e	T _e	T _v	Configuration dominante
X ² Σ ⁺	4.28 ^(a) 4.55 ^(e) 4.19 ^(g)	0.00	0.00	(0.87) 5σ ¹ 2π ⁴
A ² Π	2.85 ^(a) 2.07 ^(c) 2.96 ^(e) 2.69 ^(g)	0.13 ^(a)	0.26 ^(a) 0.15188 ^(b) 0.105 ^(c) 0.09919 ^(d) 0.16354 ^(e) 0.153463994 ^(f) 0.090 ^(g)	(0.90) 5σ ² 2π ³
1 ⁴ Π			3.89 ^(a)	(0.99) 5σ ¹ 6σ ¹ 2π ³
2 ² Π	1.17 ^(a)	3.09 ^(a)	3.93 ^(a)	(0.81) 5σ ¹ 6σ ¹ 2π ³
1 ⁴ Σ ⁻			4.37 ^(a)	(0.99) 5σ ² 6σ ¹ 2π ²
1 ² Σ ⁻			4.41 ^(a)	(0.81) 5σ ² 6σ ¹ 2π ²
4 ⁴ Σ ⁺			5.06 ^(a)	(0.70) 5σ ¹ 2π ³ 3π ¹
1 ² Δ			5.08 ^(a)	(0.57) 5σ ¹ 2π ³ 3π ¹
2 ² Σ ⁺	0.46 ^(a)		5.09 ^(a)	(0.57) 5σ ¹ 2π ³ 3π ¹
4 ⁴ Δ			5.09 ^(a)	(0.70) 5σ ¹ 2π ³ 3π ¹
2 ⁴ Σ ⁻	0.01 ^(a)	4.25 ^(a)	5.11 ^(a)	(0.70) 5σ ¹ 2π ³ 3π ¹
2 ² Σ ⁻			5.12 ^(a)	(0.57) 5σ ¹ 2π ³ 3π ¹
2 ⁴ Π	0.07 ^(a)	4.20 ^(a)	5.12 ^(a)	(0.99) 5σ ¹ 7σ ¹ 2π ³
3 ² Π	0.04 ^(a)	4.24 ^(a)	5.23 ^(a)	(0.55) 5σ ¹ 7σ ¹ 2π ³ (0.30) 5σ ² 2π ² 3π ¹
3 ² Σ ⁺			5.44 ^(a)	(0.85) 5σ ² 6σ ¹ 2π ²
3 ⁴ Π			5.53 ^(a)	(0.99) 5σ ² 2π ² 3π ¹
4 ² Π	0.43 ^(a)	4.32 ^(a)	5.56 ^(a)	(0.48) 5σ ² 2π ² 3π ¹ (0.33) 5σ ¹ 7σ ¹ 2π ³
3 ⁴ Σ ⁻			5.59 ^(a)	(0.99) 5σ ² 7σ ¹ 2π ²
3 ² Σ ⁻			5.64 ^(a)	(0.81) 5σ ² 7σ ¹ 2π ²
2 ² Δ			6.37 ^(a)	(0.84) 6σ ¹ 2π ⁴

^aNos calculs. ^bRef. [78], ^cRef. [96], ^dRef. [82], ^eRef. [83], ^fRef. [84], ^gRef. [80]

Tableau II-9 : Energies d'excitation verticales (T_v en eV), énergies de transition (T_e en eV), énergies de dissociation spectroscopiques (D_e, eV) et configuration dominante des états les plus bas de la molécule CsO. Les nombres entre parenthèses représentent les coefficients CI de la configuration électronique dominante dans le calcul CASSCF.

Nous remarquons que l'énergie de dissociation de la molécule dans les états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ est très grande: il est difficile de dissocier la molécule dans ces états. Sa détection est alors facile.

La configuration dominante de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ correspond à l'occupation des orbitales moléculaires 5σ et 2π . L'orbitale moléculaire 5σ est une orbitale liante provenant de l'orbitale atomique $6s$ du césium et l'orbitale atomique $2p_z$ de l'oxygène. L'orbitale 2π provient de l'orbitale non liante $2p_x$ de l'oxygène.

Les états excités sont obtenus après les transitions électroniques:

- de l'orbitale 2π vers l'orbitale 5σ par une simple excitation (c'est le cas du premier état excité $^2\Pi$)

- de l'orbitale 2π vers les orbitales 5σ et 6σ par une double excitation (c'est le cas des états $1^4\Sigma^-$, $1^2\Sigma^-$ et $3^2\Sigma^+$)

- de l'orbitale 2π vers les orbitales 5σ et 7σ par une double excitation (c'est le cas des états $3^4\Sigma^-$ et $3^2\Sigma^-$)

- de l'orbitale 2π vers les orbitales 5σ et 3π par une double excitation (c'est le cas de l'état $3^4\Pi$)

- vers l'orbitale 6σ par une simple excitation de l'électron de l'orbitale 2π (c'est le cas des états $1^4\Pi$ et $2^2\Pi$) ou par une simple excitation de l'électron de l'orbitale 5σ (c'est le cas de l'état $2^2\Delta$)

- de l'orbitale 2π vers l'orbitale 7σ par une simple excitation (c'est le cas de l'état $2^4\Pi$)

- de l'orbitale 2π vers l'orbitale 3π par une simple excitation (c'est le cas des états $^4\Sigma^+$, $1^2\Delta$, $2^2\Sigma^+$, $^4\Delta$, $2^4\Sigma^-$ et $2^2\Sigma^-$)

Les états $3^2\Pi$ et $4^2\Pi$ sont un mélange d'excitations de l'électron de l'orbitale 2π vers l'orbitale 7σ par une simple excitation ou vers les orbitales 5σ et 3π par double excitation.

II.4.6.2 Constantes spectroscopiques

Les courbes de potentiel sont extrapolées et utilisées pour le calcul des constantes spectroscopiques après un traitement variationnel et perturbatif des mouvements nucléaires [32,33].

L'énergie vibrationnelle de point zéro ZPE est obtenue après un calcul variationnel en utilisant les courbes d'énergie potentielle correspondantes.

Etats électroniques	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	ZPE	R_e
$X^2\Sigma^+$	337.8 ^(a)	-4.21 ^(a)	0.49467 ^(a)	0.213 ^(a)	0.00078 ^(a)	167.34 ^(a)	2.352 ^(a)
	356.78 ^(b)	1.432 ^(b)		0.222 ^(b)	0.0013 ^(b)		2.300745(16) ^(b)
	286 ^(c)						2.67 ^(c)
	334 ^(d)						2.425 ^(d)
	340.4 ^(e)	0.86 ^(e)		0.216 ^(e)	0.0009 ^(e)		2.337 ^(e)
	323 ^(f)			0.199 ^(f)			2.434 ^(f)
	312 ^(g)						2.47 ^(g)
$A^2\Pi$	313.2 ^(a)	-1.56 ^(a)	0.00523 ^(a)	0.182 ^(a)	0.00129 ^(a)	156.17 ^(a)	2.541 ^(a)
	236 ^(c)						2.84 ^(c)
	319 ^(d)						2.561 ^(d)
	324.7 ^(e)	1.4 ^(e)					2.526 ^(e)
	297 ^(f)						2.604 ^(f)
	299 ^(g)			0.174 ^(f)			2.64 ^(g)
$2^2\Pi$	45.3 ^(a)	0.45 ^(a)	0.08503 ^(a)	0.040 ^(a)	0.00126 ^(a)	23.09 ^(a)	5.406 ^(a)
	92 ^(f)			0.125 ^(f)			3.066 ^(f)
$1^4\Sigma^-$	72 ^(f)	*****	*****	0.078 ^(f)	*****	*****	3.79 ^(f)
$2^2\Sigma^+$	176.9 ^(a)	-53.79 ^(a)	6.57456 ^(a)	0.021 ^(a)	0.01026 ^(a)	104.45 ^(a)	7.423 ^(a)
$2^4\Sigma^-$	55.8 ^(a)	7.62 ^(a)	3.13150 ^(a)	0.097 ^(a)	0.00252 ^(a)	34.09 ^(a)	3.483 ^(a)
	179 ^(f)			0.172 ^(f)			3.425 ^(f)
$2^4\Pi$	72.3 ^(a)	-2.84 ^(a)	0.02871 ^(a)	0.097 ^(a)	0.00342 ^(a)	35.40 ^(a)	3.495 ^(a)
$3^2\Pi$	66.2 ^(a)	-3.34 ^(a)	0.00571 ^(a)	0.095 ^(a)	0.00391 ^(a)	32.23 ^(a)	3.520 ^(a)
$4^2\Pi$	187.2 ^(a)	-29.61 ^(a)	1.83692 ^(a)	0.028 ^(a)	0.00007 ^(a)	77.92 ^(a)	6.526 ^(a)

^a Notre travail en utilisant un pseudo-potential contracté cc-pCV5Z-PP pour les 55 électrons du césium pour les fonctions s,p,d,f,g et h, alors que les 8 électrons de l'oxygène sont traités en utilisant la base cc-pV6Z avec les fonctions s,p,d,f et g.
^b Valeurs expérimentales Ref. [78], ^cRef. [14], ^dRef. [82], ^eRef. [83], ^fRef. [84], ^gRef. [80]-

Tableau II-10 : Constantes spectroscopiques des états électroniques liés du système CsO. Les distances d'équilibre R_e sont exprimées en Å. Les constantes rotationnelles B_e et α_e , vibrationnelles ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et l'énergie de point zéro ZPE sont toutes exprimées en cm^{-1}

Le Tableau II-10, relatif aux états excités de CsO, regroupe les distances d'équilibre (R_e en Å), les constantes vibrationnelles : ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, et les constantes rotationnelles B_e et α_e en cm^{-1} . Elles sont comparées avec les résultats expérimentaux et théoriques trouvés dans la bibliographie.

Pour l'état fondamental, le calcul de la différence entre les valeurs obtenues avec nos calculs et les valeurs expérimentales [78] sont comme suit:

- distance d'équilibre R_e : la différence est approximativement égale à 0.05 Å;
- nombre d'onde harmonique ω_e : elle est de l'ordre de 19 cm^{-1} ;
- terme de vibration α_e : elle est égale à 0.0005 cm^{-1} ;
- constante rotationnelle: nous trouvons 0.01 cm^{-1} .

Seul le terme anharmonique $\omega_e x_e$ est surestimé et assez loin de la valeur expérimentale (environ 3 cm^{-1}).

Nous constatons que la valeur de la fréquence de vibration harmonique ω_e de l'état fondamental

(égale à 286 cm^{-1}) et celle du premier état excité (égale à 236 cm^{-1}) obtenues par Allison *et al.* [14] sont relativement faibles par rapport aux valeurs trouvées par nos calculs (337.8 cm^{-1} pour l'état fondamental et 236 cm^{-1} pour l'état $A^2\Pi$) et celle obtenue par l'expérience (ω_e est égal à 356.78 cm^{-1} pour l'état fondamental).

Aucune donnée expérimentale n'existe à notre connaissance pour les autres états afin de comparer nos résultats.

Les nouvelles bases de l'oxygène et du césium nous ont permis d'obtenir des résultats en meilleur accord avec l'expérience que les valeurs antérieures [84].

II.4.7 Moment dipolaire

Le calcul de cette grandeur est fondamental puisqu'elle permet de décrire plusieurs phénomènes physiques telle que l'origine du rayonnement des systèmes étudiés. L'étude des moments dipolaires est inséparable de celle de la constante diélectrique ou permittivité dans des champs de différentes fréquences qui mettent en évidence des phénomènes d'absorption conditionnant la relaxation diélectrique.

Le vecteur moment dipolaire n'est nul que quand le barycentre des charges positives est distinct de celui des charges négatives. Il est orienté du barycentre des charges négatives vers le barycentre des charges positives.

Dans nos calculs l'atome de césium est placé à l'origine de l'axe internucléaire Oz.

Le moment dipolaire électrique permanent de l'état Λ est calculé, pour chaque géométrie, en évaluant les éléments de matrice de l'opérateur position électronique agissant sur l'état électronique correspondant, i.e. $\langle \Lambda | r | \Lambda \rangle$.

Nous nous sommes intéressés aux états électroniques les plus bas comportant des croisements évités, i.e. $X^2\Sigma^-$ - $2^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$, $2^2\Pi$ et $3^2\Pi$.

Dans les figures suivantes, les parties positives correspondent à des moments dipolaires orientés de O vers Cs et les parties négatives de Cs vers O.

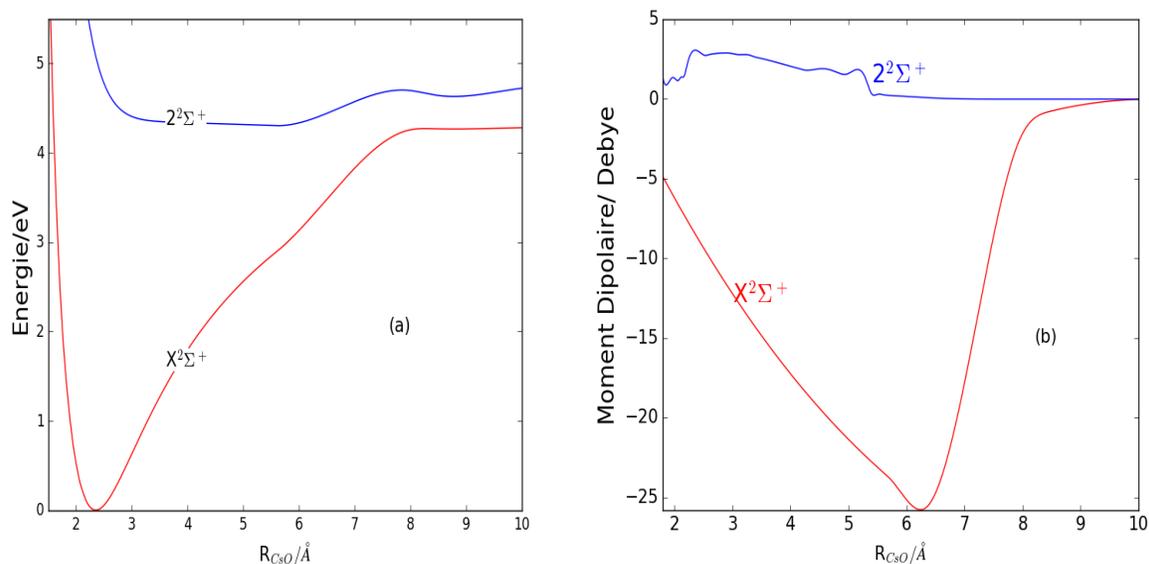


Figure II-12 : Courbes d'énergie potentielle (a) et moments dipolaires (en Debye) (b) des états $X^2\Sigma^+$ et $2^2\Sigma^+$. L'énergie de référence est l'énergie de CsO ($X^2\Sigma^+$) à l'équilibre.

La décroissance abrupte du moment dipolaire de l'état $X^2\Sigma^+$ dans la Figure II-12(b) est significative. La valeur du moment dipolaire varie de 5 Debye pour la géométrie 2 Å à 25 Debye à la géométrie 6.4 Å. Ceci confirme la nature ionique de la liaison Cs-O dans son état fondamental. Le calcul de la population de Mulliken au niveau MRCI a montré que la liaison Cs-O est polarisée $\text{Cs}^{\text{q}+}-\text{O}^{\text{q}-}$, la valeur de q trouvée est égale à 0.79, avec un calcul MRCI+Q.

Cette forme ionique peut être expliquée par la valeur de l'affinité électronique de l'oxygène (1.46 eV) importante par rapport à celle du césium (0.47 eV) et la faible valeur de l'énergie d'ionisation du césium (3.89 eV) comparée à celle de l'oxygène (13.62 eV).

La liaison de la molécule est principalement covalente dans l'état électronique $2^2\Sigma^+$.

Pour les grandes distances internucléaires, les moments dipolaires s'annulent confirmant ainsi une liaison covalente dans les deux états pour ces géométries.

Une étude similaire est faite pour les états $^2\Pi$ (Figure II-13).

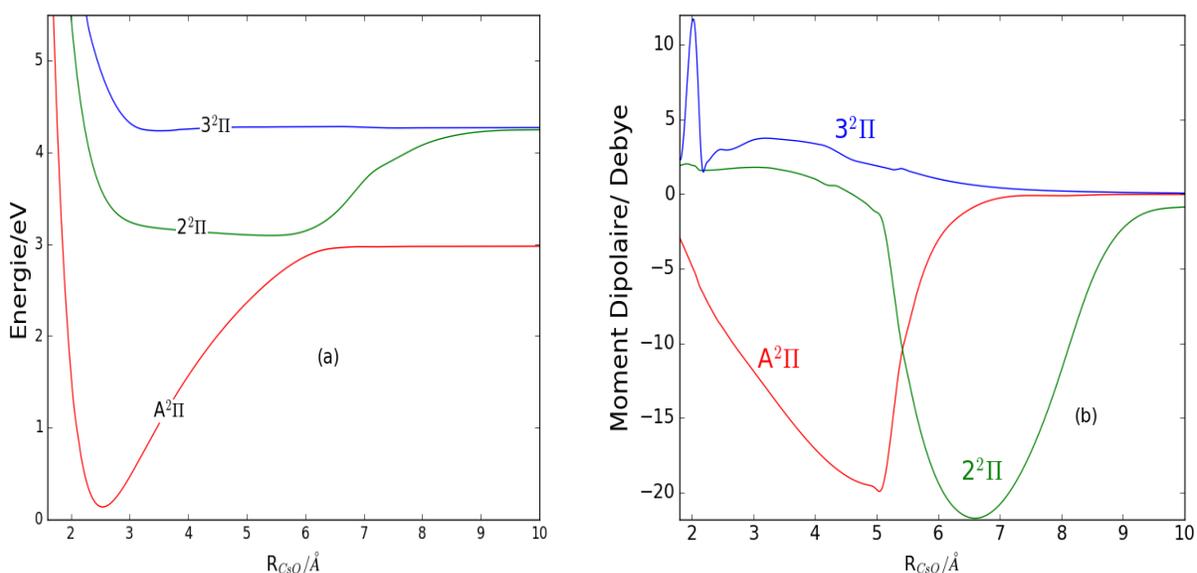


Figure II-13 : Courbes d'énergie potentielle (a) et moments dipolaires (en Debye) (b) des états $^2\Pi$ les plus bas. L'énergie de référence est l'énergie de CsO ($X^2\Sigma^+$) à l'équilibre.

Nous remarquons que la liaison de la molécule dans l'état $2^2\Pi$ est principalement covalente pour les géométries comprises entre 2 et ~ 5 Å et ionique pour des distances internucléaires comprises entre ~ 5 Å et ~ 9 Å. La valeur du maximum du moment dipolaire de la molécule dans son état $2^2\Pi$ (~ 21.8 Debye) est supérieure à sa valeur quand la molécule est dans le premier état excité $A^2\Pi$ (~ 20.1 Debye) mais elle est inférieure à sa valeur quand la molécule est dans son état fondamental (~ 25.8 Debye).

Les moments dipolaires relatifs aux deux premiers états $^2\Pi$ se croisent à la géométrie correspondante au croisement évité $R_{\text{CsO}} \sim 6.25$ Å. Ce comportement est similaire à celui des monoxydes LiO , NaO et KO [6]. Nous remarquons que le moment dipolaire de l'état $A^2\Pi$ suit l'allure du moment dipolaire de l'état fondamental (forme ionique); ensuite, au voisinage du croisement évité, c'est au tour du moment dipolaire de l'état $2^2\Pi$ de suivre la forme ionique du moment dipolaire de l'état fondamental.

Nous remarquons que tous les moments dipolaires s'annulent pour les grandes distances internucléaires. Ceci peut être expliqué par un changement des fonctions d'onde des états correspondants. Pour les géométries inférieures à ~ 9 Å et pour les états ayant leur moment dipolaire non nul, la molécule a un comportement ionique Cs^+O^- . Au-delà, chaque atome récupère ses électrons et on obtient une configuration type $\text{Cs}+\text{O}$.

II.4.8 Moments de transition électronique

Le moment de transition électronique entre un état initial Λ_i et un état final Λ_f est calculé, pour chaque géométrie, en évaluant les éléments de matrice de l'opérateur position électronique

agissant sur les états électroniques correspondants, i.e. $\langle \Lambda_i | r | \Lambda_f \rangle$.

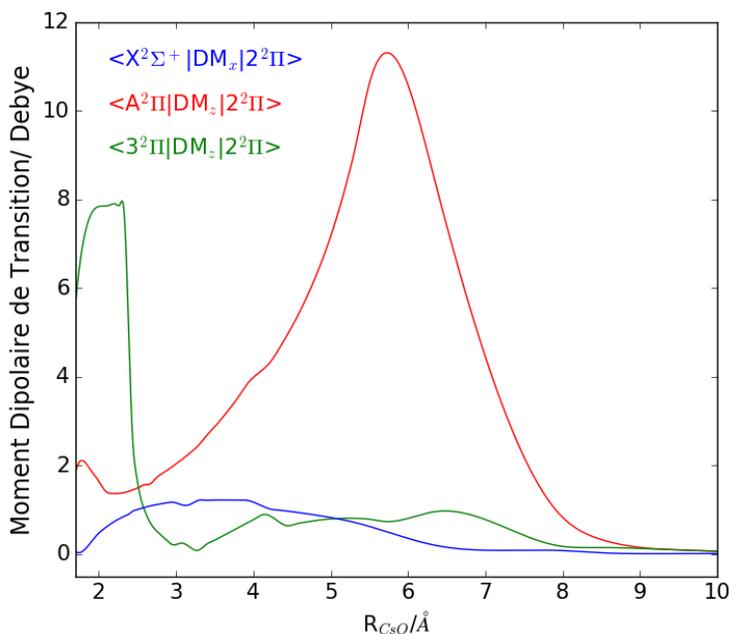


Figure II-14 : Moments de transition électroniques entre l'état $2^2\Pi$ et les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $3^2\Pi$.

La Figure II-14 montre l'évolution des moments de transition électronique en fonction de la distance internucléaire entre l'état $2^2\Pi$ et l'état fondamental $X^2\Sigma^+$, le premier état excité $A^2\Pi$ et l'état $3^2\Pi$. Ce calcul a été effectué au niveau MRCI+Q.

Le moment de transition $A^2\Pi - 2^2\Pi$ atteint une valeur maximale de 12 Debye au voisinage de la géométrie d'équilibre de l'état $2^2\Pi$ ($R_{CsO} \sim 5.41 \text{ \AA}$). On remarque que cette valeur est assez grande malgré la petite différence en énergie entre ces deux états à cette géométrie. Ce phénomène a été observé pour différents systèmes [95-97].

Par contre, les moments dipolaires de transition entre l'état fondamental et l'état $2^2\Pi$ d'un côté et entre l'état $2^2\Pi$ et l'état $3^2\Pi$ d'un autre côté sont relativement faibles dans cette région.

Nous remarquons que le moment dipolaire de transition entre les états $2^2\Pi$ et $3^2\Pi$ atteint une valeur maximale de ~ 8 Debye aux environs de 2 \AA .

Tous les moments de transition électronique s'annulent pour des distances supérieures à $\sim 9 \text{ \AA}$.

Nous reprenons dans ce qui suit, le calcul des courbes de potentiel dans le cas (c) de Hund. Le calcul est fait en tenant compte des effets relativistes de l'atome du césium.

II.4.9 Couplage spin-orbite

Dans ce qui précède, nous avons supposé la vitesse des électrons petite : nous n'avons pas pris en considération l'effet relativiste. Or, pour les molécules comportant au moins un atome lourd, cet effet n'est pas négligeable.

Nous nous proposons de refaire les calculs des courbes de potentiel en prenant en considération le couplage spin-orbite (SO). Dans ces calculs, les énergies MRCI+Q incluant le couplage SO sont les termes diagonaux des matrices H^{SO} . Ainsi, les fonctions d'onde Ω sont développées sur des bases formées par les états obtenus par le calcul MRCI+Q.

Les étapes de ce calcul sont comme suit [52]:

- un calcul CASSCF permet de générer les orbitales moléculaires et les énergies électroniques initiales;
- un calcul MRCI avec la correction de Davidson permet d'améliorer les valeurs des énergies en prenant en compte les effets de corrélation électronique;
- conversion de l'hamiltonien non-relativiste et les intégrales de couplage spin orbite dans la base des orbitales atomiques en ceux dans la base des spin-orbitales moléculaires;
- production des fonctions des états de configurations CSF's (on rappelle que ce sont des combinaisons linéaires de déterminants de Slater correspondant aux vecteurs propres Λ , Σ et Ω du système moléculaire dans l'espace de valence);
- établissement des matrices CI de l'espace de valence pour l'hamiltonien de Breit-Pauli;
- diagonalisation de la matrice CI pour générer les valeurs propres;
- correction de l'énergie totale avec corrélation par l'énergie spin orbite.

Nous nous sommes intéressés aux courbes qui corrent vers les deux premières asymptotes à savoir les états $A^2\Pi$, $1^2\Sigma^-$, $1^4\Sigma^-$ et $1^4\Pi$ qui corrent vers la première limite de dissociation $[Cs(^2S_g) + O(^3P_g)]$ et les états $X^2\Sigma^+$ et $2^2\Pi$ qui corrent vers la deuxième limite de dissociation $[Cs(^2P_u) + O(^3P_g)]$.

Pour l'état $^2\Sigma^+$, il n'y a qu'une seule composante $\Omega = 1/2$. En effet, pour cet état, la valeur du moment cinétique L est égal à zéro (c'est un état sigma (c.f. chapitre de généralités)) et la valeur du spin S est égale à $1/2$ (la multiplicité $2S+1$ est égale à 2 puisque c'est un état doublet). Sachant que Ω est compris entre $|\Lambda - \Sigma|$ et $|\Lambda + \Sigma|$, on n'obtient qu'une seule valeur de Ω qui est égale à $1/2$.

En raisonnant de la même manière, on déduit les composantes $\Omega=1/2$ et $\Omega=3/2$ de l'état $^2\Pi$ (avec $\Lambda=1$ et $\Sigma = 1/2$).

Dans le cas des états quartets, S est égal à $3/2$. Ainsi, pour les états Σ , Ω prend la valeur $3/2$ et pour les états Π , Ω prend les valeurs $1/2$, $3/2$ et $5/2$.

Dans la Figure II-15, nous représentons, dans l'intervalle d'énergie 0-5 eV les courbes obtenues en utilisant l'hamiltonien de Breit-Pauli, des termes diagonaux et non diagonaux des intégrales spin-orbite.

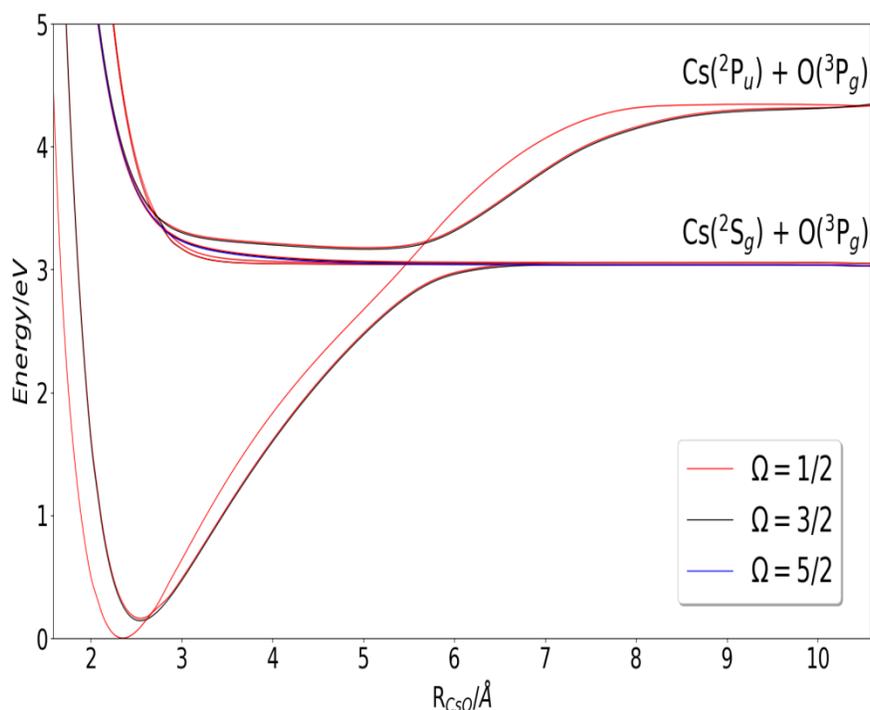


Figure II-15 : Courbes de potentiel MRCI+Q des états Ω , corrélant vers les deux premières asymptotes, du système CsO calculées après avoir pris en considération les couplages spin-orbite, dans l'intervalle d'énergie 0-5 eV.

Dans le Tableau II-11, nous rassemblons les valeurs de la distance d'équilibre R_e , la fréquence harmonique ω_e , la constante anharmonique $\omega_e x_e$, et l'énergie de transition T_e . Ces constantes sont données dans la représentation Ω . Elles sont comparées aux valeurs trouvées par le calcul précédent sans couplage spin-orbite.

	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$X\Omega_{1/2}$	$A\Omega_{3/2}$	$A\Omega_{1/2}$
T_e (cm^{-1})	0.0	1090.4	0.0	1144.9	1300.4
T_0 (cm^{-1})	0.0	1079.2	0.0	1135.8	1288.8
ω_e (cm^{-1})	337.8	313.7	331.3	313.9	296.5
$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	-4.21	2.11	0.45	1.82	6.42
R_e (Å)	2.352	2.543	2.353	2.545	2.548

Tableau II-11 : Energies d'excitation et constantes spectroscopiques des états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ obtenues avec un calcul MRCI+Q, avant et après avoir considéré les interactions spin-orbite.

Nous pouvons remarquer que la constante d'anharmonicité de l'état $X^2\Sigma^+_{1/2}$ a été considérablement corrigé si on vient à la comparer avec la valeur expérimentale ($\omega_e x_e = 1.432 \text{ cm}^{-1}$ [78]). Sans le couplage SO, sa valeur est $\omega_e x_e = 4.21 \text{ cm}^{-1}$ et avec le couplage SO sa valeur est $\omega_e x_e = 0.45 \text{ cm}^{-1}$.

Aucune valeur expérimentale pour l'état $A^2\Pi$ n'est connue et qui nous permettrait de comparer nos résultats.

Les énergies MRCI+Q minimales ont été calculées à la géométrie d'équilibre pour chaque état. Si on tient pas compte du couplage spin-orbite, nous trouvons: $E(X^2\Sigma^+) = -94.88731026 \text{ au}$ et $E(A^2\Pi) = -94.88233643 \text{ au}$.

Si on tient compte du couplage spin-orbite, on trouve: $E(X\Omega_{1/2}) = -94.88930218 \text{ au}$, $E(A\Omega_{3/2}) = -94.88414996 \text{ au}$ et $E(A\Omega_{1/2}) = -94.88344125 \text{ au}$.

Effet du couplage spin-orbite sur l'allure des états les plus bas $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$:

Dans la Figure II-16, nous reprenons la courbe de la Figure II-14 mais sur un intervalle d'énergie 0-1 eV afin de mettre en évidence l'éclatement du niveau $A^2\Pi$. Celui-ci vaut approximativement 155.5 cm^{-1} (0.0193 eV) (Tableau II-11).

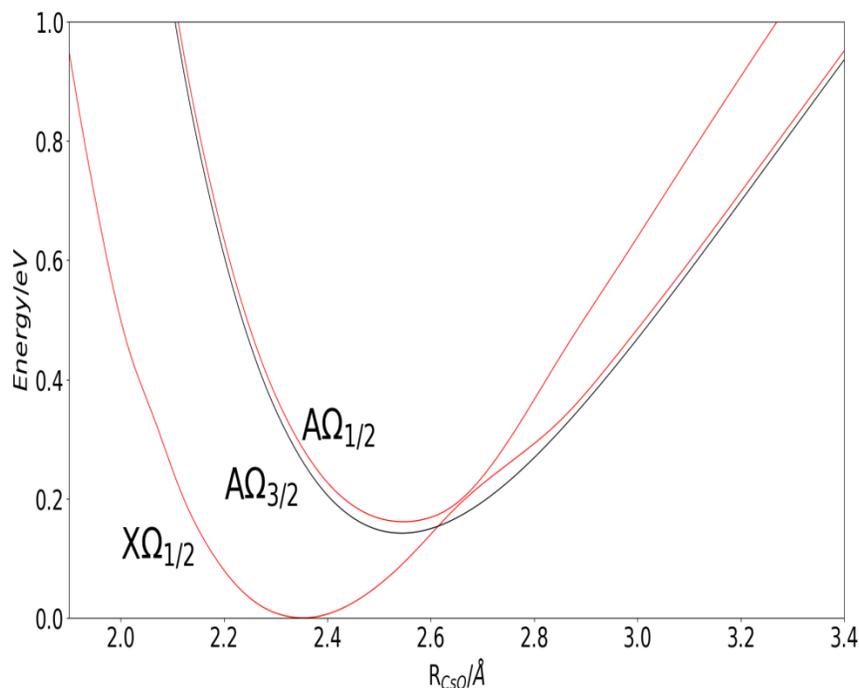


Figure II-16 : Courbes de potentiel MRCI+Q des états Ω de la Figure II-14, dans l'intervalle d'énergie 0-1 eV.

On voit bien l'éclatement de l'état $A^2\Pi$ en deux composantes $1\Omega_{3/2}$ (ou $A\Omega_{3/2}$) et $2\Omega_{1/2}$ (ou $A\Omega_{1/2}$). L'état fondamental $X^2\Sigma^+$ ne sera pas divisé (pas de "splitting"). On notera cette composante $X\Omega_{1/2}$ ou $1\Omega_{1/2}$.

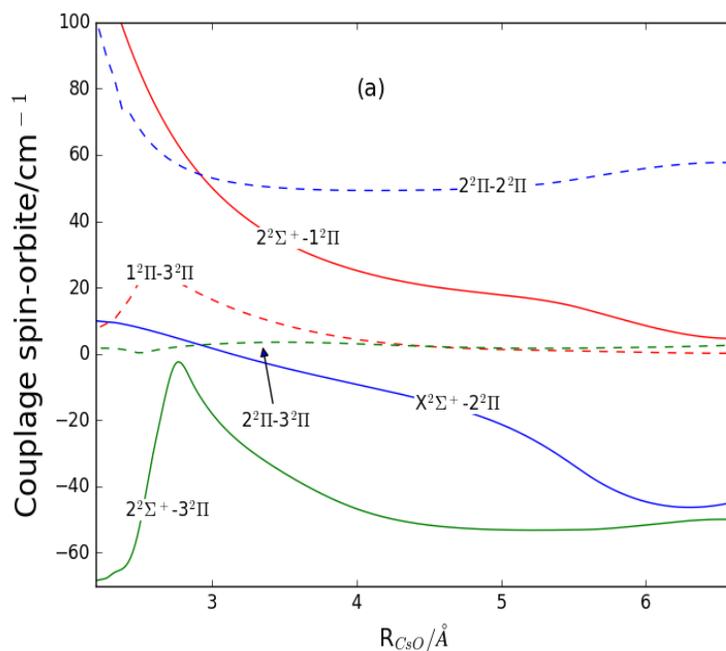
L'état $\Omega=3/2$ (noté $1\Omega_{3/2}$ ou $A\Omega_{3/2}$) n'est pas affecté par le couplage spin-orbite : les constantes spectroscopiques de cet état ne sont pas très différentes de celles de l'état $A^2\Pi$ (Tableau II-11) et la courbe relative à cette composante corrèle vers la première asymptote exactement comme la courbe relative à l'état $A^2\Pi$.

On note un croisement évité entre la composante $\Omega=1/2$ (noté $2\Omega_{1/2}$ ou $A\Omega_{1/2}$) de l'état $A^2\Pi$ et l'état $X\Omega_{1/2}$ à la géométrie $R_{CsO} \sim 2.7 \text{ \AA}$. Nous constatons que l'état $X\Omega_{1/2}$ coïncide avec l'état $^2\Sigma^+$ pour les petites distances et corrèle vers l'asymptote de l'état $^2\Pi$ pour les grandes distances. Alors que la composante $2\Omega_{1/2}$ (ou $A\Omega_{1/2}$) coïncide avec l'état $^2\Pi$ pour les petites distances et corrèle vers l'asymptote de l'état $^2\Sigma^+$ pour les grandes distances. Le même comportement a été constaté pour les sulfures des alcalins avec cependant une inversion entre l'état fondamental et le premier état excité [98].

Dans l'Annexe IV nous reportons les valeurs des énergies des 20 niveaux vibrationnels des états les plus bas, calculés avant et après avoir pris en considération le couplage spin-orbite.

La Figure II-17 montre la variation des intégrales spin-orbite diagonales et non-diagonales entre les états électroniques doublets et quartets en-dessous de l'énergie 4.5 eV. Elles ont été calculées en coordonnées cartésiennes au niveau MRCI+Q. Nous avons adopté, pour les intégrales entre deux états A et B, la notation suivante : $i < A; S(A); \Sigma(A) | H_{SO} | B; S(B); \Sigma(B) \rangle$. Σ est la projection de S sur l'axe internucléaire.

Le détail des notations est donné dans le Tableau II-12.



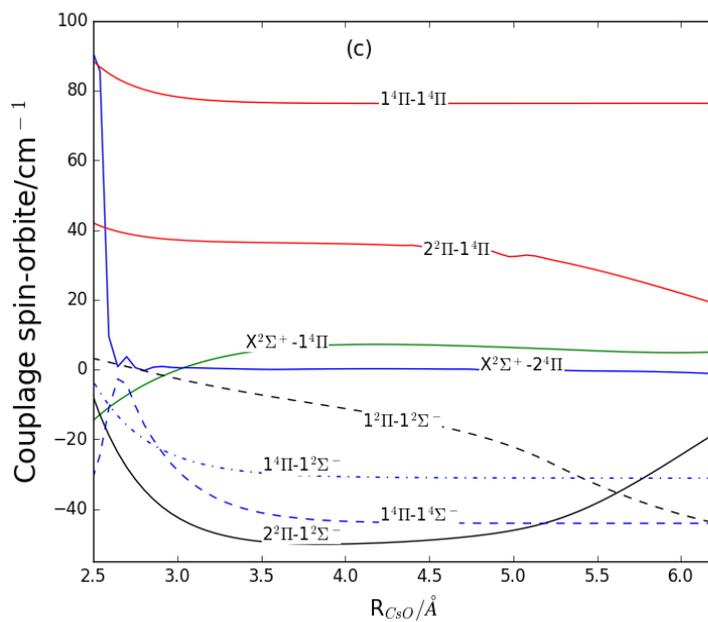
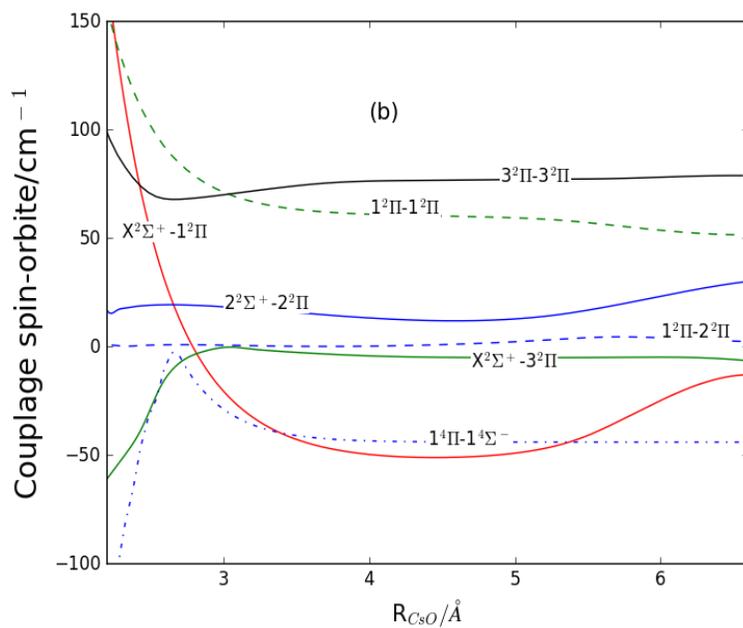


Figure II-17 : Evolution des intégrales spin-orbite entre les états électroniques doublets et quartets de CsO en fonction de la distance internucléaire. Nous donnons principalement ceux entre les états électroniques en-dessous de 4.5 eV.

$$\begin{aligned}
i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 1^2\Pi \\
i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 2^2\Pi \\
i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 3^2\Pi \\
i\langle 2^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Sigma^+ - 1^2\Pi \\
i\langle 2^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Sigma^+ - 2^2\Pi \\
i\langle 2^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Sigma^+ - 3^2\Pi \\
i\langle 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 1^2\Pi - 1^2\Pi \\
i\langle 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 1^2\Pi - 2^2\Pi \\
i\langle 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 1^2\Pi - 3^2\Pi \\
i\langle 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Pi - 2^2\Pi \\
i\langle 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Pi - 3^2\Pi \\
i\langle 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 3^2\Pi - 3^2\Pi \\
i\langle 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_x S_x | 1^2\Sigma^-; S=-0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 1^2\Pi - 1^2\Sigma^- \\
i\langle 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_x S_x | 1^2\Sigma^-; S=-0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Pi - 1^2\Sigma^- \\
i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_y S_y | 1^4\Pi; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 1^4\Pi \\
i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_y S_y | 2^4\Pi; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 2^4\Pi \\
i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_y S_y | 3^4\Pi; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 3^4\Pi \\
i\langle 1^4\Pi; S=1.5; \Sigma=1.5 | L_z S_z | 1^4\Pi; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= 1^4\Pi - 1^4\Pi \\
i\langle 1^4\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_x S_x | 1^2\Sigma^-; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= 1^4\Pi - 1^2\Sigma^- \\
i\langle 1^4\Pi; S=1.5; \Sigma=0.5 | L_x S_x | 1^4\Sigma^-; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= 1^4\Pi - 1^4\Sigma^- \\
i\langle 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 1^4\Pi; S=1.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Pi - 1^4\Pi
\end{aligned}$$

Tableau II-12 : Spécificité des intégrales couplage spin-orbite représentées dans la Figure II-16.

Les couplages non-citées sont pratiquement nuls pour toutes les géométries.

On remarque que la plupart des couplages sont quasiment constants dans l'intervalle des distances internucléaires 3-6 Å .

Tenir compte des couplages spin-orbite peut provoquer des perturbations locales et non locales et des changements vers des états électroniques et des asymptotes plus basses.

C'est le cas du couplage $X^2\Sigma^+-A^2\Pi$ (Figure II-16(b)). Il est fort pour les géométries inférieures à $\sim 3\text{\AA}$. Il est de l'ordre de 150 cm^{-1} . Il décroît ensuite entre les géométries 3-5 \AA pour atteindre la valeur de $\sim 50\text{ cm}^{-1}$, et s'annule ensuite pour les grandes distances. Dans la région moléculaire ($\sim 2 - 3\text{\AA}$), la molécule peut alors passer de l'état $X^2\Sigma^+$ vers l'état $A^2\Pi$, afin de converger vers la limite de dissociation de plus basse énergie.

Pour les distances internucléaires supérieures à $\sim 6\text{\AA}$, le couplage $X^2\Sigma^+-2^2\Pi$ vaut $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ (Figure II-16(a)). La molécule peut dans ce cas aussi passer de l'état $2^2\Pi$ vers l'état fondamental. La variation non monotone des couplages $2^2\Sigma^+-3^2\Pi$ (Figure 2-16(a)) et $1^4\Sigma^+-1^4\Pi$ (Figure II-16(b)) pourrait être due à un changement de la nature électronique des états correspondants en fonction de la distance internucléaire.

Dans un état donné Λ ($\Lambda \neq 0$) de la molécule, la constantes spin-orbite A'_{SO} est calculée à partir de la valeur de l'intégrale spin-orbite A_{SO} à la géométrie d'équilibre de la molécule, dans cet état [99]:

$$A'_{SO} = \frac{A_{SO}}{\Lambda\Sigma} \quad (2.3)$$

En spectroscopie, elle représente la distance entre les pics d'un même signal. Elle est généralement exprimée en Hertz.

Dans le Tableau II-13, nous rassemblons les constantes spectroscopiques déduites des intégrales spin-orbite faisant intervenir les mêmes états électroniques $^2\Pi$ (les termes diagonaux):

Etats	A_{SO}	A'_{SO}	R_e
$A^2\Pi$	82.42	164.84	2.541
$2^2\Pi$	50.39	100.78	5.406
$3^2\Pi$	72.45	144.9	3.520

Tableau II-13 : Constantes spin-orbite des trois états $^2\Pi$ les plus bas.

Nous remarquons qu'on retrouve la valeur (155.5 cm^{-1}) de l'éclatement de l'état $A^2\Pi$ calculé dans le paragraphe 2.4.9. La différence est de l'ordre de 9 cm^{-1} .

Nous mettons en Annexe II l'extrait du fichier de sortie (*output*) qui regroupe la valeur de l'intégrale spin-orbite calculée avec l'hamiltonien Breit-Pauli, les valeurs des moments dipolaires et moments dipolaires de transition, calculés pour la géométrie $R=4.45\text{\AA}$.

Les ions du monoxyde de césium ont été le sujet de très peu d'études théoriques et expérimentales. Très peu d'informations concernant les structures électroniques et les grandeurs spectroscopiques des états excités de ces systèmes existent dans la littérature. Nous calculerons

les courbes d'énergie potentielle, les moments dipolaires et les moments dipolaires de transition ainsi que le coulage spin-orbite des systèmes ioniques CsO^+ et CsO^- . Nous utiliserons pour cela les bases obtenues pour le système neutre. Une base augmentée pour l'oxygène sera préférentielle lors de l'étude de l'anion à cause de sa flexibilité.

II.5 Etude du système cation CsO^+

Bien que le système neutre ait été l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales, son cation n'a été, à notre connaissance, le sujet que d'une étude spectroscopique expérimentale [7] et de deux études théoriques [26-83] (c.f au paragraphe II-2).

Nous apportons dans ce qui suit notre contribution à ces études en calculant les états électroniques convergeant vers les trois premières asymptotes, les moments dipolaires permanents et de transition et les constantes de couplage spin-orbite.

II.5.1 Courbes d'énergie potentielle et configuration dominante

Les bases choisies lors du calcul des courbes de potentiel des états du système neutre ont été reprises pour calculer les courbes d'énergie potentielle du cation CsO^+ . Nous commençons par établir l'origine des asymptotes. Un simple calcul permet de la trouver. En effet, si on compare les énergies d'ionisation des deux atomes (Cs et O), on remarque qu'il est plus facile d'extraire l'électron de l'atome de césium: l'énergie d'ionisation du césium est égale à 3.89 eV alors que celle de l'oxygène est égale à 13.62 eV.

Ainsi, l'origine des asymptotes est celle relative à $\text{Cs}^+ + \text{O}$.

Nous avons calculé les états excités du cation, les plus bas: 2 états triplets $X^3\Sigma^-$, $A^3\Pi$ et 3 états singulets $^1\Delta$, $2^1\Sigma^+$ et $^1\Pi$. Ces états électroniques convergent vers les trois premières asymptotes $\text{Cs}^+(^1S) + \text{O}(^3P)$, $\text{Cs}^+(^1S) + \text{O}(^1D)$ et $\text{Cs}^+(^1S) + \text{O}(^1S)$. Nous regroupons dans le Tableau II-14 les limites de dissociation, les valeurs calculées et expérimentales des énergies relatives ainsi que la nature des états moléculaires correspondants.

Limites de dissociation	Energies relatives calculées (eV)	Energies relatives expérimentales ^(a) (eV)	Etats moléculaires
$\text{Cs}^+(^1S)+\text{O}(^3P)$	0.00	0.00 ^(b)	$^3\Sigma^-, ^3\Pi$
$\text{Cs}^+(^1S)+\text{O}(^1D)$	2.07	1.96	$^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^1\Delta$
$\text{Cs}^+(^1S)+\text{O}(^1S)$	4.60	4.19	$^1\Sigma^+$

Tableau II-14 : Limites de dissociation calculées et expérimentales des états moléculaires corrélant vers les trois premières asymptotes du système CsO^+

^aReference [92].

^bUtilisé comme référence.

Nous avons trouvé que l'état fondamental est $X^3\Sigma^-$. Cet état a été retrouvé par un calcul *ab initio* par Lee *et al.* [83]. Il est reporté dans la Figure II-18 pour mieux mettre en évidence le puits de potentiel.

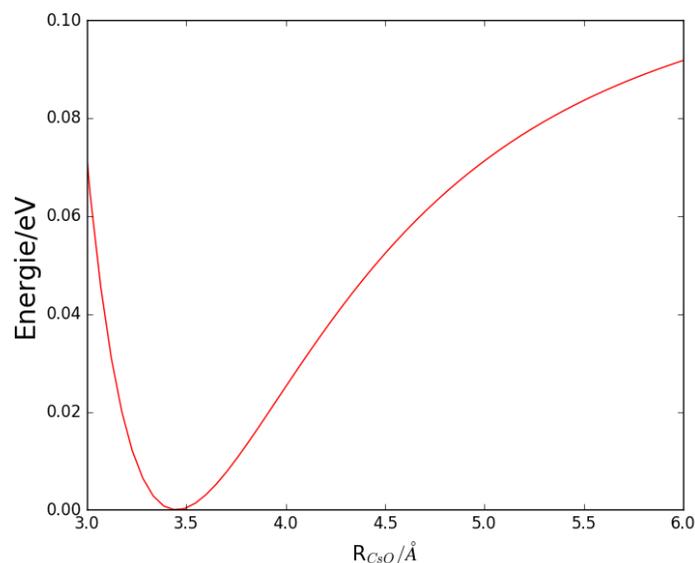


Figure II-18 : Courbe de potentiel de l'état fondamental du système CsO^+ en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO}).

Dans la Figure II-19, nous représentons les courbes d'énergie potentielle calculées au niveau MRCI+Q et convergeant vers les trois premières asymptotes.

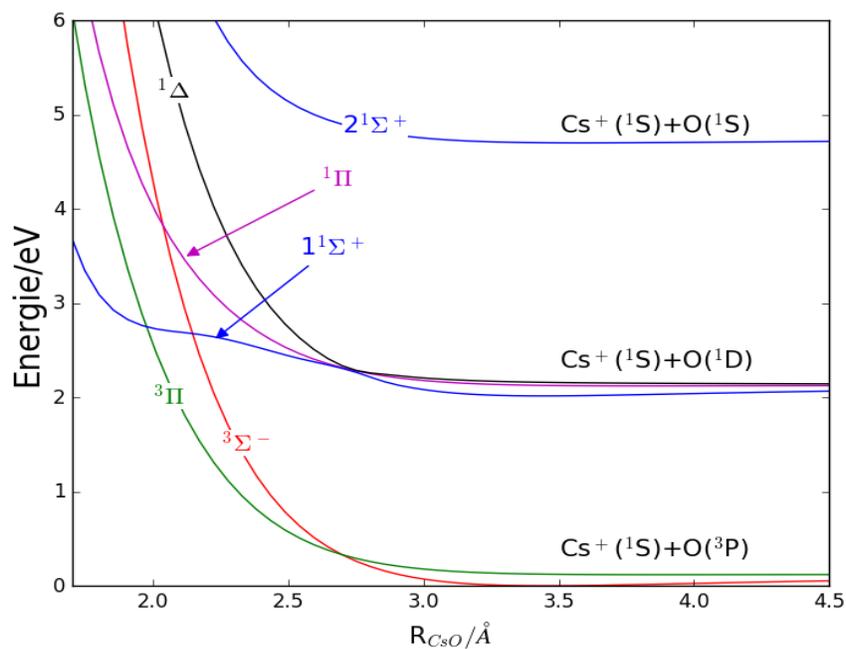


Figure II-19 : Courbes de potentiel du système CsO^+ en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO}), l'énergie de référence étant l'état ($X^3\Sigma^-$) à l'équilibre.

Parmi les états calculés, seuls trois sont faiblement liés. Les profondeurs des puits sont résumées dans Tableau II-14. Les valeurs trouvées par nos calculs pour les états $X^3\Sigma^-$ et $A^3\Pi$ sont en bon accord avec celles trouvées par Lee *et al.* [83]. Quant aux autres états ($^1\Delta$ et $2^1\Sigma^+$), aucune donnée expérimentale ou théorique n'est à notre disposition pour comparaison.

En étudiant les courbes obtenues, nous notons un croisement évité entre les deux états $^1\Sigma^+$ au voisinage de $R \sim 2.4$ Å. On peut noter aussi des croisements entre les états $1^1\Sigma^+$ et $^3\Pi$ en $R \sim 1.97$ Å, entre les états $1^1\Sigma^+$ et $^3\Sigma^-$ en $R \sim 2.15$ Å et entre les états $^1\Pi$ et $^3\Sigma^-$ à la géométrie $R \sim 2.03$ Å.

Dans le Tableau II-15, en plus des calculs des énergies de dissociation, d'excitation adiabatique et verticale, nous reportons les configurations dominantes de chaque état à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental.

Etats électroniques	D_e	T_e	T_v	Configuration dominante
$X^3\Sigma^-$	0.112 ^(a) 0.129 ^(b)	0.00	0.000	(0.99) $5\sigma^2 2\pi^2$
$A^3\Pi$	0.001 ^(a) 0.003 ^(b)	0.11 ^(a)	0.12 ^(a)	(0.99) $5\sigma^1 2\pi^3$
$^1\Delta$	0.103 ^(a)	2.02 ^(a)	2.02 ^(a)	(0.71) $5\sigma^2 2\pi^2$
$^1\Pi$			2.13 ^(a)	(0.70) $5\sigma^1 2\pi^3$
$1^1\Sigma^+$			2.16 ^(a)	(0.79) $5\sigma^0 2\pi^4$
$2^1\Sigma^+$	0.031 ^(a)	4.71 ^(a)	4.71 ^(a)	(0.60) $5\sigma^0 2\pi^4$ (0.56) $5\sigma^2 2\pi^2$

^a Notre travail, ^bRef. [83]

Tableau II-15 : Energies d'excitation verticale (T_v , eV), énergies de transition (T_e , eV), énergie de dissociation spectroscopique (D_e , eV), et configuration électronique dominante des états électroniques les plus bas du système CsO^+ . Les nombres entre parenthèse représentent les coefficients CI de la configuration électronique dominante dans le calcul CASSCF.

La valeur de l'énergie d'ionisation de notre système est obtenue en calculant la différence en énergie entre les minimums des courbes du système neutre et du cation. Nous reportons ces courbes dans la Figure II-20.

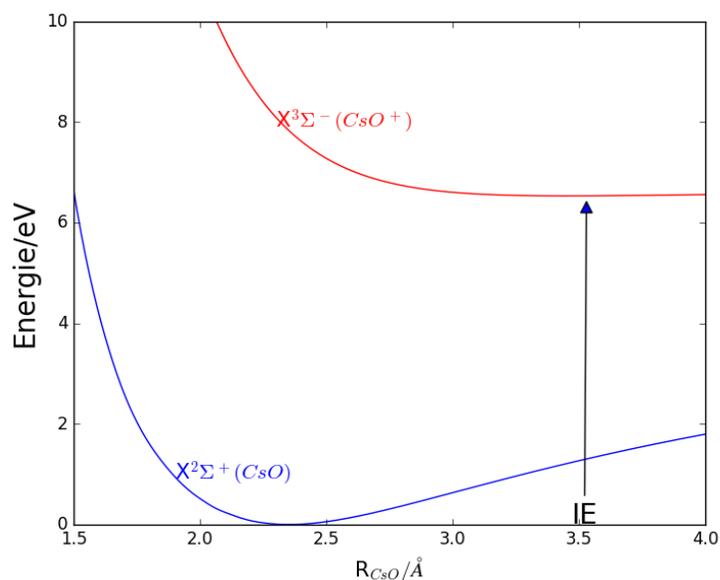


Figure II-20 : Courbes de potentiel des états fondamentaux du système neutre CsO et du système ionique CsO⁺ en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO}). L'énergie de référence étant l'état ($X^3\Sigma^-$) à l'équilibre.

Le calcul MRCI+Q a permis d'obtenir la valeur 6.53 eV de l'énergie d'ionisation. Cette valeur est relativement proche de la valeur expérimentale de 6.22 eV [85].

En utilisant la base aug-cc-pV5Z (sans l'orbitale h) pour l'atome O et ECP46MWB [[10s8p5d4f3g] pour Cs, un calcul RCCSD(T) a permis à Lee *et al.* [83] de trouver la valeur de 6.89 eV pour l'énergie d'ionisation de ce système.

Zialenina *et al.* [26] ont effectué plusieurs calculs. Dans un calcul où les effets relativistes sont pris en compte, et avec la base ANO-RCC, ils ont trouvé une valeur de 4.74 eV avec un calcul HF, 6.69 eV avec un calcul CCSD et 6.88 eV avec un calcul CCSD(T).

Notre valeur est relativement plus proche de la valeur expérimentale.

II.5.2 Constantes spectroscopiques

Nous rassemblons dans le Tableau II-16 les constantes spectroscopiques vibrationnelles et rotationnelles, ainsi que la distance d'équilibre et l'énergie du point zéro des différents états électroniques calculés. Des données expérimentales ou théoriques ne sont disponibles que pour l'état fondamental et le premier état excité. Nos valeurs de ω_e , $\omega_e X_e$, α_e et R_e sont légèrement surestimées, tandis que la valeur de B_e est sous-estimée. Quant aux autres valeurs, aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible à notre connaissance.

	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	ZPE	R_e
$X^3\Sigma^-$	76.53 ^(a) 67.2 ^(b) 87 ^(c)	2.52 ^(a) 1.15 ^(b)	0.026 ^(a)	0.096 ^(a) 0.103 ^(b)	0.00306 ^(a) 0.00030 ^(b)	116.70 ^(a)	3.497 ^(a) 3.383 ^(b) 3.381 ^(c) 3.29148 ^(d)
$A^3\Pi$				0.118 ^(a) 0.092 ^(b)	0.12602 ^(a)		3.161 ^(a) 3.573 ^(b)
$^1\Delta$	81.14 ^(a)	2.69 ^(a)	0.024 ^(a)	0.100 ^(a)	0.00311 ^(a)	39.89 ^(a)	3.434 ^(a)
$2^1\Sigma^+$	46.77 ^(a)	2.62 ^(a)	0.033 ^(a)	0.092 ^(a)	0.00471 ^(a)	22.31 ^(a)	3.582 ^(a)
$^1\Pi$				0.136 ^(a)	0.14498 ^(a)		2.947 ^(a)

^anotre calcul, ^bRef. [83], ^cRef. [26]. ^dvaleurs expérimentales: Ref. [85].

Tableau II-16 : Constantes spectroscopiques des états électroniques les plus bas du système CsO^+ . Les distances d'équilibre R_e sont exprimées en Å. Les constantes rotationnelles B_e et α_e , vibrationnelles ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et l'énergie de point zéro ZPE sont exprimées en cm^{-1} .

II.5.3 Moments dipolaires

Les moments dipolaires sont calculés au niveau MRCI+Q et sont représentés dans la Figure II-21.

Au-delà de $R \sim 2.8$ Å, tous les moments dipolaires décroissent de façon monotone. Pour les géométries inférieures à cette valeur, les moments dipolaires des états électroniques $2^1\Sigma^+$ et $3^3\Sigma^-$ décroissent, alors que ceux correspondants aux autres états électroniques augmentent lentement. La forme en cloche des états $^1\Delta$ et $1^1\Sigma^+$ à la géométrie $R \sim 2.5$ Å suggère un croisement asymptotique.

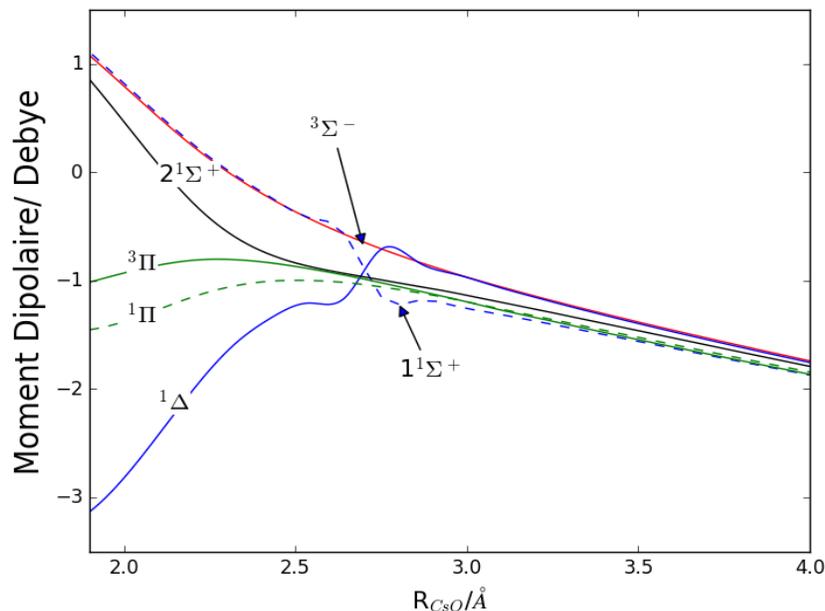


Figure II-21 : Moments dipolaires du système CsO^+ calculés au niveau MRCI+Q en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO}) .

II.5.4 Moments dipolaires de transition

Nous calculons dans ce qui suit les moments de transition entre l'état fondamental $X^3\Sigma^-$ et le premier état excité $A^3\Pi$ et entre l'état $^1\Pi$ et les états $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$, et $2^1\Sigma^+$ (Figure II-22). Les courbes présentent chacune un maximum aux environs de 2 Å, et ensuite décroissent pour tendre vers la valeur nulle pour les géométries supérieures à ~ 3 Å.

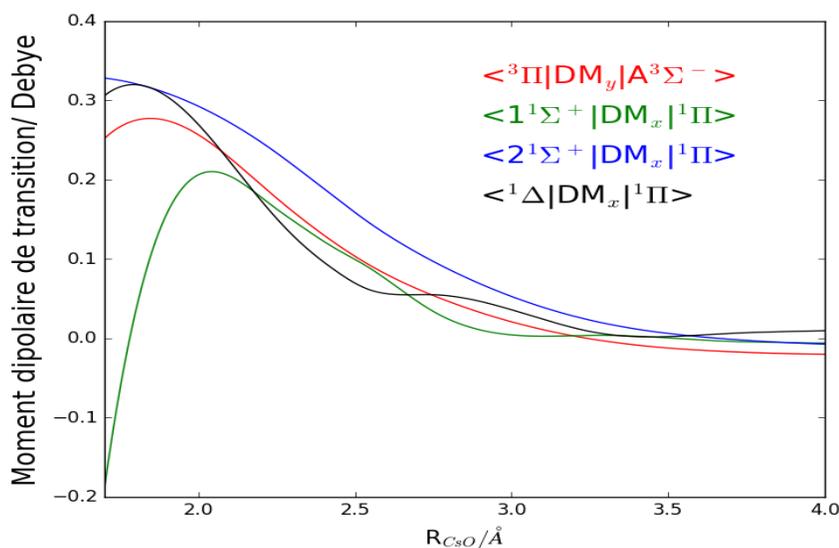


Figure II-22 : Moments dipolaires de transition du système CsO^+ calculés au niveau MRCI+Q en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO}) .

II.5.5 Couplage spin-orbite

Les résultats du calcul des intégrales de couplage spin-orbite entre les états électroniques singulets et triplets sont regroupés dans la Figure II-23.

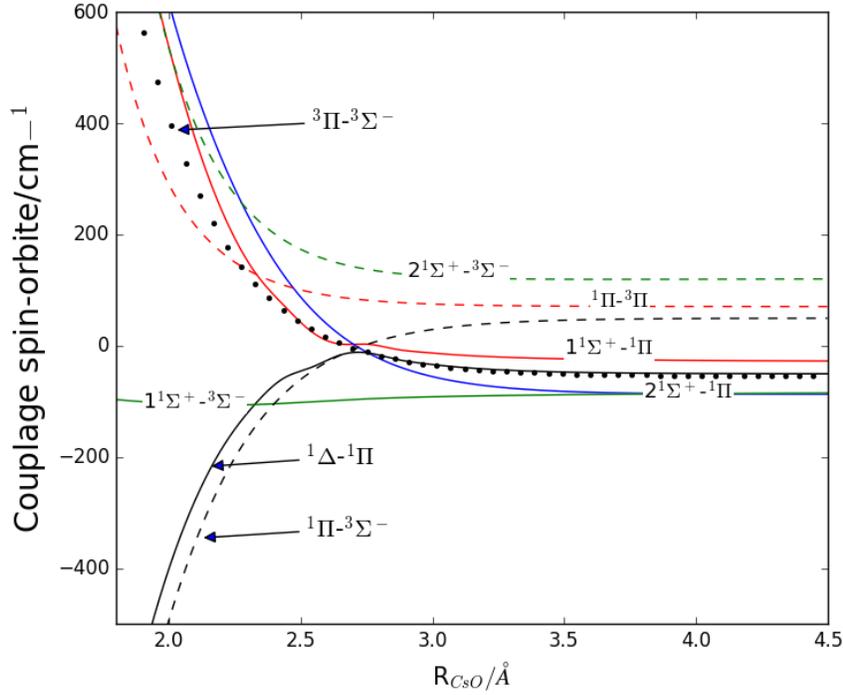


Figure II-23 : Evolution des intégrales spin-orbite entre les états électroniques singulets et triplets de CsO^+ en fonction de la distance internucléaire.

Le notation mise dans la Figure II-23 est explicitée dans le Tableau II-17

$$\langle 1^1\Sigma^+; S=0; \Sigma=0 | L_y S_y | 1^1\Pi; S=1; \Sigma=1 \rangle = 1^1\Sigma^+ - 1^1\Pi$$

$$\langle 2^1\Sigma^+; S=0; \Sigma=0 | L_y S_y | 1^1\Pi; S=1; \Sigma=1 \rangle = 2^1\Sigma^+ - 1^1\Pi$$

$$\langle 1^1\Delta; S=0; \Sigma=0 | L_y S_y | 1^1\Pi; S=1; \Sigma=1 \rangle = 1^1\Delta - 1^1\Pi$$

$$i \langle 1^1\Sigma^+; S=0; \Sigma=0 | L_z S_z | 3^3\Sigma^-; S=1; \Sigma=0 \rangle = 1^1\Sigma^+ - 3^3\Sigma^-$$

$$i \langle 2^1\Sigma^+; S=0; \Sigma=0 | L_z S_z | 3^3\Sigma^-; S=1; \Sigma=0 \rangle = 2^1\Sigma^+ - 3^3\Sigma^-$$

$$i \langle 1^1\Pi; S=0; \Sigma=0 | L_z S_z | 3^3\Pi; S=1; \Sigma=0 \rangle = 1^1\Pi - 3^3\Pi$$

$$i \langle 1^1\Pi; S=0; \Sigma=0 | L_x S_x | 3^3\Sigma^-; S=1; \Sigma=1 \rangle = 1^1\Pi - 3^3\Sigma^-$$

$$i \langle 3^3\Pi; S=1; \Sigma=0 | L_x S_x | 3^3\Sigma^-; S=1; \Sigma=1 \rangle = 3^3\Pi - 3^3\Sigma^-$$

Tableau II-17 : Spécificité des intégrales couplage spin-orbite représentées dans la Figure II-23.

Nous remarquons que les valeurs des couplages sont maximales pour des géométries inférieures à $R \sim 2.7 \text{ \AA}$, lieu des différents croisements entre les courbes d'énergie potentielle. Au-delà, les couplages spin-orbite sont quasiment constants.

Notons que le couplage entre les états $2^1\Sigma^+$ et $3\Sigma^-$ n'est pas négligeable ($\sim 120 \text{ cm}^{-1}$). Il en est de même pour le couplage entre les états $1^1\Sigma^+$ et $3\Sigma^-$ ($\sim 95 \text{ cm}^{-1}$) et le couplage entre les états $1^1\Pi$ et 3Π ($\sim 75 \text{ cm}^{-1}$). Ceci suggère le passage de la molécule d'un état à un autre : des états $2^1\Sigma^+$ ou $1^1\Sigma^+$ vers l'état fondamental ou de l'état $1^1\Pi$ pour se dissocier vers la première asymptote de plus basse énergie (état 3Π).

II.6 Etude du système ionique CsO^-

Contrairement au cation, il est délicat d'attacher un électron à un cortège électronique d'une molécule. En effet, cet électron est soumis au potentiel d'attraction des noyaux et à la répulsion des électrons de valence. S'il existe une place libre dans l'orbitale de valence qui accueillera cet électron, l'anion est dit de valence. L'ajout de cet électron imposera à la molécule une réorganisation des noyaux pouvant s'accompagner d'une excitation de vibration.

Lors des calculs faits sur le système neutre CsO et son cation, nous n'avons pas besoin d'utiliser une base trop grande puisque, comme nous l'avons montré, la différence entre nos valeurs spectroscopiques ou rotationnelles et les valeurs expérimentales était relativement faible. Ce qui n'est pas le cas de l'anion.

Nous utiliserons donc une base plus étendue (contenant plus de fonctions diffuses) pour l'oxygène: aug-cc-pV5Z (s, p, d, f, g et h).

Nous suivons les différentes étapes utilisées lors de l'étude de la molécule neutre CsO et de son cation. Nous étudions les états stables et métastables parmi les courbes de potentiel obtenues relativement aux états parents.

Les états électroniques excités de l'anion sont donnés pour la première fois. Aucun résultat expérimental ou théorique n'est à notre disposition pour comparaison.

II.6.1 Courbes de potentiel et spectroscopie de l'anion CsO^-

Nos calculs ne nous ont permis d'atteindre que les deux premières asymptotes. Nous regroupons dans le Tableau II-18, les limites de dissociation, leurs énergies relatives et la nature des états moléculaires qui corréleront vers ces asymptotes.

Limites de dissociation	Energies relatives calculées (eV)	Energies relatives expérimentales ^(a) (eV)	Etats moléculaires
$\text{Cs}(2S_g) + \text{O}^-(2P_u)$	0.00	0.00 ^(b)	$1,3(\Sigma^+, \Pi)$
$\text{Cs}(2P_u) + \text{O}^-(2P_u)$	1.29	1.38	$1,3(\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(2), \Delta)$

Tableau II-18: Limites de dissociation calculées et expérimentales des états moléculaires corrélatant vers les trois premières asymptotes du système CsO^-

^aReference [92].

^bUtilisé comme référence.

L'asymptote supérieure $\text{Cs}(^2\text{P}_u) + \text{O}(^2\text{P}_u)$ vers laquelle convergent les états moléculaires cités dans le Tableau II-18 est située en-dessous de l'asymptote $\text{Cs}(^2\text{P}_u) + \text{O}(^3\text{P}_u)$ du système neutre CsO et vers laquelle converge l'état fondamental du neutre $\text{X}^2\Sigma^+$.

Les courbes de potentiel calculées sont représentées dans la Figure II-24:

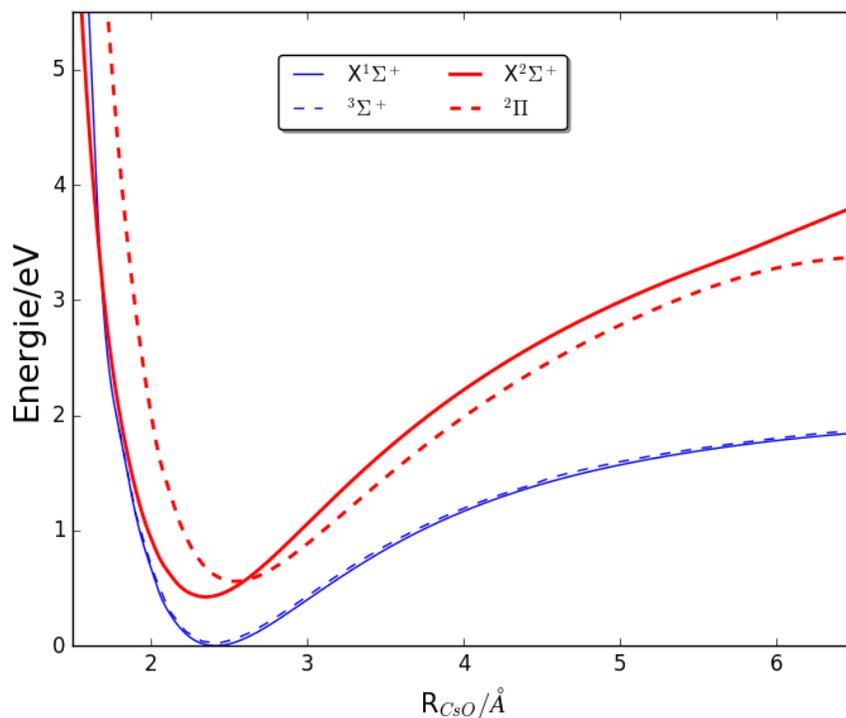


Figure II-24 : Courbes de potentiel du système CsO^- en fonction de la distance internucléaire (R_{CsO}). L'énergie de référence étant l'état ($\text{X}^1\Sigma^+$) à l'équilibre.

Nous avons calculé les deux états Σ les plus bas et les avons représenté avec les états du neutre pour montrer que ces états sont bien stables, puisqu'ils sont en dessous des états parents comme il sera détaillé dans le paragraphe II.6.2.

Le zoom dans l'intervalle d'énergie 0-1 eV montre la différence d'énergie entre les états $\text{X}^1\Sigma^+$ et $^1^3\Sigma^+$:

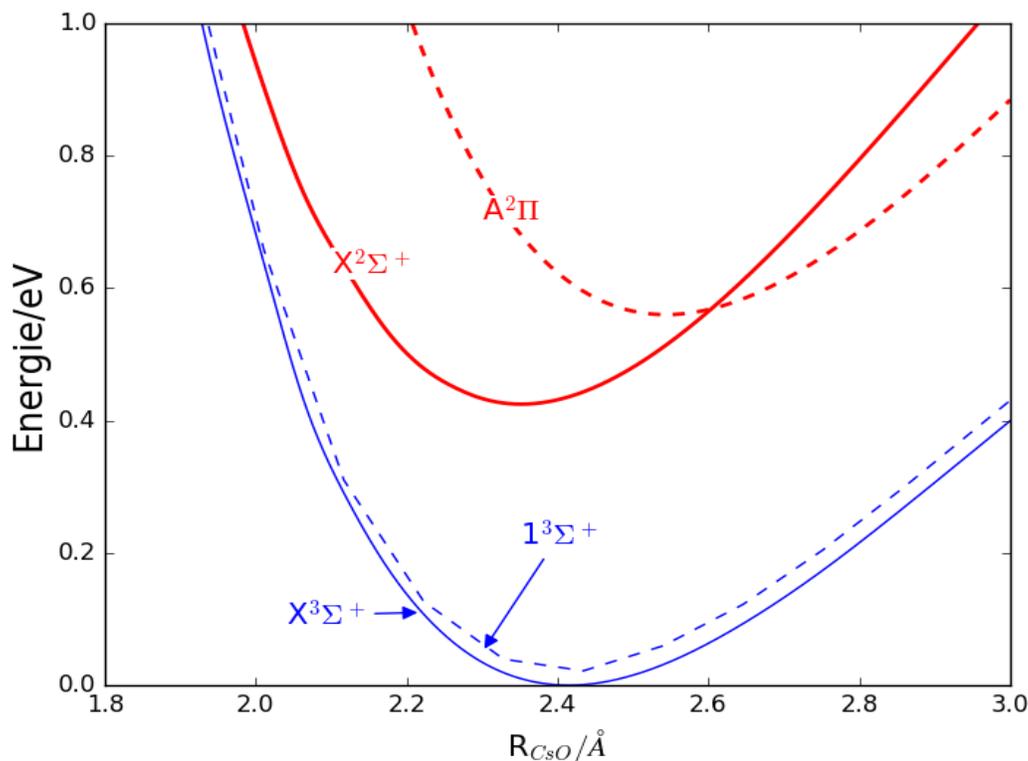


Figure II-25: Zoom de la Figure II-24 dans l'intervalle d'énergie 0-1 eV

Comme nous pouvons le remarquer, les deux états de l'anion sont très proches. La différence d'énergie entre ces deux états à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental est de l'ordre de 0.021 eV.

- **Etat fondamental $X^1\Sigma^+$**

La Figure II-25 montre que l'état fondamental de CsO^- est $X^1\Sigma^+$. Le minimum de cette courbe est situé à la distance $R \sim 2.413 \text{ \AA}$, géométrie comprise entre celle de l'état fondamental et du premier état excité du système neutre CsO .

Sarkas *et al.* [28], ont estimé cette distance à la température 700K et ont trouvé la valeur de 2.516 Å à travers une étude photo-électronique de l'anion. Ils ont déterminé l'affinité électronique et ont trouvé la valeur de $0,273 \pm 0,012 \text{ eV}$.

Ces auteurs ont estimé d'autres paramètres spectroscopiques:

- la fréquence harmonique ω_e égale à 275 cm^{-1} ; la valeur trouvée par nos calculs (304.8 cm^{-1}) est supérieure d'une valeur de 29.8 cm^{-1} ;

- la constante rotationnelle B_e égale à 0.1865 cm^{-1} ; nos calculs nous ont permis de trouver la valeur 0.2028 cm^{-1} et qui est supérieure de 0.016 cm^{-1} ;

- la profondeur du puits D_e trouvée est égale à 1.85 ± 0.15 eV. Si on tient compte de l'incertitude, notre valeur (2.08 eV) est différente de 0.08 eV.

En conclusion, notre choix des bases nous a permis de trouver des valeurs en assez bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous rassemblons dans le Tableau II-19 les valeurs des constantes spectroscopiques vibrationnelles et rotationnelles ainsi que la géométrie à l'équilibre et l'énergie au point zéro relatives à l'état fondamental et l'état $1^3\Sigma^+$.

Etats électroniques	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	ZPE	R_e
$X^1\Sigma^+$	304.8 ^(a) 275 ^(b)	5.89 ^(a)	0.599 ^(a)	0.2028 ^(a) 0.1865 ^(b)	0.00231 ^(a)	147.67 ^(a)	2.413 ^(a) 2.516 ^(b)
$1^3\Sigma^+$	302.1 ^(a)	2.05 ^(a)	0.004 ^(a)	0.1985 ^(a)	0.00174 ^(a)	162.09 ^(a)	2.439 ^(a)

^anotre calcul. ^bValeurs expérimentales Ref. [28].

Tableau II-19 : Constantes spectroscopiques des états électroniques Σ les plus bas du système CsO^- . Les géométries d'équilibre R_e sont exprimées en Å. Les constantes rotationnelles B_e et α_e , vibrationnelles ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et l'énergie de point zéro ZPE sont exprimées en cm^{-1} .

La différence entre la valeur expérimentale de la géométrie d'équilibre et celle trouvée par nos calculs est de l'ordre de 0.1 Å.

Dans le Tableau II-20 nous reportons les valeurs calculées de l'énergie de dissociation spectroscopique et les valeurs des énergies d'excitation adiabatique et verticale.

Etats électroniques	$D_e(D_0)$	T_e	T_v
$X^1\Sigma^+$	2.08 ^(a) (1.84±0.15 ^(b))	0.00	0.00
$1^3\Sigma^+$	2.06 ^(a)	0.02 ^(a)	0.02 ^(a)

^anotre calcul. ^bValeurs expérimentales Ref. [28].

Tableau II-20 : Energies d'excitation verticale (T_v , eV), énergies de transition (T_e , eV), énergie de dissociation spectroscopique (chimique) ($D_e(D_0)$, eV), et configuration électronique dominante des états électroniques Σ les plus bas du système CsO^- obtenues avec un calcul RCCSD(T).

La seule valeur disponible à notre connaissance est celle de la profondeur du puits de l'état fondamental calculé relativement à $\text{Cs}+\text{O}^-$. La valeur trouvée par notre calcul est en assez bon accord avec l'expérience.

Nous remarquons que les valeurs relatives à l'état fondamental trouvées par notre calcul sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales de Sarkas *et al.* [28].

II.6.2 Etude des états de l'anion et des états parents

Afin d'associer chaque état de l'anion à son état parent du neutre, nous reportons dans le Tableau II-21 les configurations dominantes des états calculés (ceux de l'anion et ceux du neutre).

Molécule	Etats électroniques	Configuration dominante
CsO	$X^2\Sigma^+$	(0.87) $5\sigma^1 2\pi^4$
	$A^2\Pi$	(0.90) $5\sigma^2 2\pi^3$
CsO ⁻	$X^1\Sigma^+$	(0.57) $5\sigma^1 6\sigma^1 2\pi^4$ & (0.39) $5\sigma^1 7\sigma^1 2\pi^4$
	$1^3\Sigma^+$	(0.82) $5\sigma^1 6\sigma^1 2\pi^4$

Tableau II-21 : Configurations dominantes des états électroniques les plus bas du système neutre CsO et des états Σ les plus bas de son anion CsO⁻, les nombres entre parenthèses représentent les coefficients CI de la configuration électronique dominante dans le calcul CASSCF.

La configuration électronique de l'état fondamental trouvée par notre calcul montre un mélange de $5\sigma^1 6\sigma^1 2\pi^4$ et $5\sigma^1 7\sigma^1 2\pi^4$. Un calcul CCD(T) confirme la non unicité de la configuration de cet état. Bauschlicher *et al.* [100], ont trouvé que, pour les monoxydes des alcalins, l'état fondamental est dominé par la structure saturée (*closed-shell*) ($1\sigma^2 2\pi^4 + 2\sigma^2 2\pi^4$).

En étudiant les résultats résumés dans le Tableau II-21, nous pouvons déduire que l'état électronique $X^2\Sigma^+$ est l'état parent des états $X^1\Sigma^+$ et $1^3\Sigma^+$ en liant un électron dans les orbitales de valence vacantes 6σ ou 7σ .

II.6.3 Stabilité et métastabilité du système moléculaire CsO⁻

La molécule sous l'effet de ses vibrations, peut perdre son état après un certain temps. On dit alors qu'elle présente des états métastables. Nous avons étudié la stabilité et métastabilité de la molécule dans ses différents états électroniques.

Un anion moléculaire est dit métastable dans un état électronique donné lorsqu'il satisfait les trois critères [101]:

- l'affinité électronique représente la difficulté à enlever un électron de la couche électronique

de l'anion pour obtenir un système neutre. Elle est égale à la différence entre l'énergie de l'état fondamental de la molécule neutre (parent) et celle de l'état fondamental de l'anion correspondant. Ainsi, une affinité électronique doit être positive i.e l'anion est en dessous de son parent neutre.

- la fonction d'onde associée à cet état doit présenter de faibles interactions avec les états du continuum électronique: le puits de potentiel de l'état de l'anion doit être suffisamment profond pour éviter que la moindre excitation ne le ramène dans l'état du neutre.
- le couplage spin-orbite entre l'état de l'anion et un état de transition possible du neutre doit être pratiquement nul: pas de croisement entre les courbes relatives à ces deux états.

D'après la Figure II.24, nous pouvons déduire ainsi que l'anion est stable dans les deux états électroniques $X^1\Sigma^+$ et $1^3\Sigma^+$.

Pour notre système, un calcul RCCSD(T) de l'état $1^3\Sigma^+$ a permis de déplacer la courbe obtenue avec un calcul MRCI+Q en énergie, d'une valeur égale à 0.023 eV. Cette procédure a été utilisée auparavant pour d'autres systèmes [101].

L'affinité électronique calculée est égale à 0.235 eV, valeur en bon accord avec celle trouvée expérimentalement par Sarkas *et al.* [28] et qui est égale à 0.273 ± 0.012 eV.

Conclusion

Bien que le monoxyde de césium ait été le sujet de plusieurs études théoriques, nous avons apporté notre contribution en confirmant la nature des états les plus bas mais aussi en trouvant d'autres états plus hauts en énergie et ce en utilisant une base récente. Cette dernière est construite à partir d'un pseudo-potentiel auquel ont été ajoutées des fonctions diffuses.

Nous avons déterminé les moments dipolaires et moments de transition de ce système pour les états les plus bas. En prenant en considérations l'effet du couplage spin-orbite, nous avons étudié les états convergeant vers les deux premières asymptotes.

Les ions de ce système ont été le sujet de très peu d'études théoriques ou expérimentales.

Nous avons utilisé les mêmes bases pour l'étude du cation: calcul des courbes de potentiel, moments dipolaires et de transition et couplage spin-orbite.

Pour permettre une certaine flexibilité lors de l'étude de l'anion, nous avons utilisé une base étendue pour l'oxygène. Nous avons étudié les états Σ les plus bas et trouvé que l'anion est stable dans ces états.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail est la détermination des caractéristiques spectroscopiques du système CsO et de ses ions.

Après avoir passé en revue, dans le premier chapitre, le formalisme utilisé pour la description des molécules diatomiques, nous avons, dans le second chapitre, traité le système CsO et ses ions.

Nous avons commencé par tester les bases relatives aux deux atomes Cs et O, nous permettant d'améliorer les résultats théoriques obtenus précédemment, et ce, en les comparant avec les données expérimentales disponibles. Une nouvelle base pour l'atome de césium a été utilisée. Elle est constituée d'un pseudo-potential auquel sont ajoutées des fonctions diffuses s, p, d, f, g et h. La base cc-pV6Z a été choisie pour l'oxygène avec les fonctions s, p, d, f et g. Grâce à ces bases, nous avons amélioré les valeurs des constantes spectroscopiques, mais nous sommes surtout parvenus à extraire des états moléculaires plus hauts en énergie et donc de trouver des états électroniques pour la première fois. Au voisinage du fond du puits de potentiel, les courbes d'énergie potentielle les plus basses coïncident assez bien avec celles trouvées dans la bibliographie.. Nous avons déduit, grâce au code NUMEROV, les valeurs des constantes spectroscopiques rotationnelles, des constantes spectroscopiques vibrationnelles et la valeur de la distance internucléaire d'équilibre. Les énergies d'excitation adiabatique et verticales ont été calculées. Tous ces résultats ont été comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature. Un accord satisfaisant a été obtenu.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de la variation des moments dipolaires de transition entre les trois états électroniques les plus bas obtenus avec un calcul MRCI. Nous avons déduit que la liaison de la molécule est principalement de nature ionique dans son état fondamental.

En utilisant l'hamiltonien de Breit-Pauli implanté dans ce code, nous nous sommes intéressés à l'effet du couplage spin-orbite sur l'allure et la nature des courbes d'énergie potentielle des états moléculaires convergeant vers les deux premières asymptotes de la molécule neutre CsO. L'état fondamental est l'état $1\Omega_{1/2}$. Nous avons observé un croisement évité entre cet état et l'état $2\Omega_{1/2}$. Ce dernier état et l'état $1\Omega_{3/2}$ sont le résultat de l'éclatement du premier état excité $A\Pi^2$ obtenu lors d'un calcul non relativiste. Nous remarquons que la première composante converge vers la première asymptote et la deuxième composante vers la deuxième asymptote. Et enfin, la valeur de la fréquence harmonique de l'état fondamental a été améliorée.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude du cation CsO⁺. Nous sommes parvenus à calculer pour la première fois toutes les courbes d'énergie potentielle convergeant vers les deux premières asymptotes et un état convergeant vers la troisième asymptote. Les différentes grandeurs calculées lors de l'étude du système neutre ont été calculées pour le cation. La comparaison avec les résultats expérimentaux ou théoriques n'a été possible que pour l'état fondamental et le premier état excité. La valeur de l'énergie d'ionisation que nous avons calculé et qui est égale à 6.722 eV est plus proche de la valeur expérimentale (6.22 eV) que celles trouvées théoriquement par d'autres calculs [26].

Nous avons par la suite, dans la troisième partie, étudié l'anion CsO^- . Pour plus de flexibilité, une base augmentée a été choisie pour l'atome d'oxygène. Seules sont disponibles la valeur expérimentale de la géométrie d'équilibre et les valeurs de quelques constantes spectroscopiques de l'état fondamental.

La donnée des configurations dominantes nous a permis de déduire les états parents des états électroniques de l'anion et d'étudier la stabilité du système dans ses différents états.

Et enfin, un calcul de l'affinité électronique en utilisant les courbes obtenues avec un calcul RCCSD(T), a abouti à une valeur de 0.235 eV après un déplacement des courbes d'une valeur d'énergie égale à 0.023 eV.

Les études théoriques faites sur les ions de CsO constituent une donnée précieuse pour de futures études expérimentales des ions.

Les différentes méthodes et la manipulation de différents programmes acquis dans l'étude du monoxyde de césium et de ses ions nous permettent d'explorer d'autres systèmes. Ce sera le cas de molécules froides ou interstellaires. Un grand nombre de ces molécules neutres et de quelques ions a été le sujet de nombreuses études. Cependant, certains systèmes anioniques n'ont été le sujet d'aucune étude théorique à notre connaissance. Les étapes de l'étude de CsO et de ses ions pourront être suivies pour compléter l'étude des dimères d'alcalins ou alcalino-terreux et de leurs ions. On peut citer comme exemple [103]: NaK^- , KRb^- , RbCs^- , KCs^- , Na_2K^- et K_2Cs^- dont les résultats expérimentaux sont disponibles mais aucune étude théorique n'a été faite à notre connaissance.

III. ANNEXES

Annexe I

Nous détaillons dans cette partie les instructions du fichier d'entrée (input) qui permet de calculer les courbes d'énergie sans couplage spin-orbite:

```

***,CsO
memory,200,M;          * mémoire réservée pour les calculs
gprint,basis,orbital,civector; * on demande au programme de faire sortir les
                                bases, les orbitales et les vecteurs CI

r= [4.4,4.44,4.5,4.6,4.7] * géométries (distances inter-nucléaires)

do i=1,#r               *début de la boucle

geometry={Cs;O,Cs,r(i)} * géométrie entre Cs et O; Cs étant l'origine

basis={spdfg,O,cc-pV6Z;c; * bases utilisées pour les calculs
ecp,Cs,ecp46mdf
s,Cs,67.9947,20.4124,12.5951,7.19224,4.30422,2.53843,1.55946,0.888624,0.548525,0.31236
3,0.171279,0.081917,0.04828,0.025861,0.015743,0.00944
c,1.16,0.000172,-0.001663,0.012637,-0.096191,0.344638,-0.253644,-0.497000,-
0.089973,0.410207,0.616716,0.331728,0.034394,-0.003101,0.001296,-0.000004,0.000106
c,12.12,1.0
c,13.13,1.0
c,14.14,1.0
c,15.15,1.0
c,16.16,1.0
p,Cs,18.8125,9.65886,5.80602,3.49196,1.74919,0.901228,0.524843,0.272771,0.135362,0.04
8358,0.028374,0.015799,0.008051
c,1.13,0.000393,-0.008263,0.038050,-0.015859,-
0.222623,0.027520,0.366981,0.490354,0.267500,0.038408,-0.015571,0.006621,-0.001379
c,10.10,1.0
c,11.11,1.0
c,12.12,1.0
c,13.13,1.0
d,Cs,0.054709,0.029698,0.018506,0.009446
f,Cs,0.51501,0.230949,0.060166
g,Cs,0.158133,0.07287
h,Cs,0.097128
s,Cs,1.8292,0.9758,0.5206,0.2777
p,Cs,5.9980,1.8930,0.5974,0.1885
d,Cs,1.4118,0.7721,0.4222,0.2309
f,Cs,6.4502,2.0631,0.9082
g,Cs,0.9736,0.5074
h,Cs,0.7781}

```

```

{rhf;wf,17,1,1;}
{multi;closed,4,1,1,0;occ,9,4,4,0;
wf,17,1,1;state,5;

wf,17,2,1;state,4;

wf,17,3,1;state,4;
wf,17,4,1;state,4;

wf,17,1,3;state,4;
wf,17,2,3;state,4;
wf,17,3,3;state,4;
wf,17,4,3;state,4;
maxit,40;expec2,lzz;
}

lam1(i)=lzlz(1)

{ci;closed,4,1,1,0;occ,9,4,4,0;core,3,1,1,0;wf,17,1,1;option,nstati=9;maxiter,200,600;state,5;s
ave,5100.2}

e2sim11(i)=energy(1)
e2sim11_dav(i)=energd(1)

{ci;core,3,1,1,0;closed,4,1,1,0;occ,9,4,4,0;wf,17,1,3;state,2;save,6100.2}

e4sim11(i)=energy(1)
e4sim11_dav(i)=energd(1)

table,r,e2sim11_dav,lam1,e2sim12_dav,lam2,e2sim13_dav,lam3,e2sim14_dav,lam4,e2sim15
_dav,lam5
enddo

```

*calcul RHF (on suppose que l'état fondamental est le premier état de symétrie1)
* calcul multi avec closed et occupied
* on demande 5 états dans la symétrie1 des doublets
* on demande 4 états dans la symétrie2 des doublets
* on demande 4 états dans la symétrie1 des quartets

*affichage des L_z^2 pour connaître la nature de l'état

* calcul ci avec closed, occupied, core, demande symétrie 1 doublet, nstati, itération max, demande 5 états et sauvegarde de la spin-orbitale à l'adresse 5100.2

*énergie MRCI
* énergie MRCI+Q

* calcul ci avec closed, occupied, core, demande symétrie 1 quartet, nstati, itération max, demande 2 états et sauvegarde de la spin-orbitale à l'adresse 6100.2

*énergie MRCI
* énergie MRCI+Q

*affichage des valeurs des géométries et des énergies correspondantes

Annexe II

Nous détaillons dans cette partie les instructions du fichier d'entrée (input) qui permet de calculer les courbes d'énergie avec couplage spin-orbite:

```

***,CsO
memory,200,M;          * mémoire réservée pour les calculs
gprint,basis,orbital,civector; * on demande au programme de nous faire sortir les
                                bases, les orbitales et les vecteurs CI

r= [4.4,4.44,4.5,4.6,4.7] * géométries (distances inter-nucléaires)

do i=1,#r               *début de la boucle

geometry={Cs;O,Cs,r(i)} * géométrie entre Cs et O; Cs étant l'origine

basis={spdfg,O,cc-pV6Z;c; * bases utilisées pour les calculs
ecp,Cs,ecp46mdf
s,Cs,67.9947,20.4124,12.5951,7.19224,4.30422,2.53843,1.55946,0.888624,0.548525,0.31236
3,0.171279,0.081917,0.04828,0.025861,0.015743,0.00944
c,1.16,0.000172,-0.001663,0.012637,-0.096191,0.344638,-0.253644,-0.497000,-
0.089973,0.410207,0.616716,0.331728,0.034394,-0.003101,0.001296,-0.000004,0.000106
c,12.12,1.0
c,13.13,1.0
c,14.14,1.0
c,15.15,1.0
c,16.16,1.0
p,Cs,18.8125,9.65886,5.80602,3.49196,1.74919,0.901228,0.524843,0.272771,0.135362,0.04
8358,0.028374,0.015799,0.008051
c,1.13,0.000393,-0.008263,0.038050,-0.015859,-
0.222623,0.027520,0.366981,0.490354,0.267500,0.038408,-0.015571,0.006621,-0.001379
c,10.10,1.0
c,11.11,1.0
c,12.12,1.0
c,13.13,1.0
d,Cs,0.054709,0.029698,0.018506,0.009446
f,Cs,0.51501,0.230949,0.060166
g,Cs,0.158133,0.07287
h,Cs,0.097128
s,Cs,1.8292,0.9758,0.5206,0.2777
p,Cs,5.9980,1.8930,0.5974,0.1885
d,Cs,1.4118,0.7721,0.4222,0.2309
f,Cs,6.4502,2.0631,0.9082
g,Cs,0.9736,0.5074
h,Cs,0.7781}

```

```

{rhf;wf,17,1,1;}
est
{multi;closed,4,1,1,0;occ,9,4,4,0;
wf,17,1,1;state,5;

wf,17,2,1;state,4;

wf,17,3,1;state,4;
wf,17,4,1;state,4;

wf,17,1,3;state,4;
wf,17,2,3;state,4;
wf,17,3,3;state,4;
wf,17,4,3;state,4;
maxit,40;expec2,lzz;
}
{lsint}

lam1(i)=lzlz(1)
l'état

{ci;closed,4,1,1,0;occ,9,4,4,0;core,3,1,1,0;wf,17,1,1;option,nstati=9;maxiter,200,600;state,5;s
ave,5100.2}

e2sim11(i)=energy(1)
e2sim11_dav(i)=energd(1)

e4sim11(i)=energy(1)
e4sim11_dav(i)=energd(1)

hlsdiag=[e2sim11_dav(i),e2sim12_dav(i),e2sim13_dav(i),e2sim14_dav(i),e2sim15_dav(i),e2
px1_dav(i),e2px2_dav(i),e2px3_dav(i),e2px4_dav(i),e2py1_dav(i),e2py2_dav(i),e2py3_dav(i)
),e2py4_dav(i),e2sim41_dav(i),e2sim42_dav(i),e2sim43_dav(i),e2sim44_dav(i),e4sim11_dav
(i),e4sim12_dav(i),e4px1_dav(i),e4px2_dav(i),e4px3_dav(i),e4py1_dav(i),e4py2_dav(i),e4py
3_dav(i),e4sim41_dav(i),e4sim42_dav(i),e4sim43_dav(i),e4sim44_dav(i)]

```

*calcul RHF (on suppose que l'état fondamental le premier état de symétrie1)

* calcul multi avec closed et occupied

* on demande 5 états dans la symétrie1 des doublets

* on demande 4 états dans la symétrie2 des doublets

* on demande 4 états dans la symétrie1 des quartets

* instruction pour interaction spin-orbite

*affichage des L_z^2 pour connaître la nature de l'état

* calcul ci avec closed, occupied, core, demande symétrie 1 doublet, nstati, itération max, demande 5 états et sauvegarde de la spin-orbitale à l'adresse 5100.2

*énergie MRCI

* énergie MRCI+Q

* calcul ci avec closed, occupied, core, demande symétrie 1 quartet, nstati, itération max, demande 2 états et sauvegarde de la spin-orbitale à l'adresse 6100.2

*énergie MRCI

* énergie MRCI+Q

*diagonalisation de l'hamiltonien après un calcul MRCI+Q

```
*calcul spin-orbite entre les différents états  
{ci;hlsmat,ls,5100.2,5200.2,5300.2,5400.2,6100.2,6200.2,6300.2,6400.2;print,HLS=2,VLS=1  
;}
```

```
*affichage des valeurs des géométries et des énergies  
correspondantes  
table,r,e2sim11_dav,lam1,e2sim12_dav,lam2,e2sim13_dav,lam3,e2sim14_dav,lam4,e2sim15  
_dav,lam5  
enddo
```

Annexe III

Ceci est un extrait du fichier de sortie (output) où on peut récupérer les valeurs des moment dipolaires, moments de transition électroniques et les valeurs des couplages spin-orbite.

Cette partie est relative à la géométrie d'équilibre $R = 4.44 \text{ \AA}$ de la molécule neutre CsO dans son état fondamental. Les couplages spin-orbite sont calculées entre cet état et les états de la deuxième symétrie (doublets)

PROGRAM * CI (Multireference internally contracted CI) Authors: H.-J. Werner, P.J. Knowles, 1987

Diagonal elements of H will be replaced by values from variable HLSDIAG

*** Spin-orbit calculation ***

Spin-orbit matrix elements

=====

* calcul des moments dipolaires des deux premiers états doublets Σ et des moments de transition électronique entre les états de la première symétrie:

Wavefunction restored from record 5100.2 Symmetry=1 S=0.5 NSTATE=5
Original energies: -94.882188 -94.697267 -94.697170 -94.680140 -94.650465
Replaced energies: -94.887264 -94.700665 -94.700527 -94.687448 -94.653590

!MRCI overlap	<1.1 1.1>	1.000000000000
!MRCI expec	<1.1 DMZ 1.1>	-3.351814409087 au = -8.518904465848 Debye
!MRCI trans	<1.1 DMZ 2.1>	-0.292333684396 au = -0.742989445588 Debye
!MRCI trans	<1.1 DMZ 3.1>	-0.000004339707 au = -0.000011029713 Debye
!MRCI trans	<1.1 DMZ 4.1>	-0.303085952586 au = -0.770317195374 Debye
!MRCI trans	<1.1 DMZ 5.1>	-0.000000170165 au = -0.000000432488 Debye
!MRCI trans	<2.1 DMZ 1.1>	-0.292333684396 au = -0.742989445588 Debye
!MRCI overlap	<2.1 2.1>	1.000000000000
!MRCI expec	<2.1 DMZ 2.1>	0.979266728492 au = 2.488884731800 Debye
!MRCI trans	<2.1 DMZ 3.1>	-0.000001663081 au = -0.000004226853 Debye

!MRCI trans	<2.1 DMZ 4.1>	0.015056904681 au =	0.038268327799 Debye
!MRCI trans	<2.1 DMZ 5.1>	-0.000000015174 au =	-0.000000038566 Debye
!MRCI trans	<3.1 DMZ 1.1>	-0.000004339707 au =	-0.000011029713 Debye
!MRCI trans	<3.1 DMZ 2.1>	-0.000001663081 au =	-0.000004226853 Debye

* calcul des couplages entre les états de la première symétrie doublets et la deuxième symétrie doublets

Bra-wavefunction restored from record 5100.2

Ket-wavefunction restored from record 5200.2

Symmetry of spin-orbit operator:	2
Symmetry of bra wavefunction:	1 S=0.5 MS=-0.5
Symmetry of ket wavefunction:	2 S=0.5 MS= 0.5

Spin-orbit matrix elements using full Breit-Pauli operator for internal part:

!MRCI trans	<1.1 LSY 1.2>	0.000500081819 au =	109.755272423924 cm-1
!MRCI trans	<2.1 LSY 1.2>	0.000466453575 au =	102.374726197332 cm-1
!MRCI trans	<3.1 LSY 1.2>	0.000483510316 au =	106.118248081359 cm-1
!MRCI trans	<4.1 LSY 1.2>	-0.000008159241 au =	-1.790746484931 cm-1
!MRCI trans	<5.1 LSY 1.2>	0.000044507830 au =	9.768339484622 cm-1
!MRCI trans	<1.1 LSY 2.2>	0.000042214504 au =	9.265012710774 cm-1
!MRCI trans	<2.1 LSY 2.2>	0.000080715495 au =	17.715003476642 cm-1
!MRCI trans	<3.1 LSY 2.2>	0.000091781394 au =	20.143687539329 cm-1
!MRCI trans	<4.1 LSY 2.2>	0.000466896656 au =	102.471971033235 cm-1
!MRCI trans	<5.1 LSY 2.2>	-0.000316895832 au =	-69.550595736221 cm-1
!MRCI trans	<1.1 LSY 3.2>	-0.000231682973 au =	-50.848534968477 cm-1
!MRCI trans	<2.1 LSY 3.2>	-0.000268006436 au =	-58.820613587322 cm-1
!MRCI trans	<3.1 LSY 3.2>	-0.000225813753 au =	-49.560389939085 cm-1
!MRCI trans	<4.1 LSY 3.2>	-0.000043249218 au =	-9.492106149526 cm-1
!MRCI trans	<5.1 LSY 3.2>	0.000005515644 au =	1.210543937539 cm-1
!MRCI trans	<1.1 LSY 4.2>	-0.000028441111 au =	-6.242102411995 cm-1
!MRCI trans	<2.1 LSY 4.2>	0.000249729476 au =	54.809284426016 cm-1
!MRCI trans	<3.1 LSY 4.2>	-0.000311132813 au =	-68.285759125217 cm-1
!MRCI trans	<4.1 LSY 4.2>	-0.000014189268 au =	-3.114184434448 cm-1
!MRCI trans	<5.1 LSY 4.2>	-0.000002881150 au =	-0.632339269005 cm-1

Annexe IV

Valeurs des énergies des niveaux vibrationnels (E en cm^{-1}) des états $X\Omega_{1/2}$, $A\Omega_{3/2}$ and $A\Omega_{1/2}$ de la molécule neutre CsO. L'énergie ΔG (en cm^{-1}) représente la différence en énergie entre deux niveaux vibrationnels successifs. Ces énergies sont données par rapport au minimum (à la géométrie d'équilibre) de chaque état:

Niveau Vibrational	$X^2\Sigma^+$		$A^2\Pi$		$X\Omega_{1/2}$		$A\Omega_{3/2}$		$A\Omega_{1/2}$	
	E	ΔG	E	ΔG	E	ΔG	E	ΔG	E	ΔG
0	167.3	167.3	156.1	156.1	165.6	165.6	156.4	156.4	154.0	154.0
1	498.3	331.0	465.8	309.7	497.1	331.4	466.9	310.4	459.8	305.8
2	825.3	327.0	772.1	306.2	827.4	330.3	774.2	307.2	768.9	309.0
3	1151.4	326.0	1075.4	303.2	1155.3	327.8	1078.6	304.3	1074.7	305.7
4	1475.9	324.5	1375.8	300.4	1480.7	325.4	1380.0	301.4	1376.2	301.4
5	1796.3	320.3	1673.4	297.5	1804.5	323.7	1678.4	298.3	1674.2	297.9
6	2111.3	315.0	1968.1	294.7	2124.6	320.1	1973.7	295.2	1969.3	295.1
7	2421.7	310.3	2260.0	291.8	2440.1	315.4	2266.0	292.3	2261.5	292.1
8	2728.4	306.7	2549.0	288.9	2751.6	311.5	2555.6	289.5	2551.0	289.4
9	3032.7	304.3	2835.1	286.0	3058.6	306.9	2842.6	286.9	2837.7	286.7
10	3335.6	302.8	3118.3	283.1	3360.4	301.7	3126.9	284.3	3121.9	284.1
11	3636.8	301.1	3398.6	280.3	3657.5	297.1	3408.5	281.6	3403.3	281.4
12	3935.6	298.7	3676.3	277.6	3951.2	293.6	3687.5	279.0	3682.2	278.8
13	4231.4	295.8	3951.2	274.9	4243.0	291.8	3963.9	276.3	3958.4	276.2
14	4524.1	292.7	4223.6	272.3	4533.8	290.7	4237.7	273.7	4232.0	273.5
15	4813.6	289.5	4493.4	269.8	4823.4	289.6	4508.9	271.1	4502.9	270.9
16	5100.1	286.4	4760.8	267.4	5111.5	288.1	4777.5	268.5	4771.4	268.4
17	5383.7	283.5	5025.8	264.9	5397.6	286.0	5043.5	266.0	5037.2	265.8
18	5664.6	280.9	5288.4	262.5	5681.2	283.6	5307.0	263.5	5300.6	263.3
19	5942.9	278.3	5548.4	260.0	5962.3	281.0	5568.1	261.0	5561.4	260.8
20	6218.8	275.8	5805.9	257.5	6240.7	278.4	5826.7	258.6	5819.9	258.4

Annexe V

Article: Electronic states of monocesium monoxide and its ions

Le travail détaillé dans ce mémoire a fait l'objet d'une publication dans *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. L'article figure dans l'annexe V.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jqsrt

Electronic states of monocation cesium oxide and its ions

Samira Koudjati^{a,b}, Bilel Mehnen^{b,c}, Sihem Azizi^{a,*}, Saida Ben Yaghlane^c, Ridha Ben Said^{d,*}, Roberto Linguerrri^{b,*}, Majdi Hochlaf^{b,*}^aLaboratoire de Physique Théorique, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Algeria^bUniversité Gustave Eiffel, COSYS, 5 Bd Descartes 77454, Champs sur Marne, France^cLaboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications LSAMA, Université de Tunis El Manar, Tunis, Tunisia^dDepartment of Chemistry, College of Science & Arts at Al Rass, Qassim University, Buraydah, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 February 2020

Revised 26 March 2020

Accepted 26 March 2020

Available online 22 April 2020

ABSTRACT

We applied advanced *ab initio* treatments and large atomic basis sets to characterize the cesium oxide diatomic molecule (CsO) and its cation (CsO⁺) and anion (CsO⁻). We computed the electronic potential energy curves (PECs) of the low-energy states of these species along the internuclear distance to study their stability and spectroscopy. For these states, we computed vertical and adiabatic excitation energies and we found that those characterized as stable are mostly mono-configurational in nature. By solving the nuclear motion problem, we deduced a set of accurate spectroscopic data, including equilibrium geometries, harmonic vibrational frequencies, rotational constants, anharmonic vibrational constants, and the patterns of vibrational levels. Furthermore, we investigated the effect of the spin-orbit coupling on the electronic states correlating to the two lowest dissociation limits of the neutral molecule. We found that the PECs of these states are affected by the spin-orbit interaction. The adiabatic ionization energy of CsO is determined to be 6.52 eV. We compute also a relatively small adiabatic electronic affinity for CsO of 0.235 eV. Both values are in fair agreement with the experimental measurements. Our data may be used to identify CsO, CsO⁻ and CsO⁺ in the laboratory or in oxygen- and cesium-rich media.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Alkali metal monoxide compounds are commonly present in high-temperature systems. They also play an important role in the promotion of catalytic reactions, in the oxidation enhancement of semiconductor surfaces and in the engineering of photocathodes [1]. In particular, cesium oxides play a crucial role in many practical photoemissive devices [1]. CsO-based materials are of great interest to the photodetection industry because of their relatively low work function (~1 eV) and its effect on electronic devices [1]. For this reason, they have been employed as effective surface coatings and interfacial layers for the production of high-performance photocathodes [2–6], thermionic energy converters [7–8], light-emitting devices [9] and solar cells [10]. Moreover, Cs is a good electron source in plasma heating modules [11], where CsO and CsO⁺ are possible impurities due to oxygen traces in the tokamak heating chambers [11,12]. In addition, the CsO molecule can result from the reaction of Cs and NO₂ [13]. Under both single col-

lision beam-gas and multiple collision conditions, Cs atoms can react with ozone (O₃) and nitrous oxide (N₂O) leading to chemiluminescent spectra that have been ascribed to CsO [14]. CsO is formed also upon co-deposition of Cs and O on Ru(0001) metal surface, where it was characterized thanks to its stretching frequency [15].

The spectroscopy of the CsO molecule has received considerable attention during the last forty years and a lot of work has been devoted to its study. Back in 1974, Lindsay and *al.* [16] have revealed the ²Σ⁺ nature of the ground state of this molecule after analysis of the electron spin resonance (ESR) spectrum of matrix trapped CsO. This was later confirmed by Yamada and Hirota [17] through the analysis of CsO microwave spectrum. A close-lying A²Π electronic state lies above the ground state, at only 0.135 ± 0.025 eV, as it was established by Sarkas et al. [18] via photoelectron spectroscopy of CsO⁻. Moreover, a second close-lying ²Π state of CsO (i.e. B²Π) was identified in the work of Woodward et al. [14]. These authors measured the emissions from this B²Π state lying at the fringes of the visible region, and showed that this excited state, similarly to other alkali monoxides, is weakly bound, low-lying and predominantly covalent. Theoretically, So et al. [19] have carried out, in 1975, calculations of the ground and first excited states of some alkali-metal monoxides (i.e. NaO, KO and RbO) at the HF level. They found that NaO, unlike KO and RbO, has a ²Π

* Corresponding authors.

E-mail addresses: sihemazizi@yahoo.fr (S. Azizi), bensaid.ridha@gmail.com (R. Ben Said), roberto.linguerrri@u-pem.fr (R. Linguerrri), hochlaf@univ-mlv.fr (M. Hochlaf).<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.107000>

0022-4073/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

ground state, while KO and RbO have both $^2\Sigma^+$ ground states, and showed, by means of population analysis, that these species are mainly ionic. Later on, Allison and al. [20], using *ab initio* correlated wave functions, investigated the ground state of the alkali-metal monoxides, explaining the observed inversion in the energetic ordering of the lowest $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$ states through the Li-Cs alkali series. Langhoff et al. [21] have calculated, at the SCF and CI level, the spectroscopic constants for the $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$ states of the alkali-metal monoxides, including CsO. These authors confirmed the previous findings concerning the symmetry of the ground electronic state in the alkali metal series, and found that the separation between the $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$ states depends more strongly on the atomic basis set than on the quality of the electron correlation treatment.

In 2001, Lee et al. [22] have studied the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states of the heavier alkali-metal monoxides and more recent studies [23–25] have been performed to further elucidate the electronic structure of CsO. In the studies by Lee et al. [22] and Badawi et al. [25], the coupled cluster approach has been used in conjunction with (quasi-)relativistic pseudopotentials for the Cs atom to account for relativistic effects. In the latter study, the standard enthalpy of formation at 298 K of CsO is calculated to be 17.0 kJ mol^{-1} . In the work by Zialenina et al. [24], accurate spectroscopic parameters for CsO were obtained from coupled cluster calculations, where scalar relativistic effects were introduced via the Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamiltonian.

While many authors have been interested in neutral CsO (see above), very few works are available for CsO^+ and CsO^- . So far, only the two above-mentioned theoretical studies by Lee et al. [22] and by Zialenina et al. [24] have been carried out on CsO^+ . These works treated the CsO^+ ($X^3\Sigma^-$ & $A^3\Pi$) cationic states using the RCCSD(T) coupled cluster approaches. As for the neutral species, relativistic effects were taken into account for the cation. They found that CsO^+ has a $^3\Sigma^-$ ground state and that the adiabatic ionization energy (AIE) of CsO is -6.8 eV , which is larger than the mass-spectrometric experimental determination (of 6.22 eV) by Butman et al. [26].

The CsO^- anion has been the main focus of only one experimental investigation by Sarkas et al. [18], where cesium monoxide anions were generated using an ion source. This work allowed the determination of a rather small value of $0.273 \pm 0.012 \text{ eV}$ for the adiabatic electronic affinity (AEA) of CsO. These authors found also that the ground state of CsO^- is of $^1\Sigma^+$ nature, and has a relatively deep potential well ($D_0 = 1.84 \pm 0.15 \text{ eV}$). For CsO^- , Sarkas et al. estimated also several spectroscopic parameters from their spectrum. More recently, CsO^- ions have also been observed in an experimental work by Franzreb and Williams [27].

In this paper, the low-energy states of CsO, CsO^+ and CsO^- are studied through advanced *ab initio* methods for electronic structure, where vertical and adiabatic excitation energies and sets of relevant spectroscopic constants for the bound electronic states of these species are deduced from the corresponding potentials. To elucidate the nature of these electronic states and to establish which among them will lead to intense electronic transitions in the UV-Vis region, we calculated dipole and transition moment functions for the considered states and studied their evolution along the internuclear distance. Furthermore, the mutual spin-orbit couplings have been calculated for CsO and CsO^+ using large scale *ab initio* approaches. The influence of the spin-orbit coupling on the shape of the calculated potentials and the deduced spectroscopic parameters is discussed.

2. Computational methods

In a preliminary study, we selected and compared suitable combinations of atomic basis sets and pseudopotentials for the Cs

atom, for the accurate prediction of energetic and spectroscopic properties of the investigated molecular species. For this task, we considered the ECP46MWB and ECP46MDF pseudopotentials [28,29]. We used the following combinations of pseudopotentials and basis sets: (i) with ECP46MWB the valence shell was described according to the [10s8p5d4f3g] contracted basis set, as in Ref. [22]; (ii) with ECP46MDF the [13s11p9d10f5g] set was adopted, as described in Ref. [30]; (iii) after the recent introduction by Hill et al. [31] of new correlation consistent basis sets for the relativistic pseudopotential ECP46MDF (denoted as cc-pCVnZ-PP $n = D, T, Q, 5$), our final choice consisted in the adoption of the ECP46MDF pseudopotential with the cc-pCV5Z-PP basis set of Ref. [29], where s, p, d, f, g and h orbitals describe the valence shell. For the oxygen atom, we selected the cc-pV6Z set [32] for the neutral and cationic species, while the aug-cc-pV5Z set [33,34] was selected for the anionic species, since in this case the inclusion of diffuse functions for oxygen is recommended. The latter basis set, although of quintuple-zeta quality, is good enough for the description of O in oxygen-containing molecular species, as is well established in the literature (see Ref. [34]). Hereafter, the atomic basis set used in the calculations for the neutral and cationic species will be simply denoted as basis-I, while basis-II will be used for the anion.

All electronic computations were performed using the MOLPRO program suite [30]. These calculations were done in the C_{2v} point group where the B_1 and B_2 representations were equivalently described. The PECs of the low-lying electronic states of CsO, CsO^+ and CsO^- were mapped using the complete active space self-consistent field (CASSCF) approach [35,36] followed by the internally contracted multi-reference configuration interaction (MRCI) method [37–39]. The Davidson correction [40] (MRCI+Q) was also added to the MRCI energies to partially correct for the lack of size-consistency of the MRCI wavefunction. This method is considered as the most accurate multireference procedure employed in this study, thus, in the following sections, all the discussions of results from multireference treatments will concern MRCI+Q calculations, unless otherwise stated. For the treatment of the spin-orbit coupling, the effective Breit-Pauli spin-orbit operator (H^{SO}) was used, as implemented in MOLPRO [41].

From the calculated PECs for the bound states, we used the Numerov algorithm package [42] to solve the nuclear motion problem using the method of Cooley [43]. Thus, we derived a set of relevant spectroscopic parameters using the derivatives of the potentials at equilibrium and second-order perturbation theory [42]. To obtain the vibrational energies, we also resolved the one-dimensional Schrödinger equation for the nuclear motion variationally [43]. For these tasks, we used our internally developed code.

The (R)CCSD(T) technique [44–47], as available in MOLPRO, has been used also for calibration purposes, in order to establish the accuracy of the MRCI+Q calculations for the spectroscopic parameters and, only in one case, to introduce an appropriate energy shift for the electronic states of CsO with respect to those of CsO^- , in order to get the correct relative position of their asymptotic dissociation limits at the MRCI+Q level (see below).

3. Results and discussion

3.1. CsO

Alkali oxides are characterized by the inversion of the ground-state symmetry from $^2\Pi$, as in LiO, to $^2\Sigma^+$, as in CsO [13,14]. Precisely, LiO [15,16], NaO [48] and KO [49] have a $^2\Pi$ ground state, while RbO [50] and CsO [17] possess a $^2\Sigma^+$ state. Indeed, the nature of their electronic ground state depends on the balance between long-range attractive electrostatic terms, that tend to favor the $^2\Pi$ state, and the Pauli repulsion terms, that favor the $^2\Sigma^+$ state at shorter internuclear distances. This was discussed widely

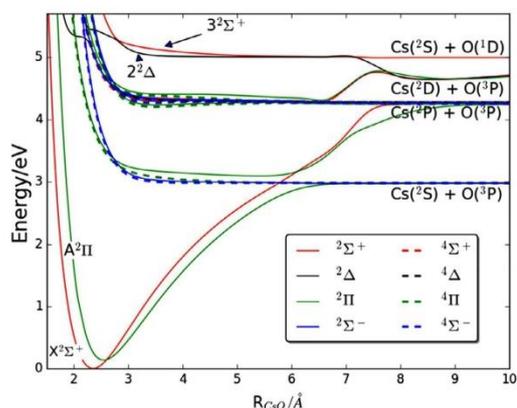


Fig. 1. Potential energy curves of CsO (Table S7) along the internuclear separation computed at the MRCI+Q/basis-I level (see section II for the basis set details). The reference energy corresponds to the minimum of the $X^2\Sigma^+$ state.

in the literature. We refer for instance to the recent work of Burton et al. [51].

Table S1 displays the correlation at large internuclear distances of the low-energy states of CsO to the corresponding dissociation limits (i.e. $Cs(^2S_g) + O(^1P_g)$, $Cs(^2P_u) + O(^3P_g)$, $Cs(^2D_g) + O(^3P_g)$ and $Cs(^2S_g) + O(^1D_g)$), along with the relative energy of the dissociation asymptotes. The energies of the above-mentioned four dissociation limits were determined by MRCI+Q calculations to be comprised within 2 eV and compare well with the experimental values from Ref. [52]. Our first task was to examine the effect of the electron correlation on the shape of the low-lying electronic states of CsO. For this molecule, Figure S1 displays the potential energy curves (PECs) of the three lowest electronic states ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ and $2^2\Pi$) calculated at the CASSCF, MRCI and MRCI+Q levels. These states correlate adiabatically to the $[Cs(^2S_g) + O(^1P_g)]$ and $[Cs(^2P_u) + O(^3P_g)]$ limits at large internuclear distances. Regardless of the adopted method, the $X^2\Sigma^+$ state is always crossed, at intermediate internuclear distances (i.e. $R_{CsO} \sim 2.6$ Å for MRCI+Q), by the $A^2\Pi$ state. From this picture we deduce that the CASSCF method is not adequate to accurately describe the crossing between the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states, since it is located at an R_{CsO} distance of around 3 Å, i.e. roughly 0.4 Å larger than the MRCI and MRCI+Q values, which should be more accurate as a result of the more advanced treatment of electron correlation. On the other hand, MRCI and MRCI+Q lead, as expected, to similar energies in the molecular region, but to different behavior at larger distances (R_{CsO} greater than 6 Å). The CASSCF curves are not suited for predicting vertical and adiabatic transition energies, as it was already pointed out in Ref. [53] for CsS. For instance, the vertical transition energy between the ground state and the $2^2\Pi$ state is severely underestimated by the CASSCF method.

Fig. 1 displays the PECs for the electronic states of CsO lying in the 0–6 eV energy domain. In line with previous theoretical and experimental works, we confirm that the electronic ground state of CsO is of $2^2\Sigma^+$ nature. The computed electronic states, of doublet and quartet multiplicities, complete the previous description given by Kaen et al. [23]. Among the added states $2^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$, $3^2\Pi$, $4^2\Pi$, $2^2\Sigma^-$, $3^2\Sigma^-$, $3^4\Pi$ and $3^4\Sigma^-$, only three are bound (i.e. $2^2\Sigma^+$, $3^2\Pi$ and $4^2\Pi$) and possess conventional shapes. Qualitatively, the lowest PECs of Fig. 1 compare rather well with those

obtained by Kaen et al. [23], with some exceptions. Notably, we remark that while the $1^4\Sigma^-$ state is bound in Ref. [23], it is repulsive in this work.

At medium and large internuclear distances, the wavefunctions of these electronic states are strongly mixed because of their mutual interactions. For instance, we identify several avoided crossings such as the one between $X^2\Sigma^+$ and $2^2\Sigma^+$ at $R_{CsO} \sim 7$ Å, between $3^2\Pi$ and $4^2\Pi$ at $R_{CsO} \sim 6.6$ Å, between $1^2\Delta$ and $2^2\Delta$ at $R_{CsO} \sim 2.23$ Å and between $1^2\Pi$ and $2^2\Pi$ at $R_{CsO} \sim 6.25$ Å. The latter avoided crossing is responsible for the unusual bowl-like shape of the $2^2\Pi$ state, which exhibits an unusually flat region extending from $R_{CsO} \sim 2.6$ up to ~ 6 Å. These PECs allow, for instance, for a better understanding of the formation of CsO in the excited $2^2\Pi$ state and the subsequent emission at the fringes of the visible region as it was shown experimentally by Woodward et al. [14]. Indeed, they found that this emission involves a deexcitation from a weakly bound state, of low energy and covalent in nature, which they identified as the $2^2\Pi$. In Fig. 1, this potential (second green curve from below) appears as a rather flat and shallow basin at around 3 eV above the ground state. This kind of bowl-like potential has been found also for the isoivalent species CsS [53], KS [55] and NaS [56].

Table 1 lists also the dominant electron configurations of the electronic states in the MRCI wavefunctions, together with their leading coefficients, as quoted at the equilibrium geometry of CsO ($X^2\Sigma^+$). It turns out that, in the molecular region, only the $1^4\Pi$, $1^4\Sigma^-$, $2^4\Pi$, $3^4\Pi$, $3^4\Sigma^-$ states are truly monoconfigurational in nature, while the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $3^2\Sigma^+$ states are only approximately monoconfigurational, and the remaining states, with leading coefficients of less than 0.85, are described by more or less complicated mixtures of excited electron configurations. This fully validates the use of the coupled cluster technique for the description of the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states, as performed in the present study.

In the molecular region, the dominant electron configurations of the two lowest states ($X^2\Sigma^+$ & $A^2\Pi$) correspond to the occupation of the 5σ and 2π molecular orbitals (MOs), mainly located on the oxygen atom, thus determining a substantial ionic (i.e. Cs^+O^-) character. For the other states, the dominant configurations correspond to the promotion of one electron from the 5σ or 2π MOs into the 6σ , 7σ or 3π MOs.

For the low-energy states of CsO, Table 1 lists the dissociation energies (D_e and D_0), and the vertical (T_v) and adiabatic (T_e) excitation energies from the ground state. The spectroscopic parameters deduced from our computed potentials are also displayed in Table 1 for the considered electronic states. Only for the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states coupled cluster computations are available. Concerning the harmonic vibrational frequencies, the experimental values for the ground state deduced by Yamada and Hirota from the microwave spectrum are available for comparison with our calculated parameters. As expected, the RCCSD(T) value is more accurate than the MRCI+Q one. Indeed, the differences between the calculated and experimental values are <0.5 cm^{-1} for the former and around -19 cm^{-1} for the latter. This is the typical accuracy that one could expect from MRCI calculations carried out for several electronic states in an energy window of 5–10 eV. Both theoretical approaches, on the contrary, lead to the same equilibrium distances for the $X^2\Sigma^+$ state, which are off by $+0.05$ Å from the experimental value. This discrepancy is reflected in the calculated values of the rotational constant, which are off by -0.01 cm^{-1} with both methods. Similarly as with the harmonic term, the first order anharmonic contribution to the vibrational energy ($\omega_e x_e$) is better described by the coupled cluster approach. The calculated differences with the experimental values are $+0.368$ cm^{-1} and 2.778 cm^{-1} using RCCSD(T) and MRCI+Q, respectively. We expect a similar accuracy in our computed values for the $A^2\Pi$ state. Here, again, the RCCSD(T) harmonic frequency is larger than the MRCI+Q

Table 1

MRCI+Q and RCCSD(T) calculated values (basis-I is used throughout) for equilibrium distances (R_e , in Å), rotational constants (B_e , α_e , in cm^{-1}), vibrational constants (ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, in cm^{-1}), dissociation energies (D_e , and D_0 in eV, D_0 in parenthesis), and vertical (T_v , in eV) and adiabatic (T_e , in eV) excitation energies for the lowest doublet and quartet electronic states of CsO. The dominant electron configurations and leading coefficients in the MRCI wavefunctions are also given.

State	Ref.	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	R_e	D_e (D_0)	T_v	T_e	Dominant electron configuration
$X^2\Sigma^+$	a)	337.8	-4.21	0.49	0.213	0.00078	2.352	4.28	0.00	0.00	(0.87) $5\sigma^1 2\pi^4$
	b)	357.2	1.8	0.004	0.213	0.00149	2.352	-	-	-	-
	c)	356.78	1.432		0.222	0.0013	2.300745(16)	-	-	-	-
	d)	286	-	-	-	-	2.67	2.18	-	-	-
	e)	334	-	-	-	-	2.425	(2.90)	-	-	-
	f)	340.4	0.86		0.216		2.337	(4.55)	-	-	-
	g)	323	-	-	0.199	-	2.434	-	-	-	-
$A^1\Pi$	b)	312	-	-	-	-	2.47	-	-	-	-
	i)	-	-	-	-	-	-	4.19	-	-	-
	a)	313.2	-1.56	0.005	0.182	0.00129	2.541	2.85	0.13	0.26	(0.90) $5\sigma^2 2\pi^3$
	b)	326.8	1.62	0.004	0.184	0.00131	2.533	-	-	-	-
	c)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1519	-
	d)	236	-	-	-	-	2.84	2.07	0.105	-	-
	e)	319	-	-	-	-	2.561	0.09919	-	-	-
f)	324.7	1.40		0.185		2.526	(2.96)	0.16527	-	-	
$1^4\Pi$	g)	297	-	0.174	-	-	2.604	0.153463994	-	-	-
	h)	299	-	-	-	-	2.64	0.090	-	-	-
	i)	-	-	-	-	-	-	-	3.89	-	(0.99) $5\sigma^1 6\sigma^1 2\pi^3$
$2^2\Pi$	a)	45.3	0.45	0.08503	0.040	0.00126	5.406	1.17	3.09	3.93	(0.81) $5\sigma^1 6\sigma^1 2\pi^3$
	b)	92	-	-	0.125	-	3.066	-	-	-	-
$1^4\Sigma^-$	a)	-	-	-	0.078	-	-	-	-	4.37	(0.99) $5\sigma^2 6\sigma^1 2\pi^2$
	b)	72	-	-	-	-	3.79	-	2.6661	-	-
$1^2\Sigma^-$	a)	-	-	-	-	-	-	-	-	4.41	(0.81) $5\sigma^2 6\sigma^1 2\pi^2$
	b)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.06	(0.70) $5\sigma^1 2\pi^3 3\pi^1$
$4^2\Sigma^-$	a)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.08	(0.57) $5\sigma^1 2\pi^3 3\pi^1$
	b)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.09	(0.57) $5\sigma^1 2\pi^3 3\pi^1$
$2^2\Sigma^+$	a)	176.9	-53.79	6.57	0.021	0.01026	7.423	0.46	4.29	5.09	(0.70) $5\sigma^1 2\pi^3 3\pi^1$
	b)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.09	(0.70) $5\sigma^1 2\pi^3 3\pi^1$
$2^4\Sigma^-$	a)	55.8	7.62	3.13	0.097	0.00252	3.483	0.01	4.25	5.11	(0.70) $5\sigma^1 2\pi^3 3\pi^1$
	b)	179	-	-	0.172	-	3.425	-	-	-	-
$2^2\Sigma^-$	a)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.12	(0.57) $5\sigma^1 2\pi^3 3\pi^1$
	b)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.12	(0.99) $5\sigma^1 7\sigma^1 2\pi^3$
$2^4\Pi$	a)	72.3	-2.84	0.03	0.097	0.00342	3.495	0.07	4.20	5.23	(0.55) $5\sigma^1 7\sigma^1 2\pi^3$
	b)	66.2	-3.34	0.005	0.095	0.00391	3.520	0.04	4.24	5.23	(0.30) $5\sigma^1 2\pi^2 3\pi^1$
$3^2\Pi$	a)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.44	(0.85) $5\sigma^2 6\sigma^1 2\pi^2$
	b)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.53	(0.99) $5\sigma^2 2\pi^2 3\pi^1$
$4^2\Pi$	a)	187.2	-29.61	1.83	0.028	0.00007	6.526	0.43	4.32	5.56	(0.48) $5\sigma^2 2\pi^2 3\pi^1$
	b)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.56	(0.33) $5\sigma^1 7\sigma^1 2\pi^3$
$3^4\Sigma^-$	a)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.59	(0.99) $5\sigma^2 7\sigma^1 2\pi^2$
	b)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.64	(0.81) $5\sigma^2 7\sigma^1 2\pi^2$
$2^2\Delta$	a)	-	-	-	-	-	-	-	-	6.37	(0.84) $6\sigma^1 2\pi^4$
	b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a From present MRCI+Q computations (see text for details).

^b From present RCCSD(T) calculations (see text for details).

^c Expt. Ref. [17].

^d CI calc., Ref. [20].

^e SCF calc., Ref. [21].

^f RCCSD(T) calc., Ref. [22].

^g MRDSCI calc., Ref. [23].

^h CCSD calc., Ref. [54].

ⁱ SCF calc., Ref. [54].

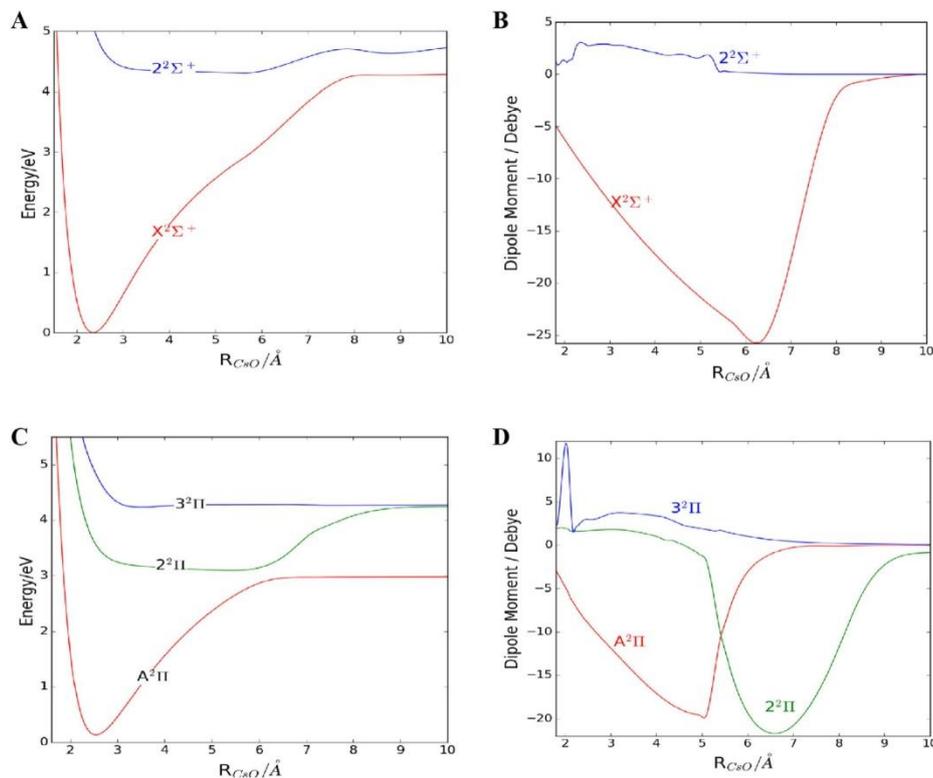


Fig. 2. Potentials energy curves and the corresponding dipole moments (Table S8) of the lowest $2\Sigma^+$ (in A and B) and of the 2Π (in C and D) states of CsO along the internuclear distance. Energies are given with respect to the CsO ($X^2\Sigma^+$) energy minimum.

one by around 14 cm^{-1} , while a rather good agreement is obtained with the two approaches for the equilibrium distance, with an absolute difference of only 0.008 \AA . Results for the excited states of higher energy will be of similar or lower accuracy, due to the non-standard shapes of these potentials and to the numerous couplings and interactions with other close-lying states (cf. Fig. 1).

The avoided crossing between the $X^2\Sigma^+$ and $2^2\Sigma^+$ states at large internuclear distance ($R_{\text{CsO}} \sim 7\text{ \AA}$) is responsible for the unusual shape of the upper state. Also, a large dipole moment is computed for $X^2\Sigma^+$, signature of the ionic character of the Cs–O bond in this electronic state. The dipole moment function of CsO ($X^2\Sigma^+$) (Fig. 2) reveals that the Cs–O bond possesses a $\text{Cs}^{q+}\text{O}^{q-}$ polarization. A Mulliken population analysis shows that $q \sim 0.79$ at the MRCI level. As said above, another avoided crossing exists between the $A^2\Pi$ and the $2^2\Pi$ states at $R_{\text{CsO}} \sim 6.25\text{ \AA}$. According to the dipole moment function of CsO ($2^2\Pi$) (Fig. 2), the Cs–O bond in $2^2\Pi$ is mostly covalent and smaller than that of CsO in $X^2\Sigma^+$. Fig. 2 shows that these dipole moments vanish at large R_{CsO} . This is due to the change in the wavefunctions of the corresponding electronic states. Indeed, these states are dominantly described by the Cs^+O^- configuration in the molecular region and by the $\text{Cs} + \text{O}$ one (neutral atoms) at large internuclear separations.

The transition moment functions between the $2^2\Pi$ state and the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ and $3^2\Pi$ states have been calculated at the MRCI+Q level. Fig. 3 displays the variations of the corresponding

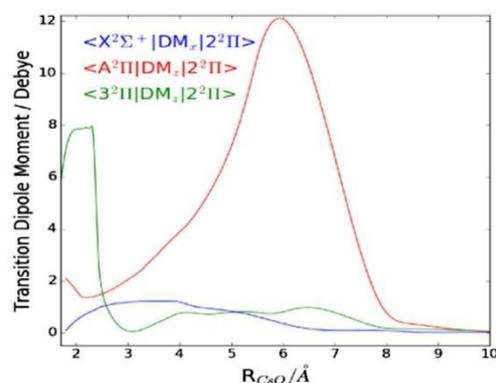


Fig. 3. MRCI+Q transition moments (Table S8) along the internuclear separation between the $2^2\Pi$ and the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ and $3^2\Pi$ states.

quantities along the internuclear separation (R_{CsO}). These transition moments vanish at large R_{CsO} distances. In the molecular region, the transition moment between the $A^2\Pi$ and $2^2\Pi$ states is rather

large, peaking at about 12 D at $R_{\text{CsO}} \sim 6 \text{ \AA}$. A similar behavior has been reported for the isovalent species KO [57].

The calculations of the spin-orbit state energies of CsO have been performed at the MRCl+Q level, where all the vectors correlating to the three lowest dissociation asymptotes from previous state-averaged CASSCF computations have been used for the multi-reference configuration interaction treatment. The MRCl+Q energies have been taken as diagonal terms in the H^{SO} matrices instead of the MRCl energies. This ansatz accounts for 19 Λ - Σ electronic states resulting in 44 Kramers doublets corresponding to 22 fine structure states with $\Omega = 1/2, 3/2$ and $5/2$.

Fig. 4 displays the non-vanishing spin-orbit coupling integrals between the investigated electronic states. These integrals, calculated in Cartesian coordinates, are specified in Table S2. Fig. 4 shows that all couplings are quite constant in the 3–6 Å internuclear distance range, and exhibit rather regular and monotonic behaviors in the full range of internuclear distances, except for the $2^2\Sigma^+ - 3^2\Pi$ and $1^4\Pi - 1^4\Sigma^-$ couplings. These irregularities are probably due to abrupt changes in the nature of the electronic wavefunctions of the corresponding states with the CsO distance.

Geometry-dependent spin-orbit coupling constants ($A(R_{\text{CsO}})$) can be easily calculated from the diagonal spin-orbit matrix elements through the following formula [58]:

$$\langle \Lambda, \Sigma, \Omega | H^{\text{SO}} | \Lambda, \Sigma, \Omega \rangle = A(R_{\text{CsO}}) \Lambda \Sigma$$

where Λ , Σ and Ω are the orbital, spin and total angular momentum quantum numbers of the corresponding state.

To check the effect of the spin-orbit coupling on the spectroscopy of the low lying electronic states of CsO, we present in Fig. 5 the PECs of the Ω states in the 0–5 eV energy domain. In particular, this figure displays the $\Omega = 1/2, 3/2$ and $5/2$ components arising from the $A^2\Pi, 1^2\Sigma^-, 1^4\Sigma^-$ and $1^4\Pi$ states, correlating to the $\text{Cs}(^2S_g) + \text{O}(^3P_g)$ dissociation limit, and the $\Omega = 1/2$ and $3/2$ components arising from the $X^2\Sigma^+$ and $2^2\Pi$ states, correlating to the $\text{Cs}(^2P_u) + \text{O}(^3P_g)$ dissociation limit.

At low energies, the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states mutually cross in the attractive part of their potentials, close to the minimum of the $A^2\Pi$ state (see Fig. 1). In Table 2, we can see that the splitting of the two Ω components of the $A^2\Pi$ state is calculated to be 155.5 cm^{-1} at the equilibrium geometry. Fig. 5 shows that the $X\Omega_{1/2}$ PEC exhibits an inflection point at $R_{\text{CsO}} \sim 2.7 \text{ \AA}$.

This situation bears a close resemblance to the case of potassium monoxide, where the effect of the spin-orbit coupling has been inspected theoretically by Lee et al. [59] and experimental data were collected and analyzed by Burton et al. [51]. Here the same conclusions hold, namely that the two lowest $\Omega_{1/2}$ states originating from the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states will be strongly affected by the spin orbit interaction, forming an avoided crossing in the vicinity of the ground state energy minimum. The lowest $\Omega_{1/2}$ component will have more $X^2\Sigma^+$ character at shorter internuclear distances, while assuming $A^2\Pi$ character at larger ones. The opposite holds for the upper component. The $\Omega_{3/2}$ state, on the contrary, will remain very similar to the $A^2\Pi$ state. Therefore, the spectro-

Table 2
Spectroscopic parameters of the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states of CsO calculated at the MRCl+Q level, before and after considering the spin-orbit interactions. All values are in cm^{-1} , except R_e which is in Å.

	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$X\Omega_{1/2}$	$A\Omega_{3/2}$	$A\Omega_{1/2}$
T_e	0.0	1090.4	0.0	1144.9	1300.4
T_0	0.0	1079.2	0.0	1135.8	1288.8
ω_e	337.8	313.7	331.3	313.9	296.5
$\omega_e x_e$	4.21	2.11	0.44	1.82	6.41
R_e	2.35	2.54	2.35	2.54	2.54

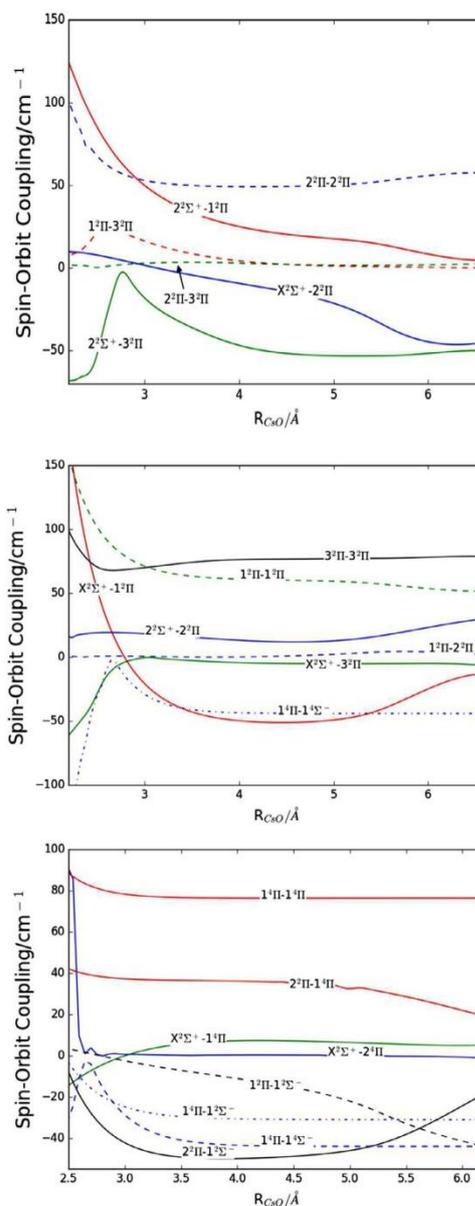


Fig. 4. Evolution of the spin-orbit couplings along the internuclear distance. See Table S2 for the definition of these terms.

scopic constants calculated on the $\Omega_{1/2}$ potentials will be rather different with respect to those obtained from the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states. A similar case was discussed recently by some of us for the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states of CsS, where the $\Omega_{1/2}$ potentials are perturbed close to their minima whereas the $\Omega_{3/2}$ potential remains almost unchanged [53]. While we observed an irregular evolution

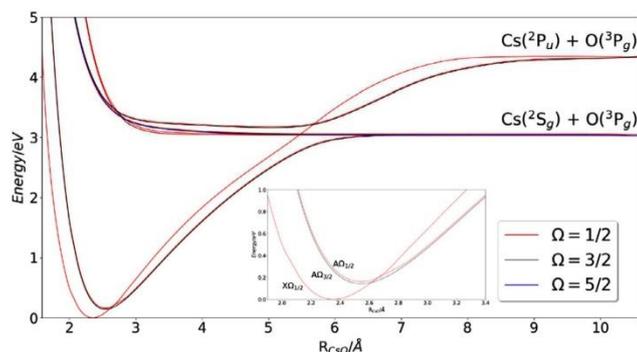


Fig. 5. MRCI+Q/basis-1 potential energy curves of the low-energy states of CsO calculated after considering the spin-orbit interaction. The inset corresponds to an enlargement in the 0–1 eV energy range.

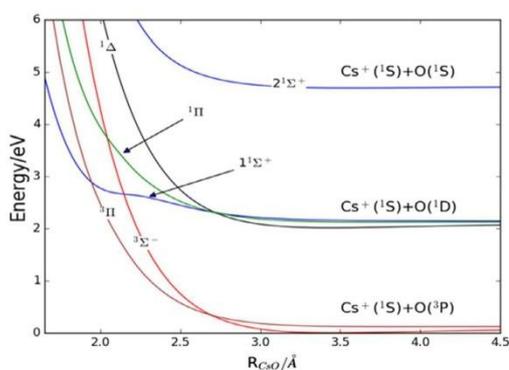


Fig. 6. MRCI+Q PECs (Table S9) of CsO^+ along the internuclear distance. The reference energy is that of $\text{CsO} (X^3\Sigma^-)$ at equilibrium.

of the spacing between successive vibrational levels (ΔG) after considering the spin-orbit interaction for CsS, Table S3 shows that this is not the case for CsO, since only slight perturbations of ΔG are observed here. This may be related to the fact that the crossing between the non-spin-orbit states is occurring in the vicinity of their respective potential energy minima. Indeed, the zero point energy levels of these states are located well above the crossing.

3.2. CsO^+ cation

Although many studies on neutral CsO exist, only three of them deal with the cation [22,24,26]. Here, for CsO^+ , we investigated the low-energy states correlating to the three lowest dissociation limits at large internuclear distances (see Table S4). As shown in Fig. 6, at the MRCI+Q level, only three of the six calculated states are weakly bound, i.e. $X^3\Sigma^-$, $1^1\Delta$ and $2^1\Sigma^+$, while the others are repulsive. Indeed the $X^3\Sigma^-$, $1^1\Delta$ and $2^1\Sigma^+$ electronic states possess potential minima at short internuclear distance (~ 3 Å). The depths of these potential wells are less than 0.12 eV.

The CsO^+ PECs are similar to those computed for the low energy potentials of the NaS^+ [56], NaO^+ [60] and LiS^+ [61] isovalent molecular ions. For XeO , another isovalent species to CsO^+ , it was found by Papanondylis [62], using the RCCSD(T)/aug-cc-

pV5Z method, that the lowest $^3\Sigma^-$ and the $^3\Pi$ states have similar shapes, while a deep potential well ($D_0 \sim 1.5$ eV) was calculated for the lowest $^1\Sigma^+$ state. However, the shallow potential well that we calculate for the lowest $^1\Sigma^+$ state of CsO^+ is in fair agreement with that computed by Papanondylis for the same state of XeS ($D_0 \sim 0.5$ eV). To validate our findings we performed additional computations for this CsO state using the CCSD(T) method and an all-electron basis set for Cs. The results depicted in Figure S2 confirm the shape of this state obtained with the pseudopotential-based approach.

Table 3 presents the equilibrium distance and rotational/vibrational spectroscopic constants of the lowest electronic states of CsO^+ . In the two aforementioned papers on CsO^+ [22,24], only the ground and first excited states were studied, where the only experimental data are the ground state equilibrium distance and ionization energy. Thus, based on this information, it is almost impossible to draw any reliable conclusion on the accuracy of our predictions. Note that the R_e values for the ground state computed by Lee et al. [22] and by Zialenina et al. [24] are closer to the experimental determination [26] than the present value. Table 3 gives also the dominant electronic configurations and excitation energies of the low-energy states of CsO^+ with respect to the ground state equilibrium energy of the neutral counterpart, as calculated at the MRCI+Q level. These electronic states of CsO^+ correspond to the ejection of one electron from the outermost MOs of CsO.

The calculated ionization energy of CsO has been determined as the difference between the energy minima of the neutral and cationic ground states corrected for the zero point vibrational energies (i.e., adiabatic IE, AIE). Our theoretical MRCI+Q value of 6.52 eV is in fair agreement with the earlier experimental value of 6.22 eV by Butman et al. [26], but closer to the previous theoretical predictions of 6.89 eV by Lee et al. [22] and 6.88 eV by Zialenina et al. [24]. The rather old experimental value by Butman et al. should be confirmed using state-of-art experimental techniques, such as HeI photoelectron spectroscopy or threshold photoelectron techniques coupled to synchrotron radiation sources [63,64].

In Fig. 7, we report the dipole moment functions of the ground and the first excited states of CsO^+ . The slight avoided crossing between $1^1\Sigma^+$ and $2^1\Sigma^+$ at $R_{\text{CsO}} \sim 2.5$ Å (see Fig. 6) is responsible for the onset of the drastic change of the corresponding dipole moment functions in the molecular region. At large internuclear distances, all calculated dipole moments decrease monotonically with R_{CsO} . In Fig. 7, we report also the transition dipole moments calcu-

Table 3

MRCI+Q/basis-I spectroscopic constants for the lowest electronic states of CsO^+ . We give the equilibrium distance (R_e , in Å), rotational constants (B_e , α_e , in cm^{-1}) and vibrational constants (ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, in cm^{-1}), dissociation energies (D_e , in eV), and vertical (T_v , in eV) and adiabatic (T_e , in eV) excitation energies of the low-energy states of CsO^+ . For these states, the dominant electron configurations and leading coefficients in the MRCI wavefunctions are given.

State	Ref.	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	R_e	D_e	T_e	T_v	Dominant electron configuration
$X^3\Sigma^-$	a)	76.53	2.52	0.026	0.096	0.00306	3.497	0.112	0.00	0.000	(0.99) $5\sigma^2 2\pi^2$
	b)	67.2	1.15		0.103	0.00030	3.383	0.129			
	c)	87					3.381				
	d)						3.29148				
$A^3\Pi$	a)				0.118	0.12602	3.161	0.001	0.111	0.120	(0.99) $5\sigma^1 2\pi^3$
	b)				0.092		3.573	0.003			
$^1\Delta$	a)	81.14	2.69	0.024	0.100	0.00311	3.434	0.103	2.018	2.02	(0.71) $5\sigma^2 2\pi^2$
$^1\Pi$	a)				0.136	0.14498	2.947			2.13	(0.70) $5\sigma^1 2\pi^3$
$1^1\Sigma^+$	a)									2.16	(0.79) $5\sigma^0 2\pi^4$
$2^1\Sigma^+$	a)	46.77	2.62	0.033	0.092	0.00471	3.582	0.031	4.71	4.71	(0.60) $5\sigma^0 2\pi^4$ (0.56) $5\sigma^2 2\pi^2$

^aPresent work.

^bCalc., Ref. [22].

^cCalc., Ref. [24].

^dExperimental value from Ref. [26].

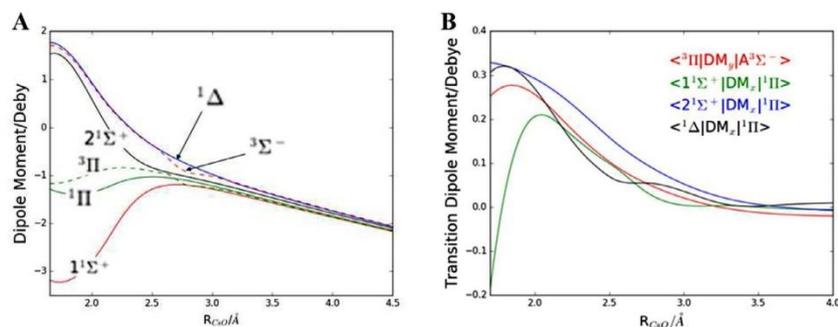


Fig. 7. Evolution of the MRCI+Q dipole moment functions (in A) and of the transition moments (in B) (Table S10) along the internuclear separation for the low-energy states of CsO^+ .

lated between the $X^3\Sigma^-$ and $A^3\Pi$ states and between the $^1\Pi$ and $^1\Delta$, $1^1\Sigma^+$ and $2^1\Sigma^+$ states. They all vanish at large R_{CsO} distances and present maxima at $R_{\text{CsO}} \sim 2$ Å.

Fig. 6 shows that the triplet states are crossing the singlets. At these crossings, spin-orbit conversion processes may take place. For elucidation, the spin-orbit integrals in Cartesian coordinates were evaluated using the wavefunctions between the lowest electronic states of CsO^+ . We display in Fig. 8 the non-vanishing spin-orbit integrals between them. This figure shows that most of the spin-orbit couplings are either decreasing or increasing between 1.5 and 2.7 Å and they are quite constant from 2.7 Å.

3.3. CsO^- anion

The two lowest dissociation asymptotes, their relative energies and the molecular states correlating to them at large internuclear distances are summarized in Table S6. Since oxygen has a rather large electron affinity of 1.46 eV [52], we remark that also the second lowest dissociation asymptote of CsO^- (i.e., $\text{Cs}(^2P_u) + \text{O}^-(^2P_u)$) is located below (-1.5 eV) the dissociation asymptote of CsO (i.e., $\text{Cs}(^2P_u) + \text{O}(^3P_g)$), to which the ground state of the neutral molecule correlates. Hence, all the singlet and triplet molecular states of the anion in Table S6 (not shown here) are bound at large internuclear distances.

At present, we computed the lowest singlet ($X^1\Sigma^+$) and triplet states ($1^3\Sigma^+$) of the negatively charged CsO^- ion. These computations were performed using the MRCI(+Q) method. Both states are

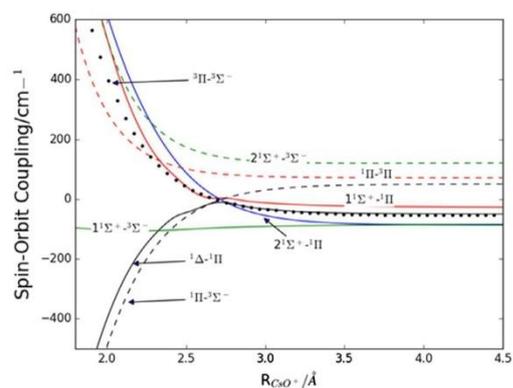


Fig. 8. Evolution of the spin-orbit coupling of CsO^+ along the internuclear distance. See Table S5 for the definition of these terms.

very close in energy (cf. Fig. 9, Table 4). Table 4 shows that the $X^1\Sigma^+$ state is multiconfigurational in nature since it is described at least by the $5\sigma^1 2\pi^4 6\sigma^1$ and $5\sigma^1 2\pi^4 7\sigma^1$ electron configurations, whereas Bauschlicher et al. [65] proposed a rather mono-

Table 4

Equilibrium distances (R_e , in Å), rotational constants (B_e and α_e , cm^{-1}), vibrational constants (ω_e , $\omega_e x_e$ and $\omega_e y_e$, in cm^{-1}), vertical (T_e , in eV) and adiabatic (T_v , in eV) and dominant electron configuration of the bound low-energy electronic states of CsO⁻.

State	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	R_e	D_e	T_e	T_v	Dominant Electron Configuration
$X^1\Sigma^+$	304.8 ^{a)} 275 ^{b)}	5.89 ^{a)}	0.599 ^{a)}	0.2028 ^{a)} 0.1865 ^{b)}	0.00231 ^{a)}	2.413 ^{a)} 2.516 ^{b)}	2.08 ^{c)} 1.84 ± 0.15 ^{b)}	0.00 ^{c)}	0.00 ^{c)}	(0.57) $5\sigma^1 2\pi^4 6\sigma^1$ and (0.39) $5\sigma^1 2\pi^4 7\sigma^1$ (0.82) $5\sigma^1 2\pi^4 6\sigma^1$
$1^3\Sigma^+$	302.1 ^{c)}	2.05 ^{c)}	0.004 ^{c)}	0.1985 ^{c)}	0.00174 ^{c)}	2.439 ^{c)}	2.06 ^{a)}	0.02 ^{c)}	0.02 ^{c)}	

^{a)}From present MRCI+Q computations (see text for details).

^{b)}Experimental value from Ref. [18].

^{c)}From present RCCSD(T) calculations (see text for details).

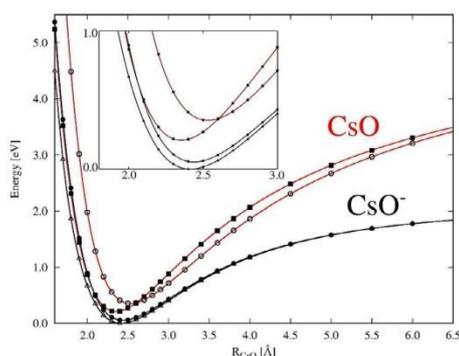


Fig. 9. MRCI+Q/basis-II potential energy curves of the electronic states of CsO⁻ (black lines) together with those of CsO ($X^2\Sigma^+$ & $A^2\Pi$) (red lines). The reference energy is that of CsO⁻ ($X^1\Sigma^+$) at equilibrium. These PECs were shifted as discussed in the text. The inset is an enlargement in the molecular region.

configurational character for the other alkali monoxide anions with dominant $5\sigma^2 2\pi^4$ or $6\sigma^2 2\pi^4$ configurations. This makes CsO⁻ unique. In contrast, the $1^3\Sigma^+$ state is dominantly described by the $5\sigma^1 2\pi^4 6\sigma^1$ electron configuration. Therefore, further computations using the RCCSD(T) technique were carried out for the triplet. The RCCSD(T) PEC of this triplet state was used to shift the MRCI+Q anionic curves (by about 0.023 eV, as done in Ref. [66]). The electron affinity was then deduced using the shifted MRCI+Q curve for the $X^1\Sigma^+$ state of the anion and the RCCSD(T) curve for the $X^2\Sigma^+$ curve of the neutral molecule.

Based on the dominant configurations of the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states in Table 1, we deduce that the former is the parent state of the $X^1\Sigma^+$ and the $1^3\Sigma^+$ states of the anion, resulting from the attachment of one electron to the 6σ or 7σ vacant molecular orbitals. The ground state for MO⁻ changes from $^3\Pi$ for LiO⁻ and NaO⁻ to $^1\Sigma^+$ for KO⁻ [67] and CsO⁻.

The calculated spectroscopic constants for the lowest states of CsO⁻ in Table 4 are in good agreement with those measured by Sarkas et al. [18]. For these electronic states, we report, in the same Table, dissociation energies, and vertical and adiabatic excitation energies. Also, a relatively small adiabatic electron affinity (AEA) of 0.235 eV (0.209 eV without the ZPE contribution) is calculated for CsO, in good agreement with the experimental value of 0.273 ± 0.012 eV obtained by Sarkas et al. [18] via photoelectron spectroscopy of CsO⁻. The vertical electron affinity is calculated to be 0.221 eV, that is very close to the adiabatic electron affinity. This is due to the rather similar R_e values for the ground states of the neutral and anionic species. The small adiabatic electron affinity calculated for CsO should be discussed, as it was done in Ref.

[68] for the ionization energies of metal oxides, in terms of the ionic character of the CsO⁻ anion in its ground state. Indeed, as clearly indicated by the positive sign of the calculated dipole moment vector (7.16 debye), the $X^1\Sigma^+$ state of this ion has Cs⁻O character. Thus, the AEA of CsO is consistent with the rather low value of 0.47 eV [52] for the electron affinity of Cs.

4. Conclusions

In the present work, we performed a systematic study of the low energy states of the CsO molecule and its CsO⁺ and CsO⁻ ions. We used multi-reference *ab initio* methods with large atomic basis sets to investigate their stability and mutual interactions. The stable states of CsO and CsO⁺ have been examined up to 6 eV above their ground state minima, while the two lowest singlet and triplet states of CsO⁻ are examined. To characterize these species in the examined energy range, we calculated vertical and adiabatic excitation energies for the low-energy states, and obtained, for the stable ones, a full set of spectroscopic constants, equilibrium geometries, harmonic frequencies, rotational and anharmonic vibrational constants. The calculated values are in reasonable agreement with the experimental ones and are better than other theoretical predictions. The electronic states correlating towards the first two dissociation limits of the neutral species are calculated with the inclusion of the spin-orbit coupling. Also, the spectroscopic parameters and vibrational level patterns of the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states are calculated with and without considering the spin-orbit interaction. We also provide information about the higher electronic states. Finally, the present data and findings should help in the experimental identification of CsO, CsO⁻ and CsO⁺ in their ground and electronically excited states. The comparison of highly resolved spectra to our theoretical data should represent a critical test for the *ab initio* methodologies used in this study.

Declaration of Competing Interests

There is no conflict of interest to declare

CRediT authorship contribution statement

Samira Koudjeti: Visualization, Investigation, Writing - original draft. **Bilel Mehnen:** Visualization, Investigation, Writing - original draft. **Sihem Azizi:** Supervision, Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Saida Ben Yaghlane:** Supervision, Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Ridha Ben Said:** Supervision, Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Roberto Linguerrri:** Supervision, Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Majdi Hochlaf:** Supervision, Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Acknowledgments

We would like to thank B. Levy, I. Demachy (France) and N.-E. Jaidane (Tunisia) for their help during the preparation of this work.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jqsrt.2020.107000.

References

- Band A, Albu-Yaron A, Livneh T, Cohen H, Feldman Y, Shimon L, Popovitz-Biro V, Lyahovitskaya R, Tenne R. Characterization of Oxides of Cesium. *J Phys Chem B* 2004;108:12360.
- Koller LR. Photoelectric Emission from Thin Films of Cesium. *Phys Rev* 1930;36:1639.
- Turnbull AA, Evans GB. Photoemission from GaAs-Cs-O. *J Phys D: Appl Phys* 1968;1:155.
- Uebbing J, James LW. Behavior of Cesium Oxide as a Low Work-Function Coating. *J Appl Phys* 1970;41:4505.
- Clark MG. Electronic structure of the activating layer in [III]-V-Cs-O negative-electron-affinity photoemitters. *J Phys D: Appl Phys* 1975;8:535.
- Su CY, Spicer WE, Lindau I. Photoelectron spectroscopic determination of the structure of (Cs,O) activated GaAs (110) surfaces. *J Appl Phys* 1983;54:1413.
- Giorgis V, Morini F, Zhu T, Robillard JF, Wallart X, Codron JL, Dubois E. Synthesis and characterization of low work function alkali oxide thin films for unconventional thermionic energy converters. *J Appl Phys* 2016;120:205108.
- Kim S, Lee M, Lee S, Jhi S. Super low work function of alkali-metal-adsorbed transition metal dichalcogenides. *J Phys: Condens Matter* 2017;29:315702.
- Chen M-H, Wu C-I. The roles of thermally evaporated cesium carbonate to enhance the electron injection in organic light emitting devices. *J Appl Phys* 2008;104:113713.
- Hoff A, Cruz-Cruz I, Siqueira MC, Machado KD, Hummelgen IA. Influence of an interfacial cesium oxide thin layer in the performance and internal dynamic processes of GaSe₉ solar cells. *Solar Energy* 2017;171:1.
- Mochalsky S. Modeling of the negative ion extraction from a hydrogen plasma source: application to ITER neutral beam injector PhD thesis, Uni552 versite. Paris-Sud; 2011.
- ITER 14. March 2015. <http://www.iter.org/sci#fusionfuels>
- Herm RR, Herschbach DR. Kinetics Molecular Beam. Reactions of Alkali Atoms with NO₂ and CH₃NO₂. *J Chem Phys* 1970;52:5783.
- Woodward JR, Hayden JS, Gole JL. Formation and characterization of a low-lying electronic state of the alkali monoxides LiO...CsO in the red and near infrared. *Chem Phys* 1989;134:395.
- Politano A, Chiarello G, Benedek G, Chulkov EV, Echenique PM. Vibrational spectroscopy and theory of alkali metal adsorption and co-adsorption on single-crystal surfaces. *Surf Sci Rep* 2013;68:305.
- Lindsay DM, Herschbach DR, Kwirean AL. ESR spectra of matrix isolated CsO and RbO molecules: ²Σ ground states and inner shell bonding. *J Chem Phys* 1974;60:315.
- Yamada C, Hirota E. The microwave spectrum of the cesium monoxide CsO radical. *J Chem Phys* 1999;111:9587.
- Sarkas HW, Hendricks JH, Arnold ST, Slager VL, Bowen KH. Measurement of the X²Σ⁺-A²Π splitting in CsO via photoelectron spectroscopy of CsO⁻. *J Chem Phys* 1994;100:3358.
- So SP, Richards WG. The electronic ground states of alkali monoxides. *Chem Phys Lett* 1975;32:227.
- Allison JN, Cave RJ, Goddard WA. Alkali oxides. Analysis of bonding and explanation of the reversal in ordering of the 2.Π₁ and 2.Σ_g states. *J Phys Chem* 1984;88:1262.
- Langhoff SR, ChW Bauschlicher, Patridge H. Theoretical study of the diatomic alkali and alkaline-earth oxides. *J Chem Phys* 1986;84:4474.
- Lee EPF, Lozeille J, Soldan P, Daire SE, Dyke JM, Wright TG. An ab initio study of RbO, CsO and FrO (X²Σ⁺; A²Π) and their cations (X³Σ⁻; A³Π). *Phys Chem Chem Phys* 2001;3:4863.
- Kaen D, Korek M, Abdulal SN. Electronic Structure of the Cesium Oxide Molecule CsO. *J Mod Phys* 2015;6:1889.
- Zialenina M, Kellö V, Černušák I. Ab Initio investigation of cesium monoxide of CsO and CsO⁺. In: Proceedings of student conference PriF, U.K, 2015, Slovakia. INIS; 2015.
- Badawi M, Xerri B, Canneaux S, Cantrel L, Louis F. Molecular structures and thermodynamic properties of 12 gaseous cesium-containing species of nuclear safety interest: Cs₂, CsH, CsO, Cs₂O, CsX, and Cs₂X₂ (X=OH, Cl, Br, and I). *J Nucl Mat* 2012;420:452.
- Butman MF, Kudin LS, Krasnov KS. The Mass-spectrometric determination of the proton affinity of the molecules M₂O (M=Na, K, Rb, Cs). *Russ J Inorg Chem* 1984;29:1228.
- Franzreb K, Williams P. Negative ion yield and sputter yield variations for Cs⁺ bombardment of Si with O₂ gas flooding. *Surf Interface Anal* 2011;43:129.
- Leininger T, Nicklass A, Kuchle W, Stoll H, Dolg M, Bergner A. The accuracy of the pseudopotential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X=K, Rb, Cs). *Chem Phys Lett* ;255:274.
- Lim IS, Schwerdtfeger P, Metz B, Stoll H. All-electron and relativistic pseudopotential studies for the group 1 element polarizabilities from K to element 119. *J Chem Phys* 2005;122:104103.
- MOLPRO version 2015 is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P.J. Knowles. For further details see <http://www.molpro.net>.
- Hill JG, Peterson KA. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. XI. Pseudopotential-based and all-electron relativistic basis sets for alkali metal (K-Fr) and alkaline earth (Ca-Ra) elements. *J Chem Phys* 2017;147:244106.
- Wilson AK, van Mourik T, Dunning TH. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. *J Mol Struct THEOCHEM* 1996;388:339.
- Dunning TH. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J Chem Phys* 1989;90:1007.
- Kendall RA, Dunning TH, Harrison RJ. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J Chem Phys* 1992;96:6796.
- Knowles PJ, Werner H-J. An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions. *Chem Phys Lett* 1985;115:259.
- Werner H-J, Knowles PJ. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence. *J Chem Phys* 1985;82:5053.
- Werner H-J, Knowles PJ. An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method. *J Chem Phys* 1988;89:5803.
- Knowles PJ, Werner H-J. An efficient method of coupling coefficients in configuration interaction calculations. *Chem Phys Lett* 1988;145:514.
- Shamasundar KR, Knizia G, Werner H-J. A new internally contracted multi-reference configuration interaction method. *J Chem Phys* 2011;135:054101.
- Langhoff SR, Davidson ER. Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule. *Int J Quant Chem* 1974;8:61.
- Berning A, Schweizer M, Werner H-J, Knowles PJ, Palmieri P. Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions. *Mol Phys*;98:1823.
- Numerov B. Puns Observatoire Central Astrophys Russ 1933;2:188.
- Cooley JW. An improved eigenvalue corrector formula for solving the Schrödinger equation for central fields. *Math Comput* 1961;15:363.
- Hampel C, Peterson K, Werner H-J. A comparison of the efficiency and accuracy of the quadratic configuration interaction (QCISD), coupled cluster (CCSD), and Brueckner coupled cluster (BCCD) methods. *Chem Phys Lett* 1992;190:1.
- Deegan MJO, Knowles PJ. Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open shell coupled cluster theories. *Chem Phys Lett* 1994;227:321.
- Knowles PJ, Hampel C, Werner H-J. Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions. *J Chem Phys* 1993;99:5219.
- Knowles PJ, Hampel C, Werner H-J. Erratum: "Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions. *J Chem Phys* 2000;112:3106.
- Yamada C, Fujitake M, Hirota E. Detection of the NaO radical by microwave spectroscopy. *J Chem Phys* 1989;90:3033.
- Hirota E. Recent Progress in High-Resolution Spectroscopic Studies on Transient Molecules. *Bull Chem Soc Jpn* 1995;68:1.
- Yamada C, Hirota E. The microwave spectrum of the rubidium monoxide RbO radical. *J Chem Phys* 1999;110:2853.
- Burton MA, Russ BT, Bucchino MP, Sheridan PM, Ziurys LM. The ground state of KO revisited: the millimeter and submillimeter spectrum of potassium oxide. *Phys Chem Chem Phys* 2019;21:21960.
- National Institute of Standards and Technology, 2017. <http://webbook.nist.gov>
- Elhadj Merabti K, Azizi S, Linguerrri R, Chambaud G, Mogren Al-Mogren M, Hochlaf M. Electronic and Vibrational Spectroscopy of CsS. *J Phys Chem A* 2018;122:5354.
- Laskowski BC, Langhoff SR, Siegbahn PEM. Theoretical determination of the X²Σ⁺ and A²Π potentials of CsO using relativistic effective core potentials. *Intern J Quant Chem* 1983;23:483.
- Hendaoui H, Linguerrri R, Chambaud G, Jaidane NE, Hochlaf M. Electronic and vibrational spectroscopy of the low-lying states of potassium mono-sulphide KS, and comparison in the series of MS (M=Li, Na, K, Rb, Cs). *Mol Phys* ;117:1653.
- Khadrif F, Hochlaf M. Theoretical calculations on the NaS and NaS⁺ radicals: electronic structure, spectroscopy and spin-orbit couplings. *Eur Phys J D* 2012;66:145.
- Langhoff SR, Patridge H, Bauschlicher CW. Theoretical study of the spectroscopy of the alkali oxides LiO, NaO, and KO. *Chem Phys* 1991;153:1.
- Lefebvre-Brion H, Field RW. The spectra and dynamics of diatomic molecule. Academic Press; 2004. ISBN: 9780124414563.
- Lee EPF, Soldan P, Wright TG. What is the ground electronic state of KO? *J Chem Phys* 2002;117:8241.
- Soldan P, Lee EPF, Gamblin SD, Wright TG. Photoionization of NaO (X²Π; A²Σ⁺) and the absorption/emission spectra of the lowest cationic states. *Phys Chem Chem Phys* 1999;1:4947.
- Khadrif F, Ndome H, Lahmar S, Ben Lakhdar Z, Hochlaf M. Theoretical investigations of the SH⁺ and LiS⁺ cations. *J Mol Spectrosc* 2006;237:232.
- Papakondylis A. Xenon oxides, sulfides, and oxysulfides. A theoretical ab initio investigation. *Comp Theo Chem* 2013;1015:15.
- Baer T, Tuckett RP. Advances in threshold photoelectron spectroscopy (TPES) and threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO). *Phys Chem Chem Phys* 2017;19:9698.
- Hochlaf M. Advances in spectroscopy and dynamics of small and medium sized molecules and clusters. *Phys Chem Chem Phys* 2017;19:21236.

- [65] ChW Bauschlicher Jr, Partridge H, Pettersson LGM. Franck–Condon factors for photodetachment from LiO^- , NaO^- , and KO^- . *J Chem Phys* 1993;99:3654.
- [66] Ben Yaghlane S, Lahmar S, Ben Lakhdar Z, Hochlaf M. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics Stable and metastable states of SN^- . *J Phys B: At Mol Opt Phys* 2005;38:3395.
- [67] Mintz B, Chan B, Sullivan MB, Buesgen T, Scott AP, Kass SR, Radom L, Wilson AK. Structures and Thermochemistry of the Alkali Metal Monoxide Anions, Monoxide Radicals, and Hydroxides. *J Phys Chem A* 2009;113:9501.
- [68] Wright TG, Ellis AM, Dyke JM. A study of the products of the gas-phase reactions $\text{M}+\text{N}_2\text{O}$ and $\text{M}+\text{O}_3$, where $\text{M}=\text{Na}$ or K , with ultraviolet photoelectron spectroscopy. *J Chem Phys* 1993;98:2891.

Supplementary Material

Electronic states of monocationic cesium monoxide and its ions

Samira Koudjeti, Bilel Mehnen, Sihem Azizi, Saida Ben Yaghlane, Ridha Ben Said, Roberto Linguerri and
Majdi Hochlaf

Table S1: Lowest dissociation asymptotes of CsO and molecular states correlating to them. Energies are in eV.

Dissociation limit	Relative calculated energies	Relative experimental energies ^{a)}	Molecular states
Cs(² S _g) + O ³ P _g)	0.00 ^{b)}	0.00 ^{b)}	^{2,4} (Σ^- , Π)
Cs(² P _u) + O ³ P _g)	1.30	1.39	^{2,4} (Σ^+ , $\Sigma^-(2)$, $\Pi(2)$, Δ)
Cs(² D _g) + O ³ P _g)	1.67	1.79	^{2,4} (Σ^+ , $\Sigma^-(2)$, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$, Φ)
Cs(² S _g) + O ¹ D _g)	1.98	1.97	² (Σ^+ , Π , Δ)

- a. Ref. [51].
b. Used as reference.

Table S2: Definition of the spin-orbit integrals of CsO as depicted in Figure 4.

$$\begin{aligned}
 i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 1^2\Pi \\
 i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 2^2\Pi \\
 i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 3^2\Pi \\
 i\langle 2^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Sigma^+ - 1^2\Pi \\
 i\langle 2^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Sigma^+ - 2^2\Pi \\
 i\langle 2^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=-0.5 | L_y S_y | 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Sigma^+ - 3^2\Pi \\
 i\langle 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 1^2\Pi - 1^2\Pi \\
 i\langle 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 1^2\Pi - 2^2\Pi \\
 i\langle 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 1^2\Pi - 3^2\Pi \\
 i\langle 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Pi - 2^2\Pi \\
 i\langle 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Pi - 3^2\Pi \\
 i\langle 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 3^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 3^2\Pi - 3^2\Pi \\
 i\langle 1^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_x S_x | 1^2\Sigma^-; S=-0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 1^2\Pi - 1^2\Sigma^- \\
 i\langle 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_x S_x | 1^2\Sigma^-; S=-0.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Pi - 1^2\Sigma^- \\
 i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_y S_y | 1^4\Pi; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 1^4\Pi \\
 i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_y S_y | 2^4\Pi; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 2^4\Pi \\
 i\langle X^2\Sigma^+; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_y S_y | 3^4\Pi; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= X^2\Sigma^+ - 3^4\Pi \\
 i\langle 1^4\Pi; S=1.5; \Sigma=1.5 | L_z S_z | 1^4\Pi; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= 1^4\Pi - 1^4\Pi \\
 i\langle 1^4\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_x S_x | 1^2\Sigma^-; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= 1^4\Pi - 1^2\Sigma^- \\
 i\langle 1^4\Pi; S=1.5; \Sigma=0.5 | L_x S_x | 1^4\Sigma^-; S=1.5; \Sigma=1.5 \rangle &= 1^4\Pi - 1^4\Sigma^- \\
 i\langle 2^2\Pi; S=0.5; \Sigma=0.5 | L_z S_z | 1^4\Pi; S=1.5; \Sigma=0.5 \rangle &= 2^2\Pi - 1^4\Pi
 \end{aligned}$$

Table S3: Pattern of the vibrational levels (E , in cm^{-1}) of $X\Omega_{1/2}$, $A\Omega_{3/2}$ and $A\Omega_{1/2}$ states of CsO. ΔG (in cm^{-1}) is the energy difference between two successive levels. These energies are given with respect to the energy minimum of each state. The total MRCI+Q energies at the equilibrium geometry of each state are $E(X^2\Sigma^+) = 94.88731026$ au, $E(A^2\Pi) = -94.88233643$ au, $E(X\Omega_{1/2}) = 94.88930218$ au, $E(A\Omega_{3/2}) = -94.88414996$ au and $E(A\Omega_{1/2}) = -94.88344125$ au.

Vibrational level	$X^2\Sigma^+$		$A^2\Pi$		$X\Omega_{1/2}$		$A\Omega_{3/2}$		$A\Omega_{1/2}$	
	E	ΔG	E	ΔG	E	ΔG	E	ΔG	E	ΔG
0	167.3	167.3	156.1	156.1	165.6	165.6	156.4	156.4	154.0	154.0
1	498.3	331.0	465.8	309.7	497.1	331.4	466.9	310.4	459.8	305.8
2	825.3	327.0	772.1	306.2	827.4	330.3	774.2	307.2	768.9	309.0
3	1151.4	326.0	1075.4	303.2	1155.3	327.8	1078.6	304.3	1074.7	305.7
4	1475.9	324.5	1375.8	300.4	1480.7	325.4	1380.0	301.4	1376.2	301.4
5	1796.3	320.3	1673.4	297.5	1804.5	323.7	1678.4	298.3	1674.2	297.9
6	2111.3	315.0	1968.1	294.7	2124.6	320.1	1973.7	295.2	1969.3	295.1
7	2421.7	310.3	2260.0	291.8	2440.1	315.4	2266.0	292.3	2261.5	292.1
8	2728.4	306.7	2549.0	288.9	2751.6	311.5	2555.6	289.5	2551.0	289.4
9	3032.7	304.3	2835.1	286.0	3058.6	306.9	2842.6	286.9	2837.7	286.7
10	3335.6	302.8	3118.3	283.1	3360.4	301.7	3126.9	284.3	3121.9	284.1
11	3636.8	301.1	3398.6	280.3	3657.5	297.1	3408.5	281.6	3403.3	281.4
12	3935.6	298.7	3676.3	277.6	3951.2	293.6	3687.5	279.0	3682.2	278.8
13	4231.4	295.8	3951.2	274.9	4243.0	291.8	3963.9	276.3	3958.4	276.2
14	4524.1	292.7	4223.6	272.3	4533.8	290.7	4237.7	273.7	4232.0	273.5
15	4813.6	289.5	4493.4	269.8	4823.4	289.6	4508.9	271.1	4502.9	270.9
16	5100.1	286.4	4760.8	267.4	5111.5	288.1	4777.5	268.5	4771.4	268.4
17	5383.7	283.5	5025.8	264.9	5397.6	286.0	5043.5	266.0	5037.2	265.8
18	5664.6	280.9	5288.4	262.5	5681.2	283.6	5307.0	263.5	5300.6	263.3
19	5942.9	278.3	5548.4	260.0	5962.3	281.0	5568.1	261.0	5561.4	260.8
20	6218.8	275.8	5805.9	257.5	6240.7	278.4	5826.7	258.6	5819.9	258.4

Table S4: Lowest dissociation asymptotes of CsO^+ and molecular states correlating to them. Energies are in eV.

Dissociation limit	Relative calculated energies	Relative experimental energies ^{a)}	Molecular states
$\text{Cs}^+(^1\text{S})+\text{O}(^3\text{P})$	0.00 ^{b)}	0.00 ^{b)}	$^3\Sigma^-, ^3\Pi$
$\text{Cs}^+(^1\text{S})+\text{O}(^1\text{D})$	2.07	1.96	$1^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^1\Delta$
$\text{Cs}^+(^1\text{S})+\text{O}(^1\text{S})$	4.60	4.19	$2^1\Sigma^+$

a. Reference [51].

b. Used as reference.

Table S5: Definition of the spin-orbit integrals of CsO^+ as depicted in Figure 8.

$$\langle 1^1\Sigma^+; S=0; \Sigma=0 | L_y S_y | 1^1\Pi; S=1; \Sigma=1 \rangle = 1^1\Sigma^+ - 1^1\Pi$$

$$\langle 2^1\Sigma^+; S=0; \Sigma=0 | L_y S_y | 1^1\Pi; S=1; \Sigma=1 \rangle = 2^1\Sigma^+ - 1^1\Pi$$

$$\langle 1^1\Delta; S=0; \Sigma=0 | L_y S_y | 1^1\Pi; S=1; \Sigma=1 \rangle = 1^1\Delta - 1^1\Pi$$

$$i \langle 1^1\Sigma^+; S=0; \Sigma=0 | L_z S_z | 3^1\Sigma^-; S=1; \Sigma=0 \rangle = 1^1\Sigma^+ - 3^1\Sigma^-$$

$$i \langle 2^1\Sigma^+; S=0; \Sigma=0 | L_z S_z | 3^1\Sigma^-; S=1; \Sigma=0 \rangle = 2^1\Sigma^+ - 3^1\Sigma^-$$

$$i \langle 1^1\Pi; S=0; \Sigma=0 | L_z S_z | 3^1\Pi; S=1; \Sigma=0 \rangle = 1^1\Pi - 3^1\Pi$$

$$i \langle 1^1\Pi; S=0; \Sigma=0 | L_x S_x | 3^1\Sigma^-; S=1; \Sigma=1 \rangle = 1^1\Pi - 3^1\Sigma^-$$

$$i \langle 3^1\Pi; S=1; \Sigma=0 | L_x S_x | 3^1\Sigma^-; S=1; \Sigma=1 \rangle = 3^1\Pi - 3^1\Sigma^-$$

Table S6: Lowest dissociation asymptotes of CsO⁻ and molecular states correlating to them. Computed relative energies are obtained at the MRCI+Q level of theory, as detailed in the text.

Dissociation limit	MRCI+Q	Exp. ^{a)}	Molecular states
Cs(² S _g) + O(² P _u)	0.00 ^{b)}	0.00 ^{b)}	^{1,3} (Σ^+, Π)
Cs(² P _u) + O(² P _u)	1.29	1.39	^{1,3} ($\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(2), \Delta$)

a. See Ref.[51].

b. Used as reference.

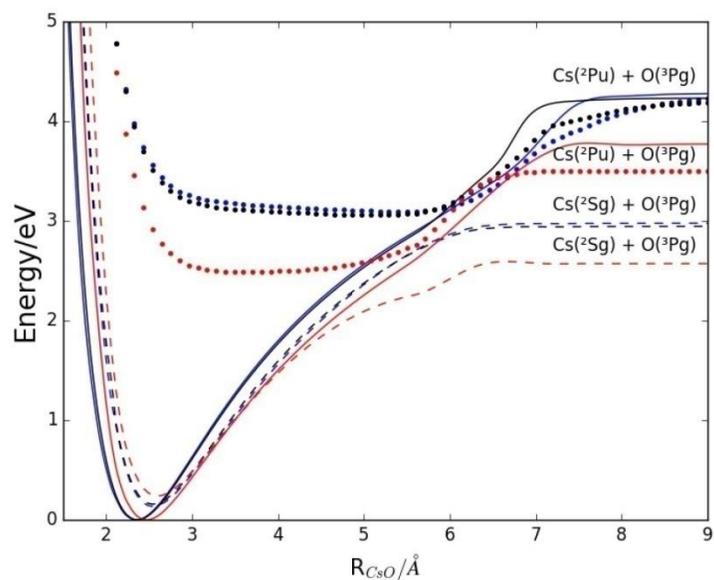


Figure S1: Potential energy curves of the $X^2\Sigma^+$ (solid lines), $A^2\Pi$ (long-dashed lines) and $2^2\Pi$ (dashed lines) states of CsO computed at the CASSCF (red lines), MRCI (black lines) and MRCI+Q (blue lines) levels. The reference energy corresponds to the minimum of the $X^2\Sigma^+$ state.

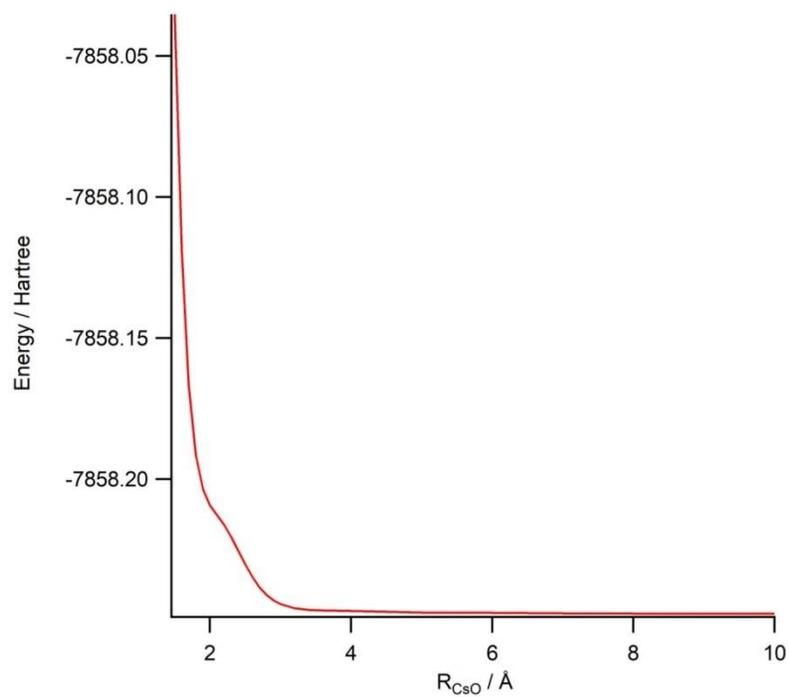


Figure S2:CCSD(T) computations of the $\text{CsO}^+(1^1\Sigma^+)$ state. We used the aug-cc-pVQZ-DK basis set for O and the cc-pVQZ-DK3 basis set for Cs.

Bibliographie

1. **D. Lambert.** *Apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles, étude de comparabilité inter-laboratoires et combinaison de données spectroscopiques.* PhD thèse, Université de Lausanne , 2017.
2. **F. Mocquard, M. Le Corvec, E. Stindel, D. Tande, S. Ansart.** *Intérêt de la spectroscopie infrarouge par ondes évanescentes dans le diagnostic des infections ostéo-articulaires,* 20es Journées Nationales d'infectiologie / Médecine et maladies infectieuses, 2019, Vol. 49, p. S82.
3. **A. GRATIEN.** *Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques.* PhD thèse, Ecole doctorale Science et Ingénierie, Matériaux, Modélisation et Environnement, Paris, 2008.
4. **M. Hochlaf.** *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2017, Vol. 19, p. 21236.
5. **S.M. Enzler.** <https://www.lenntech.fr/effet-de-serre/histoire-rechauffement-global> [En ligne]
6. **J.L. Dufresne.** *L'effet de serre: sa découverte, son analyse par la méthode des puissances nettes échangées et les effets de ses variations récentes et futures sur le climat terrestre.* Habilitation à diriger des recherches. CNRS, Université Pierre et Marie-Curie, Ecole Polytechnique, Ecole Normale Supérieure, 2009.
7. **M.L. Cain, R.A. Lu.** *Découvrir la biologie.* ed. Boeck Supérieur, 2006. p. 152.
8. **S. Azizi.** *Etude des propriétés électroniques de dimères d'alcalins . Application à la formation de molécules froides.* PhD thèse. Université de Paris, 2006.
9. **M. Benoit.** La réaction chimique la plus froide jamais observée livre l'un des secrets du couplage moléculaire. [En ligne] 03-12-2019. https://www.sciencesetavenir.fr/fondamental/materiaux/la-reaction-chimique-la-plus-froide-jamais-observee-livre-l-un-des-secrets-du-couplage-moleculaire_139523.
10. **S. Bai, X. Han, J. Bai, Y. Jiao, H.i Wang, J. Zhao.** *J. Chem. Phys.* 2020, Vol. 152, pp. 084302-1.
11. **D. DeMille, S. Sainis, J. Sage, T. Bergeman, S. Kotochigova, E. Tiesinga.** *Phys.Rev.Lett.* 2008, Vol. 100, p. 043202 .
12. **G. Guillon, P. Honvault, M. Lepers, F. Lique, T. Stoecklin.** *Collisions moléculaires en phase gazeuse.* Reflets de la Physique n°61 , *EDP sciences.* 2019, p. 26.
13. **S. VRANCKX.** *Étude dynamique de molécules diatomiques : Applications en astrochimie, en contrôle quantique et en quantum computing.* PhD thèse. Université Paris-Sud, École doctorale, 2014.
14. **J. N. Allison, R. J. Cave and W. A Goddard.** *J. Phys.Chem.* 1984, Vol. 88, p. 1262.
15. **R.R.Valiev, A.A.Berzhnoy, I.S.Gritsenko, B.S.Merzlikin, V.N.Cherepanov, T.Kurten, C.Wöhler.** *Astronomy and Astrophysics.* 2020, Vol. 633, p. A39.

16. E.P.F. Lee, T. G. Wright. *J. Phys. Chem. A*. 2003, Vol. 107, p. 7024.
17. E.P.F. Lee, P. Soldán, T.G. Wright. *Chem. Phys. Lett.* 2001, Vol. 347, p. 481.
18. P. Soldán, E.P.F. Lee, S.D. Gamblin, T.G. Wright. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, Vol. 1, p. 4947.
19. M. Burton, B. Russ, P.M. Sheridan, M. Bucchino, L.M. Ziurys. International Symposium on Molecular Spectroscopy. 2017. <https://www.ideals.illinois.edu/handle/2142/97110>.
20. C. W. Bauschlicher Jr., H. Partridge. *J. Chem. Phys.* 1993, Vol. 99, p. 3654.
21. Lee, E.P.F. *J. Chem. Phys.* 2002, Vol. 117, p. 8241.
22. D.M. Lindsay, D.R. Herschbach, A.L. Kwiran. *J. Chem. Phys.* 1974, Vol. 60, p. 315.
23. M.A. Burton, B.T. Russ, M.P. Bucchino, P.M. Sheridan, L.M. Ziurys. *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2019, Vol. 21, p. 21960.
24. S.P. So, W.G. Richards. *Chem.Phys.Lett.* 1975, Vol. 32, p. 227.
25. R.R.Valiev, A.A.Berzhnoy, B.F. Minaev, V.E. Chernov, V.N.Cherepanov. *Russian Physics Journal*. 2016, Vol. 59, 04, p. 536.
26. M. Zialenina, V. Kellö, I. ˇCernuřák. *Proceedings of student conference PriF, U.K.* 2015.
27. Band A. Albu-Yaron, A. Livneh, T. Cohen, H. Feldlman, Y. Shimon, I. Popovitz-Biro, V. Lyahovitskaya, R. Tenne. *J.Phys.Chem.* 2004, Vol. 108, p. 12360.
28. H.W. Sarkas, J.H. Hendricks, S.T. Arnold, V.L. Slager, K.H. Bowen. *J Chem Phys.* 1994, Vol. 100, p. 3358.
29. S. Mochalsky. *Modeling of the negative ion extraction from a hydrogen 550 plasma source: application to ITER neutral beam injector*. PhD thèse, Université Paris-Sud, 2011.
30. D.R. Hartree. *Z.Phys.* 1928, Vol. 61, p. 126.
31. H.J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K.R. Shamasundar, T.B. Adler, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A.H. <http://www.molpro.net>. [En ligne] Version 2010.
32. Punls, Numerov B. *Observatoire Central Astrophys. Russ.* 1933, Vol. 2, p. 188.
33. J.W. Cooley. *Math. Comput.* 1961, Vol. 15, p. 363.
34. E. Schrödinger. *Ann.Phys.* 1926, Vol. 79, p. 489.
35. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë. *Quantum Mechanics*. Paris : Hermann and John Wiley & Sons, Inc, 1977. Vol. I.

36. **N. Chéron.** *Rappels de chimie théorique.* 2011.
37. **M. Born, B. Oppenheimer.** *Ann. Phys.* 1927, Vol. 84, p. 457.
38. **D.R. Hartree.** *Proc. Cambridge Philos.* 1928, Vol. 24, p. 426.
39. **J.C. Slater.** *Phys. Rev.* 1930, Vol. 48, p. 35.
40. **J.C. Slater.** *Adv. Quantum Chem.* 1972, Vol. 6, p. 1.
41. **V. Fock.** *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1930, Vol. 24, p. 89.
42. **Roothaan, C. C. J.** *Rev. Mod. Phys.* 1951, Vol. 23, p. 69.
43. **M. Sbata.** *Application de la Chimie Quantique à la Spectroscopie Structurale et à la Dynamique Radiative de LaF+ et GaH.* PhD thèse, Lille, France, 1999.
44. **J.C. Slater.** *Phys. Rev.* 1930, Vol. 36, p. 57.
45. http://uel.unisciel.fr/chimie/modelisationII/modelisationII_ch04/co/modelisationII_ch04_2.html. [En ligne]
46. **G. Boucekkine.** *Introduction de fonctions de base excentrées dans la détermination de fonctions d'onde moléculaire "ab-initio" et application au calcul de grandeurs magnétiques et électriques.* PhD thèse, Université de Béjaia, 1988.
47. **S.F. Boys.** *Poc. Roy. Soc.* 1950, Vol. A200, p. 542.
48. **C. Chauvin.** *Les ondelettes comme fonctions de base dans le calcul de structure électronique.* PhD thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
49. **S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, E. Sakai et H. Tatewaki.** *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations.* Amsterdam : Elsevier, 1984.
50. **T.H. Dunning.** *J. Chem. Phys.* 1989, Vol. 90, p. 1007.
51. **B. Rosen.** *Spectroscopie électronique moléculaire.* Encyclopedia of physics. Spectroscopy I. s.l. : S. Flügge, 1964. Vol. XXVII.
52. **S. Sabor.** *Contribution à l'étude quantique du carbure de tungstène neutre (WC) et ionisé (WC^(+q), q=1, 2).* PhD thèse, Université Sidi Mohammed Ben Abdallah Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès, 2015.
53. **P.O. Löwdin.** *Advan. Chem. Phys.* 1959, Vol. 2, p. 207.
54. **P.O. Löwdin.** *Phys. Rev.* 1955, Vol. 97, p. 1474.
55. **B.O. Roos.** *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 1980, Vol. 14, p. 175.
56. **P.J. Knowles, H.J. Werner.** *Chem. Phys. Lett.* 1985, Vol. 115, p. 259.

57. **H.J. Werner, P.J. Knowles.** *J. Chem. Phys.* 1988, Vol. 89, p. 5803.
58. **P.J. Knowles, H.J. Werner.** *Chem. Phys. Lett.* 1988, Vol. 145, p. 514.
59. **P.G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, R. Shepard.** *Chem.Rev.* 2012, Vol. 112, p. 108.
60. **S. R. Langhoff, E. R. Davidson.** *Int. J. Quantum Chem.* 1974, Vol. 8, p. 61.
61. **J. Cizek.** *J. Chem. Phys.* 1966, Vol. 45, p. 4256.
62. **R.J. Bartlett.** *J. Phys. Chem.* 1989, Vol. 93, p. 1697.
63. **R.J. Bartlett.** *J. Phys. Chem.* 1989, Vol. 93, p. 1697.
64. **J. Cizek, J. Paldus.** *Phys. Scripta.* 1980, Vol. 21, p. 251.
65. **K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon.** *Chem.Phys.Lett.* 1989, Vol. 157, p. 479.
66. http://www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_theorique/Chapitres/chap_4.htm. [En ligne]
67. **P.M. Morse.** *Phys.Rev.* 1929, Vol. 34, p. 57.
68. **R.L. Cook.** *Microwave molecular spectroscopy.* Encyclopedie of Physical Science and Technology. Robert Meyers. Mississippi State University, 2003, p. 799.
69. **H. Lefebvre-Brion, R.W. Field.** *The spectra and dynamics of diatomic molecules.* 2004.
70. **E. Biemont.** *Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale.* Bruxelles . [éd.] De Boeck, 2008.
71. **G. Herzberg.** *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules.* [éd.] D. Van Nostrand Company Ltd. 1951.
<https://archive.org/details/molecularspectra032774mbp/page/n9/mode/2up>.
72. **G. Bontemps-Faure.** *Spectroscopie moléculaire:calcul de spectres, mesure des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques.* PhD thèse, Université Blaise Pascal Clermont Ferrand, 1997.
73. **R.R. Herschbach, D.R. Herm.** *J.Chem.Phys.* 1970, Vol. 52, p. 5783.
74. **R.C. Jr. Spiker, L. Andrews.** *J.Chem.Phys.* 1973, Vol. 58, p. 713.
75. **R.C. Jr. Spiker, L. Andrews.** *J.Chem.Phys.* 1973, Vol. 59, p. 1851.
76. **J.R. Woodward, J.S Hayden, J.L. Gole.** *Chem.Phys.* 1989, Vol. 134, p. 395.
77. **H.W. Sarkas, J.H. Hendricks, S.T.Arnold, V.L. Slager, K.H. Bowen.** *J Chem Phys.* 1994, Vol. 100, p. 3358.
78. **C. Yamada, E. Hirota.** *J Chem Phys.* 1999, Vol. 110, p. 2853.

79. **J.N. Allison, R.J. Cave, W.A. Goddard.** *J.Chem.Phys.* 1984, Vol. 88, p. 1262.
80. **B.C. Laskowski, S.R. Langhoff, P.E.M. Siegbahn.** *Intern J Quant Chem.* 1983, Vol. 23, p. 483.
81. **Y.S. Lee, W.C. Ermler, K.S. Pitzer.** *J. of Chem.Phys.* 1977, Vol. 87, p. 5861.
82. **S.R. Langhoff, Ch.W. Bauschlicher, H. Partridge.** *J Chem Phys.* 1986, Vol. 84, p. 4474.
83. **E.P.F. Lee, J. Lozeille, P.Soldan, S.E. Daire, J.M. Dyke, T.G. Wright.** *Phys. Chem. Chem.Phys.* 2001, Vol. 3, p. 4863.
84. **D. Kaeen, M. Korek, S.N. Abdulal.** *J. Mod. Phys.* 2015, Vol. 6, p. 1889.
85. **E.N Verkhoturov.** PhD Thèse, Moscow State University, 1977.
86. **M. F. Butman, L. S. Kudin, K. S. Krasnov, Zh. Neorg. Khim.** *Engl. Transl. Russ. J. Inorg. Chem.* 1984, Vol. 29, p. 1228.
87. **J. Grant Hill, K.A. Peterson.** *J.Chem.Phys.* 2017, Vol. 147, p. 244106.
88. **molpro.** <https://www.molpro.net/info/release/doc/manual.pdf>. [En ligne]
89. **P. Pulay.** *Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory.* *Mol. Phys.* 1969, Vol. 17, p. 197–204.
90. **P. Pulay.** *Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. II. Force constants of water.* *Mol. Phys.* 1970, Vol. 18, p. 473-480.
91. **P. Pulay.** *Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries. III. Second-row hydrides.* *Mol. Phys.* 1971, Vol. 21, p. 219–339.
92. **NIST.** https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html. [En ligne]
93. **D.J. Truhlar.** *Potential Energy Surfaces.* Encyclopedia of Physical Science and Technology. R.Meyer.2003, p. 9.
94. **K.E. Merabti, S. Azizi, R. Linguerri, G. Chambaud, M.M. Al-Mogren, M. Hochlaf.** *J.Phys.Chem.A,* 2018, Vol. 122, p.5354.
95. **H. Hamza, R. Linguerri, G. Chambaud, N.E. Jaidane, M. Hochlaf.** *Mol.Phys.* 2018, Vol. 117, p. 1653.
96. **J.N. Allison, W.A. Goddard III.** *J.Chem.Phys.* 1982, Vol. 77, p. 4259.
97. **S.R. Langhoff, H. Partridge, C. W. Bauschlicher Jr.** *Chem. Phys.* 1991, Vol. 153, p. 1.
98. **E.P.F Lee, G.W. Timothy.** *J.Chem.phys.* 2005, Vol. 123, p. 144309.
99. **H. Lefebvre-Brion, R.W. Field.** *Perturbation in the spectra of diatomic molecules.* Academic Press Inc. United States of America, 1986.
100. **Ch.W. Bauschlicher, Jr. Partridge, L.G.M. Petterson.** *J.Chem.Phys.* 1993, Vol. 99, p. 3654.

101. **S. Ben Yaghlane, S. Lahmar, Z. Ben Lakhdar, M. Hochlaf.** *J.Phys B: At.Mol Opt.Phys.* 2005, Vol. 38, p. 3395.
102. **M. F. Butman, L. S. Kudin, K. S. Krasnov, Zh. Neorg. Khim.** *Engl. Transl. Russ. J. Inorg. Chem.* 1984, Vol. 29, p. 1228.
103. **G. Eaton, H.W. Sarkas, S.T. Arnold, K.M. McHugh, K.H. Bowen,** *Chem.Phys.Lett.*1992, Vol. 193, page141.