

# Etats de valence ${}^2\Pi$ et ${}^2\Delta$ des molécules isoélectroniques $\text{N}_2^+$ , CN et $\text{CO}^+$

FRANÇOISE GUÉRIN

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, Paris XIXE

Reçu le 1 juillet 1969

Potential energy curves have been calculated for several excited states of  $\text{N}_2^+$ , CN and  $\text{CO}^+$ , using LCAO MO SCF functions. Good agreement with experiment has been obtained for spectroscopic and spin orbit constants. From our calculation,  ${}^2\Pi - A^2\Pi$  transition in  $\text{CO}^+$  is predicted to be non observable, but we confirm that the upper state of the experimentally observed transition is  ${}^2\Delta$ , and not  ${}^2\Pi$ .

On a calculé les courbes d'énergie potentielle de plusieurs états excités de  $\text{N}_2^+$ , CN et  $\text{CO}^+$ , en utilisant les fonctions d'onde LCAO MO SCF. Les valeurs calculées des constantes spectroscopiques et spin orbite sont en bon accord avec l'expérience. Notre calcul prévoit qu'on ne peut pas observer de transition  ${}^2\Pi - A^2\Pi$  dans  $\text{CO}^+$ , et confirme que l'état supérieur de la transition récemment observée est un état  ${}^2\Delta$  et non  ${}^2\Pi$ .

Für verschiedene angeregte Zustände der iso-elektronischen Moleküle  $\text{N}_2^+$ , CN und  $\text{CO}^+$  wurden unter Verwendung von LCAO-MO-SCF-Funktionen die Potentialkurven berechnet. Für die spektroskopischen und die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten wurde gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund erreicht. Unseren Berechnungen nach sollte der  ${}^2\Pi - A^2\Pi$ -Übergang in  $\text{CO}^+$  nicht beobachtbar sein, während die Rechnung bestätigt, daß der obere Zustand des experimentell beobachteten Überganges ein  ${}^2\Delta$ -Zustand und nicht ein  ${}^2\Pi$ -Zustand ist.

## 1. Introduction

L'étude expérimentale par J. Janin, J. d'Incan *et al.* [9, 10] et Tanaka *et al.* [19] du spectre de la molécule ionisée  $\text{N}_2^+$  a montré dans la région comprise entre 2000 Å et 3000 Å l'existence d'un système de bandes  $D^2\Pi_g - A^2\Pi_u$ . L'attribution de ces nouvelles bandes (d'émission) a été vérifiée par Namioka *et al.* [16] par substitution isotopique. L'existence d'un système analogue dans la molécule isoélectronique CN, découvert en 1954 par A. E. Douglas et P. M. Routly [2] a conduit J. Marchand et J. D'Incan [14] à rechercher l'éventuel système correspondant dans l'ion isoélectronique  $\text{CO}^+$ . Afin de prévoir si l'état  ${}^2\Pi$  de  $\text{CO}^+$  cherché pouvait être stable, nous avons calculé ab initio les courbes de potentiel des différents états  ${}^2\Pi$  de ces trois molécules. Nous avons également calculé les énergies des états  ${}^2\Delta$  de CN et  $\text{CO}^+$ , les expérimentateurs [14] ayant découvert l'existence probable d'un système  ${}^2\Delta - A^2\Pi$  dans  $\text{CO}^+$  analogue aux systèmes  $F^2\Delta - A^2\Pi$  et  $J^2\Delta - A^2\Pi$  observés dans CN [1, 2].

## 2. Résultats expérimentaux

Les courbes d'énergie potentielle des états  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$  et  $D^2\Pi$  de ces trois molécules ont été tracées pour  $\text{N}_2^+$  et  $\text{CO}^+$  par Gilmore [5], Namioka *et al.* [16] et Singh *et al.* [18], et pour CN par Fallon *et al.* [3]

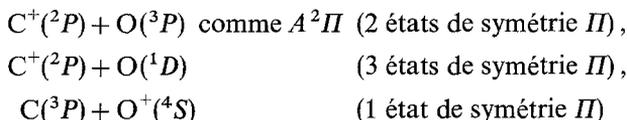
Nous avons de plus calculé les énergies des produits de dissociation à partir des tables de Moore [15] ce qui peut permettre de retracer les courbes d'énergie potentielle en u.a. en utilisant les valeurs des énergies de dissociation indiquées cidessous.

Etats	Produits	Energies (u. a.)
$X^2\Sigma_g^+$ $A^2\Pi_u$ $D^2\Pi_g$	de $N_2^+$	$N(^4S) + N(^3P)$ - 108,2694
$X^2\Sigma^+$ $A^2\Pi$ $D^2\Pi$	de CN	$N(^4S) + C(^3P)$ $N(^2D) + C(^3P)$ - 92,4669 - 92,3794
$X^2\Sigma^+$ $A^2\Pi$	de $CO^+$	$C(^2P) + O(^3P)$ - 112,086

	$N_2^+$	$CO^+$	CN
$D_e(\text{cm}^{-1})$	71470	51730	64500

L'énergie de dissociation de CN n'étant pas connue avec certitude, nous avons utilisé la valeur trouvée par Leblanc [12], valeur compatible avec les conclusions de Douglas et Routly [2] et Carrol [1] à ce sujet. On remarquera que, bien que ces trois molécules soient isoelectroniques, les états correspondants se dissocient en des états atomiques de nature différente, suivant les règles de Wigner-Witmer. En particulier, l'état cherché de  $CO^+$  peut se dissocier selon les produits suivants, par ordre d'énergie croissante :



alors que l'état  $D^2\Pi_g$  de  $N_2^+$  se dissocie, comme  $A^2\Pi_u$ , selon  $N(^4S) + N(^3P)$  et  $D^2\Pi$  de CN selon  $N(^2D) + C(^3P)$ . De même les états  $^2A$  de CN se dissocient selon  $C(^3P) + N(^2D)$  alors que l'état  $^2A$  de  $CO^+$  se dissocie d'après Marchand *et al.* [14] selon  $C^+(^2P) + O(^3P)$ .

### 3. Calculs

#### 1. Courbes d'énergie potentielle

Nous avons calculé par la méthode LCAO MO SCF, d'une part les énergies des états  $^2\Pi$  et  $^2A$  pour différentes distances internucléaires, d'autre part les énergies des atomes séparés suivant lesquels ces états sont susceptibles de se dissocier.

Une interaction de configurations limitée utilisant les orbitales virtuelles calculées à partir de chaque hamiltonien autocohérent nous a permis d'améliorer

les résultats dans le cas des états  $D^2\Pi$ . Nous avons utilisé les configurations suivantes:

$$\begin{aligned} &\text{pour } \text{N}_2^+ : A^2\Pi_u(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^2 \text{ [I] 1 fonction } [\Psi_1], \\ D^2\Pi_g &\left\{ \begin{array}{l} (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2 1\pi_g \text{ [II] 3 fonctions } [\Psi_2], [\Psi_3], [\Psi_4], \\ (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4 1\pi_g \text{ [III] 1 fonction } [\Psi_5], \\ {}^2A_u(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^3 3\sigma_g 2\pi \text{ 2 fonctions } [\Psi'_1]; \text{ et } [\Psi'_2] \end{array} \right. \end{aligned}$$

pour  $\text{CO}^+$  et CN:

$$\begin{aligned} &A^2\Pi(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^3(5\sigma)^2 \text{ [I] 1 fonction } [\Psi_1], \\ D^2\Pi &\left\{ \begin{array}{l} (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^2(5\sigma)^2 2\pi \text{ [II] 3 fonctions } [\Psi_2], [\Psi_3], [\Psi_4], \\ (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4 2\pi \text{ [III] 1 fonction } [\Psi_5], \\ {}^2\Delta(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^3 5\sigma 2\pi \text{ 2 fonctions } [\Psi'_1] \text{ et } [\Psi'_2]. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Les fonctions utilisées sont portées dans l'appendice (a).

Dans le cas de  $\text{CO}^+$  on a fait également intervenir la configuration:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^3(5\sigma)(6\sigma) \text{ [IV] 2 fonctions } [\Psi_6], [\Psi_7].$$

Nous avons effectué des calculs variationnels à couche ouverte pour chaque état  $\Pi$ , en minimisant l'énergie correspondant à un seul déterminant. Les hamiltoniens SCF obtenus sont portés dans l'appendice (b). Dans le cas des molécules hétéronucléaires, l'hamiltonien exact n'a pu être utilisé pour la symétrie  $\Pi$ , et nous avons adopté l'hamiltonien décrivant l'orbitale  $1\pi$ . Les énergies des états  ${}^2\Delta$  ont été calculées à partir des orbitales obtenues pour les états  $D^2\Pi$ . Les calculs autocohérents ont été effectués par le programme de Nesbet modifié par Stevens sur l'ordinateur IBM 7094. La base, donnée par Nesbet dans son calcul de  $\text{N}_2$ , CO et BF [17] est du type double zéta augmentée d'orbitales  $3d$ . D'après G. Verhaegen et W. G. Richards [20], cette base donne une assez bonne approximation de la limite Hartree-Fock.

Le calcul des énergies des atomes ou ions vers lesquels se dissocient ces molécules a été effectué par le programme autocohérent de Bagus sur l'ordinateur CDC 3600, en minimisant chaque état dans la même base que celle des molécules correspondantes. Les énergies ont été calculées à différentes distances inter-nucléaires, puis les constantes spectroscopiques  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  et  $B_e$  ont été évaluées, après interpolation de polynômes du 3ème et du 4ème degré, d'après les formules données par S. Fraga et B. J. Ransil [4].

Dans le cas d'un polynôme du 4ème degré  $V = \sum_{i=1}^4 a_i R^i$  ( $V$  en u. a.), nous avons calculé d'après G. Herzberg [7] la constante  $\omega_e x_e$ :

$$\omega_e x_e (\text{cm}^{-1}) = 3,1558 \cdot 10^{17} g^2 / \omega_e^4 \mu^3 - 4,77598 \cdot 10^9 a_4 / \omega_e^2 \mu^3$$

avec  $g = -a_3 - 4 \cdot R_e \cdot a_4$  (où  $\mu$  est la masse réduite de la molécule en unités Aston et  $\omega_e$  set en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les calculs ont été effectués par le programme de B. Guérin [6].

## 2. Constantes de couplage spin orbite

Nous avons évalué ces constantes:

$$A = \frac{1}{2m^2 c^2} \left\langle \Psi \left| \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{\partial U}{\partial r_i} l_{z_i} s_{z_i} \right| \Psi \right\rangle / L_z S_z \text{ où } U \text{ est}$$

le potentiel électrostatique, par la méthode semi-empirique d'Ishiguro [8] modifiée par S. Leach [11].

Les intégrales moléculaires sont évaluées comme une somme d'intégrales atomiques à un centre pondérées par les populations atomiques relatives à chaque atome (S. Leach ne néglige pas les intégrales spin orbite à deux centres, contrairement à Ishiguro). Dans cette méthode l'intégrale relative à l'orbitale à l'orbitale moléculaire  $n\pi$  est donnée par:

$$a_{n\pi} = \left\langle n\pi \left| \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{\partial U}{\partial r_i} \right| n\pi \right\rangle = \frac{1}{N_{n\pi}} \sum_A [\eta_A \{ |q_A| \zeta'_A(n'l) + (1 - |q_A|) \zeta_A(nl) \}]$$

où  $N_{n\pi}$  est le nombre d'occupation de l'orbitale  $n\pi$ .  $\eta_A$  représente la population partielle de l'atome A,  $\zeta'_A$  et  $\zeta_A$  sont les constantes de couplage spin orbite relatives respectivement à l'ion  $A^+$  (dans le cas des molécules ionisées) et à l'atome A (Tableau 1) et  $q_A$  est la charge électrique nette de l'atome A. Les éléments de matrice de l'opérateur de couplage spin orbite pour les interactions de configurations considérées sont portées dans l'appendice (c).

Tableau 1. Valeurs des intégrales atomiques spin orbite  $\zeta_A(nl)$  en  $\text{cm}^{-1}$  d'après Ishiguro [8]

	C	N	O
$1s^2 2s^2 2p$	42,7		
$1s^2 2s^2 2p^2$	29	87,5	
$1s^2 2s^2 2p^3$		(73,3) <sup>a</sup>	(168,9) <sup>a</sup>
$1s^2 2s^2 2p^4$			151

Valeurs des intégrales moléculaires spin orbite (calculées d'après les orbitales des états  $^2II$ ) en  $\text{cm}^{-1}$  pour les distances données dans l'appendice

	$N_2^+$	CN	$CO^+$
$a_{1\pi}$	69,1	68,0	151,6
$a_{2\pi}$	94,5 <sup>b</sup>	37,3 <sup>b</sup>	69,5
$a_{1\pi 2\pi}$			- 70,4

<sup>a</sup> Ishiguro a obtenu par interpolation les valeurs entre parenthèses.

<sup>b</sup> Les valeurs relativement plus faibles des intégrales  $a_{2\pi}$  dans CN et  $CO^+$  s'explique par le fait que l'orbitale  $2\pi$  est principalement centrée sur l'atome C, contrairement à l'orbitale  $1\pi$ .

Tableau 2. Valeurs observées et calculées des constantes spectroscopiques des états de valence de  $N_2^+$ ,  $CO^+$  et CN

Etats de $N_2^+$	$R_e$ (Å)	$\omega_e$ ( $cm^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $cm^{-1}$ )	$T_e$ ( $cm^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$B_e$ ( $cm^{-1}$ )	$A$ ( $cm^{-1}$ )	$D_e$ ( $cm^{-1}$ )	Produits de dissociation		
$A^2\Pi_u$	obs.	1,174	1930,7	0	1,748	- 74,6	62300	$N(^4S) + N^+(^3P)$		
	calc.	1,144	2285	0	1,840	- 69,1	27838			
$D^2\Pi_g$	obs.	1,471	907,7	43,648	1,113	- 16,5	18652	$N(^4S) + N^+(^3P)$		
	calc.	1,393	1357	Ref. [2] 34321	1,240	- 35,7	- 6483			
$^2A_u$ (inférieur)	obs.	1,33	2073	60231	1,361	51,6	- 8963	$N(^2D) + N^+(^3P)$		
	calc.	1,325	2200	63136	1,371	- 43,1	- 11871	$N(^2D) + N^+(^3P)$		
Etats de CN	$A^2\Pi$	obs.	1,236	1799,7	12,61	0	1,707	- 52,2	54227	$C(^3P) + N(^4S)$
		calc.	1,257	2183	0	1,650	- 56,3	25490		
$D^2\Pi$	obs.	1,503	995,9	8,78	1,155	- 3,0	28212	$C(^3P) + N(^2D)$		
	calc.	1,486	1090	Ref. [8] 66990	1,181	- 1,4	11966			
$F^2A$	obs.	1,378	968,4	50565 <sup>c</sup>	1,374	28,8	24040 <sup>d</sup>	$C(^3P) + N(^2D)$		
	calc.	1,391	1107,7	Ref. [8] 61804	1,347	23,5	- 24063			
$J^2A$	obs.	1,419	1393	56010	1,295	- 25,1	17440	$C(^3P) + N(^2D)$		
	calc.	1,565	940,5	Ref. [8] 73019	1,064	- 33,8	- 12848			
Etats de $CO^+$	$A^2\Pi$	obs.	1,243	1562,1	13,53	0	1,589	- 125,0	47507	$C^+(^2P) + O(^3P)$
		calc.	1,260	1866	0	1,547	- 129,9 <sup>b</sup>	24572		
$^2\Pi(1)$	obs.	2,381	825,3	1799	0,433	- 22,0	6575	$C^+(^2P) + O(^3P)$		
	calc.	2,191	348,5	37750	0,512	- 31,5	4534	$C^+(^2P) + O(^1D)$		
$^2A$	obs.	1,346	1144	42279	1,357	50	5228	$C^+(^2P) + O(^3P)$		
	calc.	1,470	752,2	60268	1,137	51,4	- 35695			

<sup>a</sup> Terme de la transition  $D^2\Pi - A^2\Pi$  ou  $^2A - A^2\Pi$ .

<sup>b</sup> La valeur de A obtenue pour cet état après interaction des 7 configurations est égale à  $107\text{ cm}^{-1}$  (courbe [a], Fig. 2).

<sup>c</sup> Dans ce cas, la valeur indiquée est  $T_{00}$  et non  $T_e$ .

<sup>d</sup> Dans ce cas, la valeur indiquée est  $D_0$  et non  $D_e$ .

4. Résultats

1. Etats  $^2\Pi$

Le calcul des états connus expérimentalement ( $A^2\Pi_u$  et  $D^2\Pi_g$  de  $N_2^+$ ,  $A^2\Pi$  de CN et  $CO^+$ ,  $D^2\Pi$  de  $CO^+$ ) donne des valeurs de la distance d'équilibre  $R_e$  et des autres constantes spectroscopiques en bon accord avec l'expérience. On a également obtenu des résultats cohérents pour les termes des transitions  $D^2\Pi_g - A^2\Pi_u$  dans  $N_2^+$  et  $D^2\Pi - A^2\Pi$  dans CN, ce qui semble indiquer que les différences d'énergie de corrélation entre les deux états sont assez faibles.

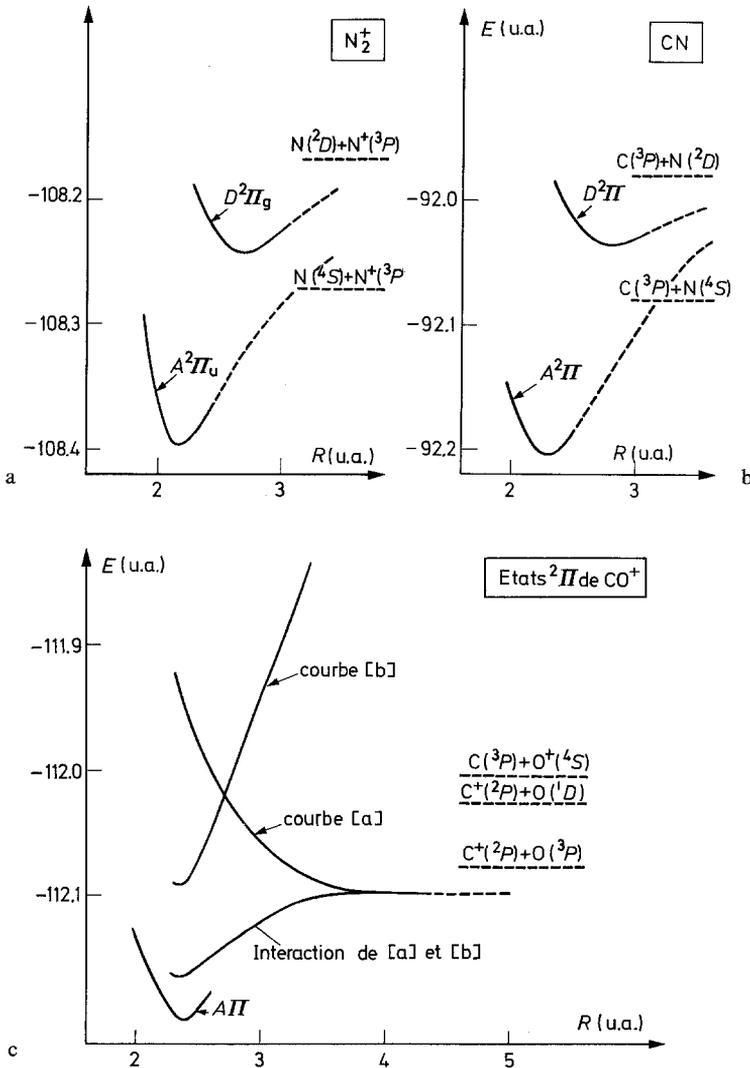


Fig. 1. Courbes d'énergie potentielle des états  $^2\Pi$  de  $N_2^+$ , CN et  $CO^+$  après minimisation de la configuration [II]

Nous avons pu vérifier que l'utilisation d'orbitales virtuelles pour l'interaction de configurations était relativement justifiée en recalculant l'énergie de l'état  $A^2\Pi$  de  $\text{CO}^+$  par l'interaction des sept fonctions indiquées ci-dessus, en utilisant les orbitales obtenues après minimisation de la configuration [II]. Nous avons trouvé un écart énergétique par rapport à la minimisation directe de l'ordre de 0,01 u. a. (0,27 eV). Le Tableau 2 et la Fig. 1 résument les principaux résultats. On a indiqué également les énergies des produits de dissociation. La valeur négative obtenue pour l'énergie de dissociation de l'état  $D^2\Pi_g$  de  $\text{N}_2^+$  semble indiquer que l'interaction de configurations utilisée ne décrit pas correctement cet état à grande distance internucléaire. L'addition de la configuration  $(1\pi_u)^3 3\sigma_g 3\sigma_u$  comme dans  $\text{CO}^+$  ne nous a pas permis de résoudre cette difficulté aux distances considérées.

Les états connus expérimentalement étant assez bien rendus par nos calculs, il nous a semblé possible de tenter de prévoir la stabilité de l'état correspondant  ${}^2\Pi$  de  $\text{CO}^+$ . Le calcul de l'interaction des configurations [II] et [III] nous a fourni une courbe de potentiel nettement répulsive (Fig. 1c, courbe [a]), convergeant à 0,005 u. a. près vers l'énergie de  $\text{C}^+({}^2P) + \text{O}({}^3P)$  (produit de dissociation de l'état  $A^2\Pi$  de  $\text{CO}^+$ ). La courbe [b] représente l'état décrit par la configuration [I], cette courbe étant construite à partir des orbitales virtuelles de [II]. Elle apparaît comme une mauvaise description de l'état  $A^2\Pi$  et ne converge pas vers la limite  $\text{C}^+({}^2P) + \text{O}({}^3P)$ . Elle coupe d'autre part la courbe [a] à une distance internucléaire relativement faible (de l'ordre de 2,7 u. a.), cette situation étant différente dans le cas de  $\text{N}_2^+$  et de CN. Nous avons donc effectué une interaction de configurations plus générale, en introduisant une troisième confi-

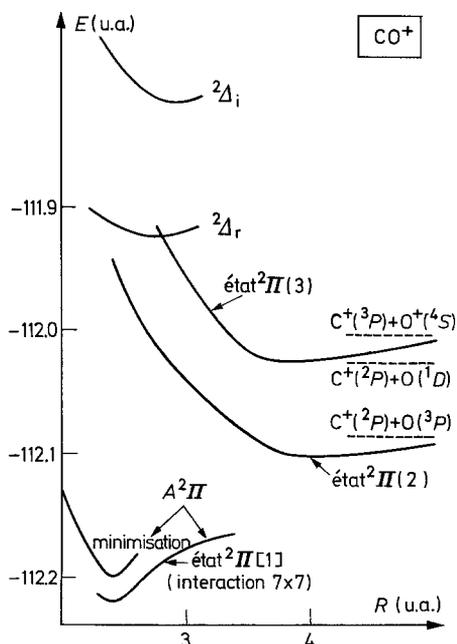


Fig. 2. Etats  ${}^2\Pi$  de  $\text{CO}^+$  obtenus après interaction des configurations [I] [II] [III] [IV]

guration susceptible de se dissocier selon  $C^+(^2P) + O(^3P)$  puisque deux états  $\Pi$  doivent se dissocier ainsi d'après les règles de Wigner-Witmer, soit la configuration monoexcitée [IV].

Les calculs autocohérents ont été effectués pour 11 valeurs de la distance internucléaire, jusqu'à la valeur  $R = 5$  u. a. Le plus bas état  $^2\Pi$  (1) obtenu après interaction de configuration représente assez bien l'état  $A^2\Pi$  autour de la distance d'équilibre (Fig. 2). Les deux états immédiatement supérieurs  $^2\Pi(2)$  et  $^2\Pi(3)$  sont stables à une grande distance d'équilibre (vers 4 u. a.), et cette stabilité est faible, avec une très petite valeur de  $\omega_e$ . Ces états  $^2\Pi$  seraient donc très difficiles à mettre en évidence du point de vue expérimental, ce que semblent confirmer les expériences actuellement en cours.

Nous remarquons la différence de nature des états  $^2\Pi(2)$  et  $^2\Pi(3)$  de  $CO^+$  avec les états  $D^2\Pi$  de CN et  $N_2^+$ : dans les fonctions d'interaction de configuration de ces derniers états interviennent principalement les fonctions  $[\Psi_3]$  et  $[\Psi_4]$ , alors que  $[\Psi_2]$  seule est prépondérante pour l'état (2) et  $[\Psi_3]$  pour l'état (3) de  $CO^+$ .

Les constantes de couplage spin orbite sont bien rendues par les configurations ou interactions de configuration utilisées. En particulier la valeur faiblement négative des constantes  $A$  pour les états  $D^2\Pi_g$  de  $N_2^+$  et  $D^2\Pi$  de CN est due principalement à la configuration [II], la configuration [III] intervenant peu dans la fonction d'onde obtenue.

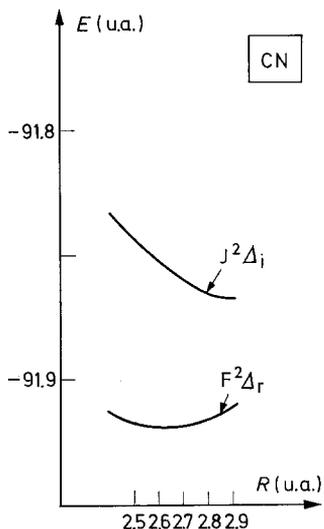
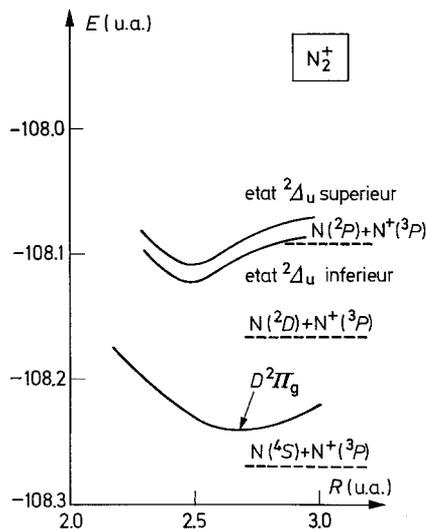
Notons la valeur pour l'état  $^2\Pi$  inférieur de  $CO^+$  après l'interaction des sept configurations:  $A = -107 \text{ cm}^{-1}$ , calcul effectué pour la distance  $R = 2,3$  u. a. L'état  $A^2\Pi$  de  $CO^+$  paraît donc bien décrit par cette interaction, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment.

## 2. Etats $^2A$

Le calcul de ces états a été effectué à partir des orbitales obtenues pour la configuration [II]. Compte tenu de cette approximation, les états  $F^2A$  et  $J^2A$  de CN sont correctement décrits par cette interaction (Tableau 2, Fig. 3). En particulier, le calcul confirme que l'état inférieur  $F^2A$  est régulier et que l'état  $J^2A$  est inversé, avec des valeurs des constantes  $A$  en bon accord avec l'expérience.

Le calcul des états homologues dans  $CO^+$  semble confirmer les résultats expérimentaux [14], en ce qui concerne l'existence d'une transition  $^2A - A^2\Pi$  dans cette molécule. Les deux états obtenus sont d'une stabilité relativement faible, particulièrement l'état supérieur. La courbe d'énergie potentielle de l'état inférieur présente un minimum vers 2,78 u. a., en bon accord avec la valeur expérimentale. Nous pensons donc que cet état correspond à l'état  $^2A$  de la transition trouvée par les expérimentateurs. Un argument supplémentaire en faveur de cette hypothèse nous est fourni par la valeur que nous avons obtenue pour la constante  $A = 51 \text{ cm}^{-1}$ , qui est en excellent accord, alors que l'état supérieur est inversé.

Le même calcul effectué sur les états correspondants de  $N_2^+$  indique l'existence de deux états  $^2A_u$  stables vers 1,3 Å, d'énergie plus élevée que  $D^2\Pi_g$ , qui pourraient se dissocier selon  $N(^2P) + N^+(^3P)$  (Fig. 1a). De même que dans CN et  $CO^+$ ,

Fig. 3. Etats  ${}^2\Delta$  de CN calculésFig. 4. Etats  ${}^2A_u$  de  $\text{N}_2^+$  calculés

l'état inférieur est régulier ( $A = 51 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'état supérieur inversé ( $A = -43 \text{ cm}^{-1}$ ), et l'on pourrait prévoir l'existence de transitions permises  ${}^2\Delta_u \rightarrow D^2\Pi_g$  (termes respectivement égaux à  $25910 \text{ cm}^{-1}$  et  $28815 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les énergies de dissociation des états  ${}^2\Delta$  de CN et  $\text{CO}^+$  que nous avons calculées étant négatives, il nous semble difficile d'effectuer une prévision correcte des produits de dissociation des états  ${}^2\Delta_g$  de  $\text{N}_2^+$  avec l'approximation utilisée. Par analogie avec CN et  $\text{CO}^+$ , nous avons supposé que ces états  ${}^2\Delta_g$  se dissocient selon  $\text{N}({}^2D) + \text{N}({}^3P)$  ce qui nous donne des valeurs négatives de l'énergie de dissociation.

## 5. Conclusions

La méthode d'interaction de configuration limitée, utilisant les orbitales virtuelles obtenues par la méthode LCAO SCF pour les couches ouvertes en double base, nous a permis d'obtenir des valeurs cohérentes des différentes constantes spectroscopiques pour les états stables, bien connus expérimentalement, tels que  $D^2\Pi_g$  de  $\text{N}_2^+$  et  $D^2\Pi$  de CN, et les états  ${}^2\Delta$  de CN.

En ce qui concerne les prévisions théoriques dans la molécule  $\text{CO}^+$ , nos calculs semblent confirmer qu'une transition  ${}^2\Pi - A^2\Pi$ , du même type que celle existant dans CN et  $\text{N}_2^+$ , serait pratiquement impossible à mettre en évidence expérimentalement, mais qu'il peut exister un état  ${}^2\Delta$ , relativement stable, correspondant au nouvel état trouvé par les expérimentateurs.

Le calcul des constantes de couplage spin orbite confirme de plus cette hypothèse: nos calculs indiquent en effet que les états  ${}^2\Pi$  ont des constantes  $A$  nettement négatives, alors que l'état trouvé expérimentalement est régulier. Nous pouvons donc confirmer que l'état supérieur de la transition observée dans  $\text{CO}^+$  est  ${}^2\Delta$  et non  ${}^2\Pi$ .

**Appendice (a)***Fonctions d'onde*1 *Etats*  ${}^2\Pi$ 

$$[\Psi_1] = |\dots 5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^-|$$

$$[\Psi_2] = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_1 - B_1)$$

$$[\Psi_3] = \frac{1}{\sqrt{6}} (2C_1 - A_1 - B_1)$$

$$[\Psi_4] = |\dots 5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 2\pi^-|$$

$$[\Psi_5] = |\dots 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{1}\pi^- 2\pi^+|$$

$$[\Psi_6] = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_2 - B_2)$$

$$[\Psi_7] = \frac{1}{\sqrt{6}} (2C_2 - A_2 - B_2)$$

$$\text{avec} \begin{cases} A_1 = |\dots 5\sigma \bar{5}\sigma \bar{1}\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+| \\ B_1 = |\dots 5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^- 2\pi^+| \\ C_1 = |\dots 5\sigma \bar{5}\sigma 1\pi^+ 1\pi^- \bar{2}\pi^+| \end{cases}$$

$$\text{avec} \begin{cases} A_2 = |\dots 5\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- 6\sigma| \\ B_2 = |\dots 5\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- 6\sigma| \\ C_2 = |\dots 5\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{6}\sigma| \end{cases}$$

2 *Etats*  ${}^2A$ 

$$[\Psi'_1] = \frac{1}{\sqrt{2}} (A' - B')$$

$$[\Psi'_2] = \frac{1}{\sqrt{6}} (2C' - A' - B')$$

$$\text{avec} \begin{cases} A' = |\dots \bar{5}\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- 2\pi^+| \\ B' = |\dots 5\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ \bar{1}\pi^- 2\pi^+| \\ C' = |\dots 5\sigma 1\pi^+ \bar{1}\pi^+ 1\pi^- \bar{2}\pi^+| \end{cases}$$

**Appendice (b)***Hamiltoniens autocohérents*1 CN et  $\text{CO}^+$ 

$A^2\Pi$	$\sigma_{(1 \rightarrow 5)}$	$1\pi$	$D^2\Pi$	$\sigma_{(1 \rightarrow 5)}$	$1\pi$	$2\pi$
$H(\pi)$	$2J - K$	$3J - \frac{3}{2}K$	$H(\sigma)$	$2J - K$	$2J - K$	$J - \frac{1}{2}K$
$H(\pi)$	$2J - K$	$3J^{(0)} - \frac{2}{3}K^{(2)} - K^{(0)}$	$H(\pi)$	$2J - K$	$2J^{(0)} - K^{(0)}$	$J^{(0)} - \frac{1}{4}K^{(0)} - \frac{1}{4}K^{(0)}$

2  $\text{N}_2^+$ 

$D^2\Pi_g$	$\sigma_{g(1 \rightarrow 3)}$	$\sigma_{u(1 \rightarrow 2)}$	$1\pi_u$	$1\pi_g$
$H(\sigma)$	$2J - K$	$2J - K$	$2J - K$	$J - \frac{1}{2}K$
$H(\pi_u)$	$2J - K$	$2J - K$	$2J^{(0)} - K^{(0)}$	$J^{(0)} - \frac{1}{2}K^{(0)}$
$H(\pi_g)$	$2J - K$	$2J - K$	$2J^{(0)} - K^{(0)}$	$J^{(0)} - K^{(0)}$

## Appendice (c)

Eléments de matrice spin orbite non nuls du type

$$\frac{1}{2m^2c^2} \left\langle \Psi \left| \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{\partial U}{\partial r_i} l_{z_i} s_{z_i} \right| \Psi \right\rangle = A \Lambda \Sigma$$

$A^2\Pi$	${}^2\Pi$
$A = -a_{1\pi}$	$H_{11} = -\frac{1}{2} a_{1\pi}$ $H_{12} = \frac{1}{2\sqrt{2}} a_{1\pi} a_{2\pi}$
${}^2\Delta$	$H_{22} = \frac{1}{2} a_{2\pi}$ $H_{13} = \frac{1}{2\sqrt{6}} a_{1\pi} a_{2\pi}$
$H_{1'1'} = \frac{1}{2} a_{2\pi}$	$H_{33} = -\frac{1}{6} a_{2\pi}$ $H_{14} = -\frac{1}{2} a_{1\pi} a_{2\pi}$
$H_{1'2'} = \frac{1}{2\sqrt{3}} a_{1\pi}$	$H_{44} = -\frac{1}{2} a_{2\pi}$ $H_{23} = \frac{1}{\sqrt{3}} a_{1\pi}$
$H_{2'2'} = -\frac{1}{6} (2a_{1\pi} - a_{2\pi})$	$H_{77} = -\frac{1}{6} a_{1\pi}$ $H_{67} = \frac{1}{2\sqrt{3}} a_{1\pi}$

Fonctions utilisées pour le calcul des constantes  $A$ 

$\Psi$	Moléc.	$R$ (u. a.)	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$	$\Psi_7$
$D^2\Pi_g$	$N_2^+$	2,85		0,214	0,659	0,720	-0,027		
$D^2\Pi$	CN	2,8		0,188	0,707	0,681	-0,009		
${}^2\Pi(2)$	$CO^+$	3,8	0,007	0,938	0,048	0,075	0,056	0,138	-0,309
${}^2\Pi(3)$	$CO^+$	3,8	0,056	0,001	0,983	-0,016	0,065	-0,024	0,159

$\Psi$	Moléc.	$R$ (u. a.)	$\Psi_1$	$\Psi_2$
$F^2\Delta$	CN	2,9	0,863	0,504
$J^2\Delta$	CN	2,9	0,504	-0,863
${}^2\Delta$	$CO^+$	2,78	0,858	0,513
${}^2A_g$ inf	$N_2^+$	2,5	0,970	0,244
${}^2A_g$ sup	$N_2^+$	2,5	0,244	-0,970

*Remerciements.* Je remercie le Docteur H. Lefebvre-Brion et le Docteur C. M. Moser pour leurs conseils et critiques qui m'ont été d'une grand aide dans ce travail, et Monsieur le Professeur Daudel qui m'a accueillie dans son laboratoire.

## Bibliographie

1. Carroll, P. K.: *Canad. J. Physics* **34**, 83 (1956).
2. Douglas, A. E., Routly, P. M.: *Astrophysic. J.* **119**, 295 (1954).
3. Fallon, R. J., Vanderslice, J. T., Cloney, R. D.: *J. chem. Physics* **37**, 1097 (1962).
4. Fraga, S., Ransil, B. J.: *J. chem. Physics* **35**, 669 (1961).
5. Grilmore, F. R.: *J. quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **5**, 369 (1965).

6. Guérin, B.: Le journal de physique **29**, 279 (1968).
7. Herzberg, G.: Spectra of diatomic molecules. New York: D. Van Nostrand Comp. Inc. 1950.
8. Ishiguro, E., Kobori, M.: J. physic. Soc. Japan **22**, 263 (1967).
9. Janin, J., d'Incan, J.: C. R. Ac. Sc. **248**, 3436 (1958).
10. — — Stringat, R., Magnaval, J.: Rev. Opt. théor. instrument **42**, 120 (1963).
11. Leach, S.: Acta physica polon. **34**, 705 (1968).
12. Leblanc, F. J.: J. chem. Physics **48**, 1980 (1968).
13. Lefebvre-Brion, H., Moser, C. M.: J. chem. Physics **44**, 2951 (1966).
14. Marchand, J., d'Incan, J., Janin, J.: Spectrochim. Acta **25 A**, 605 (1969).
15. Moore, C. E.: Atomic energy levels. Washington: Nat. Bureau of Standards 1949.
16. Namioka, T., Yoshino, K., Tanaka, Y.: J. chem. Physics **39**, 2629 (1963).
17. Nesbet, R. K.: J. chem. Physics **40**, 3619 (1964).
18. Singh, R. B., Rai, D. K.: J. molecular Spectroscopy **19**, 424 (1966).
19. Tanaka, Y., Namioka, T., Jursa, A. S.: Canad. J. Physics **39**, 1138 (1961).
20. Verhaegen, G., Richards, W. G., Moser, C. M.: J. chem. Physics **46**, 160 (1967).

F. Guérin  
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée  
23, Rue du Maroc — Paris XIXe