

 Open access • Journal Article • DOI:10.1051/JPHYS:019840045060100300

## Calcul théorique en couplage $\Lambda$ - $\Sigma$ du spectre électronique des excimères Ar<sub>2</sub> et Kr<sub>2</sub> corrélé aux configurations atomiques $np^5(n + 1) s$ et $np^5(n + 1) p$ — [Source link](#)

F. Spiegelmann, F.X. Gadea

**Institutions:** Paul Sabatier University

**Published on:** 01 Jun 1984 - Journal De Physique (Société Française de Physique)

Related papers:

- [Potential Curves of Diatomic Rare-Gas Molecules and Their Ions, with Particular Reference to Xe<sub>2</sub>](#)
- [Gerade Rydberg states and  \$ns\ 3\Sigma^+u\(1u,0-u\)\$  photoionization spectra of the rare gas dimers \( \$n=2-6\$ \)](#)
- [Comparison between experimentally and theoretically determined potential curves of the Ar<sub>2</sub><sup>\\*</sup> lowest states](#)
- [Theoretical and experimental determination of the lowest excited states of the Kr<sub>2</sub><sup>\\*</sup> excimer](#)
- [Ab initio potential energy curves for the low-lying electronic states of the argon excimer](#)

Share this paper:    

View more about this paper here: <https://typeset.io/papers/calcul-theorique-en-couplage-l-s-du-spectre-electronique-des-29tk1ycy1b>



**HAL**  
open science

**Calcul théorique en couplage  $\Lambda$ - $\Sigma$  du spectre électronique des excimères Ar<sub>2</sub> et Kr<sub>2</sub> corrélé aux configurations atomiques  $np^5(n + 1) s$  et  $np^5(n + 1) p$**

Fernand Spiegelman, Florent Gadéa

► **To cite this version:**

Fernand Spiegelman, Florent Gadéa. Calcul théorique en couplage  $\Lambda$ - $\Sigma$  du spectre électronique des excimères Ar<sub>2</sub> et Kr<sub>2</sub> corrélé aux configurations atomiques  $np^5(n + 1) s$  et  $np^5(n + 1) p$ . Journal de Physique, 1984, 45 (6), pp.1003-1023. 10.1051/jphys:019840045060100300 . jpa-00209831

**HAL Id: jpa-00209831**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00209831>**

Submitted on 1 Jan 1984

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

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

Classification

Physics Abstracts

31.20 — 31.50 — 33.10

## Calcul théorique en couplage $\Lambda$ - $\Sigma$ du spectre électronique des excimères $\text{Ar}_2$ et $\text{Kr}_2$ corrélé aux configurations atomiques $np^5(n+1)s$ et $np^5(n+1)p$

F. Spiegelmann et F. X. Gadea

Laboratoire de Physique Quantique (\*), Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

(Reçu le 10 octobre 1983, révisé le 2 janvier 1984, accepté le 6 février 1984)

**Résumé.** — Les courbes de potentiel adiabatiques de  $\text{Ar}(3p^6\ ^1S_0) + \text{Ar}^*(3p^5\ 4s, 3p^5\ 4p)$  et de  $\text{Kr}(4p^6\ ^1S_0) + \text{Kr}^*(4p^5\ 5s, 4p^5\ 5p)$  sont déterminées en représentation  $\Lambda$ , par des calculs d'IC *ab initio* mettant en œuvre des pseudopotentiels non empiriques et utilisant des bases d'orbitales étendues. Les croisements évités, avec des états corrélés à des configurations plus excitées, plus précisément 5s, 5p et 3d pour  $\text{Ar}_2^*$ , 6s, 6p et 4d pour  $\text{Kr}_2^*$  sont également pris en compte. L'analyse de la nature des OM Rydberg et des fonctions d'onde multiconfigurationnelles permet d'interpréter la structure du spectre électronique de ces deux excimères et de comprendre le caractère des croisements évités entre états Rydberg des gaz rares homonucléaires.

**Abstract.** — Adiabatic potential curves for  $\text{Ar}(3p^6\ ^1S_0) + \text{Ar}^*(3p^5\ 4s, 3p^5\ 4p)$  and  $\text{Kr}(4p^6\ ^1S_0) + \text{Kr}^*(4p^5\ 5s, 4p^5\ 5p)$  are determined in the  $\Lambda$  representation, from *ab initio* CI calculations using non-empirical pseudo-potentials and extensive orbital basis sets. Avoided crossings with states correlated to higher excited configurations, e.g. 5s, 5p and 3d for  $\text{Ar}_2^*$  and 6s, 6p and 4d for  $\text{Kr}_2^*$  are also taken into account. The structure of the electronic spectrum of both excimers is interpreted; analysing the nature of the Rydberg MO's and the multiconfigurational wave-functions makes possible the understanding of the character of avoided crossing between Rydberg states of homonuclear rare gases.

### 1. Introduction.

Le travail qui est présenté ici constitue le développement et la poursuite d'une étude des états électroniques des excimères des gaz rares  $\text{Ar}_2^*$  et  $\text{Kr}_2^*$  dont l'étape initiale a essentiellement concerné les états moléculaires les plus bas résultant de la combinaison d'un atome à l'état fondamental et d'un atome dans un état de la première configuration excitée  $np^5(n+1)s$  ( $n = 3$  pour Ar,  $n = 4$  pour Kr). Cette partie inférieure du spectre excité, qui comprend notamment les premiers états moléculaires métastables dont les parents en représentation  $\Lambda$  sont  $^3\Sigma_u^+$  et  $^1\Sigma_u^+$ , a suscité de nombreux travaux, tant expérimentaux (cf. Ref. [1]) que théoriques [2-10] pour l'ensemble des excimères homonucléaires, motivés par l'utilisation de ces espèces dans les Lasers Moléculaires UV. Même si la convergence entre résultats *ab initio* et expérimentaux [9, 10] n'est pas encore toujours quantitative, ces efforts simultanés ont permis d'atteindre une meilleure compréhension de la structure électronique dans cette

partie du spectre, et les formes des courbes de potentiel sont maintenant assez bien établies.

La situation est beaucoup moins claire pour les espèces plus excitées. En particulier, les états moléculaires dissociant dans la seconde configuration excitée  $np^5(n+1)p$  sont moins bien connus. Du point de vue théorique, en dehors des estimations de Mulliken [11] illustrées sur l'exemple de  $\text{Xe}_2^*$ , reprises par d'autres auteurs pour  $\text{Ar}_2^*$  [12, 13] et  $\text{Kr}_2^*$  [14], seuls ont été publiés à l'heure actuelle les calculs d'Iwata impliquant la configuration  $2p^5\ 3p$  du néon, ainsi qu'une étude préliminaire à vocation méthodologique portant sur le croisement des états g de  $\text{Ar}_2^*$  corrélés aux configurations  $3p^5\ 4s$  et  $3p^5\ 4p$  par Teichteil et l'un des auteurs [15]. L'application directe de ces deux études concernait essentiellement l'assignation des spectres d'absorption IR, motivée par les résultats expérimentaux de Oka *et al.* [16, 17]. En dehors des travaux précédents, les études spectroscopiques expérimentales restent parcellaires. Récemment cependant, les progrès des techniques laser de préparation et d'analyse (Fluorescence Induite par Laser) ont également permis d'amorcer l'étude des mécanismes de transfert d'excitation faisant intervenir des collisions à deux

(\*) E.R.A. n° 821 au C.N.R.S.

corps [13, 18]. Toutefois l'interprétation des résultats se révèle difficile surtout dans les zones où la densité des états moléculaires devient plus forte, et l'information d'origine théorique (courbes de potentiel), peut constituer une aide importante pour comprendre les phénomènes de transfert.

Nous présentons ici des calculs d'IC *ab initio* des courbes de potentiel de  $\text{Ar}_2^*$  et  $\text{Kr}_2^*$  dissociant dans un atome à l'état fondamental  $3p^6 \ ^1S_0$  et l'autre dans un état excité corrélé, soit à la configuration  $np^5(n+1)s$ , soit à la configuration  $np^5(n+1)p$ . Ces calculs rendent également compte des croisements à courte distance avec des états moléculaires issus de configurations plus excitées. Ils ont été menés dans le même cadre que les travaux précédents. Ils utilisent les pseudopotentiels relativistes moyens des références [9] et [10] et ont été conduits avec l'algorithme d'Interaction de Configurations (IC) CIPSI [20] dont nous rappelons brièvement le principe :

i) Une diagonalisation partielle dans un sous-espace  $S$  de l'espace d'IC permet d'obtenir une représentation multiconfigurationnelle d'ordre zéro des états spectroscopiques voulus :

$$P_S H P_S | \psi_m^{(0)} \rangle = E_m^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle \quad (1)$$

$$| \psi_m^{(0)} \rangle = \sum_{K \in S} C_{mK}^{(0)} | K \rangle. \quad (2)$$

ii) Le complémentaire de  $S$  est traité perturbativement au second ordre, ce qui conduit pour l'état  $m$  à l'énergie

$$E_m^{(2)} = \langle \psi_m^{(0)} | H | \psi_m^{(0)} \rangle + \sum_{I \in S} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | H | I \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_I^{(0)}} \quad (3)$$

$E_I^{(0)}$  est l'énergie du déterminant  $I$ ,  $E_m^{(0)}$  l'énergie d'ordre zéro de l'état  $m$ . La définition des dénominateurs est la même que dans les références précédentes [9, 10].

iii) La sélection de  $S$  satisfait le critère suivant : tous les déterminants  $| K \rangle$  tels que

$$\left| \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H | K \rangle}{E_m^{(0)} - E_I^{(0)}} \right| < \eta \cdot \max | C_{mK}^{(0)} | \quad (4)$$

sont inclus dans  $S$  jusqu'à convergence du processus. Le seuil de sélection  $\eta$  a été choisi égal à 0,05 comme précédemment.

Il est impossible, déjà pour l'argon et *a fortiori* pour le krypton, de faire abstraction du couplage spin-orbite. Les espèces moléculaires des gaz rares sont en général caractérisées par le schéma de couplage  $\Omega_c - \omega$  où  $\Omega_c = \Lambda_c + \Sigma_c$  est la projection sur l'axe internucléaire du moment cinétique total du parent ionique (« cœur »), et  $\omega = \lambda + \sigma$  correspond à celle du moment cinétique total de l'électron Rydberg (c'est l'équivalent du schéma de couplage atomique  $J_c - j$  [19]). Cependant l'étude *a priori* des interactions

électroniques en représentation  $\Lambda$  (projection du moment cinétique orbital total des électrons) facilite la compréhension des caractéristiques des courbes de potentiel communes à tous les excimères homonucléaires. C'est cette étude que nous développons dans ce premier article, l'influence spécifique du couplage spin-orbite sur les potentiels moléculaires et la comparaison avec les résultats expérimentaux constituant l'objet d'une seconde publication.

Nous n'insisterons pas ici sur les résultats quantitatifs concernant les états les plus bas dont l'étude a déjà été publiée. Cependant nous développerons certains aspects théoriques, qui avaient été peu abordés dans les premiers articles essentiellement motivés par la confrontation avec les résultats expérimentaux, étendant ainsi aux gaz rares plus lourds un certain nombre de conclusions de Guberman et Goddard [21] issues d'une étude exhaustive sur  $\text{He}_2^*$  (voir aussi Réf. [22]).

## 2. Représentabilité des états Rydberg atomiques et moléculaires dans le calcul *ab initio*.

Notre discussion est plus particulièrement argumentée par des résultats concernant l'argon, cependant la plupart des commentaires s'appliquent également aux autres gaz rares et notamment au krypton. L'obtention de courbes de potentiel dans la zone intéressant la spectroscopie et les collisions à faible énergie ( $4 a_0 < R < \infty$  pour  $\text{Ar}_2^*$ ) nécessite :

i) un comportement correct à la dissociation impliquant notamment une bonne représentation du spectre atomique (écarts inter- et intramultiplets).

ii) une représentation adéquate de la situation moléculaire à courte et à moyenne distance.

Les critères permettant de satisfaire ces deux conditions ne vont pas toujours de pair, particulièrement lorsque l'IC totale ne peut être menée à bien comme c'est presque toujours le cas avec de grandes bases d'orbitales moléculaires (OM). Tous les calculs qui suivent utilisent les bases d'orbitales atomiques triple-dzêta (OA) de valence, fonctions  $d$  de polarisation et de corrélation comprises, des références [9] et [10] pour Ar et Kr respectivement. La flexibilité de la représentation gaussienne triple-dzêta est suffisante pour décrire toutes les situations de polarisation de la couche de valence correspondant aux différents « cœurs » ioniques  $^2\Sigma_u^+$ ,  $^2\Pi_g$ ,  $^2\Pi_u$  et  $^2\Sigma_g^+$  (respectivement A, B, C, D en suivant la notation de Mulliken [11]). Le tableau I présente quelques résultats d'un calcul préliminaire sur l'ion  $\text{Ar}_2^+$ , comparés à des calculs antérieurs d'autres auteurs et aux données spectroscopiques expérimentales. La bonne représentation de l'ion moléculaire  $X_2^+$  ( $X = \text{Ar}, \text{Kr}, \dots$ ) est évidemment une condition nécessaire à une bonne qualité des résultats pour les espèces excitées neutres, la nature diffuse de l'électron Rydberg faisant du « cœur ionique » une entité relativement transférable.

Tableau I. — Constantes spectroscopiques pour l'état fondamental de Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>. Nos valeurs correspondant au calcul sans couplage SO (<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) sont comparées à d'autres calculs d'IC *ab initio* (<sup>a</sup>, <sup>b</sup>, <sup>c</sup>) et à un calcul utilisant des fonctionnelles de la densité (<sup>d</sup>). Les calculs avec SO sont obtenus à partir des résultats précédents en utilisant la méthode des « atomes dans les molécules » [2] en représentation A-Σ, et un paramètre SO, ξ<sub>3p</sub> tiré des tables atomiques. La valeur expérimentale résulte d'une étude de photo-absorption récente. Tous les calculs d'IC (y compris le nôtre) semblent sous-estimer légèrement l'énergie de dissociation. (<sup>a</sup>) utilise des pseudopotentiels, (<sup>b</sup>) et (<sup>c</sup>) sont des calculs tous-électron).

[Spectroscopic constants for Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> ground state. Our values, referring to the calculation without SO coupling (<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) are compared with other *ab initio* CI calculations (<sup>a</sup>, <sup>b</sup>, <sup>c</sup>) and with a calculation using density functionals (<sup>d</sup>). Calculations including SO coupling have been performed from the previous results using the « atoms in molecules » method [2] in the A-Σ representation with a ξ<sub>3p</sub> parameter deduced from atomic tables. The experimental value was derived in a recent photo-absorption study. All CI calculations (including ours) seem to underestimate slightly the dissociation energy. (<sup>a</sup>) is a pseudopotential calculation, (<sup>b</sup>) and (<sup>c</sup>) are all-electron calculations.]

	<sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> Autres calculs				Notre calcul	Autres calculs			I( $\frac{1}{2}$ ) u Notre calcul	exp.
R <sub>e</sub> (Å)	2,46 ( <sup>a</sup> )	2,48 ( <sup>b</sup> )	2,42 ( <sup>c</sup> )	2,43 ( <sup>d</sup> )	2,46	2,48 ( <sup>b</sup> )	2,43 ( <sup>d</sup> )	2,46		
D <sub>e</sub> (eV)	1,28 ( <sup>a</sup> )	1,27 ( <sup>b</sup> )	1,26 ( <sup>c</sup> )	1,40 ( <sup>d</sup> )	1,27	1,19 ( <sup>b</sup> )	1,32 ( <sup>d</sup> )	1,21	1,33 ± 0,02 ( <sup>e</sup> )	
ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	300 ( <sup>a</sup> )	293 ( <sup>b</sup> )			307	293 ( <sup>b</sup> )	298 ( <sup>d</sup> )	307		

(<sup>a</sup>) CHRISTIANSEN, P. A., PITZER, K. S., LEE, Y. S., YATES, J. H., ERLMER, W. C. and WINTER, N. W., *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 5410.

(<sup>b</sup>) WADT, W. R., *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 402.

(<sup>c</sup>) et (<sup>d</sup>) MICHELS, H. H., HOBBS, R. H. and WRIGHT, L. A., *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 5151.

(<sup>e</sup>) MOSELEY, J. T., SAXON, R. P., HUBER, B. A., COSBY, P. C., ABOUAF, R. and TADJEDDINE, M., *J. Chem. Phys.* **9** (1940) 61.

Nous nous intéresserons dans la suite de ce paragraphe essentiellement aux orbitales Rydberg.

Un premier problème est posé par le choix de la base atomique Rydberg. Des considérations énergétiques sur les positions possibles des minima des états attractifs corrélés aux configurations np<sup>5</sup> nd, np<sup>5</sup>(n+2)s et np<sup>5</sup>(n+2)p suggèrent que de tels états sont susceptibles de croiser ceux issus de la configuration np<sup>5</sup>(n+1)p et nous ont conduit à introduire dans la base d'orbitales gaussiennes des

fonctions représentatives de ces configurations en plus de celles décrivant les orbitales (n+1)s et (n+1)p. Le dilemme qui survient alors est le compromis qu'il est nécessaire de conclure (sous peine de gigantisme et de risque de surcomplétude à courte distance) entre la multiplicité des orbitales Rydberg nécessaires, et la qualité de la description de chacune d'entre elles (c'est-à-dire le nombre de combinaisons libres de gaussiennes). Les premiers états excités atomiques ne sont pas des états Rydberg *purs* dans

Tableau II. — Rayon moyen (en a<sub>0</sub>) des orbitales Rydberg RHF de Ar\* (représentation 3-ζ des orbitales Rydberg) pour les états des configurations 3p<sup>5</sup> 4s et 3p<sup>5</sup> 3d, et énergies totales (Hartrees). Les exposants sont ceux du tableau IIIa.

[Mean radii (in a<sub>0</sub>) of Ar\* RHF Rydberg orbitals (triple-dzeta representation of Rydberg AO's) for states belonging to configurations 3p<sup>5</sup> 4s and 3p<sup>5</sup> 3d, and total energies (in Hartrees). The exponents are those given in table IIIa.]

Etats	3p <sup>5</sup> 4s		3p <sup>5</sup> 3d				
	<sup>3</sup> P	<sup>1</sup> P	<sup>3</sup> F	<sup>1</sup> F	<sup>3,1</sup> D	<sup>3</sup> P	<sup>1</sup> P
⟨r⟩	5,44	5,68	9,51	9,85	10,141	8,93	10,32
E <sub>RHF</sub> (Hartrees)	-20,422593	-20,416561	-20,337775	-20,337328	-20,335628	-20,339136	-20,336815

la mesure où l'électron diffus interagit encore notablement avec le « cœur » ionique, comme le prouvent des écarts énergétiques intra-configuration qui demeurent importants (Tableau II). Ceci se traduit par une différenciation spatiale significative des orbitales diffuses issues de calculs Hartree-Fock restreints (RHF) correspondant aux différents multiplets d'une même configuration ainsi qu'on peut le voir au tableau II pour les états des configurations  $3p^5 4p$  et  $3p^5 3d$  de  $Ar^*$  (calculs en base étendue  $3-\zeta$  pour l'orbitale diffuse). La représentation simple-dzêta de l'orbitale diffuse revient à imposer une intégrale coulombienne  $J_{vr}$  (positionnant le multiplet) et d'échange  $K_{vr}$  (déterminant son éclatement) uniques entre l'orbitale de valence  $\varphi_v$  et l'orbitale Rydberg  $\varphi_r^*$ . Au niveau monoélectronique, ceci risque de limiter les possibilités de repolarisation de l'orbitale diffuse spécifiques à chaque multiplet; au niveau de l'IC, l'absence d'une seconde orbitale de  $l$  identique dans la même région d'espace peut également conduire à sous-estimer la corrélation radiale de l'électron diffus avec les électrons de valence. Les contraintes de la représentation  $1-\zeta$  s'atténuent cependant lorsque l'on passe à la situation moléculaire en raison de possibilités d'hybridation avec des OM corrélées à des OA de Rydberg de  $l$  différent (la complétude de la base moléculaire, résultant de la superposition des bases atomiques, est plus grande à courte distance). Dans le cas de l'argon, les configurations  $3p^5 4p$  et  $3p^5 3d$  sont relativement bien séparées, et les croisements entre états moléculaires issus de ces deux configurations ne se produisent que pour des distances internucléaires  $R < 6 a_0$ . En conséquence nous avons utilisé deux bases d'OA dans le calcul moléculaire, l'une B1 pour  $R > 6 a_0$ , ne comprenant que des fonctions représentant les orbitales 4s et 4p (représentation  $2-\zeta$  de la référence [9]) et assurant une meilleure description des deux premières configurations excitées, l'autre B2 pour  $R < 6 a_0$  dans laquelle les gaussiennes représentant les orbitales 3d, 5s et 6s ont été incluses, mais où chaque orbitale Rydberg est décrite par une seule combinaison contractée (Tableau IIIa). Les résultats des deux calculs d'IC moléculaires, comparés à  $R = 6 a_0$ , se sont avérés en suffisamment bon accord ( $\delta E < 100 \text{ cm}^{-1}$ ) pour ne pas nécessiter un recalage des énergies. Pour le krypton, aucune coupure énergétique ne sépare les configurations  $4p^5 5p$  et  $4p^5 4d$  dont les spectres respectifs se recouvrent même après prise en compte du couplage SO (plus fort pour Kr que pour Ar), et même à longue distance il était indiqué d'inclure les orbitales 4d, 5s et 6s. En raison des limitations pratiques, et malgré les indications développées précédemment, nous nous sommes résolus dans le cas du krypton, à une représentation  $1-\zeta$  (Tableau IIIb) des orbitales Rydberg, peut-être au prix d'une certaine perte de précision à longue distance que l'on pourra évaluer en comparant les résultats aux niveaux expérimentaux (voir plus loin). La détermination des

Tableau III. — Bases gaussiennes de fonctions diffuses B2 pour l'argon et le krypton. Les étoiles caractérisent les fonctions non contractées de la base B1 pour l'argon.

[Gaussian basis sets B2 for argon and krypton diffuse functions. Stars refer to non-contracted function of argon B1 basis set.]

a) Argon :

Type	Exposant	Coefficients de contraction
4s	0,040201 *	0,5960
	0,017125 *	0,5698
	0,008	0,0041
4p	0,040201 *	0,3948
	0,017125 *	0,5777
	0,008	0,1310
3d	0,11706	0,1040
	0,028173	0,4419
	0,010245	0,6185
5s	0,008	0,9754
	0,004	0,5821
5p	0,008	0,5992
	0,004	0,7824

b) Krypton :

Type	Exposant	Coefficients de contraction
5s	0,035839	0,63
	0,015127	0,56
5p	0,035839	0,375
	0,015127	0,656
	0,0048	0,092
4d	0,033403	0,465
	0,011394	0,58
6s	0,006	1,48
	0,002	0,08
6p	0,0048	0,8782
	0,002	0,2142

coefficients de contraction a été faite sur les orbitales virtuelles des ions atomiques  $Ar^+$  et  $Kr^+$  issus de calculs SCF-Nesbet correspondant à l'opérateur monoélectronique [23] :

$$F_{at} = h(i) + \sum_{j=1}^4 n_j \left[ J_j(i) - \frac{1}{2} K_j(i) \right] \quad (5)$$

avec des nombres d'occupation égaux à 2 pour l'orbitale  $ns$ , 5/3 pour chaque orbitale  $np$  (occupation O1).

Ce choix assure la détermination d'orbitales virtuelles dans le champ de 7 électrons (elles ne sont pas trop diffuses comme le seraient celles résultant du calcul de l'état fondamental à couches fermées). Pour une configuration donnée, les coefficients de l'orbitale virtuelle sont proches de la moyenne des coefficients des orbitales issues de calculs RHF des différents états de la configuration.

Le choix de la base d'OM constitue un deuxième arbitraire, qui disparaîtrait évidemment si l'IC était complète. Il a été inspiré par le même principe que la détermination de la base atomique; les OM ont été obtenues à partir du calcul SCF-Nesbet d'un ion X<sub>2</sub><sup>+</sup> (X = Ar, Kr) dans lequel le trou dans la couche de valence serait réparti également sur toutes les OM corrélées aux OA *np*, avec l'opérateur mono-électronique

$$F_{\text{mol}}(i) = h(i) + \sum_{j=1}^8 n_j \left[ J_j(i) - \frac{1}{2} K_j(i) \right] \quad (6)$$

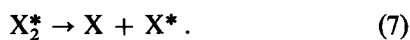
et une occupation de valence égale à 2 pour les orbitales  $\sigma_{g,u}$  *ns* et 11/6 pour chacune des OM issue des OA *np*.

Cette procédure permet :

i) de déterminer des OM virtuelles dans le champ de 15 électrons de valence, c'est-à-dire celles d'un « cœur » ionique;

ii) de traiter équitablement les OM de valence liantes  $\sigma_g$ ,  $\pi_u$  ou antiliantes  $\pi_g$ ,  $\sigma_u$  dans la mesure où le trou n'est pas localisé sur une orbitale particulière : aucun « cœur » ionique n'est privilégié, et l'on peut espérer ainsi une représentation monoélectronique équilibrée des états attractifs et répulsifs des ions, et à courte distance celle des états neutres de Rydberg. Cette procédure, si elle n'offre pas de garantie spécifique en ce qui concerne l'interaction entre les orbitales Rydberg et le « cœur » devrait cependant permettre de positionner raisonnablement les croisements évités entre états.

Cependant, dans le cas des excimères homo-nucléaires, les OM solutions de (6) possèdent la symétrie moléculaire D<sub>∞h</sub> et tendent asymptotiquement vers des OA correspondant à un opérateur Nesbet (5), identique sur les deux atomes, caractérisé par une occupation égale à 11/6 pour chaque orbitale *p* (occupation O2) qui est celle d'une couche de valence contenant 7,5 électrons. Les OM ne dissocient donc pas vers les OA correspondant à l'occupation (O1) représentatives de l'atome excité engendré par la dissociation dissymétrique



L'occupation (O2) fournit pour l'atome excité des orbitales occupées de valence trop diffuses, intermédiaires entre celles de l'ion et du fondamental, défaut qui se répercute sur les OA Rydberg. Il en résulte, que pour un résultat équivalent, l'IC varia-

tionnelle de l'atome excité faite à partir des OA correspondant à l'occupation (O2) doit contenir en plus des excitations spectroscopiques canoniques *np* → (*n* + 1) *s*, (*n* + 1) *p*, *nd*, (*n* + 2) *s*, (*n* + 2) *p*, quelques excitations vers des orbitales internes hautes en énergie qui permettent la repolarisation correcte des orbitales de valence de cet atome excité. Ces excitations jouent d'ailleurs en sens inverse pour assurer la dilatation des orbitales de valence de l'atome dans l'état fondamental. Dans la situation moléculaire à longue distance, cette question est liée au problème de la dissociation incorrecte des calculs monoélectroniques, ainsi qu'à la corrélation gauche/droite entre les électrons des sous-systèmes (atomes). La repolarisation des orbitales Rydberg est assurée quant à elle, par le mélange entre déterminants correspondant à des excitations vers des orbitales diffuses de même symétrie.

La comparaison avec les termes expérimentaux n'a de sens que si l'on tient compte du couplage spin-orbite (dans l'approximation monoélectronique [19] les constantes de structure fine que l'on peut déduire des tables expérimentales sont  $\xi_{3p} = -964 \text{ cm}^{-1}$  pour l'argon,  $\xi_{4p} = -3480 \text{ cm}^{-1}$  pour le krypton, les constantes correspondant aux orbitales Rydberg étant bien plus faibles). Le traitement *ab initio* du couplage SO moléculaire par la méthode développée par Teichteil *et al.* [24] fera l'objet d'un second article. Néanmoins, nous présentons aux tableaux IVa et IVb les résultats atomiques *ab initio* pour les configurations 3p<sup>5</sup> 4s, 3p<sup>5</sup> 4p de Ar\* (déjà publiés dans la référence [24]) et 4p<sup>5</sup> 5s, 4p<sup>5</sup> 5p de Kr\*, correspondant avant couplage SO à la limite de dissociation des calculs moléculaires de la section suivante (base B1 pour Ar\*, B2 pour Kr\*, occupation O2). Dans chaque cas, l'IC variationnelle contient les excitations spectroscopiques canoniques *np* → (*n* + 1) *s*, (*n* + 1) *p* pour la base B1, les mêmes plus *np* → *nd*, (*n* + 2) *s*, (*n* + 2) *p* pour la base B2, auxquelles ont été ajoutées quelques autres (voir ci-dessus), de manière à satisfaire le critère de sélection (4). Les niveaux expérimentaux sont retrouvés à mieux que  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  près pour l'argon, mieux que  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  pour le krypton. L'accord légèrement moins bon pour Kr\* peut être attribué à l'utilisation de la représentation minimale pour les orbitales Rydberg.

De manière à tester la position des configurations supérieures, nous avons reporté (en utilisant cette fois la base B2 pour Ar\*) les écarts entre l'état *np*<sup>5</sup>(*n* + 1) *s* <sup>3</sup>P et les états *np*<sup>5</sup>(*n* + 1) *p* <sup>3</sup>D, *np*<sup>5</sup> *nd* <sup>3</sup>F, *np*<sup>5</sup>(*n* + 2) *s* <sup>3</sup>P, *np*<sup>5</sup>(*n* + 2) *p* <sup>3</sup>D (Tableaux Va et Vb). Dans l'approximation monoélectronique pour le couplage SO, et en négligeant la contribution des orbitales diffuses, les états de plus haute multiplicité (*J*) dans chaque configuration se déduisent des précédents par une simple translation  $E_{\text{SO}} = -\xi_{np}/2$ . Les écarts ci-dessus peuvent donc être comparés directement avec ceux correspondant aux transitions depuis l'état <sup>3</sup>P<sub>2</sub> le plus bas vers respectivement <sup>3</sup>D<sub>3</sub>,

Tableau IVa. — Termes des configurations atomiques  $3p^5 4s$  et  $3p^5 4p$  de l'argon après spin-orbite (à partir du  $^3P_2$  ( $3p^5 4s$ )), déterminées avec la base B1. Les énergies sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

[Terms of argon  $3p^5 4s$  and  $3p^5 4p$  atomic configurations including SO coupling, determined with basis set B1. Energies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) are referenced with respect to the first state  $^3P_2$  ( $3p^5 4s$ ). The calculated values are taken from reference [22].]

Etat	Calculé	Expérimental
$3p^5 4s$		
$^3P_2$	0	0
$^3P_1$	625	607
$^3P_0$	1 504	1 410
$^1P_1$	2 333	2 256
$3p^3 4p$		
$^3S_1$	10 697	10 958
$^3D_3$	12 239	12 319
$^3D_2$	12 413	12 473
$^3D_1$	12 930	12 943
$^1D_2$	13 054	13 094
$^3P_0$	13 765	13 910
$^1P_1$	14 044	13 988
$^3P_2$	14 166	14 146
$^3P_1$	14 411	14 352
$^1S_0$	15 226	15 578

Les valeurs calculées correspondent au calcul de la référence [22].

Tableau IVb. — Termes des configurations atomiques  $4p^5 5s$  et  $4p^5 5p$  du krypton après spin-orbite (à partir du  $^3P_2$  ( $4p^5 5s$ )) déterminées avec la base B2. Les énergies sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

[Terms of krypton  $4p^5 5s$  and  $4p^5 5p$  atomic configurations including SO coupling, determined with basis set B2. Energies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) are referenced with respect to the first state  $^3P_2$  ( $4p^5 5s$ ).]

Etat	Calculé	Expérimental
$4p^5 5s$		
$^3P_2$	0	0
$^3P_1$	899	945
$^3P_0$	5 045	5 220
$^1P_1$	5 686	5 875
$4p^5 5p$		
$^3S_1$	10 936	11 196
$^3D_3$	12 035	12 323
$^3D_2$	12 153	12 336
$^3D_1$	12 781	12 992
$^1D_2$	12 856	13 151
$^3P_0$	13 388	14 120
$^1P_1$	17 257	17 623
$^3P_2$	17 443	17 972
$^3P_1$	17 471	17 946
$^1S_0$	18 243	18 882

Tableau Va. — Positions des différentes configurations de Ar (en  $\text{cm}^{-1}$  à partir du  $^3P_2$  ( $3p^5 4s$ )) évaluées pour les états de plus haute multiplicité. Le calcul est fait avec la base B2.

[Relative position of states of highest multiplicities in argon various configurations (in  $\text{cm}^{-1}$  from  $^3P_2$  ( $3p^5 4s$ )). The calculation is performed with basis set B2.]

Etat	Calculé	Expérimental
$3p^5 4s$ $^3P_2$	0	0
$3p^5 4p$ $^3D_3$	12 097	12 319
$3p^5 3d$ $^3F_4$	20 162	19 606
$3p^5 5s$ $^3P_2$	19 903	20 324
$3p^5 5p$ $^3D_3$	23 285	23 799

Tableau Vb. — Positions des différentes configurations de Kr (en  $\text{cm}^{-1}$  à partir du  $^3P_2$  ( $4p^5 5s$ )) évaluées pour les états de plus haute multiplicité. Le calcul est fait avec la base B2.

[Relative positions of states of highest multiplicities in krypton various configurations (in  $\text{cm}^{-1}$  from  $^3P_2$  ( $4p^5 5s$ )). The calculation is performed with basis set B2.]

Etat	Calculé	Expérimental
$4p^5 5s$ $^3P_2$	0	0
$4p^5 5p$ $^3D_3$	12 033	12 323
$4p^5 4d$ $^3F_4$	18 631	17 826
$4p^5 6s$ $^3P_2$	19 181	19 655
$4p^5 5p$ $^3D_3$	22 791	23 144

$^3F_4$ ,  $^3P_2$  et  $^3D_3$ . Dans l'ensemble, les résultats calculés coïncident à mieux que  $500 \text{ cm}^{-1}$  près avec les résultats expérimentaux. La configuration  $np^5 nd$  est légèrement trop haute, sans doute en raison de l'absence de fonctions de type f dans le calcul. En effet, la corrélation semble influencer, sensiblement sur les écarts intra- et interconfigurationnels.

### 3. Résultats moléculaires.

3.1 NATURE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES. — Les OM de valence et Rydberg présentent des caractères bien différents (cf. Mulliken [25, 26] et Guberman et Goddard [21] pour une analyse détaillée). Les OM de valence de l'excimère neutre ressemblent beaucoup à celles de l'ion moléculaire. Les OA de valence qui les engendrent sont suffisamment concentrées et leur recouvrement reste très faible jusque vers environ



8  $a_0$ , pour les deux systèmes Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup> et Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Même à distance plus courte et dans tout le domaine utile, ces OM sont bien définies par les OA des atomes séparés dont elles sont issues, conformément à l'analyse de Mulliken sur Xe<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Le recouvrement des OM Rydberg commence beaucoup plus loin; à 12  $a_0$ , les premières ont déjà un caractère moléculaire et sont très significativement hybridées (mélanges d'OA de mêmes  $m_l$  mais de  $l$  différents). A plus courte distance, sauf pour quelques-unes d'entre elles, le mélange devient très fort et l'analyse au seul regard des coefficients sur les fonctions des atomes séparés pratiquement impossible. Dans la région de stabilité des états moléculaires Rydberg les plus attractifs (autour de la distance d'équilibre  $R_e$  de l'ion moléculaire  $^2\Sigma_u^+$ ), l'analyse de Mulliken a montré que ces OM devraient ressembler à des orbitales atomiques centrées entre les deux noyaux (la distance internucléaire  $R$  devient petite par rapport au rayon moyen des orbitales Rydberg), ce qui, légitime la notion de système Rydberg dont les états peuvent être définis en première approximation par une configuration de l'ion moléculaire associé à une orbitale Rydberg de nature atomique. Guberman et Goddard ont montré sur He<sub>2</sub><sup>\*</sup> [21] que les transformations affectant certaines orbitales Rydberg, jusqu'à la distance  $R = R_e$ , ne correspondent pas à la promotion vers des orbitales de l'atome uni proposée par Mulliken [11, 13, 26, 27]; cette propriété se transfère probablement aux excimères plus lourds ( $R_e$  plus grand).

De manière à identifier la nature des OM Rydberg  $\phi_i^*$  du dimère X<sub>2</sub><sup>\*</sup> à courte distance ( $R \cong R_e$ ), nous avons considéré leurs projections sur les OA Rydberg

$\chi_j^*$  de l'atome X, déterminées avec la base gaussienne B2 et centrées entre les deux noyaux a et b. Si  $g_k^a$ ,  $g_l^b$  et  $g_p^0$  représentent les fonctions contractées centrées respectivement sur le noyau a, le noyau b et au milieu, le recouvrement s'écrit :

$$\langle \phi_i^* | \chi_j^* \rangle = \sum_k \sum_p c_{ik}^a a_{jp} \langle g_k^a | g_p^0 \rangle + \sum_l \sum_p c_{il}^b a_{jp} \langle g_l^b | g_p^0 \rangle \quad (8)$$

avec

$$\phi_i^* = \sum_k c_{ik}^a g_k^a + \sum_l c_{il}^b g_l^b \quad (9)$$

et

$$\chi_j = \sum_p a_{jp} g_p^0. \quad (10)$$

Les coefficients  $a_{jp}$  correspondent à la base B2 du tableau IIIa.

Le calcul montre que pratiquement toutes les OM diffuses du dimère X<sub>2</sub><sup>\*</sup> significatives du point de vue spectroscopique peuvent être associées sans ambiguïté à courte distance à une orbitale bien définie de l'atome X :

$$\langle \phi_i^* | \chi_j^* \rangle > 0,9.$$

Les correspondances principales sont établies dans le tableau VIa pour l'argon, VIb pour le krypton. Le seul écart à cette règle concerne les OM  $2\sigma_g^*$  et  $3\sigma_g^*$  qui résultent d'un mélange entre les OA 3d et 5s, avec toutefois un poids plus fort sur 3d pour la première, sur 5s pour la seconde; ceci peut s'expliquer par le fait que les OA 3d et 5s sont très proches en énergie et occupent radialement la même région

Tableau VI. — Caractérisation des OM Rydberg de Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup> et Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup> à courte et à longue distance.

[Nature of Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup> and Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup> Rydberg MO's at short and long distance.]

a) Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup>.

OM	1 $\sigma_g^*$	2 $\sigma_g^*$ (1)	3 $\sigma_g^*$ (1)	1 $\sigma_u^*$	2 $\sigma_u^*$	1 $\pi_u^*$	2 $\pi_u^*$	1 $\pi_g^*$	1 $\delta_g^*$
$R = R_e$	4s $\sigma_g$	3d $\sigma_g$	5s $\sigma_g$	4p $\sigma_u$	5p $\sigma_u$	4p $\pi_u$	5p $\pi_u$	3d $\pi_g$	3d $\delta_g$
$R = \infty$	$\sigma_g$ 4s	$\sigma_g$ 4p	$\sigma_g$ 3d	$\sigma_u$ 4s	$\sigma_u$ 4p	$\pi_u$ 4p	$\pi_u$ 3d	$\pi_g$ 4p	$\delta_g$ 3d

b) Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup>.

OM	1 $\sigma_g^*$	2 $\sigma_g^*$ (1)	3 $\sigma_g^*$ (1)	1 $\sigma_u^*$	2 $\sigma_u^*$	1 $\pi_u^*$	2 $\pi_u^*$	1 $\pi_g^*$	1 $\delta_g^*$
$R' = R_e$	5s $\sigma_g$	4d $\sigma_g$	6s $\sigma_g$	5p $\sigma_u$	6p $\sigma_u$	5p $\pi_u$	6p $\pi_u$	4d $\pi_g$	4d $\delta_g$
$R = \infty$	$\sigma_g$ 5s	$\sigma_g$ 4d	$\sigma_g$ 4d	$\sigma_u$ 5s	$\sigma_u$ 5p	$\pi_u$ 5p	$\pi_u$ 4d	$\pi_g$ 5p	$\delta_g$ 4d

(1) Pour ces OM, l'assignation à  $R \cong R_e$  a été faite en suivant le coefficient le plus fort.

d'espace. Précisons enfin que la même opération de projection répétée (dans le cas de  $\text{Ar}_2^*$ ) avec des orbitales de Rydberg  $\chi_j^*$  correspondant à celle de l'atome uni (Kr) n'a pas permis d'établir de correspondance significative.

Les OM  $1\sigma_g^*$ ,  $1\pi_u^*$  et  $1\delta_g^*$  gardent jusqu'à courte distance ( $R = R_c$ ) la nature des OA qui les engendrent à la limite des atomes séparés. D'autres OM ( $2\sigma_g^*$ ,  $3\sigma_g^*$ ,  $1\sigma_u^*$ ,  $2\sigma_u^*$ ,  $2\pi_u^*$ ,  $1\pi_g^*$ ) présentent un caractère différent pour  $R = R_c$  et pour  $R \rightarrow \infty$ . Leur nature change lentement avec la distance. Nous avons illustré ce comportement sur l'OM  $1\sigma_u^*$  de  $\text{Kr}_2^*$ , en la projetant sur des fonctions moléculaires de type valence-bond symétrisées, normées mais pas orthogonales (Fig. 1)

$$\sigma_u^{\text{VB}} 5s = \frac{5s_a - 5s_b}{\sqrt{2(1 - \langle 5s_a | 5s_b \rangle)}}$$

et

$$\sigma_u^{\text{VB}} 5p = \frac{5pz_a + 5pz_b}{\sqrt{2(1 + \langle 5pz_a | 5pz_b \rangle)}}$$

$\sigma_u^{\text{VB}} 5p$  (fonction impaire) tend vers une OA 5p à courte distance. La mutation lente des recouvrements de l'OM  $1\sigma_u^*$  avec les fonctions précédentes, indique que son caractère peut être interprété comme résultant d'un croisement évité entre les deux fonctions VB, l'OM convergeant à courte distance vers l'OA la plus basse en énergie de parité compatible avec celle de

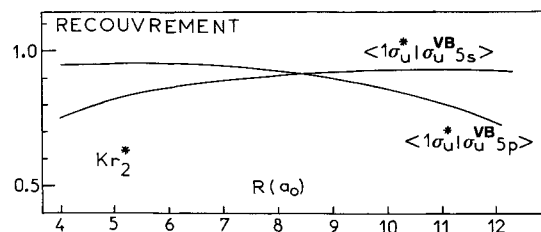
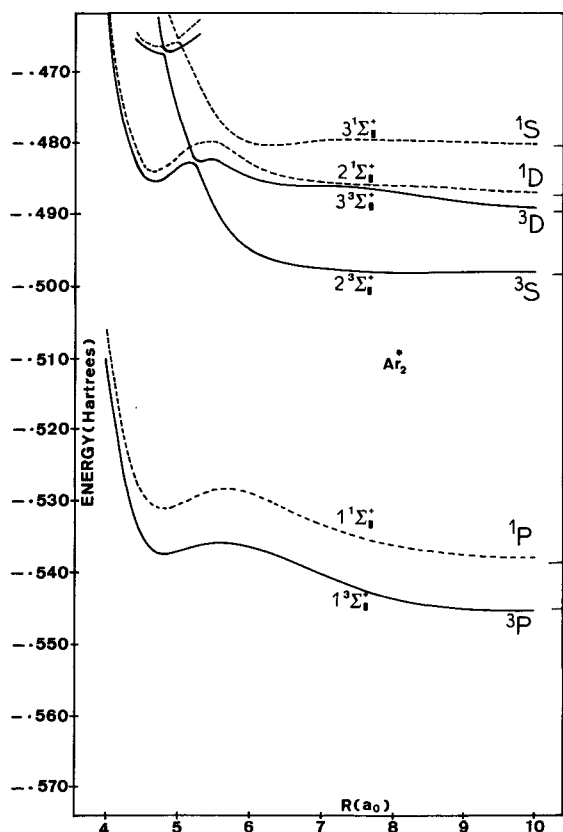


Fig. 1. — Variation du recouvrement de l'OM SCF Nesbet  $1\sigma_u^*$  de  $\text{Kr}_2^*$  avec les OM de type VB  $\sigma_u^{\text{VB}} 5s$  et  $\sigma_u^{\text{VB}} 5p$ .

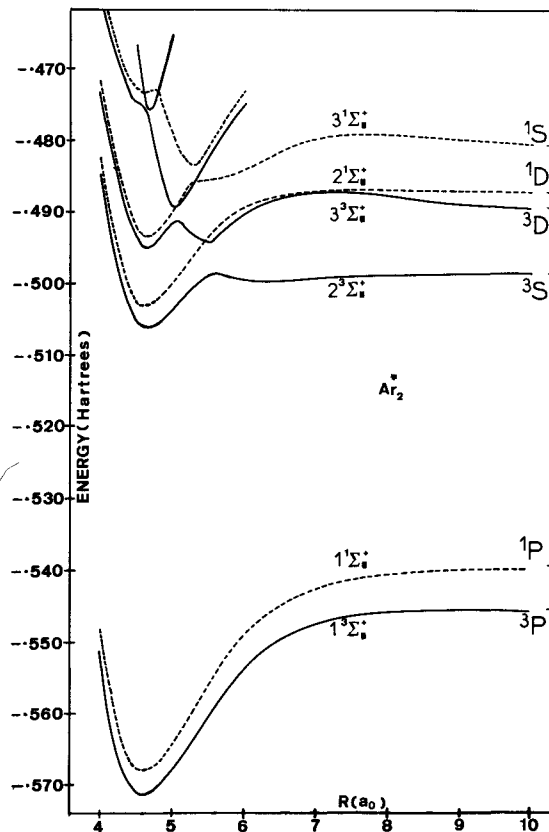
[Variation with internuclear distance of the overlap between SCF Nesbet  $1\sigma_u^*$  MO and VB type  $\sigma_u^{\text{VB}} 5s$  and  $\sigma_u^{\text{VB}} 5p$  orbitals for krypton.]

l'OM. La permutation est lente en raison du fort recouvrement à moyenne et courte distance entre les deux fonctions  $\sigma_u^{\text{VB}} 5s$  et  $\sigma_u^{\text{VB}} 5p$ . Pour la même raison, l'OM supérieure issue de ce croisement est très défavorisée énergétiquement et tend à perdre son sens spectroscopique. Un comportement analogue pourrait être observé pour toutes les OM qui subissent une transformation.

3.2 IC MOLÉCULAIRE ET RÉSULTATS. — Le choix de l'espace de référence S (IC variationnelle) a été fait comme suit. Pour  $\text{Ar}_2^*$  à longue distance ( $R > 6 a_0$ ), la base d'OA B1 qui a été utilisée fournit une représentation  $2-\zeta$  de fonctions contractées  $g_{4s}$ ,  $g_{4s'}$ , pour



a)



b)



l'OA 4s,  $g_{4p}$  et  $g_{4p'}$  pour l'OA 4p. Nous avons introduit dans S toutes les monoexcitations depuis des OM corrélées à longue distance aux orbitales 3p de valence vers les OM diffuses engendrées par les fonctions  $g_{4s}$ ,  $g_{4s'}$ ,  $g_{4p}$  et  $g_{4p'}$ , compatibles avec la symétrie d'espace et de spin des états moléculaires calculés, comme dans la référence [9]. Avec la base d'OA B2, chaque fonction contractée correspond à une OA de Rydberg (1- $\zeta$ ), et à courte distance ont été incluses dans S toutes les mono-excitations depuis les OM de valence corrélées aux OA 3p vers toutes les OM diffuses dissociant dans les OA 4s, 4p, 5s, 5p et 3d. De même pour  $Kr_2^*$ , toutes les mono-excitations depuis les OM de valence dissociant en 4p vers les OM diffuses issues de 5s, 5p, 4d, 6s et 6p ont été considérées quelle que soit la distance. Les déterminants équivalents à la dissociation (les OM g et u deviennent dégénérées) ont également été introduits, ce qui assure la convergence vers les états atomiques. Enfin quelques déterminants supplémentaires ont été ajoutés pour satisfaire le critère de stabilité (4).

Ce sont notamment les excitations qui permettent de corriger la polarisation incorrecte des OM symétriques à la dissociation. Il faut remarquer d'autre part que les effets de repolarisation spécifique du nuage électronique de valence dus au trou laissé dans la couche de valence par l'électron diffus et caractérisant un parent ionique particulier A, B, C, D sont pris en compte dans l'IC variationnelle. L'IC variationnelle assure une représentation correcte de tous les états moléculaires spectroscopiques à l'ordre zéro. Avec des variations suivant les bases utilisées et les symétries des états, la dimension de l'espace variationnel (S) est de l'ordre 50, celle de l'espace traité perturbativement est comprise entre  $\sim 10^6$  et  $2 \times 10^6$ . Les figures 2 pour  $Ar_2^*$  et 3 pour  $Kr_2^*$  représentent les courbes d'énergie potentielle obtenues avec le processus CIPSI complet (après perturbation). Les valeurs numériques des potentiels sont fournies dans les annexes A pour  $Ar_2^*$  et B pour  $Kr_2^*$ . Les caractéristiques spectroscopiques des potentiels sont résumées dans les tableaux VIIa et VIIb.

Tableau VII. — *Caractéristiques spectroscopiques des états. Pour chaque état, les positions énergétiques des puits ( $h_e$ ,  $h'_e$ ) ou des barrières ( $h_m$ ,  $h'_m$ ) sont comptées à partir de la valeur du potentiel à  $R = \infty$ .*

[Spectroscopic constants for molecular states. For each state, the energetical positions of the wells ( $h_e$ ,  $h'_e$ ) and humps ( $h_m$ ,  $h'_m$ ) are referenced with respect to the potential value at  $R = \infty$ . a)  $Ar_2^*$ , b)  $Kr_2^*$ .]

a)  $Ar_2^*$ .

Etat	$h_e$ (eV)	$R_e$ (Å)	$\omega_e$ (cm $^{-1}$ )	$h'_e$ (eV)	$R'_e$ (Å)	$\omega'_e$ (cm $^{-1}$ )	$R_m$ (Å)	$h_m$ (eV)	$R'_m$ (Å)	$h'_m$ (eV)
1 $^3\Sigma_g^+$	0,217	2,56	183				2,95	0,261		
1 $^1\Sigma_g^+$	0,208	2,53	188				3,00	0,287		
2 $^3\Sigma_g^+$	0,353	2,47	242				2,71	0,433		
2 $^1\Sigma_g^+$	0,107	2,47	246				2,83	0,211		
1 $^3\Sigma_u^+$	- 0,706	2,44	287							
1 $^1\Sigma_u^+$	- 0,773	2,43	292							
2 $^3\Sigma_u^+$	- 0,213	2,45	285	- 0,040	3,26	67	3,01	- 0,010		
2 $^3\Sigma_u^+$	- 0,416	2,44	291							
3 $^1\Sigma_u^+$	- 0,143	2,45	301	- 0,124	2,90	196	2,67	- 0,056	3,80	0,015
3 $^3\Sigma_u^+$	- 0,356	2,45	300							
1 $^3\Pi_g$	0,503	2,44	298		2,52	0,532				
1 $^1\Pi_g$	0,338	2,44	298		2,54	0,366				
2 $^3\Pi_g$	- 1,007	2,58	699							
2 $^1\Pi_g$	- 0,955	2,62	384							
3 $^3\Pi_g$	0,043	2,45	301		2,79	0,253				
3 $^1\Pi_g$	0,050	2,45	299		2,80	0,267				
2 $^3\Pi_u$	- 0,303	2,50	957		3,50	0,092				
2 $^1\Pi_u$	- 0,276	2,56	544		3,40	0,108				
3 $^3\Pi_u$	- 0,377	2,45	297		2,57	0,402				
3 $^1\Pi_u$	0,389	2,45	295		2,59	0,429				
1 $^3\Delta_g$	- 0,030	3,96	29							
1 $^1\Delta_g$	- 0,027	3,99	29							
1 $^{3,1}\Sigma_g^-$	- 0,076	3,74	113							
1 $^3\Delta_u$	- 0,173	2,43	263	- 0,084	3,30	91	2,78	0,071		
1 $^1\Delta_u$	- 0,224	2,43	300	- 0,085	3,17	119	2,79	0,025		
1 $^{3,1}\Sigma_u^-$	- 0,088	3,25	95							

b) Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup>.

Etat	$h_e$ (eV)	$R_e$ (Å)	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$h'_e$ (eV)	$R'_e$ (eV)	$\omega'_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$h_m$ (eV)	$R_m$ (Å)	$h'_m$ (eV)	$R'_m$ (Å)
1 <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	- 0,206	2,94	70				0,233	3,24		
1 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	0,202	2,92	74				0,251	3,30		
2 <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	0,424	2,88	144				0,341	3,02		
2 <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	0,095	2,86	147				0,144	3,15		
1 <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	- 0,642	2,81	155							
1 <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	- 0,738	2,80	157							
2 <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	- 0,275	2,83	154							
2 <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	- 0,430	2,81	159				0,006	5,16		
3 <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	- 0,143	2,82	157	- 0,184	3,29	177	- 0,069	3,03	0,017	4,52
3 <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	- 0,300	2,81	166	- 0,126	3,40	98	- 0,093	3,20	0,013	4,90
2 <sup>1</sup> Π <sub>g</sub>	- 0,912	2,82	~ 300							
2 <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	- 0,921	2,85	~ 600							
3 <sup>1</sup> Π <sub>g</sub>	0,058	2,79	193				0,154	3,10		
3 <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	0,065	2,78	195				0,176	3,12		
2 <sup>3</sup> Π <sub>u</sub>	- 0,257	2,82	~ 200				0,067	3,72		
2 <sup>1</sup> Π <sub>u</sub>	- 0,281	2,83	~ 500				0,069	3,70		
1 <sup>3</sup> Δ <sub>u</sub>	- 0,204	2,78	164	- 0,110	3,65	68	0,009	3,15		
1 <sup>1</sup> Δ <sub>u</sub>	- 0,242	2,78	164	- 0,110	3,68	72	- 0,028	3,17		
2 <sup>3</sup> Δ <sub>u</sub>	- 0,802	3,15	200							
2 <sup>1</sup> Δ <sub>u</sub>	- 0,806	3,16	193							
1 <sup>3,1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup>	- 0,099	3,67	61							

3.3 DISCUSSION. — Les courbes de potentiel de Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup> et Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup> sont très semblables qualitativement. Pour comprendre la structure du spectre électronique, nous nous sommes inspirés des arguments développés par Guberman et Goddard [21] sur l'exemple de He<sub>2</sub><sup>\*</sup>. La situation est cependant compliquée ici par la possibilité de retirer des électrons des orbitales de valence π<sub>u</sub> et π<sub>g</sub>, augmentant ainsi le nombre d'états dans chaque symétrie et multipliant les croisements évités. On distingue deux sortes de minima :

i) ceux correspondant à des états liés dont la distance d'équilibre est voisine d'un parent ionique stable. Ainsi, la série de minima à courte distance (aux environs de 4,6 a<sub>0</sub> pour Ar<sup>\*</sup>, 5,3 a<sub>0</sub> pour Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup>) correspond au « cœur » A (<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) relativement lié. De même, quelques états tels que 4 <sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, 2 <sup>3,1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>, 1 <sup>3,1</sup>Δ<sub>u</sub><sup>-</sup> possèdent un puits peu profond à distance moyenne, apparenté au « cœur » B (<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>);

ii) ceux résultant de croisements évités entre états de même symétrie, issus soit d'une même configuration atomique, soit de deux configurations atomiques différentes.

Il faut mentionner également pour la plupart des états, des minima faibles à longue distance (R > 10 a<sub>0</sub>) dus aux forces de dispersion.

La structure du spectre moléculaire, relativement complexe, s'interprète assez bien en partant d'une représentation diabatique intuitive et en considérant des OM Rydberg qui conserveraient leur caractère atomique quelle que soit la distance, sans tenir compte

des contraintes d'orthogonalité ni des couplages (ces OM, que nous désignerons dans la suite sans les étoiler, pour les différencier des OM résultant du calcul SCF Nesbet, pourraient être identifiées aux OM de type VB introduites au paragraphe précédent). Dans cette représentation que nous n'utilisons ici que de manière descriptive, les états moléculaires diabatiques (qui peuvent se croiser) résultent de l'association d'un parent ionique particulier et d'une OM Rydberg diabatique gardant le caractère de l'OA dans laquelle elle dissocie à longue distance. Cependant les seules OM conservant entièrement leur caractère et tendant à courte distance vers une OA identique à celles qui la définissent pour R → ∞ sont celles qui ont même parité que ces OA. A partir de chaque configuration atomique la parité u/g des OM qui peuvent être utilisées pour construire les configurations moléculaires, est donc bien définie (il est alors indifférent de les spécifier par leur nature pour R → R<sub>e</sub> par exemple 4sσ<sub>g</sub> ou R → ∞ σ<sub>g</sub>4s, nous utiliserons la seconde notation). Le « cœur » ionique est alors déterminé par la symétrie de l'état (ou la configuration) étudiée. C'est ce « cœur » qui gouverne le comportement attractif ou répulsif (A très attractif, B légèrement attractif, C plutôt répulsif, D très répulsif, voir références [11] et [29]). L'illustration qualitative qui suit en termes de configurations moléculaires, faite pour Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup> vaut tout aussi bien pour les triplets que pour les singulets, que nous ne différencierons donc pas.

Pour la configuration 3p<sup>5</sup>4s, la seule OM paire Rydberg est σ<sub>g</sub>4s. On en déduit que les états molé-

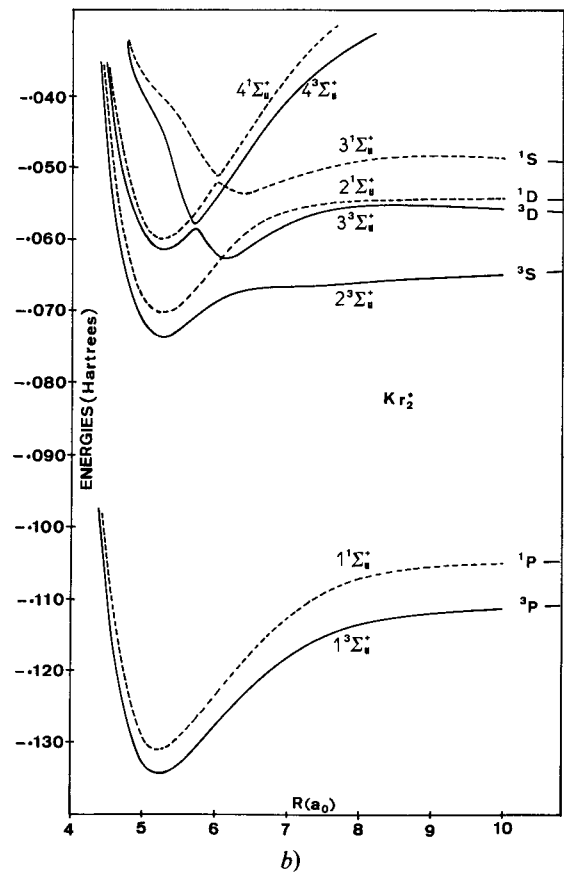
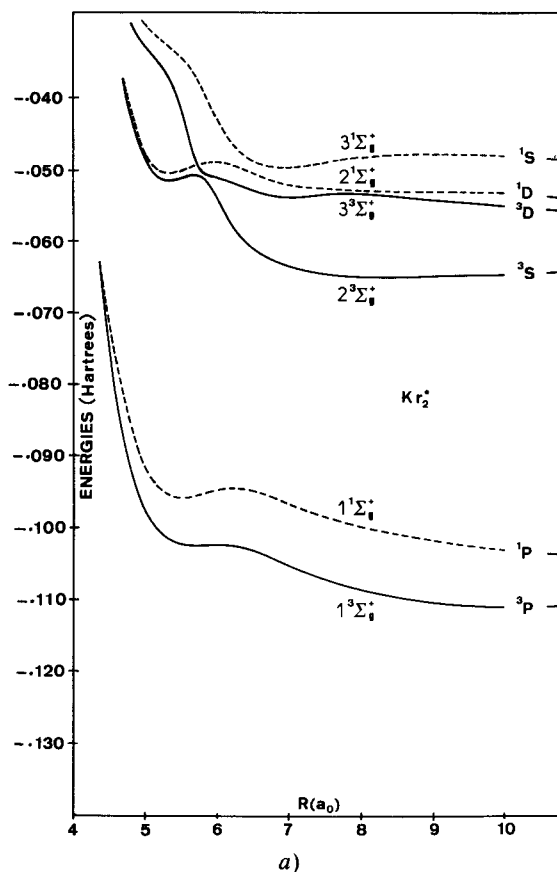
culaires sont définis par les configurations A  $\sigma_g 4s$  ( $3^1\Sigma_u^+$  très attractifs), D  $\sigma_g 4s$  ( $3^1\Sigma_g^+$  très répulsifs), C  $\sigma_g 4s$  ( $3^1\Pi_u$  légèrement répulsifs), B  $\sigma_g 4s$  ( $3^1\Pi_g$  légèrement attractifs). Il en va de même pour les états issus de la configuration  $3p^5 5s$ . Dans la configuration  $3p^5 4p$ , ce sont les OM impaires qui doivent être considérées ( $\sigma_u 4p$ ,  $\pi_u 4p$ ); les états sont alors déterminés par A  $\pi_u 4p$  ( $3^1\Pi_g$  très attractifs), C  $\sigma_u 4p$  ( $3^1\Pi_u$  légèrement répulsifs), B  $\pi_u 4p$  ( $3^1\Sigma_u^+$ ,  $3^1\Sigma_u^-$  et  $3^1\Delta_u$  légèrement attractifs), D  $\sigma_u 4p$  ( $3^1\Sigma_u^+$  très répulsifs), B  $\sigma_u 4p$  ( $3^1\Pi_u$  légèrement attractifs), D  $\pi_u 4p$  ( $3^1\Pi_u$  très répulsifs), A  $\sigma_u 4p$  ( $3^1\Sigma_g^+$  très attractifs), C  $\pi_u 4p$  ( $3^1\Sigma_g^+$ ,  $3^1\Sigma_g^-$ ,  $3^1\Delta_g$  légèrement répulsifs). Le scénario est identique pour la configuration  $3p^5 5p$ . Enfin, avec les OM paires de la configuration  $3p^5 3d$ , on peut construire les configurations attractives A  $\sigma_g 3d$  ( $3^1\Sigma_u^+$ ), A  $\pi_g 3d$  ( $3^1\Pi_u$ ) et A  $\delta_g 3d$  ( $3^1\Delta_u$ ). En suivant ce jeu de construction il est aisé de déduire l'allure des courbes d'énergies potentielles diabatiques  $V^*(R)$  à partir des potentiels  $V_c(R)$  des parents ioniques

$$V^*(R) = V_c(R) - T$$

où  $T$  est le terme atomique. C'est ce que montre le schéma de la figure 5 dans lequel le terme de chaque configuration atomique représente une moyenne sur les états de la configuration. On peut constater que l'interprétation diabatique précédente positionne correctement dans le spectre toute la série des minima

à courte distance. Elle est en bon accord avec la nature des configurations dominant les fonctions multiconfigurationnelles du calcul d'IC à courte distance (aux environs de  $R = 4,6 a_0$ ). Les courbes de potentiel adiabatiques résultent de l'application de la règle de non-croisement entre états de même symétrie. Pour rendre compte de manière plus détaillée de la structure des potentiels, on peut remarquer que ces croisements évités sont essentiellement de deux types :

i) Ceux qui font intervenir un croisement au niveau des OM (voir 3.1). L'OM la plus basse se modifie entre  $R \rightarrow \infty$  et le domaine des courtes distances. La fonction d'IC se transforme en même temps de manière à suivre la configuration moléculaire d'énergie la plus basse et à respecter le critère de construction donné précédemment. Ainsi, par exemple, les états  $1^3\Sigma_g^+$  et  $1^1\Sigma_g^+$  sont portés pour  $R$  grand essentiellement par la configuration répulsive D  $\sigma_g 4s$  (la configuration A  $\sigma_u 4s$ , dégénérée avec D  $\sigma_g 4s$  à la dissociation, garde encore un poids significatif). Lorsque  $R$  diminue l'OM adiabatique  $1\sigma_u^*$  ( $\sigma_u 4s$  pour  $R \rightarrow \infty$ ) devient  $\sigma_u 4p$ , et la configuration dominante est alors A  $\sigma_u 4p$ , attractive. Le changement de nature de  $1\sigma_u^*$  se fait lentement et commence à distance suffisamment longue pour que le poids de A  $\sigma_u 4s$  soit encore conséquent. L'interaction entre les deux états diabatiques qui se croisent est régie



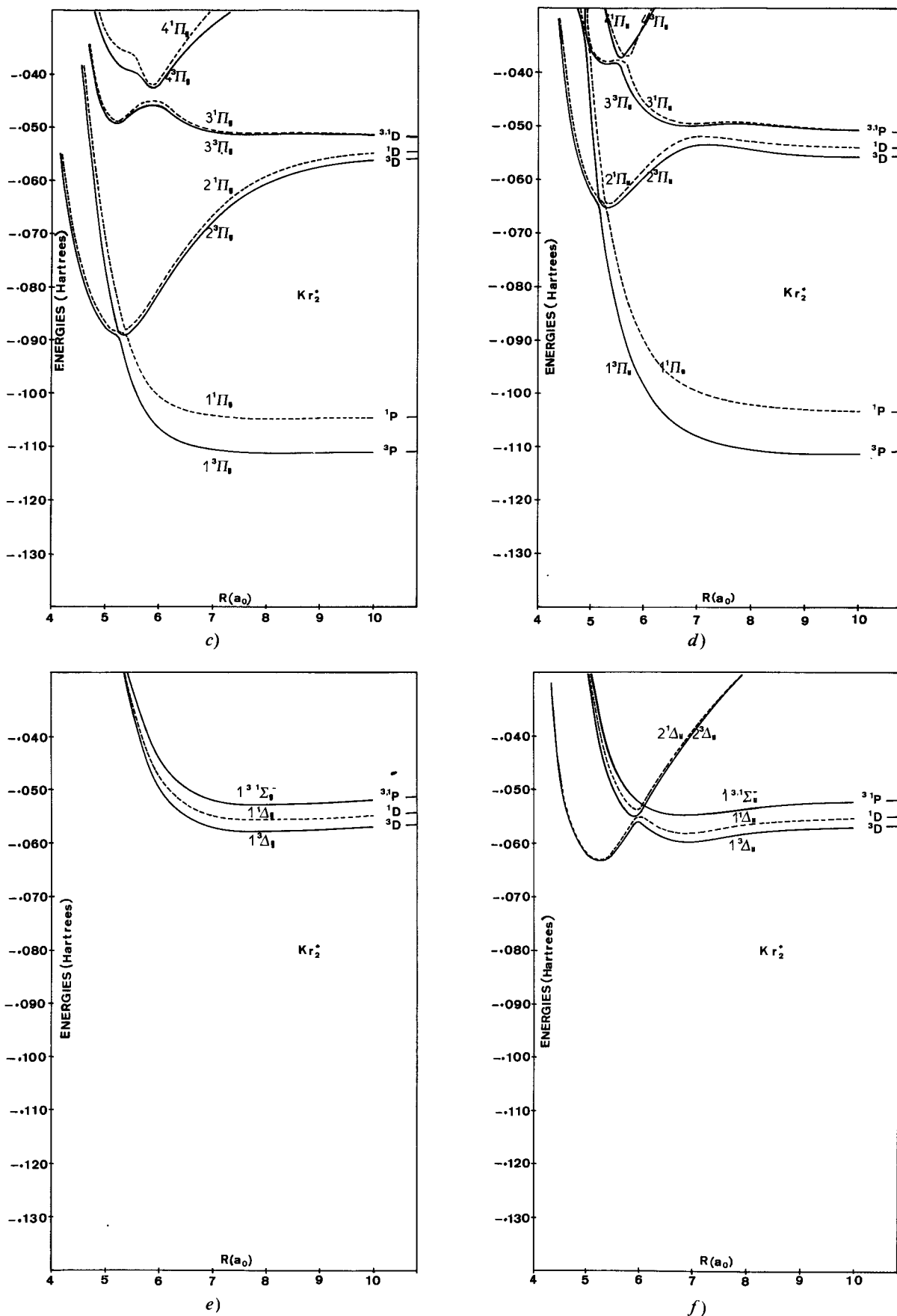


Fig. 3. — Courbes d'énergie potentielle pour Kr<sub>2</sub>\*. a)  $^3\Sigma_g^+$  et  $^1\Sigma_g^+$ , b)  $^3\Sigma_u^+$  et  $^1\Sigma_u^+$ , c)  $^3\Pi_g$  et  $^1\Pi_g$ , d)  $^3\Pi_u$  et  $^1\Pi_u$ , e)  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Sigma_g^-$ ,  $^3\Delta_g$  et  $^1\Delta_g$ , f)  $^3\Sigma_u^-$ ,  $^1\Sigma_u^-$ ,  $^3\Delta_u$  et  $^1\Delta_u$ . [Kr<sub>2</sub>\* potential energy curves. a)  $^3\Sigma_g^+$  and  $^1\Sigma_g^+$ , b)  $^3\Sigma_u^+$  and  $^1\Sigma_u^+$ , c)  $^3\Pi_g$  and  $^1\Pi_g$ , d)  $^3\Pi_u$  and  $^1\Pi_u$ , e)  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Sigma_g^-$ ,  $^3\Delta_g$  and  $^1\Delta_g$ , f)  $^3\Sigma_u^-$ ,  $^1\Sigma_u^-$ ,  $^3\Delta_u$  and  $^1\Delta_u$ .]

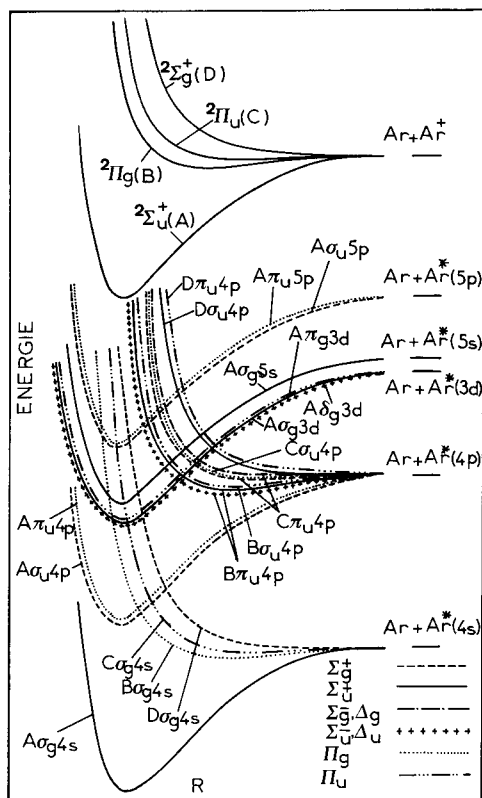


Fig. 4. — Schéma qualitatif des courbes de potentiel des configurations moléculaires diabatiques de  $Ar_2^*$  obtenues en translatant les courbes de l'ion moléculaire  $Ar_2^+$ .

[Qualitative picture of the potential curves of  $Ar_2^*$  diatomic molecular configurations derived from translating the curves of the  $Ar_2^+$  molecular ion.]

par les fortes contraintes d'orthogonalité entre  $A \sigma_u 4s$  et  $A \sigma_u 4p$ , en raison du caractère très diffus des orbitales Rydberg, ce qui entraîne également un fort couplage. Le croisement est donc très évité, l'état inférieur présente une structure de puits suivi souvent d'une barrière arrondie à plus longue distance, l'état supérieur devient purement dissociatif. Ces barrières ont été nommées obligatoires par Mulliken [25] (par opposition à des barrières non obligatoires qui existeraient en l'absence de tout croisement, voir référence [21]). Des calculs diabatiques ont illustré ce phénomène sur  $He_2^+$  [22, 28] et  $Ne_2^+$  [2]. Ce phénomène se retrouve chaque fois qu'il y a changement de nature de l'OM Rydberg lorsque les atomes se rapprochent (voir Tableau VI). Il apparaît également clairement dans la forme des états  $2^3\Pi_u$  et  $2^1\Pi_u$ , et intervient pour expliquer la structure des états  $3^1\Sigma_g^+$  et  $3^1\Sigma_u^+$  issus de la configuration atomique  $3p^5 4p$ .

ii) Le deuxième type de croisement évité, apparaît uniquement au niveau de l'IC. Les deux configurations impliquées, dont l'une est attractive, l'autre répulsive, diffèrent par deux spin-orbitales (« cœur »

ionique et électron Rydberg différents), l'interaction entre les deux états est faible et localisée. Le croisement est très peu évité. Les exemples les plus frappants sont fournis par le croisement évité des états  $1^3,1\Pi_g$  et  $2^3,1\Pi_g$  ainsi que par celui entre  $1^3,1\Pi_u$  et  $2^3,1\Pi_u$ . Dans ces cas particuliers, les points de non-croisement sont très proches des minima des états attractifs, et une étude au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer (possibilités de prédissociation) est certainement souhaitable.

Quelques états sont impliqués en même temps dans les deux types de croisement, ce qui complique légèrement la forme des courbes (états  $2^3,1\Sigma_g^+$  et  $3^3,1\Sigma_g^+$ ,  $2^3,1\Pi_u$ ). Enfin, les états singulet et triplet restent en général pratiquement parallèles : les différences (sur les courbes adiabatiques) sont essentiellement gouvernées par les positions des asymptotes (triplets et singulets atomiques) qui différencient les points de croisements évités respectifs des triplets et des singulets moléculaires. L'écrantage dû à l'électron Rydberg joue également un rôle sur la forme des courbes ainsi que le mélange de configurations dégénérées à longue distance ( $\pi_x np \rightarrow \pi_x(n+1)p$ ,  $\pi_y np \rightarrow \pi_y(n+1)p$  et  $\sigma np \rightarrow \sigma(n+1)p$  qui assure la convergence vers les états atomiques. Du point de vue quantitatif, on peut faire les constatations suivantes :

i) Pour les états de cœur A, les puits de  $Kr_2^*$  sont légèrement moins profonds que ceux de  $Ar_2^*$ . Il en est ainsi pour les états  $1^3\Sigma_u^+$  ( $Kr_2^*$  :  $D_e = 0,642$  eV ;  $Ar_2^*$  :  $D_e = 0,706$  eV) et  $1^1\Sigma_u^+$  ( $D_e = 0,738$  ;  $Ar_2^*$  :  $D_e = 0,773$  eV). En raison des croisements évités les énergies de dissociation des états adiabatiques supérieurs ne peuvent entrer dans ce type de comparaison. Lorsque les croisements sont très faiblement évités, on peut estimer les énergies de dissociation des états diabatiques. C'est le cas pour le  $3^1\Pi_g$  corrélés au  $3^1D$  de la configuration  $np^5(n+1)p$  ( $Kr_2^*$  :  $D_e = 0,923$  eV ;  $Ar_2^*$  :  $D_e = 1,09$  eV), le  $1^1\Pi_g$  corrélé au  $1^1D$  ( $Kr_2^*$  :  $D_e = 0,939$  eV ;  $Ar_2^*$  :  $D_e = 0,955$  eV), le  $3^1\Delta_u$  corrélé au  $3^1F$  de la configuration  $np^5(n+1)d$  ( $Kr_2^*$  :  $D_e = 1,020$  eV ;  $Ar_2^*$  :  $D_e = 1,175$  eV), le  $\Delta_u$  corrélé au  $1^1F$  ( $Kr_2^*$  :  $D_e = 1,057$  eV,  $Ar_2^*$  :  $D_e = 1,202$  eV). L'écart relatif ( $\cong 8\%$ ) reste à peu près constant et suit assez bien les variations obtenues par Christiansen *et al.* [30] (qui ont également utilisé des pseudopotentiels relativistes moyens AREP) pour l'état ionique  $2^2\Sigma_u^+$  ( $Kr_2^+$  :  $D_e = 1,20$  eV,  $Ar_2^+$  :  $D_e = 1,28$  eV). Les calculs tous électrons non relativistes de Wadt montrent cependant une variation très faible pour ces ions ( $Kr_2^+$  :  $D_e = 1,23$  eV,  $Ar_2^+$  :  $D_e = 1,24$  eV), de même que les calculs avec des fonctionnelles de la densité de Michels *et al.* [31] ( $Kr_2^+$  :  $D_e = 1,39$  eV,  $Ar_2^+$  :  $D_e = 1,40$  eV). On peut constater d'autre part que les énergies de dissociation se rapprochent de celle de l'ion  $2^2\Sigma_u^+$  lorsque l'on monte dans le spectre et que l'orbitale de l'électron Rydberg devient plus diffuse (écrantage moins fort). Les distances d'équilibre  $R_e$  et les constantes vibrationnelles  $\omega_e$  des états dont les formes au voisinage du minimum ne sont



pas trop modifiées par un croisement évité, sont assez proches de celles de l'ion parent ( $\text{Kr}_2^+$  :  $R_e = 2,77 \text{ \AA}$ ,  $\omega_e = 183 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Ar}_2^+$  :  $R_e = 2,48 \text{ \AA}$ ,  $\omega_e = 292 \text{ cm}^{-1}$  d'après Wadt).

ii) Les états de cœur B sont également assez semblables au parent ionique  $^2\Pi_g$  de l'ion ( $\text{Ar}_2^+$  :  $D_e \cong 0,12 \text{ eV}$ ,  $R_e \cong 3,15 \text{ \AA}$ ;  $\text{Kr}_2^+$  :  $D_e \cong 0,12 \text{ eV}$ ,  $R_e \cong 3,42 \text{ \AA}$  d'après Wadt [29]). Ces minima faibles disparaissent cependant parfois en raison des couplages intraconfigurationnels à moyenne et longue distance.

L'évaluation de la fiabilité de nos calculs est relativement malaisée dans la mesure où ce sont les premiers calculs disponibles pour les états issus de la seconde configuration atomique excitée de  $\text{Ar}^*$  et  $\text{Kr}^*$ . La comparaison pour ces états avec les données expérimentales sera faite après inclusion du couplage SO (article II). Pour l'état  $1^3\Sigma_u^+$  de  $\text{Ar}_2^*$ , notre énergie de dissociation est légèrement plus forte que celle calculée par Saxon et Liu dans un calcul tous électrons [4] ( $D_e = 0,677 \text{ eV}$ ). Cependant, la confrontation avec les données expérimentales pour la partie basse du spectre, déjà publiée [8, 9], semble indiquer des énergies de dissociation légèrement sous-estimées pour les premiers états liés ( $1u^3P_2$ ,  $O_u^-^3P_2$  et  $O_u^+^3P_1$ ), avec une erreur inférieure à  $0,06 \text{ eV}$  pour  $\text{Ar}_2^*$ ,  $0,1 \text{ eV}$  pour  $\text{Kr}_2^*$ , ainsi que des distances d'équilibre surestimées de  $0,05 \text{ \AA}$ . Cet écart est du même ordre que celui existant pour l'ion  $^2\Sigma_u^+$  entre les calculs d'IC *ab initio* et les résultats expérimentaux. Les évaluations expérimentales précises de  $D_e$  et  $R_e$  pour les premiers états excités sont difficiles et les résultats s'appuient souvent sur la forme répulsive de l'état fondamental qui est mal connue ou sur des formes trop simplifiées des potentiels. Cependant l'incomplétude de la base ou l'approximation du cœur gelé peuvent expliquer ces erreurs qui, si elles sont confirmées peuvent servir de repères majorants pour apprécier la qualité de nos calculs à courte distance.

#### 4. Conclusion.

Nous avons déterminé les courbes de potentiels des deux excimères intermédiaires  $\text{Ar}_2^*$  et  $\text{Kr}_2^*$  dans une large région du spectre électronique, impliquant tous les états corrélés aux configurations  $3p^5 4s$ ,  $3p^5 4p$  et les états fortement attractifs corrélés aux configurations  $3p^5 3d$ ,  $3p^5 5s$  et  $3p^5 5p$  pour l'argon, tous les états corrélés aux configurations  $4p^5 5s$ ,  $4p^5 5p$  et quelques-uns venant des configurations  $4p^5 4d$ ,  $4p^5 6s$  et  $4p^5 6p$  pour le krypton. La structure électronique de ces excimères y apparaît, comme dans le cas de  $\text{He}^*$ , gouvernée à courte distance par le type de l'interaction dominant le cœur moléculaire ionique des états de Rydberg. Cependant, les profondeurs de puits ne sont pas identiques, et tendent vers les puits ioniques au fur et à mesure que l'on monte dans le spectre. L'étude montre une grande ressemblance entre les courbes de potentiel de ces deux excimères, ainsi d'ailleurs qu'avec celles de  $\text{Ne}_2^*$  calculées par Iwata (au moins pour les états n'impliquant pas les orbitales *nd*). Les estimations de Mulliken [11] sont souvent confirmées par le calcul. Cependant, d'autres états liés que ceux qu'il avait prévus se raccordent à la confirmation  $np^5(n+1)p$ ; ces états sont issus de croisements évités avec les configurations supérieures. L'analyse spatiale des OM Rydberg en termes d'orbitales atomiques centrées entre les deux atomes semble confirmer les conclusions de Guberman et Goddard à propos de la nature des orbitales de Rydberg à la distance d'équilibre des excimères et correspond à une interprétation satisfaisante de la situation énergétique des courbes de potentiel associées aux divers états moléculaires à courte distance, ainsi que des positions des croisements évités; le caractère de ces croisements évités, qui régissent les potentiels adiabatiques, apparaît enfin fortement influencé par le comportement des OM Rydberg. La détermination des courbes de potentiel relativistes pour l'ensemble du spectre s'avère nécessaire pour mener une discussion quantitative fondée : elle fera l'objet d'une prochaine publication.

## Annexe A.

A1. — *Energies potentielles des états  $^3\Sigma_g^+$  et  $^1\Sigma_g^+$  de  $\text{Ar}_2^*$ . La référence est – 41 Hartrees.*

[Potential energies of  $^3\Sigma_g^+$  and  $^1\Sigma_g^+$   $\text{Ar}_2^*$  states. The reference is – 41. Hartrees.]

Etat $R(a_0)$	$1\ ^3\Sigma_g^+$	$1\ ^1\Sigma_g^+$	$2\ ^3\Sigma_g^+$	$3\ ^3\Sigma_g^+$	$2\ ^1\Sigma_g^+$	$3\ ^1\Sigma_g^+$	$4\ ^3\Sigma_g^+$	$4\ ^1\Sigma_g^+$
4,00	– 0,511430	– 0,506092	– 0,462833	– 0,443769	– 0,461502	– 0,443437	– 0,439621	– 0,437248
4,50	– 0,535344	– 0,529411	– 0,484560	– 0,466370	– 0,483160	– 0,465653	– 0,461492	– 0,459222
4,60	– 0,536625	– 0,530583	– 0,485299	– 0,467329	– 0,483874	– 0,466490	– 0,462119	– 0,459854
4,70	– 0,537298	– 0,531129	– 0,485402	– 0,467614	– 0,483942	– 0,466644	– 0,462454	– 0,460070
4,80	– 0,537540	– 0,531225	– 0,485056	– 0,467549	– 0,483547	– 0,466436	– 0,465783	– 0,462693
5,00	– 0,537250	– 0,530604	– 0,483655	– 0,476066	– 0,482000	– 0,465488	– 0,466377	– 0,462431
5,25	– 0,536424	– 0,529354	– 0,483109	– 0,483201	– 0,480181	– 0,470714	– 0,465451	– 0,463526
5,50	– 0,535906	– 0,528492	– 0,489455	– 0,482595	– 0,480270	– 0,476005	– 0,465259	– 0,463718
6,00	– 0,536643	– 0,528925	– 0,494972	– 0,485037	– 0,483217	– 0,480302		
6,50	– 0,539115	– 0,531428	– 0,497261	– 0,485335	– 0,484734	– 0,480565		
7,00	– 0,541158	– 0,533407	– 0,498023	– 0,485644	– 0,485489	– 0,479844		
7,50	– 0,542771	– 0,534990	– 0,498294	– 0,486249	– 0,485880	– 0,479498		
8,00	– 0,543922	– 0,536167	– 0,498403	– 0,487036	– 0,486196	– 0,479508		
9,00	– 0,545177	– 0,537597	– 0,498505	– 0,488479	– 0,486810	– 0,479937		
10,00	– 0,545625	– 0,538260	– 0,498581	– 0,489349	– 0,487344	– 0,480343		
12,00	– 0,545717	– 0,538664	– 0,498630	– 0,489888	– 0,487920	– 0,480703		
$\infty$	– 0,545514	– 0,538885	– 0,498416	– 0,489797	– 0,487931	– 0,480665		
Dissociation	$4s\ ^3P$	$4s\ ^1P$	$4p\ ^3S$	$4p\ ^3D$	$4p\ ^1D$	$4p\ ^1S$		

A2. — *Energies potentielles des états  $^3\Sigma_u^+$  et  $^1\Sigma_u^+$  de  $\text{Ar}_2^*$ . La référence est – 41 Hartrees.*

[Potential energies of  $^3\Sigma_u^+$  and  $^1\Sigma_u^+$   $\text{Ar}_2^*$  states. The reference is – 41. Hartrees.]

Etat $R(a_0)$	$1\ ^3\Sigma_u^+$	$1\ ^1\Sigma_u^+$	$2\ ^3\Sigma_u^+$	$3\ ^3\Sigma_u^+$	$2\ ^1\Sigma_u^+$	$3\ ^1\Sigma_u^+$	$4\ ^3\Sigma_u^+$
4,00	– 0,551653	– 0,548223	– 0,485569	– 0,473110	– 0,482658	– 0,471951	– 0,454357
4,50	– 0,571029	– 0,567535	– 0,505689	– 0,494436	– 0,502767	– 0,493179	– 0,474676
4,60	– 0,571431	– 0,567921	– 0,506220	– 0,495021	– 0,503219	– 0,493746	– 0,475293
4,70	– 0,571204	– 0,567654	– 0,506128	– 0,494912	– 0,503021	– 0,493622	– 0,477507
4,80	– 0,570510	– 0,566912	– 0,505583	– 0,494280	– 0,502339	– 0,492975	– 0,483482
5,00	– 0,568191	– 0,564477	– 0,503654	– 0,491921	– 0,500022	– 0,490581	– 0,489493
5,25	– 0,564441	– 0,560551	– 0,500811	– 0,493581	– 0,496334	– 0,486450	– 0,487799
5,50	– 0,560554	– 0,556465	– 0,499155	– 0,494371	– 0,492778	– 0,485436	– 0,483262
6,00	– 0,554013	– 0,549510	– 0,499851	– 0,490436	– 0,488905	– 0,484615	– 0,474827
6,50	– 0,550174	– 0,545254	– 0,499697	– 0,488056	– 0,488077	– 0,481340	
7,00	– 0,547838	– 0,542610	– 0,499333	– 0,487433	– 0,487575	– 0,480160	
7,50	– 0,546672	– 0,541201	– 0,499000	– 0,487516	– 0,487272	– 0,479736	
8,00	– 0,546147	– 0,540483	– 0,498820	– 0,487917	– 0,487171	– 0,479702	
9,00	– 0,545861	– 0,539923	– 0,498715	– 0,488859	– 0,487327	– 0,480052	
10,00	– 0,545824	– 0,539705	– 0,498637	– 0,489496	– 0,487626	– 0,480421	
12,00	– 0,545732	– 0,539405	– 0,498637	– 0,489907	– 0,488007	– 0,480773	
$\infty$	– 0,545514	– 0,538885	– 0,498416	– 0,489797	– 0,487931	– 0,480665	
Dissociation	$4s\ ^3P$	$4s\ ^1P$	$4p\ ^3S$	$4p\ ^3D$	$4p\ ^1D$	$4p\ ^1S$	

A3. — *Energies potentielles des états  $^3\Pi_g$  et  $^1\Pi_g$  de Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup>. La référence est - 41 Hartrees.*

[Potential energies of  $^3\Pi_g$  and  $^1\Pi_g$  Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup> states. The reference is - 41. Hartrees.]

Etat R(a <sub>0</sub> )	1 $^3\Pi_g$	1 $^1\Pi_g$	2 $^3\Pi_g$	2 $^1\Pi_g$	3 $^3\Pi_g$	3 $^1\Pi_g$	4 $^3\Pi_g$	4 $^1\Pi_g$
4,00	- 0,506512	- 0,505912	- 0,462065	- 0,461883	- 0,448760	- 0,446159	- 0,444192	- 0,441828
4,50	- 0,526611	- 0,526052	- 0,509805	- 0,505828	- 0,482959	- 0,482744	- 0,466260	- 0,464523
4,60	- 0,527024	- 0,526465	- 0,516268	- 0,512177	- 0,483470	- 0,483234	- 0,467226	- 0,465440
4,70	- 0,526761	- 0,526202	- 0,521561	- 0,517349	- 0,483288	- 0,483036	- 0,467514	- 0,465676
4,80	- 0,525985	- 0,525426	- 0,525896	- 0,521558	- 0,482576	- 0,482306	- 0,467300	- 0,465414
5,00	- 0,532311	- 0,527568	- 0,523369	- 0,522962	- 0,480041	- 0,479727	- 0,467466	- 0,466936
5,25	- 0,537367	- 0,532538	- 0,518995	- 0,518376	- 0,475842	- 0,475345	- 0,473999	- 0,473592
5,50	- 0,540328	- 0,535248	- 0,514268	- 0,513619	- 0,478014	- 0,477453	- 0,470789	- 0,470425
6,00	- 0,543031	- 0,537546	- 0,505633	- 0,504900	- 0,481370	- 0,480846	- 0,462134	- 0,461280
6,50	- 0,544556	- 0,538688	- 0,499030	- 0,498153	- 0,482482	- 0,481920		
7,00	- 0,544975	- 0,538881	- 0,494939	- 0,493925	- 0,482872	- 0,482320		
7,50	- 0,545239	- 0,539000	- 0,492484	- 0,491321	- 0,483225	- 0,482711		
8,00	- 0,545446	- 0,539120	- 0,491089	- 0,489777	- 0,483642	- 0,483195		
9,00	- 0,545715	- 0,539312	- 0,489948	- 0,488360	- 0,484460	- 0,484199		
10,00	- 0,545795	- 0,539365	- 0,489735	- 0,487934	- 0,484976	- 0,484899		
12,00	- 0,545708	- 0,539237	- 0,489880	- 0,487968	- 0,485234	- 0,485272		
∞	- 0,545514	- 0,538885	- 0,489797	- 0,487931	- 0,485082	- 0,485082		
Dissociation	4s $^3P$	4s $^1P$	4p $^3D$	4p $^1D$	4p $^3P$	4p $^1P$		

A4. — *Energies potentielles des états  $^3\Pi_u$  et  $^1\Pi_u$  de Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup>. La référence est - 41 Hartrees.*

[Potential energies of  $^3\Pi_u$  and  $^1\Pi_u$  Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup> states. The reference is - 41. Hartrees.]

Etat R(a <sub>0</sub> )	1 $^3\Pi_u$	1 $^1\Pi_u$	2 $^3\Pi_u$	2 $^1\Pi_u$	3 $^3\Pi_u$	3 $^1\Pi_u$	4 $^3\Pi_u$	4 $^1\Pi_u$
4,00	- 0,475857	- 0,475262	- 0,449550	- 0,449134	- 0,411747	- 0,407412	- 0,407414	- 0,405302
4,50	- 0,497799	- 0,496987	- 0,486722	- 0,479603	- 0,470635	- 0,470216	- 0,445315	- 0,443212
4,60	- 0,498719	- 0,497686	- 0,495500	- 0,488405	- 0,471181	- 0,470729	- 0,452867	- 0,451090
4,70	- 0,501081	- 0,497741	- 0,500737	- 0,495833	- 0,471051	- 0,470576	- 0,458954	- 0,457418
4,80	- 0,509943	- 0,500451	- 0,498944	- 0,497887	- 0,470403	- 0,469906	- 0,463852	- 0,462495
5,00	- 0,519964	- 0,512129	- 0,495928	- 0,495171	- 0,470797	- 0,469741	- 0,468181	- 0,467574
5,25	- 0,528391	- 0,520520	- 0,492704	- 0,491824	- 0,476376	- 0,475341	- 0,464051	- 0,463550
5,50	- 0,533823	- 0,525945	- 0,489551	- 0,488534	- 0,479309	- 0,478365	- 0,460214	- 0,459539
6,00	- 0,539613	- 0,531761	- 0,485983	- 0,484592	- 0,481341	- 0,480659	- 0,456692	- 0,456189
6,50	- 0,542745	- 0,534925	- 0,485819	- 0,483978	- 0,481418	- 0,481247		
7,00	- 0,544022	- 0,536272	- 0,486973	- 0,485142	- 0,481905	- 0,481663		
7,50	- 0,544738	- 0,537100	- 0,487910	- 0,486107	- 0,482476	- 0,482178		
8,00	- 0,545184	- 0,537677	- 0,488552	- 0,486751	- 0,483091	- 0,482791		
9,00	- 0,545645	- 0,638394	- 0,489226	- 0,487366	- 0,484191	- 0,483993		
10,00	- 0,545778	- 0,538725	- 0,489547	- 0,487599	- 0,484861	- 0,484806		
12,00	- 0,545707	- 0,538877	- 0,489868	- 0,487907	- 0,485221	- 0,485259		
∞	- 0,545514	- 0,538885	- 0,489797	- 0,487931	- 0,485082	- 0,485082		
Dissociation	4s $^3P$	4s $^1P$	4p $^3D$	4p $^1D$	4p $^3P$	4p $^1P$		

A5. — *Energies potentielles des états  $^3\Delta_g$ ,  $^1\Delta_g$ ,  $^3\Sigma_g^-$  et  $^1\Sigma_g^-$  de  $\text{Ar}_2^*$ . La référence est – 41 Hartrees.*

[Potential energies of  $^3\Delta_g$ ,  $^1\Delta_g$ ,  $^3\Sigma_g^-$  and  $^1\Sigma_g^-$   $\text{Ar}_2^*$  states. The reference is – 41 Hartrees.]

Etat $R(a_0)$	$1\ ^3\Delta_g$	$1\ ^1\Delta_g$	$2\ ^3\Delta_g$	$2\ ^1\Delta_g$	$1\ ^3\Sigma_g^-$	$1\ ^1\Sigma_g^-$
4,00	– 0,437134	– 0,437088	– 0,371878	– 0,370907	– 0,369424	– 0,369439
4,50	– 0,459219	– 0,459132	– 0,439308	– 0,437657	– 0,435315	– 0,435326
4,60	– 0,459976	– 0,459872	– 0,447522	– 0,445779	– 0,443306	– 0,443306
4,70	– 0,460082	– 0,459940	– 0,454517	– 0,452727	– 0,450157	– 0,450157
4,80	– 0,460078	– 0,459596	– 0,460082	– 0,458578	– 0,456033	– 0,456033
5,00	– 0,470126	– 0,468171	– 0,457536	– 0,457409	– 0,465327	– 0,465327
5,25	– 0,478145	– 0,476167	– 0,454226	– 0,454032	– 0,473317	– 0,473317
5,50	– 0,483265	– 0,481289	– 0,451117	– 0,450708	– 0,478432	– 0,478432
6,00	– 0,488384	– 0,486426	– 0,453072	– 0,452457	– 0,483605	– 0,483605
6,50	– 0,490285	– 0,488288			– 0,485393	– 0,485393
7,00	– 0,490840	– 0,488852			– 0,486970	– 0,486970
7,50	– 0,490913	– 0,488947			– 0,486071	– 0,486071
8,00	– 0,490828	– 0,488881			– 0,486011	– 0,486011
9,00	– 0,490557	– 0,488640			– 0,485779	– 0,485779
10,00	– 0,490311	– 0,488420			– 0,485563	– 0,485563
12,00	– 0,490028	– 0,488154			– 0,485305	– 0,485305
	– 0,489797	– 0,487931			– 0,489797	– 0,489797
Dissociation	$4p\ ^3D$	$4p\ ^1D$			$4p\ ^3P$	$4p\ ^1P$

A6. — *Energies potentielles des états  $^3\Delta_u$ ,  $^1\Delta_u$ ,  $^3\Sigma_u^-$  et  $^1\Sigma_u^-$  de  $\text{Ar}_2^*$ . La référence est – 41 Hartrees.*

[Potential energies of  $^3\Delta_u$ ,  $^1\Delta_u$ ,  $^3\Sigma_u^-$  and  $^1\Sigma_u^-$   $\text{Ar}_2^*$  states. The reference is – 41 Hartrees.]

Etat $R(a_0)$	$1\ ^3\Delta_u$	$1\ ^1\Delta_u$	$2\ ^3\Delta_u$	$2\ ^1\Delta_u$	$1\ ^3\Sigma_u^-$	$1\ ^1\Sigma_u^-$
4,00	– 0,475968	– 0,475896	– 0,402491	– 0,401376	– 0,398853	– 0,398853
4,50	– 0,495931	– 0,495854	– 0,462616	– 0,461287	– 0,458722	– 0,458735
4,60	– 0,496243	– 0,496164	– 0,468999	– 0,467632	– 0,465049	– 0,465049
4,70	– 0,495862	– 0,495781	– 0,474180	– 0,472777	– 0,470166	– 0,470166
4,80	– 0,494951	– 0,494876	– 0,478379	– 0,476946	– 0,474281	– 0,474281
5,00	– 0,492021	– 0,491929	– 0,484424	– 0,482918	– 0,480247	– 0,480247
5,25	– 0,487210	– 0,487111	– 0,488922	– 0,487338	– 0,484639	– 0,484639
5,50	– 0,491290	– 0,489658	– 0,481994	– 0,481876	– 0,486900	– 0,486900
6,00	– 0,492751	– 0,491041	– 0,472322	– 0,472163	– 0,488253	– 0,488253
6,50	– 0,492602	– 0,490792			– 0,487886	– 0,487886
7,00	– 0,492074	– 0,490224			– 0,487304	– 0,487304
7,50	– 0,491567	– 0,489704			– 0,486784	– 0,486784
8,00	– 0,491172	– 0,489303			– 0,486390	– 0,486390
9,00	– 0,490758	– 0,488778			– 0,485883	– 0,485883
10,00	– 0,490336	– 0,488469			– 0,485591	– 0,485591
12,00	– 0,490031	– 0,488170			– 0,485306	– 0,485306
$\infty$	– 0,489797	– 0,487931			– 0,485082	– 0,485082
Dissociation	$4p\ ^3D$	$4p\ ^1D$			$4p\ ^3P$	$4p\ ^1P$

## Annexe B.

B1. — *Energies potentielles des états  $^3\Sigma_g^+$  et  $^1\Sigma_g^+$  de Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup>. La référence est – 36 Hartrees (– 35 si \*).*

[Potential energies of  $^3\Sigma_g^+$  and  $^1\Sigma_g^+$  Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup> states. The reference is – 36 Hartrees (– 35 if \*).]

Etat R(a <sub>0</sub> )	1 $^3\Sigma_g^+$	1 $^1\Sigma_g^+$	2 $^2\Sigma_g^+$	3 $^3\Sigma_g^+$	2 $^1\Sigma_g^+$	3 $^1\Sigma_g^+$
4,00	– * 0,984512	– * 0,978656	– * 0,939965	– * 0,922418	– * 0,938586	– * 0,921972
5,00	– 0,097400	– 0,091613	– 0,048941	– 0,032479	– 0,047682	– 0,031569
5,30	– 0,101777	– 0,095607	– 0,051807	– 0,036220	– 0,050448	– 0,034867
5,70	– 0,102657	– 0,095790	– 0,050978	– 0,048430	– 0,049261	– 0,036960
6,00	– 0,102492	– 0,095078	– 0,055164	– 0,051141	– 0,048883	– 0,042961
6,50	– 0,103181	– 0,095112	– 0,061269	– 0,053292	– 0,050402	– 0,048929
7,50	– 0,106894	– 0,098297	– 0,064643	– 0,053696	– 0,052665	– 0,048928
8,00	– 0,108461	– 0,099767	– 0,064883	– 0,053790	– 0,052965	– 0,048300
9,00	– 0,110398	– 0,101724	– 0,064859	– 0,054523	– 0,053280	– 0,047998
10,00	– 0,111157	– 0,102718	– 0,064699	– 0,055112	– 0,053552	– 0,048267
12,00	– 0,111066	– 0,103217	– 0,064901	– 0,056184	– 0,054314	– 0,048578
∞	– 0,110576	– 0,103510	– 0,063525	– 0,055747	– 0,054179	– 0,048655
Dissociation	5s $^3P$	5s $^1P$	5p $^3S$	5p $^3D$	5p $^1D$	5p $^1S$

B2. — *Energies potentielles des états  $^3\Sigma_u^+$  et  $^1\Sigma_u^+$  de Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup>. La référence est – 36 Hartrees (– 35 si \*).*

[Potential energies of  $^3\Sigma_u^+$  and  $^1\Sigma_u^+$  Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup> states. The reference is – 36 Hartrees (– 35 if \*).]

Etat R(a <sub>0</sub> )	1 $^3\Sigma_u^+$	1 $^1\Sigma_u^+$	2 $^3\Sigma_u^+$	3 $^3\Sigma_u^+$	2 $^1\Sigma_u^+$	3 $^1\Sigma_u^+$
4,00	– 0,029811	– 0,026729	– * 0,966452	– * 0,950668	– * 0,962699	– * 0,949310
5,00	– 0,132330	– 0,128984	– 0,071386	– 0,058756	– 0,068088	– 0,057457
5,30	– 0,134175	– 0,130632	– 0,073608	– 0,060962	– 0,070007	– 0,059664
5,70	– 0,131224	– 0,127345	– 0,071251	– 0,058353	– 0,066926	– 0,056420
6,00	– 0,127605	– 0,123432	– 0,068572	– 0,061444	– 0,063244	– 0,052172
6,50	– 0,121792	– 0,117103	– 0,066975	– 0,060368	– 0,058034	– 0,053194
7,50	– 0,114849	– 0,109272	– 0,066338	– 0,055997	– 0,055052	– 0,049715
8,00	– 0,113316	– 0,107419	– 0,065854	– 0,055357	– 0,054555	– 0,048706
9,00	– 0,112071	– 0,105710	– 0,065204	– 0,055284	– 0,054082	– 0,048137
10,00	– 0,111703	– 0,105083	– 0,064828	– 0,055457	– 0,053985	– 0,048312
12,00	– 0,111115	– 0,104352	– 0,064923	– 0,056236	– 0,054450	– 0,048589
∞	– 0,110576	– 0,103510	– 0,063523	– 0,055747	– 0,054179	– 0,048655
Dissociation	5s $^3P$	5s $^1P$	5p $^3S$	5p $^3D$	5p $^1D$	5p $^1S$

B3. — *Energies potentielles des états  $^3\Pi_g$  et  $^1\Pi_g$  de  $Kr_2^*$ . La référence est – 36 Hartrees (– 35 si \*).*

[Potential energies of  $^3\Pi_g$  and  $^1\Pi_g$   $Kr_2^*$  states. The reference is – 36 Hartrees (– 35 if \*).]

Etat $R(a_0)$	$1^3\Pi_g$	$1^1\Pi_g$	$2^3\Pi_g$	$2^1\Pi_g$	$3^1\Pi_g$	$3^3\Pi_g$	$4^3\Pi_g$	$4^1\Pi_g$
4,00	– * 0,982965	– * 0,982249	– * 0,939798	– * 0,939669	– * 0,918529	– * 0,921033	– * 0,891379	– * 0,887499
5,00	– 0,087486	– 0,086972	– 0,075295	– 0,070624	– 0,046781	– 0,046972	– 0,034659	– 0,031655
5,30	– 0,091047	– 0,088715	– 0,089232	– 0,086068	– 0,048815	– 0,049111	– 0,038419	– 0,035279
5,70	– 0,102097	– 0,096727	– 0,085637	– 0,085066	– 0,045403	– 0,045907	– 0,041177	– 0,040204
6,00	– 0,106263	– 0,100617	– 0,081190	– 0,080583	– 0,045172	– 0,045956	– 0,041719	– 0,040994
6,50	– 0,109442	– 0,103413	– 0,073554	– 0,072872	– 0,048927	– 0,049557	– 0,035288	– 0,033284
7,50	– 0,110970	– 0,104449	– 0,062871	– 0,061954	– 0,050173	– 0,050700	– 0,029422	– 0,026145
8,00	– 0,111147	– 0,104483	– 0,059995	– 0,058934	– 0,050215	– 0,050677	– 0,028650	– 0,025383
9,00	– 0,111319	– 0,104492	– 0,057213	– 0,055876	– 0,050513	– 0,050802	– 0,027819	– 0,024583
10,00	– 0,111341	– 0,104448	– 0,056318	– 0,054794	– 0,050939	– 0,051029	– 0,027399	– 0,024497
12,00	– 0,110971	– 0,104062	– 0,056303	– 0,054541	– 0,051567	– 0,051530	– 0,026937	– 0,024059
$\infty$	– 0,110576	– 0,103510	– 0,055747	– 0,054179	– 0,051262	– 0,051262	– 0,025686	– 0,024144
Dissociation	$5s^3P$	$5s^1P$	$5p^3D$	$5p^1D$	$5p^1P$	$5p^3P$	$4d^3F$	$4d^1F$

B4. — *Energies potentielles des états  $^3\Pi_u$  et  $^1\Pi_u$  de  $Kr_2^*$ . La référence est – 36 Hartrees (– 35 si \*).*

[Potential energies of  $^3\Pi_u$  and  $^1\Pi_u$   $Kr_2^*$  states. The reference is – 36 Hartrees (– 35 if \*).]

Etat $R(a_0)$	$1^3\Pi_u$	$1^1\Pi_u$	$2^3\Pi_u$	$2^1\Pi_u$	$3^3\Pi_u$	$3^1\Pi_u$	$4^3\Pi_u$	$4^1\Pi_u$
4,00	– * 0,953443	– * 0,952781	– * 0,928273	– * 0,927907	– * 0,891988	– * 0,891186	– * 0,841951	– * 0,838356
5,00	– 0,062548	– 0,061534	– 0,052526	– 0,044344	– 0,036203	– 0,035793	– 0,012724	– 0,010647
5,30	– 0,074653	– 0,066008	– 0,065162	– 0,064192	– 0,038358	– 0,037903	– 0,030636	– 0,029296
5,70	– 0,092145	– 0,083184	– 0,062489	– 0,061575	– 0,042386	– 0,039057	– 0,035460	– 0,037335
6,00	– 0,099312	– 0,090405	– 0,059385	– 0,058325	– 0,046949	– 0,046012	– 0,031081	– 0,030659
6,50	– 0,105635	– 0,096839	– 0,055196	– 0,053865	– 0,049567	– 0,048799	– 0,025744	– 0,025433
7,50	– 0,109830	– 0,101300	– 0,054105	– 0,052322	– 0,049596	– 0,049336	– 0,027335	– 0,024264
8,00	– 0,110526	– 0,102148	– 0,054610	– 0,052816	– 0,049712	– 0,049504	– 0,027415	– 0,023983
9,00	– 0,111138	– 0,103058	– 0,055395	– 0,053620	– 0,050259	– 0,050111	– 0,026784	– 0,023522
10,00	– 0,111291	– 0,103464	– 0,055762	– 0,053998	– 0,050770	– 0,050738	– 0,026983	– 0,023439
12,00	– 0,110968	– 0,103517	– 0,056262	– 0,054420	– 0,051486	– 0,051528	– 0,026866	– 0,023822
$\infty$	– 0,110576	– 0,103510	– 0,055747	– 0,054179	– 0,051262	– 0,051262	– 0,025686	– 0,024144
Dissociation	$5s^3P$	$5s^1P$	$5p^3D$	$5p^1D$	$5p^3P$	$5p^1P$	$4d^3F$	$4d^1F$

B5. — *Energies potentielles des états  $^3\Delta_g$ ,  $^1\Delta_g$ ,  $^3\Sigma_g^-$  et  $^1\Sigma_g^-$  de  $Kr_2^*$ . La référence est – 36 Hartrees (– 35 si \*).*

[Potential energies of  $^3\Delta_g$ ,  $^3\Delta_g$ ,  $^3\Sigma_g^-$  and  $^1\Sigma_g^-$   $Kr_2^*$  states. The reference is – 36 Hartrees (– 35 if \*).]

Etat $R(a_0)$	$1^3\Delta_g$	$1^1\Delta_g$	$2^3\Delta_g$	$2^1\Delta_g$	$3^3\Delta_g$	$3^1\Delta_g$	$1^3\Sigma_g^-$	$1^1\Sigma_g^-$
4,00	– * 0,913423	– * 0,913349	– * 0,809824	– * 0,809112	– * 0,784514	– * 0,784484	– * 0,807729	– * 0,807723
5,00	– 0,023295	– 0,023107	– 0,006507	– 0,006507	– * 0,981800	– * 0,981244	– 0,002395	– 0,002398
5,30	– 0,026958	– 0,026256	– 0,025725	– 0,025725	– 0,001670	– 0,001206	– 0,021810	– 0,021810
5,70	– 0,042245	– 0,040341	– 0,024489	– 0,024489	– 0,015246	– 0,014710	– 0,037228	– 0,037237
6,00	– 0,048826	– 0,046915	– 0,022393	– 0,022303	– 0,019925	– 0,019510	– 0,043809	– 0,043796
6,50	– 0,054411	– 0,052502	– 0,023864	– 0,023864	– 0,019671	– 0,019476	– 0,049421	– 0,049404
7,50	– 0,057274	– 0,055402	– 0,025818	– 0,025818	– 0,020337	– 0,020562	– 0,052345	– 0,052364
8,00	– 0,057397	– 0,055542	– 0,025957	– 0,025957	– 0,021271	– 0,021467	– 0,052519	– 0,052498
9,00	– 0,057157	– 0,055345	– 0,026146	– 0,026146	– 0,021832	– 0,022108	– 0,052322	– 0,052341
10,00	– 0,056854	– 0,055085	– 0,026212	– 0,026212	– 0,021831	– 0,022075	– 0,052075	– 0,052092
12,00	– 0,056418	– 0,054688	– 0,026123	– 0,026123	– 0,021531	– 0,021719	– 0,051710	– 0,051693
$\infty$	– 0,055747	– 0,054179	– 0,025686	– 0,025686	– 0,021157	– 0,021323	– 0,051262	– 0,051262
Dissociation	$5p^3D$	$5p^1D$	$4d^3F$	$4d^1F$	$4d^3D$	$4d^1D$	$5p^3P$	$5p^1P$

B6. — *Energies potentielles des états  $^3\Delta_u$ ,  $^1\Delta_u$ ,  $^3\Sigma_u^-$  et  $^1\Sigma_u^-$  de Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup>. La référence est - 36 Hartrees (- 35 si \*).*

[Potential energies of  $^3\Delta_u$ ,  $^1\Delta_u$ ,  $^3\Sigma_u^-$  and  $^1\Sigma_u^-$  Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup> states. The reference is - 36 Hartrees (- 35 if \*).]

Etat $R(a_0)$	$1^3\Delta_u$	$1^1\Delta_u$	$2^3\Delta_u$	$2^1\Delta_u$	$3^3\Delta_u$	$3^1\Delta_u$	$1^3\Sigma_u^-$	$1^1\Sigma_u^-$
4,00	- * 0,957582	- * 0,957409	- * 0,841159	- * 0,840250	- * 0,824501	- * 0,821116	- * 0,837439	- * 0,837417
5,00	- 0,061866	- 0,061721	- 0,027159	- 0,025913	- * 0,983299	- * 0,982904	- 0,023133	- 0,023126
5,30	- 0,063182	- 0,063024	- 0,042745	- 0,041393	- * 0,998693	- * 0,998255	- 0,038541	- 0,038521
5,70	- 0,058899	- 0,058712	- 0,053221	- 0,051736	- 0,011127	- 0,009071	- 0,048810	- 0,048827
6,00	- 0,055650	- 0,055247	- 0,055070	- 0,053709	- 0,017734	- 0,016645	- 0,052317	- 0,052301
6,50	- 0,059021	- 0,057373	- 0,045351	- 0,045052	- 0,022903	- 0,021903	- 0,054352	- 0,054335
7,50	- 0,058740	- 0,057014	- 0,033236	- 0,032634	- 0,024989	- 0,024187	- 0,053951	- 0,053936
8,00	- 0,058213	- 0,056468	- 0,030004	- 0,029138	- 0,024689	- 0,024089	- 0,053407	- 0,053390
9,00	- 0,057407	- 0,055660	- 0,027210	- 0,025721	- 0,023463	- 0,023403	- 0,052615	- 0,052597
10,00	- 0,056927	- 0,055198	- 0,026505	- 0,024727	- 0,022459	- 0,022654	- 0,052176	- 0,052159
12,00	- 0,056424	- 0,054711	- 0,026150	- 0,024366	- 0,021599	- 0,021788	- 0,051721	- 0,051699
$\infty$	- 0,055747	- 0,054179	- 0,025686	- 0,024144	- 0,021157	- 0,021323	- 0,051262	- 0,051262
Dissociation	5p <sup>3</sup> D	5p <sup>1</sup> D	4d <sup>3</sup> F	4d <sup>1</sup> F	4d <sup>3</sup> D	4d <sup>1</sup> D	5p <sup>3</sup> P	5p <sup>1</sup> P

### Bibliographie

- [1] KRAUSS, M. et MIES, F. H. dans *Excimer Lasers*, Topics in Applied Physics, Ed. Ch. K. Rhodes (Springer Verlag, New York) 1979.
- [2] COHEN, J. S. et SCHNEIDER, R., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 3230.
- [3] SCHNEIDER, B. et COHEN, J. S., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 3240.
- [4] SAXON, R. P. et LIU, B., *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 3291.
- [5] ERMLER, W. C., LEE, Y. S., PITZER, K. S. et WINTER, N. W., *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 976.
- [6] IWATA, S., *Chem. Phys.* **37** (1979) 251.
- [7] SPIEGELMANN, F., Thèse, Toulouse, 1979.
- [8] SPIEGELMANN, F. et MALRIEU, J. P., *Chem. Phys. Lett.* **57** (1978) 214.
- [9] CASTEX, M. C., MORLAIS, M., SPIEGELMANN, F. et MALRIEU, J. P., *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 5006.
- [10] GADÉA, F. X., SPIEGELMANN, F., CASTEX, M. C. et MORLAIS, M., *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 7270.
- [11] MULLIKEN, R. S., *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 5170.
- [12] LORENTZ, D. C., *Physica C* **82** (1976) 19.
- [13] CHANG, R. S. F. et SETSER, D. W., *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 3885.
- [14] BARR, T. L., DEE, D. et GILMORE, F. R., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **15** (1975) 625.
- [15] TEICHTAIL, C. et SPIEGELMANN, F., *Chem. Phys.* **81** (1983) 283.
- [16] OKA, T., RAMA RAO, V. S., REDPATH, J. L. et FIRESTONE, R. F., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 4740.
- [17] ARAI, S., OKA, T., KOGORNA, M. and IMAMURA, M., *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 4595.
- [18] INOUE, G., SETSER, D. W. et SADEGUI, N., *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 977.
- [19] CONDON, E. U., SHORTLEY, G. H., *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University, New York) 1951.
- [20] HURON, B., MALRIEU, J. P. et RANCUREL, P., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5745.
- [21] GUBERMAN et GODDARD III, *Phys. Rev. A* **12** (1975) 1203.
- [22] COHEN, J. S., *Phys. Rev. A* **13** (1976) 86.
- [23] NESBET, R. K., *Proc. R. Soc. London Ser. A* **230** (1955) 312.
- [24] TEICHTAIL, C., PÉLISSIER, M. et SPIEGELMANN, F., *Chem. Phys.* **81** (1983) 273.
- [25] MULLIKEN, R. S., *J.A.C.S.* **86** (1964) 3183.
- [26] MULLIKEN, R. S., *J.A.C.S.* **88** (1966) 1849.
- [27] MULLIKEN, R. S., *Phys. Rev.* **36** (1964) 962.
- [28] EVANS, S. A., COHEN, J. S. and LANE, N. F., *Phys. Rev. A* **4** (1971) 2235.
- [29] WADT, W. R., *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 402.
- [30] CHRISTIANSEN, P. A., PITZER, K. S., LEE, Y. S., YATES, J. H., ERMLER, W. C. et WINTER, N. W., *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 5410.
- [31] MICHELS, H. H., HOBBS, R. H. et WRIGHT, L. A., *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 5151.