

Calcul des constantes de force de la molécule CH₄ à l'aide des fonctions d'onde électroniques

M. ALLAVENA

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, rue du Maroc — Paris 19^o

Reçu Mars 11, 1966

L'énergie électronique de la molécule CH₄ est calculée à l'aide d'une fonction d'interaction de configurations de type monocentrique et les constantes de force sont évaluées à partir des dérivées exactes de cette énergie. En liaison avec ce problème on discute la signification des constantes de force associées aux coordonnées surabondantes. Les spectres infrarouge de CH₄ et CD₄ déduit des constantes de force théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Die Elektronenenergie von CH₄ wird mit einer Einzentrenfunktion (mit Konfigurationswechselwirkung) berechnet und die Kraftkonstanten aus den exakten Ableitungen dieser Energie ermittelt. Die Bedeutung der Kraftkonstanten, die mit den überzähligen Koordinaten verknüpft sind, wird diskutiert. Die mit den theoretischen Kraftkonstanten berechneten Infrarot-Spektren von CH₄ und CD₄ befinden sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

The electronic energy of CH₄ is calculated with a one-center configuration interaction function and the force constants are evaluated from the exact derivatives of this energy. Combined with this problem the significance of force constants associated with the superfluous coordinates is discussed. The infra red spectrum of CH₄ and CD₄ derived from theoretical force constants is in accordance with the experimental results.

1. Introduction

Ce travail fait suite aux calculs de constantes de force que nous avons effectués précédemment sur les molécules NH₃ [3] et OH₂ [1]. Les méthodes de calcul électronique sont identiques dans les trois cas. On utilise une fonction d'onde du type interaction de configurations $\psi_i = \sum_s d_{is} \varphi_s$ développée sur la base des fonctions de l'atome unitaire. Les constantes de force sont les valeurs au point d'équilibre des dérivées secondes par rapport aux coordonnées nucléaires de l'énergie totale de la molécule [2]. Dans l'approximation utilisée cette énergie s'écrit :

$$E = E_i^{\text{elect}} + E^{\text{Nucl}} = \sum_{s,t} d_{is} d_{it} H_{st} + E^{\text{Nucl}}$$

et les constantes de force sont données par les formules

$$K^{XY} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial X \partial Y} \right)_e = \sum_{s,t} d_{is} d_{it} H_{st}^{XY} + 2 \sum_k \frac{(\sum_{s,t} d_{is} d_{kt} H_{st}^X) (\sum_{s,t} d_{is} d_{kt} H_{st}^Y)}{E_i - E_k} + \\ + \left(\frac{\partial^2 E^{\text{Nucl}}}{\partial X \partial Y} \right)_e.$$

Les H_{st} sont les éléments de matrice $\langle \varphi_s | H^{\text{élect}} | \varphi_t \rangle$ et X, Y désignent les coordonnées nucléaires.

Ce calcul nous permet, non seulement de compléter la série des hydrures et d'établir une comparaison avec les résultats antérieurs, mais également, de discuter la question de la surabondance des coordonnées dans les problèmes vibrationnels et la signification des constantes de force associées à ces coordonnées surabondantes. Le nombre de calculs a priori des constantes de force du méthane est assez réduit [21, 6, 15, 22, 14], ces travaux sont tous basés sur des approximations mettant à profit la répartition quasiment sphérique de la charge électronique dans la molécule: modèle rigide ou fonction centrée sur l'atome de carbone. On a groupé dans les références [20, 18, 19, 23, 10] les résultats les plus récents obtenus à partir des fréquences de vibration observées, par la méthode FG de Wilson.

2. Méthode

a) Calcul électronique

La Fig. 1 précise la géométrie de la molécule dans la configuration d'équilibre ($r_{\text{CH}} = 1,0936 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{HCH}} = 109^\circ, 28'$) [16] ainsi que les notations. Les fonctions de

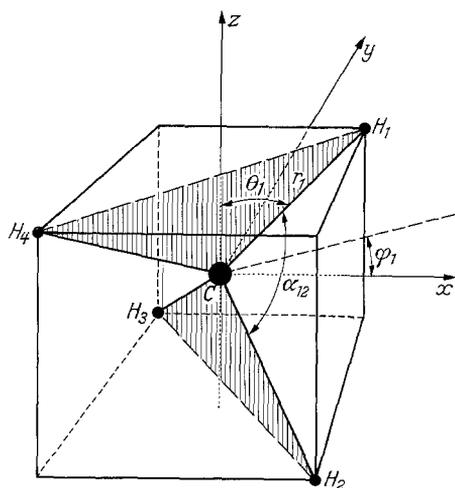


Fig. 1. Géométrie de la molécule

base φ_s sont des déterminants de Slater associés aux configurations fondamentales et monoexcitées de l'atome de Ne. Ils sont construits avec des orbitales de Slater orthogonalisées, centrées sur l'atome de carbone. Les paramètres effectifs $\zeta_{1s} = 5,6882$, $\zeta_{2s} = 1,4667$, $\zeta_{2p} = 1,2617$ sont empruntés au travail de SATURNO et PARR [24]. Le paramètre ζ_{3s} a été obtenu par minimisation de l'énergie.

b) Calcul des constantes de force

Le choix des coordonnées a été guidé en partie par le calcul électronique qui ne peut être effectué qu'à l'aide des coordonnées polaires des protons. En effet, l'énergie électronique s'exprime comme une somme d'éléments de matrice dont les seuls termes dépendant des coordonnées nucléaires sont les intégrales $\langle \psi_i | \frac{1}{r_{\text{H}_k}} | \psi_j \rangle$ où ψ_i, ψ_j désignent les orbitales de Slater et r_{H_k} la distance de l'électron au proton H_k ($k = 1, 2, 3, 4$). Ces intégrales sont calculables en fonction des coordonnées r_k, θ_k, φ_k (voir Fig. 1).

Il y a dans la molécule de méthane 12 coordonnées polaires mais 9 suffisent pour fixer la configuration moléculaire. Le jeu de coordonnées utilisées dans le présent calcul est constitué des 4 longueurs r_1, r_2, r_3, r_4 et des 5 angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$ et φ choisis de la manière suivante (Fig. 2): θ_1 et θ_4 sont dans un plan P_1 fixe, θ_2 et θ_3 dans un plan P_2 mobile et formant avec le plan P_1 un angle φ . La position de P_1 dans le trièdre $Oxyz$ est déterminée par les positions d'équilibre des liaisons CH.

Il est également possible d'exprimer le potentiel Coulombien (E^{Nucl}) à l'aide de ce jeu de coordonnées, de sorte que l'on a en définitive :

$$E_{\text{Mol}} = E(r_1 r_2 r_3 r_4 \theta_1 \theta_2 \theta_3 \theta_4 \varphi).$$

Cependant, afin de pouvoir calculer ultérieurement les fréquences de vibration, il est souhaitable d'exprimer les constantes de force dans le même système de coordonnées que celui dans lequel on calcule la matrice énergie cinétique (matrice G de Wilson) c'est-à-dire le système des coordonnées internes ou des coordonnées de symétrie qui s'en déduisent par transformation linéaire. Au point de vue du

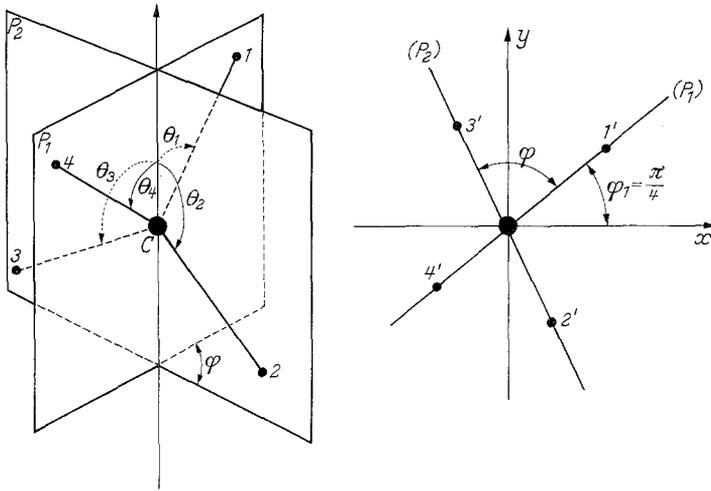


Fig. 2. Choix des coordonnées

calcul des constantes de force le passage d'un système à l'autre revient à exprimer les dérivations en $\partial/\partial S_i$ (S_i coordonnées de symétrie) en fonction des dérivations en $\partial/\partial\theta$ et $\partial/\partial\varphi$. Pour les dérivées premières on a :

$$\frac{\partial}{\partial S_i} = \sum_k \frac{\partial}{\partial \theta_k} \left(\frac{\partial \theta_k}{\partial S_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial S_i} \right)$$

et on est ramené au calcul des quantités $\left(\frac{\partial \theta_k}{\partial S_i} \right)$ et $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial S_i} \right)$. Ces transformations de

coordonnées s'effectuent à partir du système des coordonnées internes. Les coordonnées de symétrie sont données dans le Tab. 1, la coordonnée S'_1 représente au premier ordre la relation qui existe entre les coordonnées $\Delta\alpha_{ij}$. D'autre part les coordonnées instantanées α_{ij} et θ_k, φ sont liées par les relations

$$\cos \alpha_{ij} = \sin \theta_i \sin \theta_j \cos (\varphi_i - \varphi_j) + \cos \theta_i \cos \theta_j \quad i < j \quad (j = 2, 3, 4) \quad (1)$$

il faut souligner que ces 6 relations ne sont pas indépendantes et qu'on ne peut résoudre ce système que si l'on utilise de part et d'autre des jeux de variables indépendantes. Les coordonnées θ_k, φ et 5 angles α_{ij} choisis arbitrairement parmi les 6 satisfont à cette condition. La méthode suivie sera illustrée en choisissant les angles $\alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{23}, \alpha_{24}$ et α_{34} . Lorsqu'on dérive les équation (1) par rapport à chacun des α_{ij} on obtient 5 systèmes linéaires dont les inconnues sont les quantités

Tableau 1

$S_{1a} = \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)$	$S'_{1a} = \frac{1}{6} (\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{14} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{34})$
$S_{3a} = \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_4 - \Delta r_2 - \Delta r_3)$	$S_{2a} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{14} - \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{24} + 2\Delta \alpha_{34})$
$S_{3b} = \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4)$	$S_{2b} = \frac{1}{2} (\Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{14} - \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{24} + 2\Delta \alpha_{34})$
$S_{3c} = \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_3 - \Delta r_4 - \Delta r_2)$	$S_{4a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_{14} - \Delta \alpha_{23})$
	$S_{4b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{34})$
	$S_{4c} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{24})$

$\left(\frac{\partial \theta_k}{\partial \alpha_{ij}}\right)$ et $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha_{ij}}\right)$, ($k = 1, 2, 3, 4$). Connaissant ces quantités, on est en mesure de construire les opérateurs

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_{ki}} = \sum_s \frac{\partial}{\partial \theta_s} \left(\frac{\partial \theta_s}{\partial \alpha_{ki}}\right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha_{ki}}\right).$$

Avec le système des α_{ij} choisis on obtient les relations

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha_{13}} &= \frac{A}{2} \left(\begin{array}{cccc} & & -\frac{\partial}{\partial \theta_2} & +\frac{\partial}{\partial \theta_3} & +\frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{array} \right) \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{14}} &= \frac{A}{2} \left(\begin{array}{cccc} \frac{\partial}{\partial \theta_1} & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta_2} & +\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta_3} & & +\frac{1}{2 \operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{array} \right) \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{23}} &= \frac{A}{2} \left(\begin{array}{cccc} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta_1} & -\frac{\partial}{\partial \theta_2} & & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta_4} & +\frac{1}{2 \operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{array} \right) \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{24}} &= \frac{A}{2} \left(\begin{array}{cccc} \frac{\partial}{\partial \theta_1} & & & -\frac{\partial}{\partial \theta_4} & +\frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{array} \right) \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{34}} &= \frac{A}{2} \left(\begin{array}{cccc} \frac{\partial}{\partial \theta_1} & -\frac{\partial}{\partial \theta_2} & +\frac{\partial}{\partial \theta_3} & -\frac{\partial}{\partial \theta_4} & \end{array} \right) \end{aligned}$$

où $A = \sin \alpha / \sin \theta \cos \theta$ (α et θ sont les valeurs dans la configuration d'équilibre). A l'aide de ces relations et compte tenu de la condition $S'_1 = 0$ on peut alors construire les opérateurs de dérivation par rapport aux coordonnées de symétrie S_i :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial S_{2a}} &= \frac{A}{8\sqrt{3}l} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta_1} + \frac{\partial}{\partial \theta_2} + \frac{\partial}{\partial \theta_3} - \frac{\partial}{\partial \theta_4} - \frac{6}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \frac{\partial}{\partial S_{2b}} &= \frac{A}{8l} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta_1} + \frac{\partial}{\partial \theta_2} + \frac{\partial}{\partial \theta_3} - \frac{\partial}{\partial \theta_4} + \frac{2}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \frac{\partial}{\partial S_{4a}} &= \frac{A}{4\sqrt{2}l} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} + \frac{\partial}{\partial \theta_2} + \frac{\partial}{\partial \theta_3} + \frac{\partial}{\partial \theta_4} \right) \\ \frac{\partial}{\partial S_{4b}} &= \frac{A}{2\sqrt{2}l} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta_1} + \frac{\partial}{\partial \theta_2} - \frac{\partial}{\partial \theta_3} + \frac{\partial}{\partial \theta_4} \right) \\ \frac{\partial}{\partial S_{4c}} &= \frac{A}{2\sqrt{2}l} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta_1} - \frac{\partial}{\partial \theta_2} + \frac{\partial}{\partial \theta_3} + \frac{\partial}{\partial \theta_4} \right). \end{aligned}$$

Les résultats sont les mêmes si on procède par élimination d'une autre coordonnée α , bien que les opérateurs intermédiaires en $\frac{\partial}{\partial \alpha_{ij}}$ soient formellement différents.

c) Surabondance des coordonnées

Le traitement des problèmes vibrationnels comportant des coordonnées surabondantes fait encore l'objet de discussion [13, 12, 5, 17, 11, 8]. On trouvera exposé dans les articles de GOLD, DOWLING, MEISTER [13] et de CRAWFORD et OVEREND [8] les positions actuellement en présence sur cette question. Les 6 angles instantanés α_{ij} sont liés par une relation [7] qui s'écrit :

$$R_{(a_{ij})} = 1 - \left| \begin{array}{ccc} \cos \alpha_{14} & \cos \alpha_{24} & \cos \alpha_{34} \\ \cos \alpha_{12} & 1 & \cos \alpha_{23} \\ \cos \alpha_{13} & \cos \alpha_{23} & 1 \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \cos \alpha_{14} \\ \cos \alpha_{24} \\ \cos \alpha_{34} \end{array} \right| = 0 .$$

Si l'on utilise les coordonnées de symétrie, au voisinage de la position d'équilibre, la relation ci-dessus $R(\alpha_{ij}) = 0$ et la fonction potentielle s'écriront :

$$R = S'_1 + a S_1'^2 + b (S_{2a}^2 + S_{2b}^2) + c (S_{4a}^2 + S_{4b}^2 + S_{4c}^2) = 0 \quad (2)$$

$$2V = 2K'_1 S'_1 + \sum_{i < j} K_{ij} S_i S_j . \quad (3)$$

Par un procédé itératif on peut tirer de l'équation (2) une variable, soit S'_1 cette variable, on aura :

$$S'_1 = S_1'^{(1)} + S_1'^{(2)}$$

où les exposants désignent les parties du premier et du second ordre.

Au second ordre on aura :

$$S'_1 = -a S_1'^2 - b (S_{2a}^2 + S_{2b}^2) - c (S_{4a}^2 + S_{4b}^2 + S_{4c}^2)$$

et en remplaçant dans $2V$

$$\begin{aligned} 2V &= (K'_{11} - 2a K'_1) S_1'^2 + K_{11} S_1^2 + 2K''_{11} S_1 S'_1 + K_{33} (S_{3a}^2 + S_{3b}^2 + S_{3c}^2) \\ &+ (K_{22} - 2b K'_1) (S_{2a}^2 + S_{2b}^2) + (K_{44} - 2c K'_1) (S_{4a}^2 + S_{4b}^2 + S_{4c}^2) \\ &+ 2K_{34} (S_{3a} S_{4a} + S_{3b} S_{4b} + S_{3c} S_{4c}) . \end{aligned}$$

Cette fonction potentielle est une forme quadratique dépendant de 10 variables. Mais la configuration moléculaire ne dépend que de 9 variables indépendantes et dans cet espace il existe une fonction potentielle V' parfaitement déterminée et qui peut être obtenue par élimination complète d'une variable entre les deux fonctions à 10 variables V et $R = 0$. Or le résultat de cette élimination sera le même, que l'on utilise $R = 0$ et V ou $R = 0$ et toute fonction de la forme $V_Q = V + QR$, ou Q est une fonction analytique arbitraire des 10 variables. Il en résulte que les constantes de force associées à la coordonnée nulle S'_1 sont arbitraires car elles dépendent de Q , alors que les autres constantes en sont indépendantes. Ceci peut être démontré sur l'exemple des dérivées $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_1'^2}\right)$ et $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_{2a}^2}\right)$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_Q}{\partial S_1'}\right)_e &= \left(\frac{\partial V}{\partial S_1'}\right)_e + Q = K'_1 \\ \left(\frac{\partial V_Q}{\partial S_{2a}}\right)_e &= \left(\frac{\partial V}{\partial S_{2a}}\right)_e + Q \cdot (2b \cdot S_{2a}) = \left(\frac{\partial V}{\partial S_{2a}}\right)_e \\ \left(\frac{\partial^2 V_Q}{\partial S_1'^2}\right)_e &= \left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_1'^2}\right)_e + 2 \left(\frac{\partial Q}{\partial S_1'}\right)_e + 4a Q = K'_{11} \\ \left(\frac{\partial^2 V_Q}{\partial S_{2a}^2}\right)_e &= \left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_{2a}^2}\right)_e + 2b Q = K_{22} . \end{aligned}$$

D'où l'expression des coefficients de $S_1'^2$ et $(S_{2a}^2 + S_{2b}^2)$

$$F'_{11} = K'_{11} - 2a K'_1 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_1'^2} \right)_e - 2a \left(\frac{\partial V}{\partial S_1'} \right)_e + 4a Q + 2 \left(\frac{\partial Q}{\partial S_1'} \right)_e$$

$$F'_{22} = K_{22} - 2b K'_1 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_{2a}^2} \right)_e + 2b Q - 2b \left[\left(\frac{\partial V}{\partial S_1'} \right)_e + Q \right] = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_{2a}^2} \right)_e - 2b \left(\frac{\partial V}{\partial S_1'} \right)_e$$

il en résulte que les seules constantes que l'on peut déterminer et ceci quelque soit la méthode utilisée sont: F'_{11} , F'_{22} , F'_{33} , F'_{44} et F'_{34} .

3. Résultats et discussion

Les constantes de force exprimées dans les systèmes de coordonnées de symétrie et de valence ont été consignées dans les Tab. 2 et 3. Les valeurs expérimentales proviennent des travaux de MILLS [23]. L'auteur a utilisé les fréquences observées

Tableau 2

	Théorie 10 ⁵ dyn/cm	Exp ^{ce} 10 ⁵ dyn/cm
K_{RR}	7,32	5,30
K'_{RR}	-0,22	0,13
$K_{\beta\beta} - 2 K'_{\beta\beta} + K''_{\beta\beta}$	0,41	0,49
$K_{\beta\beta} - K''_{\beta\beta}$	0,94	0,46
$K_{R\beta} - K'_{R\beta}$	0,21	0,15

Tableau 3

	Théorie 10 ⁵ dyn/cm	Exp ^{ce} 10 ⁵ dyn/cm
$K^{S_1 S_1}$	6,67	5,87
$K^{S_2 S_2}$	0,54	0,49
$K^{S_3 S_3}$	7,53	5,37
$K^{S_3 S_4}$	0,28	0,21
$K^{S_4 S_4}$	0,54	0,46

fournies par des expériences récentes dans lesquelles on a tenu compte pour les attributions de l'interaction de Coriolis entre les vibrations ν_2 et ν_4 qui lève partiellement l'interdiction sur ν_2 [4]. Les corrections d'anharmonicité ont été effectuées à l'aide des formules de DENNISON [9] couplées avec les règles du produit de Teller-Redlich. Les constantes de force $K^{S_1 S_1}$ et $K^{S_2 S_2}$ sont obtenues directement à partir des fréquences ν_1^A et ν_2^E . Par contre il n'y a que deux fréquences disponibles, ν_3^E et ν_4^E , pour déterminer les trois autres constantes $K^{S_3 S_3}$, $K^{S_4 S_4}$ et $K^{S_3 S_4}$. La constante $K^{S_3 S_4}$ est ajustée en calculant les constantes de Coriolis dont on connaît les valeurs expérimentales tirées du spectre de vibration rotation. Les valeurs théoriques suivent dans l'ensemble les résultats expérimentaux. Si l'on procède à une décomposition [3, I] des valeurs calculées en contribution dues au modèle sphérique, à la déformation et à la relaxation, on voit que les termes de déformation sont très petits ou nuls et que le terme de relaxation ne contribue que pour les constantes K_{RR} et K'_{RR} , dans ce dernier cas il impose le signe comme dans les

calculs précédents (OH₂ et NH₃). Ces résultats s'expliquent par la symétrie élevée de la molécule qui favorise les modèles sphériques.

Le Tab. 4 contient les fréquences harmoniques calculées pour CH₄ et CD₄ et on a comparé ces valeurs dans le Tab. 5 aux résultats théoriques antérieurs. Un dernier point sur lequel il paraît nécessaire d'insister est celui de la surabondance

Tableau 4

	CH ₄		CD ₄	
	10 ³ cm ⁻¹	Exp ^{ce} [19]	10 ³ cm ⁻¹	Exp ^{ce} [19]
	Théorie		Théorie	
$\omega_1^{A_1}$	3,35	3,14	2,37	2,22
ω_2^E	1,51	1,57	1,07	1,11
$\omega_3^{F_2}$	3,73	3,16	2,77	2,34
$\omega_4^{F_2}$	1,34	1,36	1,01	1,03

Tableau 5

	LONGUET	HARTMANN	GREIN [14]	présent calcul	Exp ^{ce} [19]
	HIGGINS	GLIEMANN [15]			(harmonique)
	BROWN [21]				
	cm ⁻¹				
$\omega_1^{A_1}$	—	3009	—	3350	3143
ω_2^E	1429	1315	1536	1510	1573
$\omega_3^{F_2}$	2048	3955	4133	3730	3018
$\omega_4^{F_2}$	1932	1796	2866	1340	1306

des coordonnées. Il faut souligner que les constantes de force associées à la coordonnée surabondante S'_1 sont entièrement arbitraires et que les relations :

$$K_{\beta\beta} + 4K'_{\beta\beta} + K''_{\beta\beta} = K S'_1 S'_1$$

$$K_{R\beta} - K'_{R\beta} = K S_1 S'_1$$

sont inutilisables. Supposer que l'on peut prendre $K S'_1 S'_1 = 0$ et $K S_1 S'_1 = 0$ est une hypothèse arbitraire qui ne peut fournir aucune information supplémentaire sur le champ de force moléculaire.

Remerciements. L'auteur exprime ses plus vifs remerciements au Professeur DAUDEL pour l'intérêt qu'il a prêté à ce travail et au Docteur S. BRATOZ qui en a assumé la direction.

Bibliographie

- [1] ALLAVENA, M., et S. BRATOZ: J. Chim. physique **60**, 1199 (1963).
 [2] BRATOZ, S.: Calcul des fonctions d'onde moléculaires, Colloques Internationaux du C.N.R.S., p. 287. Paris 1958.
 [3] —, and M. ALLAVENA: J. chem. Physics **37**, 2138 (1962).
 [4] BURGESS, J. S., E. E. BELL, and H. H. NIELSEN: J. opt. Soc. America **43**, 1058 (1953).
 [5] CALIFANO, S., and J. HEICKEN: Spectrochim. Acta **17**, 900 (1961).
 [6] CARTER, C.: Proc. Roy. Soc. A **235**, 321 (1956).
 [7] CIHLA, Z., and J. PLIVA: Collect. czechoslov. chem. Commun. **26**, 1903 (1961).
 [8] CRAWFORD, B., and J. OVEREND: J. Mol. Spectros. **12**, 307 (1964).
 [9] DENNISON, D. M.: Rev. mod. Physics **12**, 175 (1940).
 [10] DUNCAN, J. L., and I. M. MILLS: Spectrochim. Acta. **20**, 523 (1964).

- [11] FREEMAN, D. E.: *J. molecular Spectroscopy* **10**, 75 (1963).
- [12] GODNEV, I. N., et I. V. ORLOVA: *Optika i Spektroskopiya* (russ.) **6**, 380 (1959).
- [13] GOLD, R., J. M. DOWLING, and A. G. MEISTER: *J. molecular Spectroscopy* **2**, 9 (1958).
- [14] GREIN, F.: *Theoret. chim. Acta* **1**, 52 (1962).
- [15] HARTMAN, H., und G. GLIEMANN: *Z. phys. Chem.* **15**, 108 (1958).
- [16] HERZBERG, G.: *Molecular spectra and molecular structure*. Vol. II, p. 439, 488. New Jersey: S. Van Nostrand Company Inc. Princeton 1957.
- [17] HUBBARD, R. L.: *J. molecular Spectroscopy* **6**, 272 (1961).
- [18] JONES, L. H., and M. GOLDBLATT: *J. molecular Spectroscopy* **2**, 103 (1958).
- [19] —, and R. S. McDOWELL: *J. molecular Spectroscopy* **3**, 632 (1959).
- [20] KAYLOR, H. M., and A. H. NIELSEN: *J. chem. Physics* **23**, 2139 (1955).
- [21] LONGUET-HIGGINS, H. C., and D. A. BROWN: *J. inorg. nuclear Chem.* **1**, 60 (1955).
- [22] MILLS, I. M.: *Molecular Physics* **1**, 99 (1958).
- [23] — *Spectrochim. Acta.* **16**, 35 (1960).
- [24] SATURNO, A. F., and R. G. PARR: *J. chem. Physics* **33**, 22 (1960).

Dr. M. ALLAVENA
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée
23, rue du Maroc
Paris 19^e (France)