

Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris (5^e) et Laboratoire
de Chimie théorique de la Faculté des Sciences de Paris

Structures électroniques de NO_2 et de N_2O_4

Par

RENÉE LE GOFF et JOSIANE SERRE

La structure électronique de NO_2 et N_2O_4 a été étudiée par la méthode des orbitales moléculaires en relation avec le problème de la nature de la liaison $N-N$ entre les deux groupes NO_2 du dimère plan. La méthode du champ self-consistant simplifiée par les approximations habituelles de PARR et PARISER sur les intégrales a été employée pour la détermination des orbitales moléculaires occupées par les électrons π ; un doublet n sur chaque atome d'oxygène a été inclus dans le système d'électrons considéré. Une interaction de configurations extensive a été effectuée dans N_2O_4 . L'hypothèse selon laquelle la liaison $N-N$ de N_2O_4 est une liaison π pure sans support σ ne semble pas pouvoir être acceptée, car elle implique un paramagnétisme incompatible avec les faits expérimentaux.

Die Elektronenverteilung in NO_2 und N_2O_4 wurde nach der Methode der Molekülzustände untersucht und in Verbindung damit die Frage nach der Art der $N-N$ -Bindung zwischen den beiden NO_2 -Gruppen im ebenen Dimeren erörtert. Die entsprechend den üblichen Näherungen für die Integrale (PARR und PARISER) vereinfachte SCF-Methode wurde zur Bestimmung der von den π -Elektronen besetzten Molekülzustände verwandt; ein n -Dublett bei jedem Sauerstoffatom wurde in das betrachtete Elektronensystem einbezogen. Für N_2O_4 berücksichtigten wir eine weitgehende Konfigurationenwechselwirkung. Die Hypothese, wonach die $N-N$ -Bindung im N_2O_4 eine reine π -Bindung ohne σ -Anteil ist, erscheint uns nicht annehmbar, da sie einen mit den experimentellen Daten unvereinbaren Paramagnetismus impliziert.

The electronic structure of NO_2 and N_2O_4 has been studied by the MO method in connection with the problem of the $N-N$ bond between the two NO_2 groups of the planar dimer. The SCF method simplified by the usual approximations of PARR and PARISER on the integrals was used to determine the molecular orbitals occupied by the π electrons; an n doublet on each oxygen atom has been included in the electronic system considered. An extensive configuration interaction has been carried out on N_2O_4 . The hypothesis after which the $N-N$ bond in N_2O_4 is a pure π bond without a σ support does not seem to be acceptable because it implies paramagnetism, in disagreement with the experimental facts.

Introduction

Les structures électroniques de NO_2 et de N_2O_4 sont particulièrement complexes.

Ainsi, dans le dimère plan N_2O_4 , la nature de la liaison $N-N$ entre les deux groupes NO_2 est discutée.

Dans le traitement par la méthode des orbitales moléculaires de CHALVET et DAUDEL [8] ces auteurs ont considéré l'azote et l'oxygène dans l'état d'hybridation sp^2 ; dans un tel schéma le squelette est formé de cinq liaisons σ . Ce traitement tenait compte de huit électrons π et interprétait la grande longueur de la liaison $N-N$ comme due à la répulsion entre les atomes d'azote partiellement chargés positivement. Plus récemment COULSON et DUCHESNE [12] ont donné une interprétation tout à fait différente de cette grande longueur de la liaison $N-N$ et ont proposé de la considérer comme une liaison π pure sans squelette σ .

Quant à la molécule NO_2 , obtenue facilement par déplacement de l'équilibre $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ par élévation de température, elle contient un nombre impair d'électrons de valence (dix-sept) et est un radical libre.

Il nous a paru intéressant de calculer les niveaux d'énergie de ces composés et d'essayer d'en comprendre plus complètement la structure électronique.

Nous avons choisi la méthode du champ self-consistant, en la simplifiant selon les approximations de PARR et PARISER [29].

Dans une telle méthode, la première grandeur à déterminer est l'intégrale β , caractéristique de la liaison $N-O$. Nous avons pensé qu'il était possible d'adopter pour cette intégrale la demi-somme des valeurs des intégrales β_{N-N} et β_{O-O} obtenues en comparant les valeurs des transitions calculées par la théorie et par les fonctions de Morse. Comme β_{O-O} dans la molécule d'oxygène a déjà été déterminée par FUMI et PARR [14] il nous a donc fallu commencer notre calcul par la détermination de l'intégrale β_{N-N} dans la molécule d'azote.

Avant toute étude des molécules NO_2 et N_2O_4 , nous avons donc fait une étude de la molécule d'azote dans le cadre de la méthode de PARR et PARISER.

Etude de la molécule d'azote

FUMI et PARR [14] ont considéré l'intégrale β_{O-O} comme une quantité empirique qu'ils ont ajustée à l'aide des courbes de Morse sur l'énergie d'excitation ${}^3\Sigma_u^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$, après introduction de l'interaction des configurations.

L'intégrale β_{N-N} a été déterminée de la même façon: d'une part, calcul des courbes de Morse, à partir des données expérimentales sur l'état fondamental de la molécule N_2 , de symétrie ${}^1\Sigma_g^+$ et sur l'état excité de plus basse énergie, de symétrie ${}^1\Sigma_u^-$; d'autre part, calcul théorique des énergies de ces deux états.

L'interaction des configurations a été aussi introduite dans le calcul théorique; l'ajustement de β_{N-N} a été fait sur les courbes de Morse.

Construction des courbes de Morse

Les calculs de la fonction de Morse ont été effectués pour la distance d'équilibre $N-N = 1,094 \text{ \AA}$ et pour les distances utilisées par FUMI et PARR dans leur calcul sur l'oxygène. Dans le tableau 1 sont groupées les constantes spectroscopiques utilisées dans le calcul.

Tableau 1

Etat	$D_e \text{ cm}^{-1}$	$\omega_e \text{ cm}^{-1}$	$\omega_e x_e \text{ cm}^{-1}$	$r_e \text{ \AA}$
${}^1\Sigma_g^+$	79894	2359	14,45	1,094
${}^1\Sigma_u^-$	50689	1527	11,5	1,28

$$T = 70000 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur D_o , d'où provient la valeur D_e donnée pour l'état ${}^1\Sigma_g^+$ est celle de THOMAS, GAYDON et BREWER [38]:

$$D_o(N_2) = 9,764 \pm 0,005 \text{ eV.}$$

Cette valeur a été longtemps discutée mais, ces dernières années, les travaux de HENDRIE [18] sur la dissociation thermique de N_2 et les travaux de spectroscopie

moléculaire de BROOK et KAPLAN [5], HERZFELD et BROIDA [19] et ceux de WILKINSON [43] la confirment.

Le tableau 2 donne les valeurs de l'énergie d'excitation verticale E qui est obtenue à partir de la valeur des potentiels des courbes de MORSE U (${}^1\Sigma_u^-$) et U (${}^1\Sigma_g^+$), de celle de la transition T observée expérimentalement (ν_{00} excité — ν_{00} fondamental) et des énergies des points zéro $\left[\frac{1}{2}\omega_e({}^1\Sigma_g^+) \text{ et } \frac{1}{2}\omega_e({}^1\Sigma_u^-)\right]$. On a, en effet, la relation suivante:

$$E = U({}^1\Sigma_u^-) + T_{\text{observée}} - \frac{1}{2}\omega_e({}^1\Sigma_u^-) + \frac{1}{2}\omega_e({}^1\Sigma_g^+) - U({}^1\Sigma_g^+)$$

Tableau 2

r (Å)	Energie d'excitation verticale	
	cm ⁻¹	eV
1,094	83 175	10,312
1,163	72 427	8,979
1,208	66 315	8,221
1,279	58 137	7,208
1,396	48 239	5,980
1,512	42 014	5,209
1,628	38 373	4,757

Calcul de la molécule d'azote dans l'approximation de PARR et PARISER

SCHERR [32] a calculé la molécule d'azote par la méthode du champ self-consistant et HURLEY [21] par la méthode des atomes dans les molécules, modifiée de façon à tenir compte de la correction de corrélation. Dans ce travail, la molécule d'azote a été calculée par la méthode LCAO, avec interaction des configurations, mais en tenant compte des approximations de PARR et PARISER [29].

La molécule d'azote a été considérée comme un système formé de quatre électrons π , les électrons formant la liaison σ et les électrons $1s$ et $2s$ des atomes d'azote ont été inclus dans le squelette. On a pris comme orbitales atomiques de départ des orbitales de Slater du type complexe et où $Z = 3,90$.

Appelons N_1 et N_2 les deux atomes composant la molécule d'azote; l'atome N_1 porte deux orbitales a_+ et a_- et l'atome N_2 deux orbitales b_+ et b_- .

Les orbitales moléculaires de départ choisies pour les quatre électrons π de l'azote sont:

$$\varphi_1 = (2 \cdot \sigma_+)^{-\frac{1}{2}} (a_+ + b_+)$$

$$\varphi_3 = (2 \cdot \sigma_-)^{-\frac{1}{2}} (a_+ - b_+)$$

$$\varphi_2 = (2 \cdot \sigma_+)^{-\frac{1}{2}} (a_- + b_-)$$

$$\varphi_4 = (2 \cdot \sigma_-)^{-\frac{1}{2}} (a_- - b_-).$$

Les coefficients de normalisation σ_+ et σ_- valent:

$$\sigma_{\pm} = 1 \pm S \text{ avec } S = \int a_{\pm}^*(\nu) b_{\pm}(\nu) d\tau(\nu).$$

Les fonctions φ_1 et φ_2 se transforment suivant la représentation Π_u du groupe de symétrie $D_{\infty h}$ de la molécule. Les fonctions φ_3 et φ_4 se transforment suivant Π_g .

Les quatre électrons π , dans l'état fondamental, se trouvent répartis par paires dans les deux orbitales φ_1 et φ_2 . La fonction d'onde Ψ de l'état fondamental est le déterminant de Slater

$\Psi_1(1^1\Sigma_g^+) = \varphi_1(1) \bar{\varphi}_1(2) \varphi_2(3) \bar{\varphi}_2(4)$ où l'expression $(4!)^{-\frac{1}{2}} \sum (-1)^P P$ est sous-entendue devant chacun des membres de cette fonction d'onde. Il en sera de même dans toute la suite de cet article. La fonction $\Psi_1(1^1\Sigma_g^+)$ appartient à la représentation $1^1\Sigma_g^+$.

Il existe deux singulets de symétrie Σ_u^- , l'un monoexcité de fonction d'onde Ψ_1 , l'autre triexcité de fonction d'onde Ψ_2 .

Et l'on a, en effet,

$$\Psi_1(1^1\Sigma_u^-) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \bar{\varphi}_1(2) \varphi_2(3) \bar{\varphi}_4(4) - \varphi_1(1) \bar{\varphi}_1(2) \bar{\varphi}_2(3) \varphi_4(4) - \\ - \varphi_2(1) \bar{\varphi}_2(2) \varphi_1(3) \bar{\varphi}_3(4) + \varphi_2(1) \bar{\varphi}_2(2) \bar{\varphi}_1(3) \varphi_3(4)]$$

La fonction $\Psi_2(1^1\Sigma_u^-)$ est obtenue en changeant dans la fonction précédente φ_1 en φ_3 , φ_2 en φ_4 et réciproquement.

Il existe enfin quatre états singulets, trois qui sont des états diexcités et le quatrième qui est un état tétraexcité, dont les fonctions d'onde appartiennent à la représentation Σ_g^+ .

En notation simplifiée, ces fonctions sont :

$$\Psi_2(1^1\Sigma_g^+) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 + \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_4 \bar{\varphi}_4] \\ \Psi_3(1^1\Sigma_g^+) = \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_4 \\ \Psi_4(1^1\Sigma_g^+) = \frac{1}{2} [\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_3 \varphi_2 \varphi_4 - \bar{\varphi}_1 \varphi_3 \bar{\varphi}_2 \varphi_4 - \varphi_1 \bar{\varphi}_3 \varphi_2 \bar{\varphi}_4 + \varphi_1 \varphi_3 \bar{\varphi}_2 \bar{\varphi}_4] \\ \Psi_5(1^1\Sigma_g^+) = \frac{1}{2\sqrt{3}} [\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_3 \varphi_2 \varphi_4 + \bar{\varphi}_1 \varphi_3 \bar{\varphi}_2 \varphi_4 + \varphi_1 \varphi_3 \bar{\varphi}_2 \bar{\varphi}_4 + \varphi_1 \bar{\varphi}_3 \varphi_2 \bar{\varphi}_4 - \\ - 2 \bar{\varphi}_1 \varphi_3 \varphi_2 \bar{\varphi}_4 - 2 \varphi_1 \bar{\varphi}_3 \bar{\varphi}_2 \varphi_4]$$

Le calcul a été mené dans le cadre des simplifications de PARR et PARISER [29] (recouvrement nul, recouvrement différentiel nul). Les intégrales monocentriques

Tableau 3

Intégrales	Valeurs en eV
$(a_+ a_+, a_+ a_+)$	12,284
$(a_+ a_-, a_- a_+)$	1,392
$(a_+ a_+, b_+ b_+)$	10,431*
$(a_+ a_-, b_- b_+)$	0,249*

* $r = 1,208 \text{ \AA}$

$(a_+ a_+, a_+ a_+)$ et $(a_+ a_-, a_- a_+)$ ont été déduites des états de valence de N , N^+ et N^- dont les énergies sont données par HURLEY [21]. Les intégrales bicentriques ont été interpolées dans les tables de PREUSS [30].

Les valeurs numériques des intégrales sont données dans le tableau 3.

Les intégrales β ont été déterminées à partir des transitions ${}^1\Sigma_u^- \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ déduites des courbes de Morse. Les valeurs du paramètre β ainsi obtenues sans interaction des configurations sont rapportées dans le tableau 4.

Tableau 4

r en Å	1,094	1,163	1,208	1,279	1,396	1,512	1,628
(aa, bb) eV	11,218	10,732	10,431	9,984	9,313	8,627	8,192
(ac, db) eV	0,339	0,281	0,249	0,205	0,150	0,109	0,081
β sans I. C. eV	-4,819	-4,318	-4,038	-3,676	-3,272	-3,087	-2,992
β avec I. C. eV	-4,817	-4,231	-3,914	-3,482	-2,954	-2,673	-2,349

Ces valeurs ont servi à un premier calcul de la transition ${}^1\Sigma_u^- \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ avec interaction des configurations, calcul qui tenait compte des cinq configurations ${}^1\Sigma_g^+$ et des deux configurations ${}^1\Sigma_u^-$.

Pour chaque valeur de r , plusieurs valeurs de β ont été essayées de façon à faire coïncider la valeur définitive de la transition ${}^1\Sigma_u^- \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ après interaction des configurations avec la valeur déduite des courbes de Morse.

La valeur finalement adoptée pour $\beta_{avec\ I.\ C.}$ a été déduite par interpolation des valeurs obtenues pour au moins trois valeurs de β différentes. Les résultats obtenus pour le paramètre $\beta_{avec\ I.\ C.}$ et le $\beta_{sans\ I.\ C.}$ différent de plus en plus au fur et à mesure que la distance augmente et le $\beta_{avec\ I.\ C.}$ contrairement au $\beta_{sans\ I.\ C.}$ tend vers zéro lorsque r tend vers l'infini.

Après la détermination de l'intégrale β_{N-O} , notre travail a consisté en l'étude de la molécule NO_2 .

Etude de la molécule NO_2

Propriétés physicochimiques

Conformément aux prédictions théoriques, tant les résultats de l'étude de NO_2 par la diffraction électronique [9] que ceux dus à l'étude des spectres infrarouges [26] et hertziens [2] ont montré que le bioxyde d'azote est une molécule angulaire d'angle au sommet 134° . Les résultats de ces différentes techniques sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5

N-O en Å	\widehat{ONO}	références
$1,20 \pm 0,02$	$132^\circ \pm 3^\circ$	[9]
$1,188 \pm 0,004$	$134^\circ 4' \pm 0^\circ 25'$	[26]
1,197	$134^\circ 15'$	[2]

La molécule NO_2 contient un nombre impair d'électrons et se comporte comme un radical libre. Comme dans le cas de NO , on s'attend à ce que le premier potentiel d'ionisation soit faible puisqu'il correspond à l'enlèvement de l'électron célibataire qui est dans une orbitale antiliante. Mais MULLIKEN [27] et WALSH [39] ont montré que l'énergie de cette orbitale antiliante est abaissée parce que NO_2 a une forme triangulaire: ceci amène le potentiel d'ionisation de NO_2 à être plus élevé que celui de NO ($I_{NO} = 9,25$ eV [40] ou $9,35$ eV [33]; $I_{NO_2} = 9,78$ eV [28] ou $9,91$ eV [22]). La valeur de $9,78$ eV pour I_{NO_2} qui correspond à une déter-

mination de photoionisation est cohérente avec la valeur de 9,91 eV qui provient de mesures d'impact électronique. Les valeurs plus élevées du potentiel d'ionisation de cette molécule que l'on trouve dans la littérature [31, 11] correspondraient à des états excités de l'ion NO_2^+ .

Le spectre ultra-violet de NO_2 est d'une extrême complexité; les énergies des transitions 0-0 n'ont pas été déterminées. Récemment, WATANABE et ses collaborateurs ont attribué la région du spectre comprise entre 2000 et 2700 Å à des transitions électroniques et, probablement, à des transitions $\pi_g \rightarrow \pi_u$. La région 1600—2000 Å, toujours d'après ces mêmes auteurs, correspond à la transition $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ [28].

L'étude théorique de NO_2 a été entreprise pour voir si les résultats du calcul confirmaient cette interprétation du spectre.

Etude théorique de la molécule NO_2

Répartition électronique

WALSH [39] a étudié en détail les variations d'énergie des orbitales moléculaires des molécules triatomiques du type AB_2 avec l'angle au sommet A .

Supposons tout d'abord que nous ayons à traiter une molécule AB_2 linéaire. Dans l'ordre des énergies croissantes, les premières orbitales rencontrées sont des orbitales s_1 et s_2 localisées sur les atomes B , deux orbitales du type σ , σ_g et σ_u , deux orbitales dégénérées de symétrie π_u , deux orbitales dégénérées de type π_g , une orbitale pratiquement du type $p\pi$, localisée sur l'atome A , qui tend à se transformer en une orbitale du type s pure toujours localisée sur A si l'angle BAB se referme jusqu'à prendre la valeur de 90° .

La molécule NO_2 possède dix-sept électrons de valence et appartient au groupe C_{2v} : si l'on suppose que l'angle \widehat{ONO} vaut 90° , l'atome d'azote peut être considéré dans l'état de valence (N , V_3 , $sp_z p_x p_y^2$) et apporte cinq électrons, tandis que chacun des atomes d'oxygène O_1 et O_2 est dans l'état de valence (O , V_2 , $s^2 p_x^2 p_y p_z$) avec six électrons. Les quatre électrons provenant des doublets s^2 des deux atomes d'oxygène seront répartis dans les orbitales s_1 et s_2 , localisées sur les atomes d'oxygène; les électrons p_z sur l'atome d'oxygène O_1 par exemple et sur l'azote dans une orbitale de symétrie a_1 en corrélation avec l'orbitale σ_g de la molécule linéaire; les électrons p_z de l'atome d'oxygène O_2 et p_x de l'azote dans une orbitale de symétrie b_2 en corrélation avec l'orbitale σ_u ; enfin, l'électron s de l'atome d'azote sur l'orbitale du type s pur, localisée sur l'atome d'azote. WALSH [39] a montré que cette orbitale acquiert un caractère p de plus en plus marqué, au fur et à mesure que l'angle s'éloigne de 90° et qu'en même temps son énergie augmente fortement. Des résultats de résonance paramagnétique électronique indiquent que le caractère s de cet électron non apparié est en fait de l'ordre de 18 pour cent [3].

Pour un angle de 134° , cette orbitale se trouve au-dessus des orbitales b_1 et a_2 en corrélation avec les orbitales π_u et π_g de la molécule linéaire; étant remplie la dernière, elle contient donc l'électron non apparié de NO_2 qui ne fait pas partie du système d'électrons délocalisés. Il reste huit électrons à répartir: trois fournis par chacun des atomes d'oxygène (un électron p_y et le doublet p_x^2). Les quatre électrons p_y occupent des orbitales atomiques dont les directions sont parallèles et les quatre électrons p_x forment les doublets libres de l'oxygène.

Cette variation brutale de l'énergie de l'orbitale de l'électron non apparié justifie donc de considérer l'atome d'azote comme étant dans un état d'hybridation du type sp^2 ($N, V_3, sp_z p_x p_y^2$) et la molécule NO_2 comme formée de huit électrons π .

Orbitales moléculaires

Dans cette description de la molécule NO_2 , l'atome d'azote porte une seule orbitale b . Chacun des atomes d'oxygène porte une orbitale atomique dirigée parallèlement à b (orbitales a et c) et une orbitale atomique dirigée perpendiculairement aux précédentes (a_s et c_s) (fig. 1).

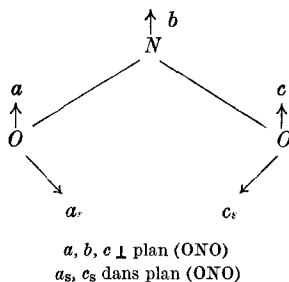


Fig. 1

Les orbitales a_s et c_s sont doublement occupées puisque ce sont les orbitales des doublets libres des oxygènes. Les quatre électrons des doublets seront donc répartis dans les deux orbitales moléculaires :

$$\varphi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_s + c_s)$$

$$\varphi_{III} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_s - c_s).$$

Le système total d'orbitales moléculaires dans lesquelles nous devons répartir les huit électrons par ordre d'énergie croissante est donc :

$$\varphi_I = \frac{1}{\sqrt{2 + \lambda^2}} (a + \lambda b + c)$$

$$\varphi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_s + c_s)$$

$$\varphi_{III} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_s - c_s)$$

$$\varphi_{IV} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a - c)$$

$$\varphi_V = \frac{1}{\sqrt{2 + \mu^2}} (a + \mu b + c)$$

Les fonctions φ_{II} et φ_{III} ne sont pas de la même symétrie que φ_I , φ_{IV} ou φ_V et ne se combinent pas avec ces dernières; elles pourraient se combiner dans un traitement plus complet de la molécule avec des orbitales du type σ non traitées dans ce travail. Ici, la forme des orbitales φ_I , φ_{IV} et φ_V ne dépend pas de l'inclusion ou non des paires d'électrons libres occupant φ_{II} et φ_{III} , à condition que l'évaluation des intégrales d'interaction avec le squelette soit modifiée en conséquence.

Les doublets des deux systèmes ont été introduits dans le système d'électrons étudiés de façon à pouvoir calculer explicitement les transitions $n \rightarrow \pi$ [34, I].

Les orbitales atomiques que nous avons utilisées ici sont des orbitales de Slater du type réel.

Intégrales atomiques

Les intégrales monocentriques ont été évaluées à l'aide des états de valence de l'azote et de l'oxygène. Les valeurs adoptées sont pour l'azote celle déterminée dans la première partie de ce travail et pour l'oxygène celle déterminée par SENDER et BERTHIER [34].

Les intégrales dicentriques (les intégrales multicentriques sont nulles dans le cadre d'une méthode fondée sur les approximations de PARR-PARISER) ont été déterminées à partir des tables de KOPINÉCK [23] et de PREUSS [30]. Les valeurs des différentes intégrales atomiques nécessaires au calcul de la molécule NO_2 sont réunies dans le tableau 6.

Tableau 6

$(a a, a a)$	= 15,25 eV
$(a a, c c)$	= 6,42 eV
$(a a, c_s c_s)$	= 6,41 eV
$(a a, b b)$	= 10,91 eV
$(a a_s, a a_s)$	= 0,98 eV
$(a a, a_s a_s)$	= 13,29 eV
$(a a_s, c c_s)$	= 0,006 eV
$(a_s a_s, b b)$	= 10,68 eV

Intégrales moléculaires

L'énergie des électrons π , dans le cadre d'une méthode ne faisant pas intervenir explicitement tous les électrons de la molécule, est la somme de l'énergie de chacun d'eux dans le champ dû au squelette moléculaire et de leur énergie de répulsion coulombienne.

Si on développe les intégrales $I_{aa} = I_{bb} = \int \chi_p^*(v) \mathbf{H}(v) \chi_q(v) d\tau$ correspondant aux atomes d'oxygène, on a :

$$I_{aa} = W_y^O - 2J_{xy}^O + K_{xy}^O + \int a(v) \mathbf{U}^N(v) a(v) d\tau + \int a(v) \mathbf{U}^{O_2}(v) a(v) d\tau, \text{ où}$$

W_y^O est la différence entre les énergies des états de valence : $O(V_2, s^2y x^2z)$ et $O^+(V_1, s^2x^2z)$ et où $\mathbf{U}^N(v)$ et $\mathbf{U}^{O_2}(v)$ sont les opérateurs d'énergie potentielle de l'atome d'azote et de l'atome d'oxygène ne portant pas l'orbitale a tous deux dépourvus de leurs électrons π .

Tous calculs faits, compte tenu des approximations de la méthode de PARR-PARISER, on trouve :

$$I_{aa} = I_{cc} = W_y^O - 2J_{xy}^O + K_{xy}^O - 2J_{yy}^{NO} - 2J_{xy}^{O_1 O_2} - J_{yy}^{O_1 O_2}$$

De même on trouve pour I_{bb} :

$$I_{bb} = W_y^N - J_{yy}^N - 4J_{xy}^{NO} - 2J_{yy}^{NO}$$

où W_y^N est la différence entre les énergies des états de valence N (V_3, sxy^2z) et $N^+(V_4, sxyz)$.

Enfin, on a pour $I_{a_s a_s}$:

$$I_{a_s a_s} = I_{c_s c_s} = W_x^O - J_{xx}^O - J_{xy}^O + \frac{1}{2} K_{xy}^O - 2J_{xy}^{NO} - J_{xy}^{O_1 O_2} - 2J_{xx}^{O_1 O_2} \quad \text{où}$$

W_x^O est la différence d'énergie entre les états de valence O (V^2, s^2x^2yz) et O^+ (V_3, s^2xyz).

D'après les approximations de la méthode de PARR, le seul terme β non nul est l'intégrale I_{ab} correspondant à la liaison $N-O$. Dans ce travail, nous avons supposé que β_{N-O} pouvait être représenté approximativement par la moyenne des β_{N-N} et β_{O-O} correspondant à la même distance internucléaire $r = 1,19 \text{ \AA}$.

La valeur adoptée pour β_{N-N} provient de la courbe $\beta = f(r)$ tracée à partir des résultats de la dernière ligne du tableau 4. La valeur adoptée pour β_{O-O} provient aussi de la courbe $\beta = f(r)$, tracée à partir des résultats de FUMI et PARR [14].

$$\beta_{N-O} = \frac{1}{2} (\beta_{N-N} \text{ avec I. C.} + \beta_{O-O} \text{ avec I. C.}) = \frac{1}{2} (-4,03 - 4,57) = -4,30 \text{ eV}$$

Calcul des transitions

Les énergies e des différentes orbitales moléculaires possibles sont les solutions de l'équation:

$$\text{Det } |\mathbf{L} - e\mathbf{S}| = 0.$$

Dans cette équation, \mathbf{L} est la matrice associée à l'opérateur de Fock:

$\mathbf{L} = \mathbf{H} + \sum_i (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i)$ où \mathbf{H} est l'opérateur représentant l'énergie d'un électron dans le squelette moléculaire et où \mathbf{J} et \mathbf{K} sont les opérateurs coulombiens et d'échange correspondant à l'interaction des électrons explicitement considérés dans le développement du calcul.

Les valeurs de e obtenues après le calcul itératif sont données dans le tableau 7 en unités atomiques.

Tableau 7

$$\begin{aligned} e_1 &= -0,8294 \text{ u. a.} \\ e_2 &= -0,5877 \text{ u. a.} \\ e_3 &= -0,5878 \text{ u. a.} \\ e_4 &= -0,5665 \text{ u. a.} \\ e_5 &= +0,0236 \text{ u. a.} \\ \lambda &= 1,2189, \mu = -1,6408 \end{aligned}$$

Les orbitales e_2 et e_3 sont presque dégénérées; ceci est dû à la très faible valeur des intégrales (aa_s, cc_s).

A partir des valeurs des I, J et K , il nous est possible de calculer l'énergie E_N de l'état fondamental représenté par la distribution électronique (1) de la figure (2) et les énergies E_{1S} et E_{1T} du singulet et du triplet monoexcités représentés par les distributions électroniques (2) et (3) de la figure (2).

On trouve alors:

$$\begin{aligned} E_{1S} - E_N &= 8,93 \text{ eV} \\ E_{1T} - E_N &= 5,17 \text{ eV.} \end{aligned}$$

Ces transitions sont du type $\pi \rightarrow \pi$.

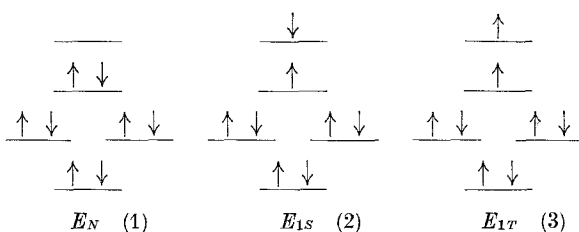


Fig. 2

Si, maintenant, nous considérons les transitions du type $n \rightarrow \pi$, nous avons à calculer les énergies E_{2S} et E_{2T} des distributions électroniques (1) et (2) de la figure (3).

On trouve alors:

$$\begin{aligned} E_{2S} - E_N &= 6,72 \text{ eV} \\ E_{2T} - E_N &= 6,30 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Puisque nous n'avons pas pu tenir compte dans nos calculs de l'électron célibataire situé sur l'atome d'azote, nous obtenons dans nos calculs des états singulets et triplets au lieu des états doublets et quartets expérimentalement observables. Cependant on peut montrer que dans cette approximation les transitions ($E_S - E_N$) s'identifient

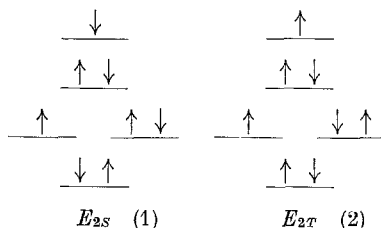


Fig. 3

formellement avec les transitions doublets-doublets du système électronique contenant en plus l'électron non apparié. Le spectre visible de la molécule NO_2 étant probablement dû à des transitions mettant en jeu cet électron lui-même, les valeurs précédentes correspondent à des bandes plus lointaines [16, 24]. En fait, WATANABE et ses collaborateurs [28] supposent que la région du spectre d'absorption de NO_2 comprise entre 2000 Å et 2700 Å doit correspondre au saut d'électrons n ou π sur des orbitales π . Les valeurs des transitions $E_{1S} - E_N$ et $E_{2S} - E_N$ sont un peu supérieures à ces valeurs expérimentales.

Étude de la molécule N_2O_4

Propriétés physicochimiques

Il est bien établi maintenant que la molécule N_2O_4 est plane dans les trois phases: gazeuse, liquide et solide [4, 36]. La distance $N-N$ (1,750 Å en phase gazeuse, 1,64 Å en phase solide) est considérablement plus longue que la distance $N-N$ dans

une molécule telle que l'hydrazine (1,46 Å en phase solide) ou que le trans-dinitrosométhane (1,22 Å en phase solide) [10, 25]. Les valeurs de la distance $N-O$ (1,18 Å) et de l'angle ONO (133,7°) sont tout à fait comparables à celles trouvées dans NO_2 [36, 26].

Mais d'après les derniers travaux sur les spectres infrarouges de N_2O_4 gelé dans des matrices d'oxygène, d'argon ou d'anhydride carbonique [13, 20], il semble qu'il existerait deux isomères de N_2O_4 moins stables que la forme plane: l'un de structure $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ N-N \\ \diagdown \\ O \end{array}$ mais non plan et l'autre asymétrique de structure $O-N-O-N-O$.

Le spectre ultraviolet de N_2O_4 est peu connu. Il présente un maximum d'absorption aux environs de 340 m μ [17].

Les spectres infrarouges et Raman ont fait l'objet de plusieurs travaux, ces dernières années, tant en phase gazeuse ou liquide qu'à très basse température sur des molécules gelées dans des matrices d'anhydride carbonique par exemple [13, 20, 42, 37].

Ces différents auteurs sont d'accord pour fixer les cinq vibrations fondamentales infrarouges à 346 cm^{-1} , 442 cm^{-1} , 737 cm^{-1} , 1255 cm^{-1} , et 1728 cm^{-1} pour la phase solide. Par comparaison avec les valeurs des vibrations de la molécule NO_2 , il est raisonnable d'admettre que les valeurs de 1728 cm^{-1} et de 1225 cm^{-1} correspondent aux vibrations de tension de la liaison $N-O$ et celle de 737 cm^{-1} à la vibration de flexion de l'angle \widehat{ONO} dans la molécule N_2O_4 .

Parmi les six vibrations qui apparaissent en Raman, la valeur de 283 cm^{-1} (en phase solide) correspond à la vibration de tension de la liaison $N-N$. A partir de ces différentes données, COULSON et DUCHESNE [12] ont pu calculer les différentes constantes de force. Ils ont ainsi trouvé que celle de la liaison $N-O$ et celle de déformation de l'angle \widehat{ONO} sont presque identiques à celles de la molécule NO_2 ($f_{N-O} = 11,68 \times 10^{-3}$ dynes/Å et $f_{ONO} = 1,20 \times 10^{-3}$ dynes/Å dans N_2O_4 ; $f_{N-O} = 10,38 \times 10^{-3}$ dynes/Å dans NO_2 [41]).

Le fait de beaucoup le plus intéressant est que la constante de force de la liaison $N-N$ est trouvée égale à $1,29 \times 10^{-3}$ dynes/Å, ce qui est une valeur extrêmement faible pour une telle liaison. Ceci concorde avec la faible valeur ($\Delta H_o = 12,875$ kcal/mole à 0°K) [15] de l'énergie de dissociation et avec la longueur extrêmement grande de la liaison $N-N$ (1,750 Å [36]).

Enfin, il est bien connu que N_2O_4 est une molécule diamagnétique et non paramagnétique.

Etude théorique de N_2O_4

COULSON et DUCHESNE [12] ont proposé de la molécule N_2O_4 la description suivante: elle est formée de deux groupes NO_2 s'approchant l'un de l'autre de façon à conserver la planéité de l'ensemble. Dans chacune des molécules NO_2 , abstraction faite des électrons des couches K et des électrons $2s$ des atomes d'oxygène, il reste treize électrons de valence. Dix électrons de valence occupent cinq orbitales: deux de celles-ci sont occupées par des électrons p non-liants des atomes d'oxygène, deux sont les orbitales des liaisons NO du type σ et la cinquième est une orbitale de l'atome d'azote. Les orbitales sp^2 de l'atome d'azote sont

hybridées avec, sans doute, beaucoup de caractère s . Les trois électrons restants de la molécule NO_2 sont des électrons π .

Si, maintenant, on approche les deux groupes NO_2 , l'un de l'autre, les deux doublets libres sont dirigés l'un vers l'autre; comme les orbitales de ces doublets libres sont localisées très près de l'azote, il est possible que les deux groupes NO_2 puissent s'approcher assez près l'un de l'autre sans qu'apparaisse une forte répulsion. Il apparaîtrait ainsi, suivant COULSON et DUCHESNE, une liaison π fractionnaire sans liaison σ sous-jacente. La différence d'énergie entre la molécule N_2O_4 ainsi formée et deux molécules NO_2 devrait être faible.

Nous nous sommes proposés de calculer la molécule N_2O_4 en suivant la description de COULSON et DUCHESNE. La première étape est donc le calcul de la molécule NO_2 en tenant compte de sept électrons.

Calcul de la molécule NO_2 à sept électrons

Répartition électronique. Suivant la description de la molécule NO_2 faite ci-dessus, l'atome d'azote n'est plus dans l'état d'hybridation sp^2 correspondant à l'état de valence ($N, V_3, sp_x p_z p_y^2$) mais dans l'état d'hybridation $s^2 p^3$ correspondant à l'état de valence ($N, V_3, s^2 p_x p_y p_z$). Ce calcul, fait encore par la méthode du champ self-consistant dans le cadre des approximations de PARR-PARISER, tient compte de trois électrons π auxquels nous ajouterons, comme précédemment, les deux doublets des atomes d'oxygène de manière à avoir un squelette moléculaire analogue à celui précédemment utilisé. L'introduction explicite des doublets, comme précédemment, offre l'avantage de fournir les valeurs des transitions $n \rightarrow \pi$ [34, 1].

Orbitales moléculaires. Les orbitales atomiques sont disposées comme l'indique la figure 1.

Le jeu d'orbitales moléculaires $\varphi_I, \varphi_{II}, \varphi_{III}, \varphi_{IV}$ et φ_V est comparable à celui utilisé dans le calcul de NO_2 à huit électrons; le paramètre λ a une valeur différente de celle déterminée précédemment puisque l'orbitale φ_{IV} n'est occupée que par un seul électron. L'expression des orbitales moléculaires est donc:

$$\begin{aligned}\varphi_I &= \frac{1}{\sqrt{2 + \lambda^2}} (a + \lambda b + c) \\ \varphi_{II} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_s + c_s) \\ \varphi_{III} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_s - c_s) \\ \varphi_{IV} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a - c) \\ \varphi_V &= \frac{1}{\sqrt{2 + \mu^2}} (a + \lambda b + c)\end{aligned}$$

Intégrales atomiques et intégrales moléculaires. Les valeurs des intégrales atomiques sont les mêmes que dans le calcul à huit électrons. Parmi les intégrales moléculaires, seules les expressions littérales des intégrales I_{pp} sont changées à cause du changement d'hybridation de l'azote.

Ainsi, tous calculs faits, on trouve:

$$I_{aa} = I_{cc} = W_y^O - 2J_{xy}^O + K_{xy}^O - J_{yy}^{NO} - 2J_{xy}^{O_1O_2} - J_{yy}^{O_1O_2}$$

$$I_{bb} = W_y^N - 2J_{xy}^O - 2J_{yy}^{NO}$$

$$I_{a_s a_s} = I_{c_s c_s} = W_x^O - J_{xx}^O - J_{xy}^O + \frac{1}{2} K_{yx}^O - J_{xy}^{NO} - J_{xy}^{O_1O_2} - 2J_{xx}^{O_1O_2}$$

Les quantités W_x^O et W_y^O ont la même expression que précédemment puisque les états de valence de l'oxygène sont inchangés. La quantité W_y^N correspond, dans ce cas, à l'énergie d'arrachement d'un électron y à l'atome d'azote $N(V_3, s^2xyz)$ et vaut:

$$W_y^N = I_y^N + 2J_{sy}^N + J_{xy}^N + J_{zy}^N - K_{sy}^N - \frac{1}{2} K_{xy}^N - \frac{1}{2} K_{zy}^N.$$

Résultats du calcul self-consistant. Les valeurs e des solutions des équations de Hartree-Fock, obtenues après le calcul itératif sont les suivantes:

$$e_1 = -0,748694 \text{ u. a.} \quad e_4 = -0,363410 \text{ u. a.}$$

$$e_2 = -0,547454 \text{ u. a.} \quad e_5 = +0,103323 \text{ u. a.}$$

$$e_3 = -0,547440 \text{ u. a.}$$

A partir des valeurs des intégrales moléculaires, nous avons calculé les transitions électroniques du type $\pi \rightarrow \pi^*$ et du type $n \rightarrow \pi^*$. Seule la transition correspondant au saut d'un électron de l'orbitale φ_1 à l'orbitale φ_4 donne une valeur qui corresponde aux valeurs admises expérimentalement. On trouve, en effet, pour cette transition la valeur:

$$T_{1 \rightarrow 4} = 6,28 \text{ eV} = 1970 \text{ \AA}$$

Les résultats obtenus ne nous permettent donc pas de conclure sur la validité de cette représentation de NO_2 , par ailleurs en contradiction avec l'expérience [28, 3].

Calcul de la molécule N_2O_4 à quatorze électrons

Orbitales atomiques et intégrales atomiques. Si nous adoptons le schéma de COULSON et DUCHESNE, nous devons tenir compte de six électrons π plus

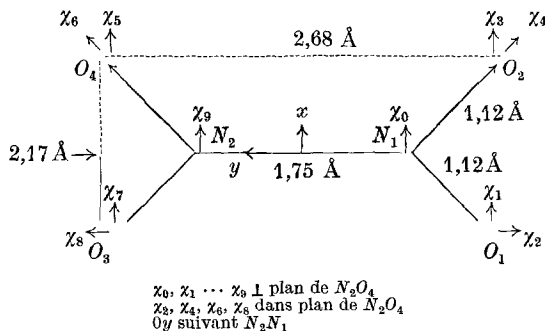


Fig. 4

quatre doublets, chacun des groupes NO_2 apportant sept électrons distribués comme précédemment. Appelons χ_1, χ_0, χ_3 (ou symétriquement χ_5, χ_9, χ_7) les orbitales parallèles partant des atomes O_1, N_1 et O_2 (ou O_3, N_2 et O_4). Des atomes d'oxy-

gène O_1 et O_2 (ou O_3 et O_4) partent des orbitales atomiques χ_2 et χ_4 (ou χ_6 et χ_8) perpendiculaires aux précédentes et qui donnent naissance aux orbitales moléculaires qui contiennent les huit électrons des doublets libres de l'oxygène.

Le squelette moléculaire adopté est celui représenté sur la figure 4. Les valeurs des intégrales atomiques pour la molécule N_2O_4 sont données dans le tableau 8 en unités atomiques. Les intégrales non données dans le tableau se déduisent de celles indiquées par symétrie.

Orbitales moléculaires. Les orbitales moléculaires sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= (4 + 2\lambda^2)^{-\frac{1}{2}} [\chi_1 + \chi_3 + \chi_5 + \chi_7 + \lambda(\chi_0 + \chi_9)] \\ \varphi_2 &= \frac{1}{2} (\chi_2 + \chi_4 + \chi_6 + \chi_8) \\ \varphi_3 &= \frac{1}{2} (\chi_2 + \chi_6 - \chi_4 - \chi_8) \\ \varphi_4 &= \frac{1}{2} (\chi_2 - \chi_6 + \chi_4 - \chi_8) \\ \varphi_5 &= \frac{1}{2} (\chi_2 - \chi_6 - \chi_4 + \chi_8) \\ \varphi_6 &= (4 + 2\varepsilon^2)^{-\frac{1}{2}} [\chi_1 - \chi_5 + \chi_3 - \chi_7 + \varepsilon(\chi_0 - \chi_9)] \\ \varphi_7 &= \frac{1}{2} (\chi_1 + \chi_5 - \chi_3 - \chi_7) \\ \varphi_8 &= \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_5 - \chi_3 + \chi_7) \\ \varphi_9 &= (4 + 2\varepsilon'^2)^{-\frac{1}{2}} [\chi_1 - \chi_5 + \chi_3 - \chi_7 + \varepsilon'(\chi_0 - \chi_9)] \\ \varphi_{10} &= (4 + 2\lambda'^2)^{-\frac{1}{2}} [\chi_1 + \chi_5 + \chi_3 + \chi_7 + \lambda'(\chi_0 + \chi_9)] \end{aligned}$$

Tableau 8

(11,00) = 10,909 eV	(11,11) = 15,251 eV
(11,22) = 13,289 eV	(11,33) = 6,423 eV
(11,44) = 6,412 eV	(11,55) = 5,261 eV
(11,66) = 5,256 eV	(11,77) = 4,121 eV
(11,88) = 4,119 eV	(11,99) = 5,669 eV
(22,00) = 10,686 eV	(00,00) = 12,979 eV
(00,99) = 7,723 eV	$\lambda = 1,2381, \mu = 1,6154$

Intégrales moléculaires. Puisque l'état d'hybridation adopté pour l'azote ($s^2p_xp_y p_z$) est le même que dans le cas du calcul de la molécule NO_2 à sept électrons, les intégrales I_{pp} ont des développements comparables dans ces deux calculs, les seules différences sont dues à l'élargissement du squelette.

Calcul self-consistant. Le calcul SCF a été mené pour quatre configurations: les deux singulets à couches complètes de symétrie A_{1g} : $\varphi_1^2\varphi_2^2\varphi_3^2\varphi_4^2\varphi_5^2\varphi_6^2\varphi_7^2$ et $\varphi_1^2\varphi_2^2\varphi_3^2\varphi_4^2\varphi_5^2\varphi_6^2\varphi_7^2\varphi_8^2$ et les configurations $\varphi_1^2\varphi_2^2\varphi_3^2\varphi_4^2\varphi_5^2\varphi_6^2\varphi_7^1\varphi_8^1$ correspondant au singulet et au triplet de symétrie B_{2u} . Pour ces quatre configurations, nous avons trouvé les valeurs suivantes de l'énergie :

$$\begin{aligned}
 E_I(A_{1g}) &= -32,50 \text{ u. a.}, & E_{II}(A_{1g}) &= -32,51 \text{ u. a.} \\
 E(^1B_{2u}) &= -32,40 \text{ u. a.}, & E(^3B_{2u}) &= -32,62 \text{ u. a.}
 \end{aligned}$$

Interaction des configurations. Le résultat de nos calculs indique que l'état fondamental de la molécule N_2O_4 serait un état triplet; il est bien connu que ce n'est pas le cas. Aussi, nous avons pensé qu'il serait intéressant de voir si un tel résultat se conservait par interaction des configurations.

Nous avons fait un tel calcul pour les singulets de symétrie A_{1g} et B_{2u} et pour les triplets de symétrie B_{2u} .

Dans le cas de la symétrie A_{1g} , quatorze configurations ont été introduites dans le calcul, à savoir toutes celles contenant huit électrons dans les orbitales des doublets $\varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ et φ_5 , les six autres électrons étant distribués par paires dans les orbitales $\varphi_1, \varphi_6, \varphi_7, \varphi_8, \varphi_9$ et φ_{10} , sauf les deux configurations contenant les orbitales φ_9 et φ_{10} occupées en même temps et correspondant à un état tétraexcité qui ont été négligées. Les autres configurations appartenant à la symétrie A_{1g} comme, par exemple, $\varphi_1 \varphi_{10} \varphi_2^2 \varphi_3^2 \varphi_4^2 \varphi_5^2 \varphi_6^2 \varphi_7^2$ n'ont pas été introduites dans ce calcul.

Dans le cas de la symétrie B_{2u} , tant pour les singulets que pour les triplets, trente configurations ont été introduites. Dans ces trente configurations, huit électrons ont été conservés sur les orbitales des doublets des oxygènes, c'est-à-dire les orbitales $\varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ et φ_5 . La symétrie B_{2u} correspond à partir d'une configuration à couches complètes soit au saut d'un électron de l'orbitale φ_6 sur l'orbitale φ_{10} ou de l'orbitale φ_7 sur l'orbitale φ_8 ou de l'orbitale φ_9 sur l'orbitale φ_{10} ou de l'orbitale φ_1 sur l'orbitale φ_6 ou φ_9 . A chacune de ces transitions correspondent six configurations possibles où les électrons sont répartis par paires sur les autres orbitales moléculaires. Les configurations, appartenant à la symétrie B_{2u} et qui comportent plus de deux électrons non appariés, n'ont pas été incluses dans le calcul. Les valeurs des énergies des différents états sont réunies dans le tableau 9; la dernière colonne contient le poids des configurations les plus importantes pour chacun d'eux.

Tableau 9

Symétrie	Energie de la configuration la plus basse	Poids des configurations les plus importantes
$^3B_{2u}$	- 32,6365 u. a.	96,6%
A_{1g}	- 32,6225 u. a.	49,3% (I) 50,6% (II)
$^1B_{2u}$	- 32,4258 u. a.	96,5%
A_{1g}	- 32,4239 u. a.	47,2% (I) 46,7% (II)

Discussion

Si on représente la structure électronique de la molécule N_2O_4 par le modèle de COULSON et DUCHESNE, on trouve donc que l'état fondamental devrait être un état triplet de symétrie B_{2u} . En outre, il existerait très près de cet état triplet des états excités (singulets et triplets) correspondant à des transitions électroniques de faible grandeur. Cette conclusion est contraire aux propriétés expérimentales bien connues de N_2O_4 : diamagnétisme et absence de coloration.

Comme nous l'avions déjà indiqué dans un calcul préliminaire [35] comprenant une interaction des configurations très limitée, le modèle de COULSON et DUCHESNE paraît donc incompatible avec les propriétés physicochimiques du dimère du bioxyde d'azote. Des conclusions analogues ont été obtenues par GREEN et LINNETT [16] dans un calcul semi-empirique et par BROWN et HARCOURT [6] dans un calcul assez voisin du nôtre. Il est probable que l'on doit revenir à une interprétation plus classique de la structure de N_2O_4 comprenant huit électrons π [7].

L'hypothèse selon laquelle la distance anormalement grande de la liaison $N-N$ et sa constante de force anormalement faible sont dues à une interaction $\pi-\sigma^*$ mériterait d'être étayée par un calcul tenant compte de tous les électrons de la molécule. Etant données les approximations de calcul utilisées dans ce travail, on ne doit pas attacher une importance trop grande aux valeurs numériques du tableau 9 mais il nous paraît très probable que la disposition relative des différents états se retrouverait dans un calcul plus élaboré car le modèle de COULSON et DUCHESNE est l'analogie du système à six électrons π du tétraméthylèneéthylène, considéré habituellement comme le prototype des biradicaux organiques.

Nous tenons à remercier Monsieur BERTHIER pour de nombreuses discussions sur ce travail et Monsieur H. v. HIRSCHHAUSEN pour les modifications qu'il nous a suggérées dans la rédaction de cet article.

Bibliographie

- [1] ANNO, T., I. MATUBARA et A. SADO: Bull. chem. Soc. Japan **30**, 168 (1957).
- [2] BIRD, G. R.: J. chem. Phys. **25**, 1040 (1956).
- [3] BIRD, G. R., J. C. BAIRD et R. B. WILLIAMS: J. chem. Phys. **28**, 738 (1958).
- [4] BROADLEY J. S., et J. M. ROBERTSON: Nature **164**, 915 (1949).
- [5] BROOK, M., et J. KAFLAN: Phys. Rev. **96**, 1540 (1954).
- [6] BROWN, R. D., et R. D. HARCOURT: Proc. chem. Soc. **1961**, 216. —
- [7] CARTMELL, E., et G. W. A. FOWLES: Valency and Molecular Structure, Butterworths, London 1961 p. 166.
- [8] CHALVET, O., et R. DAUDEL: J. Chim. physique **49**, 76 (1952).
- [9] CLAESSON, S., J. DONOHUE et V. SCHOMAKER: J. chem. Phys. **16**, 207 (1948).
- [10] COLLIN, R. L., et W. N. LIPSCOMB: Acta crystallographica **4**, 10 (1951).
- [11] COLLIN, J., et F. P. LOSSING: J. chem. Phys. **28**, 900 (1958).
- [12] COULSON, C. A., et J. DUCHESNE: Bull. Ac. Roy. Belg. Cl. Sci. **43**, 522 (1957).
- [13] FATELEY, W. G., H. A. BENT et B. CRAWFORD: J. chem. Phys. **31**, 204 (1959).
- [14] FUMI, F. G., et R. G. PARR: J. chem. Phys. **21**, 1864 (1953).
- [15] GIAUQUE, W. F., et J. D. KEMP: J. chem. Phys. **6**, 40 (1938).
- [16] GREEN, M., et J. W. LINNETT: Trans. Far. Soc. **57**, 1, 10 (1961).
- [17] HALL, T. C., et F. E. BLACET: J. chem. Phys. **20**, 1745 (1952).
- [18] HENDRIE, J. M.: J. chem. Phys. **22**, 1503 (1954).
- [19] HERZFELD, C. M., et H. P. BROIDA: Phys. Rev. **101**, 606 (1956).
- [20] HISATSUNE, I. C., et J. P. DEVLIN: J. chem. Phys. **31**, 1130 (1959).
- [21] HURLEY, A. C.: Proc. Phys. Soc. A **69**, 767 (1956).
- [22] KANDEL, R. J.: J. chem. Phys. **23**, 84 (1955).
- [23] KOPINECK, H. J.: Z. Naturf. **5a**, 420 (1950).
- [24] McEWEN, K. L.: J. chem. Phys. **32**, 1801 (1960).
- [25] VAN MEERSSCHE, M., et G. GERMAIN: Bull. Soc. chim. Belge **68**, 244 (1959).
- [26] MOORE, G. E.: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 1045 (1953).
- [27] MULLIKEN, R. S.: J. chem. Phys. **3**, 720 (1935).
- [28] NAKAYAMA, T., M. Y. KITAMURA et K. WATANABE: J. chem. Phys. **30**, 1180 (1959).
- [29] PARISER, R., et R. G. PARR: J. chem. Phys. **21**, 466 et 767 (1953).
- [30] PREUSS, H.: Integraltafeln zur Quantenchemie, Band I, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

- [31] PRICE, W. C., et D. M. SIMPSON: Trans. Far. Soc. **37**, 106 (1941).
- [32] SCHERR, C. W.: J. chem. Phys. **23**, 569 (1955).
- [33] SEEL, F.: Angew. Chem. **68**, 272 (1956).
- [34] SENDER, M., et G. BERTHIER: J. Chim. physique **55**, 384 (1958).
- [35] SERRE, J.: Molec. Phys. **4**, 269 (1961).
- [36] SMITH, D. W., et K. HEDBERG: J. chem. Phys. **25**, 1282 (1956).
- [37] SNYDER, R. G., et I. C. HISATSUNE: J. Mol. Spectr. **1**, 139 (1957).
- [38] THOMAS, N., A. G. GAYDON et L. BREWER: J. chem. Phys. **20**, 369 (1952).
- [39] WALSH, A. D.: J. chem. Soc. **1953**, 2266.
- [40] WATANABE, K.: J. chem. Phys. **22**, 1564 (1954).
- [41] WESTON, R. E.: J. chem. Phys. **26**, 1248 (1957).
- [42] WIENER, R. N., et E. R. NIXON: J. chem. Phys. **26**, 906 (1957).
- [43] WILKINSON, P. G.: J. chem. Phys. **30**, 773 (1959).

(Manuscrit reçu le 30 mars 1962)