

## ETUDE STRUCTURELLE ET SPECTRES D'ABSORPTION DE $Kr_3^+$

Reçu le 17/11/1999 – Accepté le 23/04/2001

### Résumé

Le présent travail, qui comporte deux étapes, est une étude théorique de l'agrégat de Krypton chargé une fois ( $Kr_3^+$ ). La première étape est l'étude structurelle de  $Kr_3^+$ . L'hamiltonien modèle est développé dans le cadre de la méthode D.I.M (Diatomics In Molecules). Les résultats obtenus montrent que  $Kr_3^+$  est linéaire. La profondeur du puits attractif  $D_e$  est égale à 0.29 eV par rapport à la dissociation en  $Kr_2^+ + Kr$  pour une distance d'équilibre  $R_e = 5.496$  u.a. Ce résultat est en bon accord avec la valeur expérimentale qui vaut 0.27 eV. La deuxième étape est l'étude thermodynamique et spectroscopique de  $Kr_3^+$ . Les résultats obtenus montrent que le spectre vertical de  $Kr_3^+$  linéaire comporte trois pics situés dans le domaine du visible à 625nm, 551nm et 466nm. L'analyse statistique des populations de charges atomiques montre que  $Kr_3^+$  subit une isomérisation qui le ramène à une configuration de type ( $Kr_2^+ \dots Kr$ ) ou à une configuration plus probable de type ( $Kr^+ \dots Kr_2$ ).

**Mots clés:** Agrégats, D.I.M, Spectres d'absorption, Photodissociation.

### Abstract

The present work which includes two main stages, is a theoretical study of Krypton clusters loaded once ( $Kr_3^+$ ). The first stage is a structural study of  $Kr_3^+$ . The hamiltonian model is developed in the fram of the DIM method (Diatomics In Molecules). The obtained results show that  $Kr_3^+$  is linear. The depth of the attractive well  $D_e$  is 0,29 eV in relation with the dissociation in  $Kr_2^+ + Kr$  for an equilibrium distance  $R_e=5,496$  a.u. This result is in good agreement with the experimental value  $D_e^{exp}=0,27$  eV. The second stage is the thermodynamic and spectroscopic study of  $Kr_3^+$ . The obtained results show that the vertical spectrum of linear  $Kr_3^+$  includes three peaks situated in a visible domain at 625 nm, 551 nm and 466 nm. At the given temperature, the statistical analyses of the atomic charge population shows that  $Kr_3^+$  undergoes an isomerisation which brings it to a configuration of the ( $Kr_2^+ \dots Kr$ ) type or to a more probable configuration ( $Kr^+ \dots Kr_2$ ) type.

**Key words:** Clusters, D.I.M, Absorption spectrum, Photodissociation.

A. CHIKHAOUI  
D. SEDDAOUI  
M. AMAROUCHE  
Laboratoire de Physique  
et Chimie Quantique  
Université Mouloud Mammeri  
Tizi-Ouzou (Algérie)

### ملخص

يعد هذا العمل المتضمن على جزأين، دراسة نظرية لجزء الكريبتون المشحون مرة واحدة ( $Kr_3^+$ ). فالجزء الأول هو دراسة بنيوية لـ ( $Kr_3^+$ ). فالنموذج مطور ضمن إطار طريقة D.I.M (Diatomics In Molecules). تبين النتائج المتحصلة عليها ان ( $Kr_3^+$ ) خطي إذ أن عمق البئر  $D_e$  يعادل 0,29 eV مقارنة مع الانفصال إلى  $Kr + Kr_2^+$  وهذا بعد توازني يقدر بـ 5,496 و.ذ. و تتسجم هذه النتيجة و القيمة التجريبية لعمق البئر التي تقدر بـ 0,27 eV. أما الجزء الثاني، فهو دراسة ترموديناميكية و سبكتروسكوبية لـ ( $Kr_3^+$ ). تظهر النتائج المتوصل إليها ان الرسم الطيفي لـ ( $Kr_3^+$ ) الخطي يحوي ثلاثة أعمدة تقع في الحقل المرئي في 625، 551 و 466 نانومتر. يبين التحليل الإحصائي لكثافة الشحن النووية أن ( $Kr_3^+$ ) يعاني تغييرا في التركيب بأدي به إلى تكوين من نوع ( $Kr \dots Kr_2^+$ ) أو إلى تكوين أكثر احتمالا من نوع ( $Kr^+ \dots Kr_2$ ).  
**الكلمات المفتاحية:** جزئي، D.I.M، طيف الإمتصاص، الانفصال الضوئي.

L'étude des gaz rares, du point de vue de la physique atomique et moléculaire, constitue un domaine d'investigation ouvert et actif. De nombreux travaux [1,2] ont été réalisés sur le sujet depuis une vingtaine d'années. Ils ont conduit à des progrès notables dans la compréhension de la structure des excimères, molécules excitées formées par deux atomes de gaz rares. La recherche dans ce domaine a été fortement stimulée par la possibilité d'obtenir des effets « laser » entre les premiers états excités liés (attractifs) et l'état fondamental répulsif observés pour la première fois par Basov [3]. Plus récemment, les techniques de détente de jet supersonique ont permis de développer des études expérimentales sur des agrégats plus gros.

La détermination de la structure d'équilibre de  $Kr_3^+$  peut se généraliser pour les systèmes  $X_n^+$ . La méthode sera couplée à un processus dynamique aléatoire classique de type Monte-Carlo pour la détermination des spectres d'absorption de la molécule en partant de sa configuration stable et prévoir les voies de fragmentation possibles comparées à des résultats expérimentaux [4-8] récents sur ce type d'agrégats.

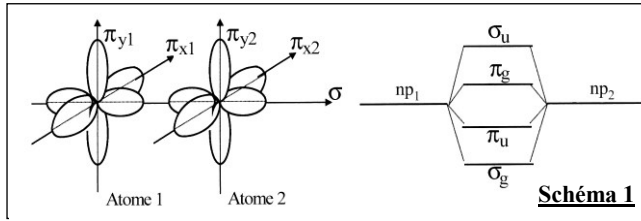
Face à ces avancées expérimentales, les études théoriques ab-initio sont restées limitées aux très petits systèmes à cause de leur coût prohibitif. En fait, seul les dimères et trimères de gaz rares ont fait l'objet d'étude par les méthodes ab-initio [9,12] et par les méthodes semi-empiriques [13] pour lesquelles les systèmes plus gros sont hors de portée. Nous développons dans ce travail la méthode dite « hamiltonien modèle » appliquée pour  $Kr_3^+$ .

## PRINCIPE DE LA METHODE

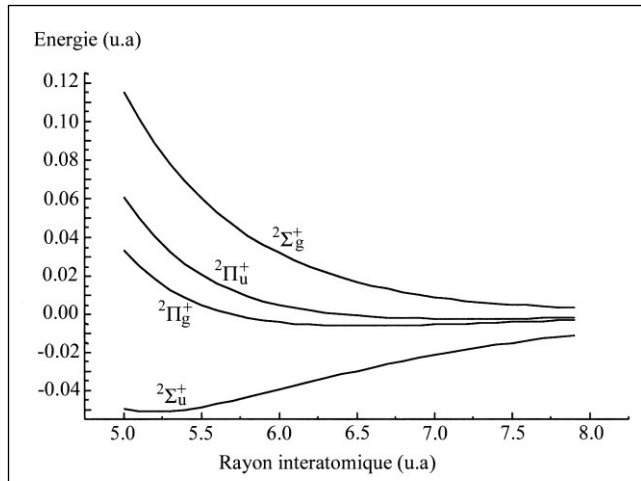
Les atomes de gaz rares dans leur état fondamental de valence  $ns^2np^6$  se repoussent à l'exception de l'interaction attractive due aux forces de dispersion et qui se traduisent, sauf pour  $He_2$ , par une très forte liaison.

Le recouvrement des paires  $np$  de valence et l'encombrement électronique qui résulte entre les deux atomes sont responsables du caractère essentiellement répulsif de l'état fondamental. L'ordre énergétique des OM de valence est fonction du caractère liant/antiliant de ces orbitales et donc du recouvrement de OA  $np$  des 2 atomes.

En suivant Mulliken [13], il est alors facile d'établir l'ordre des OM.



Ce diagramme simple (Schéma 1) permet de comprendre que tous les ions moléculaires  $X_2^+$  possèdent un état fondamental stable  $^2\Sigma_u^+$  en raison de la présence d'un seul électron dans l'OM antiliante  $\sigma_u$ . La possibilité de localiser l'électron non apparié dans une autre OM permet de prévoir un état plus faiblement attractif  $^2\Pi_g$ , un état plutôt répulsif  $^2\Pi_u$  et un état fortement répulsif  $^2\Sigma_g^+$  ainsi que l'illustre un calcul de Wadt [9] sur la figure 1.



**Figure 1:** Courbes de potentiel de  $Kr_2^+$  sans couplage spin-orbite.

Notre approche des phénomènes physiques qui apparaissent dans les agrégats  $X_n^+$  utilise les diatomiques  $X_2^+$  et  $X_2$  comme entités élémentaires. Elle correspond à une description valence-bond où la fonction d'onde totale du système est une combinaison linéaire des fonctions localisées correspondant aux différentes situations atomiques pour les différentes positions du trou (où de la charge +) sur l'une des orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  des  $n$  atomes. La localisation du trou est contournée en décrivant

l'ionisation comme l'annihilation d'un électron d'une spin-orbitale atomique contenue dans le déterminant de Slater de la configuration neutre. Sous forme condensée incluant toutes les permutations sur les électrons et sur les atomes, le déterminant moléculaire  $\Phi_0$  de l'agrégat neutre peut s'écrire comme le produit de déterminants atomiques.

$$\Phi_0 = \prod_{i=1}^n s_i \bar{s}_i x_i \bar{x}_i y_i \bar{y}_i z_i \bar{z}_i$$

Le déterminant moléculaire  $\Phi^+$  décrivant l'agrégat ionisé est obtenu par l'annihilation d'un électron d'une spin-orbitale  $p$  de symétrie spatiale  $\omega = x, y, z$  de l'atome  $i = 1, \dots, n$  (Les orbitales  $s$  étant plus profondes en énergie).

$$\Phi^+ = \sum_{i=1}^n \sum_{l=x,y,z} c_{il} a_{il} \Phi_0$$

Les orbitales de valence sont supposées orthogonales, c'est-à-dire localisées sur l'atome avec un petit étalement sur les voisins. La base sous-tendant l'hamiltonien n'est donc pas strictement diabatique: on dira qu'elle est quasi-diabatique. Elle contient l'essentiel de l'information physique.

## Cas de la diatomique

La matrice représentative de la diatomique ionisée dans la base associée à son propre repère où l'axe  $\sigma$  est confondu avec l'axe interatomique (sans couplage spin-orbite) s'écrit:

	$\sigma_1$	$\pi_{y1}$	$\pi_{x1}$	$\sigma_2$	$\pi_{y2}$	$\pi_{x2}$
$\sigma_1$	$R^\sigma$	.	.	$-F^\sigma$	.	.
$\pi_{y1}$	.	$R^\pi$	.	.	$-F^\pi$	.
$\pi_{x1}$	.	.	$R^\pi$	.	.	$-F^\pi$
$\sigma_2$	$F^\sigma$	.	.	$R^\sigma$	.	.
$\pi_{y2}$	.	$F^\pi$	.	.	$R^\pi$	.
$\pi_{x2}$	.	.	$F^\pi$	.	.	$R^\pi$

Les paramètres  $R_\sigma^+$  et  $R_\pi^+$  représentés dans le schéma 2 caractérisent l'effet de la polarisation alors que les paramètres  $F_\pi^+$  et  $F_\sigma^+$  représentent les intégrales de saut du trou suivant la direction  $\sigma$  et  $\pi_{x,y}$  respectivement en faisant intervenir deux sites (atomes).

Dans notre cas, ces paramètres sont extraits des calcul ab-initio obtenus par Michels *et al.* [12] pour les états  $^2\Sigma_u^+$ ,  $^2\Sigma_g^+$ ,  $^2\Pi_g$  et  $^2\Pi_u$  selon les équation obtenues par diagonalisation de la matrice hamiltonienne.

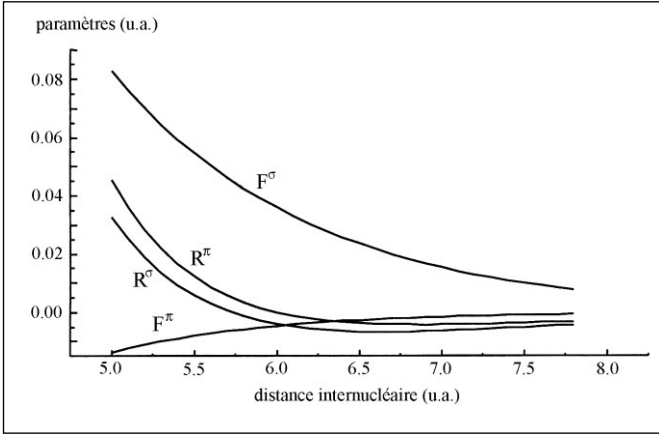
$$R^\sigma = 1/2 \left\{ E(^2\Sigma_g^+) + E(^2\Sigma_u^+) \right\}$$

$$R^\pi = 1/2 \left\{ E(^2\Pi_g^+) + E(^2\Pi_u^+) \right\}$$

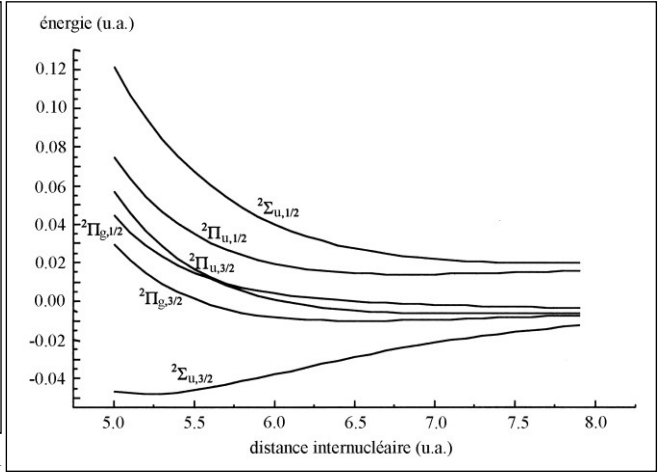
$$F^\sigma = 1/2 \left\{ E(^2\Sigma_g^+) - E(^2\Sigma_u^+) \right\}$$

$$F^\pi = 1/2 \left\{ E(^2\Pi_g^+) - E(^2\Pi_u^+) \right\}$$

Ils sont interpolés par des fonctions analytiques afin de calculer les éléments de la matrice de l'hamiltonien modèle du système pour chaque configuration des noyaux et cela dans le but de déterminer les surfaces de potentiel des



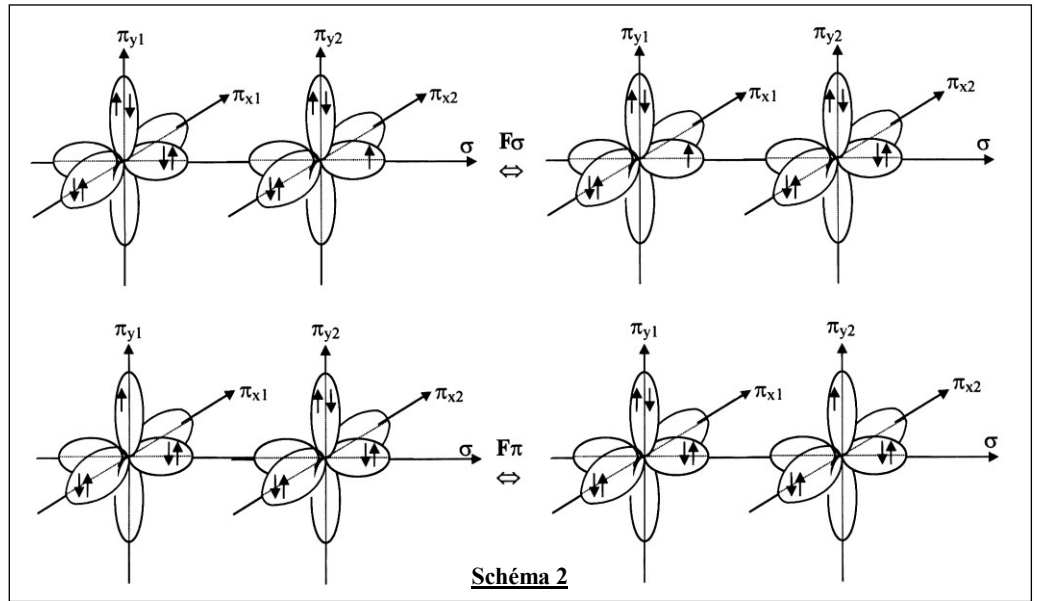
**Figure 2:** Comportement des paramètres  $F^\sigma$ ,  $F^\pi$ ,  $R^\sigma$  et  $R^\pi$  en fonction de la distance interatomique.



**Figure 3:** Courbes de potentiel de  $Kr_2^+$  avec couplage spin-orbite.

différents états de l'agrégat. Leurs courbes correspondantes sont illustrées à la figure 2.

L'interprétation physique de ces courbes rend compte du conflit polarisation / délocalisation du trou qui est due à la compétition entre les forces de dispersion entre atomes neutres et la polarisation des atomes dans le champ de la charge d'une part et l'effet de la délocalisation du trou d'autre part tel que symbolisé dans le schéma 2.



### Introduction du couplage spin-orbite

Selon la méthode semi empirique proposée par Cohen-Schneider [14,15], l'opérateur de couplage spin-orbite s'écrit:

$$H_{s,o}^{(atome)} = \sum \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

$\vec{l}_i$  est l'opérateur moment cinétique orbital et  $\vec{s}_i$  l'opérateur de spin de l'électron  $i$  dont la distance au noyau est  $r_i$ .

$$\xi(r_i) = 1/r_i \partial V(r_i) / \partial r_i$$

$V(r_i)$  est le champ central vu par l'électron.

Pour l'ion de gaz rare, seule la constante de couplage spin-orbite de la sous-couche de valence ( $np^5$ ) notée  $\beta$  intervient. Elle s'exprime en fonction des énergies des deux états fondamentaux correspondant aux deux limites d'ionisation  $^2p_{3/2}$  et  $^2p_{1/2}$ .

$$\beta = -\frac{2}{3} \left[ E(^2p_{1/2}) - E(^2p_{3/2}) \right]$$

L'introduction du couplage spin-orbite dans le cas du krypton lève la dégénérescence des états  $^2\Pi_u$  et  $^2\Pi_g$  comme le montre la figure 3.

### Introduction de l'interaction dipôle-dipôle

L'interaction dipôle-dipôle obéit à la relation usuellement utilisée:

$$\delta_i = \sum_j \sum_{k \neq j} \left( \frac{\vec{\mu}_{ji} \cdot \vec{\mu}_{ki}}{r_{jk}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk})(\vec{\mu}_{ki} \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right)$$

avec  $\vec{\mu}_{ji} = \alpha \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3}$

où  $\alpha$  est la polarisabilité électronique des atomes et  $\vec{r}_{jk}$  désigne le vecteur unitaire de l'axe internucléaire.

### APPLICATION DE LA METHODE POUR UN SYSTEME POLYATOMIQUE

L'agrégat  $X_n^+$  est étudié par rapport au repère absolu ( $O,x,y,z$ ). Cependant, pour une diatomique, les éléments de matrice sont exprimés dans la base liée à son propre repère ( $O',\sigma, \pi_y, \pi_x$ ),  $O'$  étant le centre de gravité de la diatomique et  $\vec{\sigma}$  désigne le vecteur internucléaire.

Il est donc nécessaire d'effectuer une rotation notée  $T_{mn}$  pour passer du repère de la diatomique (m,n) considérée au repère absolu.

La matrice hamiltonienne du système polyatomique serait, la base ainsi définie, constituée de blocs diagonaux qui contiennent les éléments concernant les mêmes sites:

$$\langle \bar{q}_{mi} | H | \bar{q}_{mj} \rangle = \sum_{n>k \neq m} R_{n,k} + \sum_{n>m} \sum_{j=\sigma, \pi_x, \pi_y} T_{mn}^2(j,i) R_j^+ + PI$$

(PI désigne le potentiel d'ionisation) et des blocs extra-diagonaux de deux types pour deux sites différents:

$$\langle \bar{q}_{mi} | H | \bar{q}_{mj} \rangle = \sum_{n>m} \sum_{l=\sigma, \pi_x, \pi_y} T_{mn}(l,i) T_{mn}(l,j) R_l^+$$

$$\langle \bar{q}_{mi} | H | \bar{q}_{nj} \rangle = \sum_{l=\sigma, \pi_x, \pi_y} T_{mn}(l,i) T_{mn}(l,j) F_l^+$$

## Etude structurale de la triatomique $Kr_3^+$ : Résultats

La recherche systématique de la configuration correspondant à l'énergie minimale obtenue à partir d'une étude complète de la surface de potentiel relative à l'état fondamental de la triatomique pour chaque groupe de symétrie montre, en bon accord avec les résultats obtenus par différents auteurs [16-18], que la configuration la plus stable est la géométrie linéaire. Ce résultat est la conséquence directe du fait que la délocalisation du trou est essentiellement directionnelle. La délocalisation du trou contenu dans les paramètres  $F^+$  est nettement supérieure dans le cas où le trou est localisé dans les orbitales  $\sigma$  que dans les orbitales  $\pi$ . La profondeur du puits attractif  $D_e$  est égale à 0.27 eV par rapport à la dissociation en  $Kr_2^+ + Kr$  pour une distance d'équilibre  $R_e = 5.50$  u.a. Ce résultat est en bon accord avec la valeur expérimentale [20] et améliore sensiblement les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes [16,23] utilisées jusque-là. Le tableau 1 donne la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par Wadt [16] et l'expérience.

	Ce travail	Wadt	Expérience
$D_e/(Kr^+ + 2Kr)$ (e.V)	1.711	-	-
$D_e/(Kr_2^+ + Kr)$ (e.V)	0.29	0.14	0.27
$R_e$ (u.a)	5.496	5.605	
Géométrie stable	linéaire	linéaire	

**Tableau 1:** Constantes spectroscopiques de  $Kr_3^+$  avec couplage spin-orbite.

## ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DE $Kr_3^+$

### Position du problème

La photodissociation des agrégats ionisés de Krypton est étudiée expérimentalement pour la première fois dans la marge des longueurs d'onde 565nm à 630nm par Castleman *et al.* [22,23]. Leurs résultats montrent que  $Kr_3^+$  présente

une section efficace maximale à 612nm et que, lors de la photodissociation, seul  $Kr^+$  est détecté comme photofragment dans un seul canal de dissociation.

Pour expliquer ce phénomène, nous avons couplé notre « hamiltonien modèle » à un processus de dynamique aléatoire de type Monte Carlo Metropolis [24] dans une étude spectroscopique et thermodynamique qui nous a permis de déterminer le canal de photodissociation le plus probable de cette molécule.

### Principe de la méthode

Les spectres d'absorption des agrégats de Krypton ionisés sont obtenus à l'aide de la procédure suivante:

- 1/ Générer un ensemble de Boltzman de configurations représentant l'entité  $Kr_n^+$  à une température donnée. Cet ensemble est généré en utilisant un processus dynamique aléatoire classique de type Monte-Carlo - Metropolis.
- 2/ Traiter chaque configuration, en calculant les énergies de l'état fondamental et des états excités (valeurs propres de l'hamiltonien modèle) ainsi que les moments dipolaires de transition de l'état fondamental vers les états excités.
- 3/ Calculer les forces d'oscillateur pour les différentes transitions, et construire un histogramme représentant l'intensité de la transition en fonction de l'écart énergétique entre les niveaux électroniques concernés.

Les moments dipolaires électriques de transition sont calculés à partir des vecteurs propres de la matrice hamiltonienne. Le moment de transition  $M_0^m$  de l'état fondamental  $|\Psi_0\rangle$  vers l'état excité  $|\Psi_m\rangle$  s'exprime par:

$$M_0^m = \langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_m \rangle = \sum_{i\omega\tau K} \vec{R}_K C_{i\omega\tau}^{*(0)} C_{i\omega\tau}^{(m)}$$

où  $C_{i\omega\tau}^{(0)}$  et  $C_{i\omega\tau}^{(m)}$  sont les coefficients de développement des états  $|\Psi_0\rangle$  et  $|\Psi_m\rangle$  respectivement.  $\vec{R}_K$  est le vecteur position du noyau par rapport au repère absolu lié au centre de gravité de l'agrégat.

Disposant des moments de transition, on calcule les forces d'oscillateur associées aux transition verticales correspondantes telles que:

$$f_m^{(j)}(e_m^{(j)}) = \frac{m_e}{3\hbar^2 e^2} e_m^{(j)} \left| M_0^m \right|^2$$

Cet histogramme représente une bonne approximation du spectre d'absorption théorique recherché.

### Résultats

Le spectre vertical comporte un pic d'intensité moyenne dans l'ultraviolet, situé à 303 nm et quatre pics dans le visible, d'intensité moyenne situés entre 466 nm et 625 nm.

Le tableau 2 donne les longueurs d'onde des transitions verticales obtenues par ce travail pour les trois excitations permises de  $Kr_3^+$  comparée à celle obtenues par Wadt [16] par la méthode (DIM) Diatomic In Molécule.

Transition de l'état $1(1/2)_u$	$\rightarrow 1(1/2)_g$	$\rightarrow 1(3/2)_g$	$\rightarrow 2(1/2)_g$
Longueur d'onde (nm) (ce travail)	625	551	466
Longueur d'onde (nm) (Wadt) [16]	652 (610)	624 (586)	474 (452)

**Tableau 2:** Longueurs d'ondes de transition verticale de  $Kr_3^+$ .

configuration la plus probable ( $Kr^+...Kr_2$ ).

Ce résultat confirme ainsi les résultats expérimentaux de Castleman [23] qui donne un seul canal de dissociation pour la molécule  $Kr_3^+$  avec un seul photofragment détecté, i.e,  $Kr^+$ .

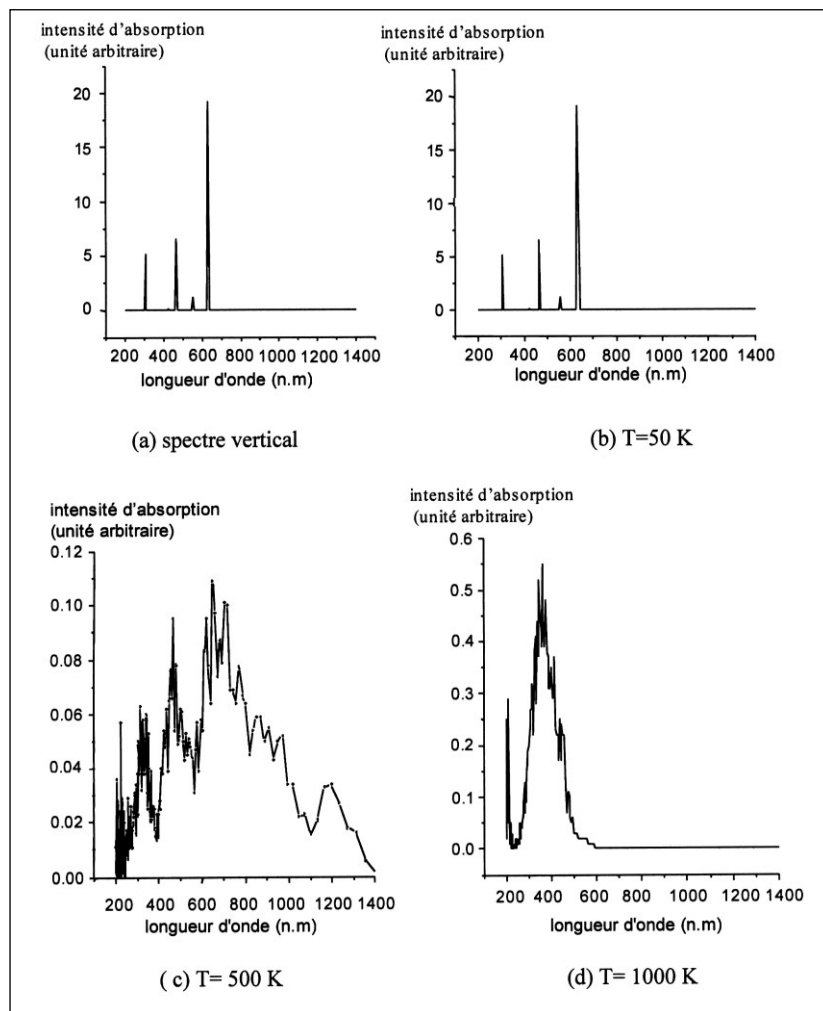
## CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons remplacé l'approche habituelle de la chimie quantique utilisant le modèle monoélectronique de type hartree fock suivi d'une interaction de configuration par un hamiltonien modèle qui extrait l'information physique des calculs ab-initio très poussés sur les petits systèmes pour la transférer sur les systèmes plus gros.

L'hamiltonien modèle de type excitonique valence-bond utilisé ici dans le cas des agrégats de gaz rares, nous a permis de comprendre les phénomènes qui apparaissent dans ceux-ci, en particulier le conflit entre la délocalisation du trou et la polarisation des atomes neutres dans le champ de la charge. A cause de la directionnalité de la délocalisation du trou,  $Kr_3^+$  est linéaire.

Le couplage de l'hamiltonien modèle avec un processus dynamique aléatoire du type Monte-Carlo-Metropolis nous a permis de calculer les spectres d'absorption de la molécule  $Kr_3^+$  et trouver les canaux de dissociation de la molécule.

Ce traitement des processus dynamiques, qui s'avère général, nous a permis de confirmer les résultats expérimentaux de Castleman qui montre qu'il existe un seul canal de dissociation avec  $Kr^+$  comme seul fragment dans la dissociation de  $Kr_3^+$ .


**Figure 4:** Spectres d'absorptions de  $Kr_3^+$  à différentes températures.

La simulation faite dans trois plages de température donne les résultats suivants (fig.4):

De 50K à 400K le spectre vertical subit certes un élargissement, mais l'analyse statistique sur les coordonnées internes du système à savoir l'élongation symétrique, l'élongation antisymétrique et le bending, ne fait pas apparaître des écarts importants à la géométrie linéaire.

De 450K à 800K, il apparaît sur les spectres simulés une absorption entre 200 nm et 250 nm et au-delà de 1000nm. De même, au-delà de 400 nm, la molécule  $Kr_3^+$  n'est plus linéaire.

Au-delà de 900K, l'étude des spectres d'absorption montre qu'ils sont constitués essentiellement des transitions vers des états correspondant à une isomérisation qui ramène le système à une configuration ( $Kr_2^+...Kr$ ) et à la

### Remerciements:

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire de Physique Quantique de l'Institut de Recherche sur les Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes (IRSAMC), Université Paul Sabatier de Toulouse dans le cadre de l'accord programme de coopération CNRS/DRS. Nous remercions F.X. Gadea et F. Spiegelman pour leur aide précieuse.

## REFERENCES

- [1]- Microclusters, edited by S. Sugano, Y. Michima and S. Ohnishi, Springer, Berlin, (1987).
- [2]- Physics and chemistry of small clusters, edited by Jena Plenum, New York, (1987).
- [3]- Basov N.G., Danylychev V.A., Popov Y.M., Kodkevich D.D., *Soc. Phys. JETP Letters* 12, 329 (1970).

- [4]- Ikegami T. et Iwata S., *J. Chem. Phys.*, 105, (24), (1996).
- [5]- Kanaev A. V., Castex M. C., Museur L., Von Pietrovski R. et Möller T., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 75, N°14 (1995).
- [6]- Ichihashi M., Ikegami T. et Kondow T., *J. Chem. Phys.*, 105 (18), (1996).
- [7]- Nagata T. et Kondow T., *J. Chem. Phys.*, 98 (9), (1993).
- [8]- Hirokawa J., Ichihashi M., Nonose S., Tahara T., Nagata T. et Kondow T., *J. Chem. Phys.*, 101(8) (1994).
- [9]- Wadt W.R., *J. Chem. Phys.*, 68, 402 (1978).
- [10]- Turner D.L. and Conway D.C., *J. Chem. Phys.*, 1899 (1979).
- [11]- Dehmer P.M. and Pratt S.T., *J. Chem. Phys.*, 76, 8 (1982).
- [12]- Michels H.H., Hobbs R.H., and Wright L.A., *J. Chem. Phys.* 69, 5151 (1978).
- [13]- Mulliken R.S., *J. Chem. Phys.*, 52, 5170 (1970).
- [14]- Cohen J.S., Schneider B., *J. Chem. Phys.*, 61, 3230 (1974).
- [15]- Schneider B.I. and Cohen J.S., *ibid*, 61, 3240 (1974).
- [16]- Wadt W.R., *Appl. Phys. Lett.*, 38, (1030), (1981).
- [17]- Böhmer H.U. and Peyerimhoff S.D., *Z. Phys. D*, 2, 195 (1986).
- [18]- Amarouche M., Durand G. and Malrieu J.P., *J. Chem. Phys.*, 88, 1010 (1988).
- [19]- Kuntz P.J. and Valldorf J., *Phys. D-Atoms, Molecules and clusters*, 8, 195-908 (1988).
- [20]- Fehsenfeld F.C., Brown T.J. and Albritton D.L., Proc.31<sup>st</sup> Gaseous Electronic conference, Buffalo, N.Y. (1978).
- [21]- Michels H.H., Hobbs R.H., and Wright L.A., *Appl. Phys. Lett.*, 35, 153 (1979).
- [22]- Albertoni C.R., Kuhn R., Sarkas H.W., and Castleman Jr A.W., *J. Chem. Phys.*, 8, 5044 (1988).
- [23]- Chen Z.Y., Cogley C.D., Hendricks J.H., May B.D. and Castleman Jr A.W., *J. Chem. Phys.*, 93 (5) (1990).
- [24]- Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller A., *J. Chem. Phys.*, 21, 1087 (1953). □