

50376  
1970  
N° d'Ordre : 200  
136

50.376  
1970  
136

# THÈSE

présentée à la  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ EN PHYSIQUE  
par

Jean-Claude DOMMECENT

CONTRIBUTION à l'ETUDE  
de l'INFLUENCE des TERMES NEGLIGES dans  
l'APPROXIMATION de BORN-OPPENHEIMER  
sur les SPECTRES de VIBRATION-ROTATION



Soutenue le 16 Juillet 1970 devant la Commission d'Examen

M WERTHEIMER   Président  
M MAES            Examineur  
M FOURET         Examineur  
M LEFEBVRE       Membre invité

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACHNUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. Le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale

M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE ( et chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean Paul	Electrotechnique

Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. CRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY YVES	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M; POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN Justin Nicole	Mathématiques

Ce travail a été effectué au Département de Physique de la Faculté des Sciences de LILLE, dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., sous la direction de Monsieur le Professeur MAES à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury et Monsieur FOURET qui a accepté d'en être membre.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur R. LEFEBVRE, Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS, qui a accepté de se joindre au jury pour juger mon travail.

Enfin, je ne saurais oublier toute l'équipe du laboratoire et en particulier Mademoiselle A. BAUER pour sa collaboration amicale.

## SOMMAIRE

Introduction	1
I - Première partie	3
Interaction des mouvements nucléaire et électronique dans le cas des molécules polyatomiques. Etude générale.	
I - 1) Position du Problème	4
I - 2) La Méthode de BORN (1951)	7
I - 3) La Méthode de BORN-OPPENHEIMER (1927)	10
I - 4) Critiques à apporter à cette méthode	18
I - 5) Difficultés dans les tentatives de traitement plus appropriées aux molécules polyatomiques.	21
II - Seconde partie	26
Influence des termes d'interaction pour les molécules diatomiques dans leur état fondamental.	
II - 1) La molécule diatomique. Position du problème - Représentation Adoptée.	27
II - 2) Méthode de classement des termes.	31
II - 3) Forme des termes d'interaction et ordre d'apparition (Pour l'ensemble des molécules et pour H <sub>2</sub> )	36
II - 4) Méthode plus générale de traitement du problème.	42
II - 5) Calcul de la contribution à l'énergie Méthode de la transformation de contact	46
II - 6) Comparaison avec les travaux de Herman-Asgharian, Conséquences	48
Conclusion	52
Bibliographie	54

## INTRODUCTION

---:---

La haute résolution aujourd'hui atteinte dans les mesures de spectres de vibration-rotation (dans l'Infra-rouge et plus encore dans le domaine de la spectroscopie hertzienne, la précision atteignant environ 60 kHz, soit  $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ) permet d'obtenir les coefficients du développement de l'énergie des divers niveaux d'un état électronique donné avec une précision élevée ; de ces coefficients, on peut déduire certaines constantes spectroscopiques de la molécule (telles  $\omega$ ,  $B$ , ...) qui ont permis dans les cas simples de remonter aux paramètres moléculaires fondamentaux, ou sont seulement susceptibles d'y amener dans les problèmes plus complexes.

Les méthodes théoriques de calcul et les expressions de l'énergie qui en résultent ont été développées jusqu'à un degré généralement suffisant pour permettre une confrontation avec les résultats expérimentaux modernes. Cependant, ces méthodes ne sont parfois développées qu'à partir d'approximations initiales dont les limites de validité ne sont pas toujours définies de façon précise, le calcul complet n'étant repris dès le départ que dans le cas de fortes perturbations (dues par exemple à des dégénérescences) apportées au phénomène et qui rendent difficile, voire impossible son traitement correct avec l'approximation habituelle. Pourtant, le fait de procéder à des calculs rigoureux jusqu'aux ordres élevés nécessite, même pour les états les moins perturbés, la prise en considération des termes petits négligés dans le traitement approximatif. L'une des approximations fondamentales de la spectroscopie moléculaire est due à Born et Oppenheimer qui, les premiers, ont en 1927 abordé de façon systématique le problème de la séparation des mouvements électronique et nucléaire et ont démontré que l'on pouvait très valablement traiter séparément ces deux problèmes. Le but de notre étude est de chercher en quoi les termes négligés dans le cadre de cette séparation peuvent perturber les expressions habituelles des énergies de vibration-rotation et les mesures spectroscopiques correspondantes. L'objet initial de ce travail était l'étude des corrections obtenues pour les niveaux d'énergie des molécules polyatomiques ; cependant, les difficultés rencontrées dans les tentatives de traite-

ment rigoureux dans ce cas nous ont amené à nous pencher d'abord sur celui des molécules diatomiques, une étude approfondie de ce cas simple, étude jusqu'ici insuffisamment développée, étant un préalable de passage à l'échelon supérieur.

Le plan adopté résulte de ces considérations : la première partie aborde le problème général de l'interaction électronique-nucléaire, les méthodes de traitement habituellement adoptées, leurs insuffisances et les difficultés liées à la recherche d'une méthode plus rigoureuse dans le cas général ; la seconde partie est l'étude d'une méthode de calcul appliquée aux molécules diatomiques dans leur état fondamental et de ses résultats comparés aux conclusions usuellement admises, puis d'un perfectionnement de cette méthode qui tend à donner les bases d'un nouveau traitement général du problème.



I - PREMIERE PARTIE

-:-:-:-:-

L'INTERACTION DES MOUVEMENTS NUCLEAIRE ET ELECTRONIQUE

DANS LE CAS DES MOLECULES POLYATOMIQUES

ETUDE GENERALE

-:-

## I - 1) POSITION DU PROBLEME

Le problème de la recherche des niveaux d'énergie stationnaire des molécules polyatomiques n'est qu'un cas particulier de l'étude des états liés d'un système de N particules lourdes (ici noyaux atomiques) interagissant avec n particules beaucoup plus légères (ici électrons). Les forces, de type coulombien auxquelles sont soumises les diverses particules étant du même ordre de grandeur, le mouvement des particules légères sera beaucoup plus rapide que celui des particules lourdes (les valeurs respectives des fréquences des transitions électroniques d'une part, des transitions vibrationnelles d'autre part, sont une confirmation expérimentale de ce fait). Il en résulte que les électrons "voient", au cours de leur propre mouvement, les noyaux se déplacer lentement de que l'on peut tenter un traitement adiabatique du problème (Cf. par exemple [10]). Cependant, le problème de l'évolution dans le temps du système moléculaire (voir (2)) n'est pas le but de ce travail, les solutions stationnaires présentant seules pour nous un intérêt dans le calcul de l'influence de l'interaction électronique-nucléaire sur l'expression des niveaux d'énergie. Aussi, nous aborderons cette étude en nous intéressant d'abord au problème électronique à noyaux fixes (ce qui revient à faire tendre vers l'infini les masses nucléaires), l'énergie et la fonction d'onde dépendant alors paramétriquement des distances internucléaires ; une fois résolu, ou supposé résolu ce problème, et en fonction des résultats de cette étude (au niveau des symétries possibles des états électroniques par exemple) on peut reprendre l'étude globale du mouvement moléculaire en utilisant les résultats obtenus précédemment, en particulier pour rechercher l'incidence de l'interaction sur l'énergie de vibration-rotation. Voyons comment se présente cette étude.

Le hamiltonien global de la molécule pourra s'écrire :

$$H = T_E + T_N + V$$

Où  $T_E$  désigne l'énergie cinétique électronique, soit  $\frac{1}{2m} \sum_i P_i^2$

$T_N$  est l'énergie cinétique nucléaire, soit  $\sum_a \frac{P_a^2}{2M_a}$  (la sommation en a étant

bien entendu étendue à l'ensemble des noyaux)

et où V désigne l'énergie potentielle soit :

$$V = \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{a,i} \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} = V_E + V_{NE} + V_N$$

Nous négligerons ici les corrections relativistes du hamiltonien de Breit-Pauli [3] et les corrections plus petites encore.

L'étude du problème électronique à noyaux fixes (l'énergie potentielle purement nucléaire étant incluse dans cette expression par simple commodité d'exposition) nécessitera la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$(T_E + V - U) \phi = 0$$

Equation dont on déduira un ensemble infini de fonctions propres et les valeurs propres correspondantes ; les unes comme les autres dépendront paramétriquement des positions X des noyaux. Si on appelle globalement x les positions électroniques (ce qui recouvre en réalité 3 n variables indépendantes) on écrira donc :

$$\left( T_E \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) + V(x, X) - U_m(X) \right) \Phi_m(x, X) = 0$$

si on opère en représentation q et si on utilise la mécanique quantique :

$$\left( T_E(\hat{p}) + V(\hat{x}, X) - U_m(X) \right) |m(X)\rangle = 0$$

L'indice n caractérise l'état électronique considéré. Nous réserverons dans la suite n pour l'état fondamental, d'autres indices (n', m, ...) étant affectés aux autres niveaux électroniques.

L'étude du problème global à résoudre peut, elle, se faire en cherchant les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$(T_E + V + T_N - E) \psi = 0$$

E, énergie d'un niveau donné sera cette fois une constante à laquelle on pourra généralement affecter l'indice n de l'état électronique (fondamental dans les calculs que nous traiterons) auquel il appartient, ainsi qu'un certain nombre d'indices v caractérisant l'état de rotation-vibration du niveau. Il en sera de même pour  $\psi$  ; soit :

$$(T_E + V + T_N - E_{nv}) \psi_{nv} = 0$$

L'étude rigoureuse du problème nucléaire peut alors être abordée en sommant cette équation sur les variables électroniques après prémultipli-

cation par  $\bar{\phi}_{n'}$  :

$$\int_{\xi} \bar{\phi}_{n'} (T_E + V + T_N - E_{mv}) \psi_{mv} d\tau_{\xi} = \int_{\xi} \bar{\phi}_{n'} (T_N + U_{n'}(X) - E_{mv}) \psi_{mv} d\tau_{\xi} = 0$$

où  $d\tau_{\xi}$  représente l'élément de volume de l'espace de configuration électronique, soit  $\pi dx_i$ . Les variables électroniques disparaissent dans cette opération. Le cas le plus intéressant est bien sûr celui où  $n' = n$  pour lequel l'énergie électronique  $U_n(X)$  fait office de fonction potentielle du problème nucléaire, soit :

$$\int_{\xi} \bar{\phi}_n (T_N + U_n(X) - E_{mv}) \psi_{mv} d\tau_{\xi} = 0$$

Les diverses méthodes employées sont essentiellement destinées à traiter l'équation ci-dessus dans la forme la plus utilisable possible.

On peut à présent donner une vue rapide de l'ordre de grandeur expérimental des divers termes (les justifications théoriques seront examinées ultérieurement), ce qui est important pour la suite. Un rapide examen de ces valeurs montre, tant pour la molécule diatomique que pour les molécules polyatomiques, que les transitions entre niveaux énergétiques sont tels que  $\Delta E_E \gg \Delta E_V \gg \Delta E_R$  (sauf parfois dans des cas de nombres quantiques vibrationnels ou rotationnels élevés) et que, tant que les noyaux demeurent suffisamment proches de leurs positions d'équilibre  $X_0$ ,  $U_n(X) - U_n(X_0) \ll \Delta E_E (n \rightarrow m)$  ; ceci permettra ultérieurement de développer le calcul sous forme de perturbation dont l'ordre 0 est constitué par le terme purement électronique (Energie  $E_n = U_n(X_0)$ ).

On doit cependant noter qu'il existe des exceptions qui limitent la généralité de ce qui vient d'être dit. C'est en particulier le cas des états électroniques dégénérés, que cette dégénérescence soit accidentelle ( $E_m - E_n \ll \Delta E_n$  usuels) ou due à des raisons de symétrie, ce qui constitue un cas particulièrement intéressant, un niveau d'énergie électronique trouvé à l'ordre zéro pour une configuration d'équilibre des noyaux possédant une certaine symétrie voit la dégénérescence liée à cette symétrie levée à des ordres supérieurs par les déplacements non symétriques des noyaux. Les opérateurs de couplage entre états électroniques qui apparaissent dans le traitement rigoureux du problème (voir méthode de Born chapitre suivant) seront particulièrement grands entre les 2 (ou les k) sous-niveaux obtenus, la fonction d'onde du problème global pouvant alors s'exprimer avec une bonne approximation comme

une combinaison des fonctions d'onde électroniques correspondantes (voir chapitre I 3, analogie avec la possibilité d'exprimer  $\psi_{\nu\nu}$  comme multiple de  $\phi_n$  jusqu'à un ordre assez élevé dans la méthode de Born-Oppenheimer pour un état non dégénéré) et il en résultera une perturbation due à l'interaction électronique nucléaire des niveaux de vibration-rotation beaucoup plus intense que pour un état non dégénéré. Il s'agit de l'effet Jahn-Teller {4} dans le cas des molécules non linéaires et de l'effet Renner {5} pour les molécules linéaires, effets importants ayant déjà fait l'objet de nombreuses études. Cependant, ayant à appliquer ce travail aux états électroniques des molécules pour lesquels on possède des mesures nombreuses et précises de spectres de vibration-rotation et dont aucune dégénérescence accidentelle ne vient troubler la validité des remarques générales précédentes sur les ordres de grandeur ( $\Delta E_E \gg \Delta E_{VR}$  en particulier), nous nous limiterons aux états électroniques fondamentaux, les seuls répondant à cette demande dans le domaine polyatomique. Or, la quasi totalité des molécules ont un état électronique normal dont la fonction d'onde est complètement symétrique vis à vis du groupe de symétrie de la configuration d'équilibre des noyaux et se rapporte donc à la représentation irréductible unité du groupe, représentation unidimensionnelle correspondant à un état non dégénéré. Nous ignorerons donc par la suite l'effet Jahn-Teller, étant bien entendu qu'une étude approfondie de l'interaction électronique-nucléaire étendue aux états électroniques dégénérés devrait tenir compte prioritairement de ce phénomène.

## I - 2) LA METHODE DE BORN (1951)

La première méthode de traitement que nous donnons n'est pas celle qui, historiquement a constitué le premier abord sérieux et général du problème et qui demeure la référence la plus couramment citée à son propos (article de Born et Oppenheimer de 1927 {6}), mais celle que propose Born en 1951 {7} {8 a}, méthode qui présente l'avantage d'une plus grande généralité, tant dans la présentation que dans les conditions d'utilisation. On doit d'ailleurs noter que Born n'a fait qu'appliquer au problème moléculaire une méthode plus générale proposée par Frenkel {9} en 1932 en vue du traitement d'un système complexe AB (A ici ensemble des noyaux et B, celui des électrons), avec introduction des coordonnées de A comme paramètres dans la description des états quantifiés de B et développement de la fonction d'onde globale suivant les fonctions propres du hamiltonien  $\mathbb{H}_B$  ; l'équation relative à A était alors abordée en tenant

compte de l'action produite par B comme l'effet d'une perturbation extérieure. L'article de Frenkel envisageait aussi la possible application de sa méthode à l'interaction de 2 atomes d'hydrogène.

Nous avons vu au chapitre précédent que la recherche des termes d'interaction nécessitait la résolution des équations :

$$\int_{\xi} \bar{\Phi}_{m'} (T_N + U_{m'} - E_{m\nu}) \Psi_{m\nu} d\tau_{\xi} = 0$$

qui résultaient de la combinaison d'une équation de Schrödinger relative à l'ensemble de la molécule pour un état caractérisé par les nombres quantiques  $n$  et  $\nu$  et de l'ensemble des équations de Schrödinger des divers états électroniques possibles à noyaux fixes.

Le traitement proposé par Born consiste à développer la fonction  $\Psi_{n\nu}$  par rapport à la base que constitue l'ensemble infini des fonctions d'onde électroniques, c'est-à-dire à écrire :

$$\Psi_{m\nu}(x, X) = \sum_{m'} \phi_{m'}(x, X) X_{m', m\nu}(X)$$

Le fait que les  $X$  ne dépendent que des variables nucléaires résulte immédiatement du fait que les  $\phi_n$ , forment une base complète orthonormée vis à vis des variables électroniques.

Portant cette expression dans l'équation précédente, on obtient :

$$\sum_{m'} \left( \int_{\xi} \bar{\Phi}_{n'} T_N \phi_n d\tau_{\xi} + (U_{m'} - E_{m\nu}) \delta_{m'm} \right) X_{m', m\nu} = 0$$

équation où il faut noter la non commutation entre  $T_N$  et  $\phi_n$ , qui dépend des  $X$ . Si nous gardons  $T_N$  sous la forme  $\sum_a \frac{p_a^2}{2M_a}$ , on écrira l'expression précédente :

$$(T_N + U_{m'} - E_{m\nu}) X_{m', m\nu} + \sum_{m''} C_{m''m'} X_{m'', m\nu} = 0 \quad (1)$$

Les termes  $C_{m''m'}$ , résultant de la non commutation annoncée peuvent s'écrire :

$$C_{m''m'} = \sum_a \frac{A_{n''n'}^{(a)} p_a + B_{m''m'}^{(a)}}{M_a}$$

$$\text{Où } A_{n''n'}^{(a)}(X) = \int_{\xi} \bar{\Phi}_{n''} p_a \phi_{n'} d\tau_{\xi}$$

$$\text{Et } B_{n'n'}^{(a)}(X) = \frac{1}{2} \int_{\xi} \bar{\phi}_{n'} P_a^2 \phi_n d\xi$$

Le fait que les états d'énergie stationnaire de  $H_E$  soient invariants par rapport au changement de signe du temps permet de choisir des fonctions de base  $\phi_n$  réelles. Il résulte de là que  $A_{nn}^{(a)}$  est nul.

Les termes d'interaction  $C_{n'n'}$  seront généralement très faibles (sauf cas particuliers, tels l'effet Jahn-Teller exclu précédemment).

Le cas le plus intéressant sera, bien sûr, celui où  $n'' = n$  pour lequel on aura à résoudre l'équation suivante :

$$(T_N + U_n - E_{nv}) X_{n,nv} + \sum_{n'} C_{nn'} X_{n',nv} = 0$$

Soit encore :

$$(T_N + U'_n - E_{nv}) X_{n,nv} + \sum'_{n' \neq n} C_{nn'} X_{n',nv} = 0 \quad (2)$$

avec 
$$U'_n = U_n + \sum_a \frac{B_{nn}^{(a)}}{M_a}$$

expression qui sera la fonction énergie potentielle corrigée par la prise en considération des termes diagonaux de couplage.

Selon les coefficients de couplage qui sont pris en ligne de compte pour traiter le problème, et ceux qui sont supposés nuls, on aura les diverses méthodes d'approximation habituellement considérées.

Le traitement le plus immédiat consiste à négliger tous les coefficients  $C$  ; c'est ce qu'on appelle précisément approximation de Born-Oppenheimer ; on est alors amené à résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire :

$$(T_N + U_n - E_{nv}) X_{nv} = 0$$

Un traitement plus élaboré consiste à ne négliger que les coefficients de couplage non diagonaux (termes à  $n' \neq n$ ), ce qui conduit à l'équation :

$$(T_N + U'_n - E_{nv}) X_{nv} = 0$$

Ceci constituera l'approximation adiabatique {1 c}, {8 b}. On peut remarquer qu'une telle façon de traiter le problème ne change rien dans la forme de l'expression de l'énergie si le terme correctif  $C_{nn}$  peut s'ajouter au poten-

tiel sans modifier la forme sous laquelle celui-ci s'exprime dans le système de coordonnées utilisées. Seuls les coefficients des termes quantiques de l'énergie seront alors modifiés.

Enfin, si l'équation (2) est reprise en totalité, un traitement rigoureux du calcul de  $E_{n\nu}$  pourra être opéré ; cependant, ce calcul ne pourra être mené à bien qu'en tenant compte de l'ensemble des équations (1). On pratiquera alors un calcul de perturbation en reportant dans (2) les petits termes tirés de (1), ce qui n'est possible que si des informations suffisantes sur la dépendance des fonctions d'onde électroniques par rapport aux variables nucléaires existent, ce qui est extrêmement rare ; par ailleurs, ce calcul n'est possible qu'après développement des opérateurs nucléaires dans un système de coordonnées adéquat. Ceci explique le pessimisme fréquent des auteurs décrivant la méthode de Born {10}, {11}, {12} quant aux possibilités d'application de celle-ci ; aussi, son usage est-il souvent restreint aux cas particuliers (dégénérescences, métaux) où les effets sont importants. Les seules applications actuellement pratiquées avec cette méthode dans le cas général l'ont été dans le domaine diatomique et particulièrement pour la molécule  $H_2$  et l'ion moléculaire  $H_2^+$  ou pour leurs dérivés isotopiques. En effet, une connaissance suffisante de la (et parfois des) fonction(s) d'onde électronique(s) permet alors un calcul variationnel approprié ; Kolos et Wolniewicz ont fait des recherches particulièrement remarquables dans cette voie, obtenant d'intéressants résultats dans le cadre de l'approximation adiabatique {13} et même avec une théorie non adiabatique {14}, {15}. Néanmoins, dans le cas général, ni l'ordre de grandeur des premiers termes de couplage qui interviennent, ni leur influence ne peuvent être prévus. Ceci conduit à reprendre le calcul dès le départ en cherchant une méthode qui permette une telle évaluation. Un développement du hamiltonien nucléaire à partir des variables appropriées et un classement en ordres en vue d'un calcul de perturbation semblent être les bases d'une telle méthode. La méthode de Born-Oppenheimer est une des façons d'aborder ces calculs ; c'est elle que nous développons maintenant.

### I - 3) LA METHODE DE BORN-OPPENHEIMER (1927)

Le principe de la méthode de Born-Oppenheimer (B-O) {6}, {16} consiste, après avoir classé globalement chacun des opérateurs du hamiltonien, à développer ces opérateurs en fonction des petits déplacements des noyaux par rapport à leurs positions d'équilibre. Les inconvénients de cette méthode, vis



à vis de celle de Born sont le complément de ses avantages, car elle n'est possible que pour de petits déplacements nucléaires et elle nécessite au départ un classement de termes ; or, d'une part la généralité du classement initial des termes en vue d'un calcul de perturbation est souvent sujette à caution et d'autre part, la forme particulière que Born et Oppenheimer ont adoptée pour leur développement est particulièrement critiquable (voir à ce sujet le chapitre suivant).

Le coefficient de perturbation adopté par Born et Oppenheimer est

$$\kappa = \left(\frac{m}{M_0}\right)^{1/4} \text{ où } m \text{ est la masse électronique et } M_0 \text{ une masse nucléaire moyenne}$$

{6}.

$$H \text{ est alors écrit } H_E + \kappa^4 H_1 \quad H_1 \text{ valant } -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_a \frac{M_0}{M_a} P_a^2$$

Cette forme étant adoptée pour rendre compte du fait que  $H_1$  est du même "ordre de grandeur" que  $H_E$ .

On développe ensuite les divers opérateurs, ainsi que la fonction d'onde  $\phi_n$  et l'énergie  $U_n$  du problème électronique à noyaux fixes, par rapport aux petits déplacements nucléaires, ce qui donne le classement des termes.

- Voyons d'abord les principes de la méthode d'une façon simplifiée {8 b}

Puisque  $|X_i - X_i^0| \ll X_i - X_j$ , on peut écrire  $X_i - X_i^0 = \kappa u_i$ , c'est-à-dire introduire une coordonnée  $u_i$  en supposant que le déplacement des noyaux est de l'ordre de  $\kappa$ . On fait alors un développement de Taylor des diverses expressions suivantes :

Energie électronique

$$U_n(X^0 + \kappa u) = U_n^0 + \kappa U_n^1 + \kappa^2 U_n^2 + \dots \quad \text{avec } U_n^1 = \sum_i \left( \frac{\partial U_n(X)}{\partial X_i} \right)_{X_i^0} u_i, \dots$$

Fonction d'onde électronique

$$\phi_n(X^0 + \kappa u) = \phi_n^0(x) + \kappa \phi_n^1(x, u) + \kappa^2 \phi_n^2(x, u) + \dots$$

Hamiltonien électronique

$$H_E(x, \frac{\partial}{\partial x}, X^0 + \kappa u) = H_E^0(x, \frac{\partial}{\partial x}) + \kappa H_E^1(x, u) + \kappa^2 H_E^2 + \dots$$

Notant en outre que  $\frac{\partial}{\partial X_i} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial}{\partial u_i}$ , on fait passer l'énergie cinétique

nucléaire à l'ordre 2 en écrivant  $H = H_E + \kappa^2 H'_1$  avec  $H'_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_R \frac{M_0}{M_R} \left( \frac{\partial^2}{\partial u_R^2} \right)$

On a alors un classement en ordres des divers termes à partir duquel le calcul de perturbation est possible (8 b).

Cependant, cette façon de considérer les choses est trop grossière pour pouvoir être adoptée telle quelle pour un calcul théorique approfondi. Venons en donc maintenant aux calculs effectivement développés par Born et Oppenheimer

Dès leur étude de 1927, ces auteurs introduisent  $3n - 6$  coordonnées internes  $\xi_i$  fonctions des positions relatives des noyaux et 6 coordonnées  $\theta_i$  fixant la position de l'ensemble de la configuration des noyaux dans l'espace (ce sont  $X_G, Y_G, Z_G$ , coordonnées du centre de gravité et  $\theta, \phi$  et  $\chi$  angles d'Euler).

Ils décomposent alors  $H_1$  en trois parties en l'écrivant sous la forme suivante :

$$H_1 = H_{\xi\xi} \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j}, \dots \right) + H_{\xi\theta} \left( \frac{\partial}{\partial \xi}, \dots \right) + H_{\theta\theta} (\dots)$$

puis introduisent un ensemble de coordonnées sans dimension  $\zeta$  définies par  $\xi_i = \xi_i^0 + \kappa \zeta_i$ , supposant encore implicitement que  $\xi_i - \xi_i^0$  a pour ordre de grandeur  $\kappa$ , c'est-à-dire  $(\frac{m}{M_0})^{1/4}$ . Remarquant alors que

$$\frac{\partial}{\partial \xi_i} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial}{\partial \zeta_i}, \text{ ils écrivent :}$$

$$\kappa^4 H_1 = \kappa^2 H_{\zeta\zeta} + \kappa^3 H_{\zeta\theta} + \kappa^4 H_{\theta\theta}$$

puis développent par rapport à  $\zeta$  chacun des hamiltoniens partiels :

$$H_{\zeta\zeta} = H_{\zeta\zeta}^0 + \kappa H_{\zeta\zeta}^1 + \kappa^2 H_{\zeta\zeta}^2 + \dots \text{ et même chose pour } H_{\zeta\theta} \text{ et } H_{\theta\theta}$$

Ils obtiennent alors un hamiltonien classé de la façon suivante :

	:	:	:	:	:	:	:
ORDRE	: 0	: 1	: 2	: 3	: 4	:	:
Electronique $H_E$	: $H_E^0$	: $H_E^1$	: $H_E^2$	: $H_E^3$	: $H_E^4$	:	:
Nucléaire $T_N$	: 0	: 0	: $H_{\zeta\zeta}^0$	: $H_{\zeta\zeta}^1 + H_{\zeta\zeta}^0$	: $H_{\zeta\zeta}^2 + H_{\zeta\theta}^1 + H_{\theta\theta}^0$	:	:
Global $H_E + T_N$	: $H_E^0$	: $H_E^1$	: $H_E^2 + H_{\zeta\zeta}^0$	: ...	: ...	:	:

Il s'agit alors de traiter deux séries de calculs de perturbation : celui relatif à  $H_E$  purement électronique et celui relatif à l'ensemble du problème.

On doit à Born (8 c) une méthode de calcul particulièrement claire et astucieuse qui permet, en combinant intelligemment les deux ensembles d'équations et en menant de pair les calculs correspondants, d'intéressantes simplifications. Cette méthode consiste à soustraire à l'équation globale d'ordre  $n$  une combinaison linéaire des  $n$  équations électroniques d'ordre inférieur ou égal dont les coefficients ont été judicieusement choisis.

Voyons les résultats auxquels aboutissent ces calculs (6), (8 c), (16).

A l'ordre 0

$$\text{On a } (H_E^0 - E^0) \Psi^0 = 0$$

$$\text{et } (H_E^0 - U_n^0) \phi_n^0 = 0$$

On en déduit facilement  $E^0 = E_n^0 = U_n^0$  qui sera donc une constante

$$\text{et } \Psi^0 = \Psi_{nv}^0 = \phi_n^0 \chi_{nv}^0(\zeta, \theta)$$

le coefficient  $\chi^0$  de  $\phi_n^0$ , fonction des  $\zeta$  et des  $\theta$  restant à préciser

Ordre 1

$$(H_E^0 - E_n^0) \Psi^1 + (H_E^1 - E_n^1) \Psi^0 = 0 \quad (2-1G)$$

$$(H_E^0 - E_n^0) \phi_n^1 + (H_E^1 - U_n^1) \phi_n^0 = 0 \quad (2-1E)$$

Appliquons à cet ordre le calcul préconisé par Born et soustrayons à (2-1G) l'équation (2-1E) postmultipliée par  $\chi_{nv}^0$

$$\text{On obtient } (H_E^0 - E_n^0) (\Psi^1 - \chi_{nv}^0 \phi_n^1) + (U_n^1 - E_n^1) \chi_{nv}^0 \phi_n^0 = 0$$

Après prémultiplication par  $\phi_n^0$  et  $\phi_n^0$ , et intégration de cette équation, on déduit facilement :

$$E_n^1 = U_n^1 = 0 \quad (\text{car } E^1 \text{ constante et } U_n^1 \text{ linéaire en } \zeta)$$

$$\Psi^1 = \Phi_m^0 \chi^1 + \Phi_n^1 \chi_{nv}^0$$

en introduisant cette fois un coefficient inconnu  $\chi^1$

Ordre 2

$$(H_E^0 - E_m^0) \Psi^2 + H_E^1 \Psi^1 + (H_E^2 + H_{JJ}^0 - E^2) \Psi_{nv}^0 = 0 \quad (2-2G)$$

$$(H_E^0 - E_m^0) \Phi_m^2 + H_E^1 \Phi_m^1 + (H_E^2 - U_m^2) \Phi_m^0 = 0 \quad (2-2E)$$

Cette fois, nous soustrairons à (2-2G) l'équation (2-2E) post-multipliée par  $\chi_{nv}^0$  et (2-1E) postmultiplié par  $\chi^1$

On obtient :

$$(H_E^0 - E_m^0) (\Psi^2 - \Phi_m^2 \chi_{nv}^0 - \Phi_n^1 \chi^1) + (H_{JJ}^0 + U_m^2 - E^2) \chi_{nv}^0 \Phi_n^0 = 0$$

On en déduira :

$$\Psi^2 = \chi_{nv}^0 \Phi_m^2 + \chi^1 \Phi_n^1 + \chi^2 \Phi_n^0$$

et on a à résoudre :

$$(H_{JJ}^0 + U_m^2 - E^2) \chi_{nv}^0 = 0$$

Cette équation sera celle de l'oscillateur harmonique puisque  $H_{JJ}^0$  est en  $\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}$  et  $U_m^2$  en  $\zeta^2$ , ce qui conduit à  $E^2 = E_{ns}^2$  en  $(s + \frac{1}{2})$  (s est le nombre quantique de vibration adopté par B et O) et à une fonction d'onde nucléaire  $\chi_{nv}^0 = \sigma_{ns}^0(\phi) \rho(\theta)$ , le coefficient  $\rho$  de la fonction propre  $\sigma_{ns}^0$  de l'oscillateur restant à déterminer.

Ordre 3

$$(H_E^0 - E_m^0) \Psi^3 + H_E^1 \Psi^2 + (H_E^2 + H_{JJ}^0 - E^2) \Psi^1 + (H_E^3 + H_{JJ}^1 + H_{J\theta}^0 - E^3) \Psi_{nv}^0 = 0$$

$$(H_E^0 - E_m^0) \Phi_m^3 + H_E^1 \Phi_m^2 + (H_E^2 - U_m^2) \Phi_m^1 + (H_E^3 - U_m^3) \Phi_m^0 = 0$$

Ce qui conduit à résoudre l'équation de perturbation nucléaire d'ordre un :

$$(H_{JJ}^0 + U_m^2 - E_{m\Omega}^2) \chi^1 + (H_{JJ}^1 + H_{J\theta}^0 + U_m^3 - E^3) \chi_{nv}^0 = 0$$

et à 
$$\Psi^3 = \chi_{nv}^0 \Phi_m^3 + \chi_{nv}^1 \Phi_m^2 + \chi^2 \Phi_m^1 + \chi^3 \Phi_m^0 + F$$

La fonction F étant définie par :

$$(H_E^0 - E_M^0) F = \frac{\hbar^2}{m} \sum_a \left( \frac{M_0}{M_a} \right) \left( \frac{\partial \Phi_n^1}{\partial u_a} \right) \left( \frac{\partial \chi_{nv}^0}{\partial u_a} \right)$$

Pour définir F, nous avons comme dans {8} conservé les coordonnées cartésiennes et non les  $\xi$ ,  $H_{\xi\xi}$  et le  $\xi_i$  eux-mêmes n'étant pas définis avec précision dans {6}. Cependant, la transposition dans un autre système de coordonnées est aisée.

Ce qui est remarquable dans cette expression, c'est que F, et donc  $\psi^3$  ne pourra plus être rapporté à une fonction électronique du seul état fondamental (caractérisé par l'indice n), mais qu'il dépendra aussi de toutes les autres fonctions d'onde électroniques et pourra s'exprimer comme une combinaison linéaire de celles-ci ; il en résulte que c'est à partir de l'ordre trois et de la fonction F que commencent à s'introduire les termes de couplage non adiabatiques.

#### Ordre 4

Nous ne reproduisons plus à présent les équations de perturbation mais seulement leurs conséquences.

L'équation nucléaire d'ordre deux obtenue s'écrit :

$$(H_{JJ}^0 + U_M^2 - E_M^2) \chi^2 + (H_{JJ}^1 + H_{J0}^0 + U_M^3 - E^3) \chi^1 + (H_{JJ}^2 + H_{J0}^1 + H_{00}^0 + U_M^4 + C_M - E^4) \chi_{n0s}^0 = 0$$

avec  $C_n$  constante = 
$$-\frac{\hbar^2}{2M} \sum_a \left( \frac{M_0}{M_a} \right) \int_{\xi} \Phi_n^0 \frac{\partial^2}{\partial u_a^2} \Phi_n^2 d\tau_{\xi}$$

en outre,  $\chi_{n0s}^0$  se décompose en un produit  $\sigma_{ms}^0(\xi) \rho_{n0s}(\theta)$  cette dernière fonction étant purement rotationnelle et un nombre quantique (noté  $\sigma$  par B et 0) s'y rapportant.

Les articles cités se limitent à cet ordre ; on peut cependant continuer les calculs ainsi commencés jusqu'à des ordres supérieurs, en particulier pour rendre compte de l'interaction dans tout le domaine de précision expérimentale pour lequel des interprétations théoriques ont été avancées. C'est ce que nous avons fait en poursuivant les calculs jusqu'au quatrième ordre de vibration-rotation (c'est-à-dire au sixième ordre du problème global) en adoptant le hamiltonien polyatomique développé par Amat, Goldsmith et HH Nielsen {17} (nous adopterons dans la suite de ce chapitre les notations correspondantes). Nous ne détaillerons pas les calculs assez

fastidieux que requiert cette étude, précisons toutefois que nous avons continué à appliquer la technique préconisée par Born. Voyons les conclusions essentielles de ce travail.

La fonction d'onde d'ordre quatre possède la forme suivante :

$$\Psi^4 = \chi_{m\nu}^0 \phi_m^4 + \chi^1 \phi_m^3 + \chi^2 \phi_m^2 + \chi^3 \phi_m^1 + \chi^4 \phi_m^0 + G$$

La fonction correctrice G étant définie par :

$$(H_E^0 - E_n^0)G + H_E^1 F = \frac{\hbar^2}{m} \sum_a \left( \frac{M_0}{M_a} \right) \left\{ \left( \frac{\partial \chi_{m\nu}^0}{\partial u_a} \right) \left( \frac{\partial \phi_m^2}{\partial u_a} \right) + \left( \frac{\partial \chi_{m\nu}^1}{\partial u_a} \right) \left( \frac{\partial \phi_m^1}{\partial u_a} \right) \right\}$$

#### A l'ordre 5

Une nouvelle fonction correctrice à  $\psi^5$ , H apparaît que nous ne détaillerons pas ici mais dans la définition de laquelle entrent F et G et qui prend une forme très difficile à exprimer.

Dans l'équation de perturbation nucléaire d'ordre trois obtenue, la constante  $C_n$  qui corrige  $H_N^2$  demeure et il apparaît une correction ou hamiltonien nucléaire d'ordre trois  $H_N^3$  qui est linéaire en  $\zeta$  et qui, avec les conventions d'écriture adoptées dans les articles relatifs aux molécules polyatomiques s'écrira  $\sum_{s\sigma} x_{s\sigma} q_{s\sigma}$ ; il est à noter qu'un terme de cette forme de coefficient noté  $\Lambda_{s\sigma}^3$  existe dans le hamiltonien de Amat, Goldsmith, Nielsen; cependant, l'existence de ce terme dans ce hamiltonien est controversée comme nous l'avons expliqué précédemment [18] car il résulte de l'introduction d'une métrique correspondant à l'emploi de la représentation q [19] et n'est pas transposable tel quel en mécanique quantique. Le calcul d'interaction nous montre qu'un tel terme existe indépendamment de ces considérations, terme qui d'ailleurs n'est pas susceptible d'être déduit de l'expérience en l'état actuel des choses.

#### A l'ordre 6

Outre les termes correctifs :  $C_n$  à  $H_N^2$  et  $\sum_{s\sigma} x_{s\sigma} q_{s\sigma}$  à  $H_N^3$  qui demeurent, une correction à  $H_N^4$  apparaîtra qui aura la forme  $\sum_{s\sigma s'\sigma'} (x_{s\sigma s'\sigma'} q_{s\sigma} q_{s'\sigma'} + y^{s\sigma s'\sigma'} p_{s\sigma} p_{s'\sigma'})$  premier opérateur d'interaction donnant une correction en  $(V_s + \frac{1}{2})$  aux niveaux d'énergie; cette correction aura pour effet une différence entre les  $\omega_s$  corrigés des  $\Delta\omega_s$  du calcul de perturbation usuel [20] et les  $\omega_s$  mesurés.

En outre, dans l'équation de perturbation nucléaire d'ordre quatre, une fonction  $f = \int_{\xi} \phi_n^1 F d\tau_{\xi}$  viendra s'ajouter à  $\chi^4$ , le premier terme de cette équation ayant alors la forme  $(H_{\xi\xi}^0 + U_n^2 - E_{ns}^2)(\chi^4 + f) + \dots$ ; cependant, cette correction est sans incidence sur l'énergie, à cet ordre du moins.

--:--:--:--:--:--:--:--:--

Les conclusions essentielles de la méthode de Born-Oppenheimer seront donc les suivantes :

$$\Psi_{nv}^0 = \phi_n^0(x) \sigma_{n\Delta}^0(\zeta) \rho_{n\Delta\sigma}^0(\theta)$$

pour la fonction d'onde totale d'ordre zéro.

$\psi_{nv}$  globale peut s'écrire sous forme de produit  $\phi_n \chi$  seulement jusqu'à l'ordre 2 (séparation en fonction d'onde).

Hamiltonien nucléaire  $H_N$  corrigé à l'ordre 2 (nucléaire) par une constante, puis par des opérateurs à partir des ordres suivants.

Séparation en énergie jusqu'à l'ordre 5 global inclus, soit une première apparition de corrections d'interaction à l'ordre 6, c'est-à-dire à l'ordre 4 nucléaire.

I - 4) CRITIQUES A APPORTER A CETTE METHODE

Malgré la profondeur de cette étude, on peut apporter quelques critiques à la méthode employée.

La première est la supposition d'une séparation rigoureuse des opérateurs d'énergie cinétique électronique et nucléaire, même après introduction des coordonnées internes et élimination du mouvement de translation ; or, ces deux questions posent des problèmes très ardues et un traitement approfondi du problème n'a été donné que postérieurement à 1927, en particulier par ECKART {21} en 1935 en ce qui concerne l'introduction du trièdre mobile et de coordonnées généralisées, ceci relativement au seul problème nucléaire {22} ; on peut facilement comprendre aussi à partir de là que BORN et OPPENHEIMER ne définissent pas la forme explicite des opérateurs  $H_{\text{el}}$ ,  $H_{\text{S}}$  ou  $H_{\text{eS}}$  qu'ils introduisent faute de pouvoir définir avec précision leurs  $\psi$ . Par ailleurs, une étude approfondie et rigoureuse du problème global en considérant non plus le mouvement des seuls noyaux mais celui de l'ensemble de la molécule est beaucoup plus récente {23}, {24}, {14}, encore imparfaite (réalisée sérieusement seulement pour la molécule diatomique) et implique nécessairement l'existence d'opérateurs de couplage entre les deux types de mouvement, ce dont BORN et OPPENHEIMER ne tiennent pas compte quand ils introduisent leurs coordonnées internes.

Ces remarques mises à part, on peut regretter que les deux auteurs proposant un traitement très général de l'interaction électronique nucléaire, n'examinent pas les conditions de non application de leur méthode. La seule restriction à ce sujet est le calcul jusqu'à l'ordre quatre auquel ceux-ci se limitent pour ne pas avoir à tenir compte du spin et du dédoublement  $\Lambda$  pour les molécules diatomiques. Par contre, aucune condition générale de validité du classement choisi n'est donnée.

Enfin, et ceci rejoint la critique précédente, certaines suppositions sont faites sans aucune justification théorique ou expérimentale ; c'est essentiellement le cas pour le choix de l'ordre de grandeur de

$\xi_i - \xi_i^0 = K = \left(\frac{m}{M_0}\right)^{1/4}$ . Ceci vient de l'imprécision de la définition des  $\xi_i$

(fonctions des positions relatives des noyaux sans plus d'explications), mais a des conséquences très importantes puisque c'est la base du classement de tout le calcul de perturbation et en particulier la cause du classement à l'ordre deux des termes vibrationnels. Or, le texte de 1927 passe très rapi-



dement sur ce fait qu'il semble considérer comme acquis et trivial.

On peut cependant avoir quelques doutes sur la généralité, voire même sur la validité de l'ordre de grandeur choisi. La meilleure façon de vérifier celle-ci et, le cas échéant, d'adopter un ordre de grandeur plus approprié est d'étudier les valeurs de diverses grandeurs expérimentales et de chercher si elles sont conformes aux résultats que permet de prévoir la théorie de B.O. et en particulier de voir si les valeurs relatives de ces grandeurs sont conformes à ce que laisse prévoir leur classement dans le calcul de B.O. ; les grandeurs les plus susceptibles d'être utilisées à cet effet sont celles qui décrivent les énergies électronique  $E_E^0$ , vibrationnelle  $E_V^0$  et rotationnelle  $E_R^0$ . La théorie développée par BORN et OPPENHEIMER place  $E_E^0$  à l'ordre zéro,  $E_V^0$  à l'ordre deux et  $E_R^0$  à l'ordre quatre, c'est-à-dire que  $E_V^0$  doit être de l'ordre de

$$E_R^0 \left( \frac{E_E^0}{E_R^0} \right)^{1/2}.$$

Les grandeurs expérimentales que nous prenons pour opérer cette comparaison seront : Pour  $E_E^0$ ,  $T_e$  qui repère le ou les premiers états électroniques par rapport à l'état fondamental (car c'est  $\Delta E$  qui importe dans le calcul de perturbation).

Pour  $E_V^0$ , qui s'exprime sous la forme  $\sum_s \omega_s (V_s + \frac{s}{2})$ , soit  $\omega (V + \frac{1}{2})$  pour la molécule diatomique nous adoptons  $\omega$ .

Pour  $E_R^0$ , qui s'exprime par  $B_e^X J(J+1) + (B_e^Z - B_e^X) K^2$  pour la molécule symétrique, soit  $B_e^X \{J(J+1) - K^2\}$  pour la diatomique nous prenons  $2 B_e$ .

Ceci nous donne le tableau suivant relatif à l'état normal d'un certain nombre de molécules choisies de façon à avoir une vue assez générale sur cette question (les valeurs sont données en  $\text{cm}^{-1}$ ).

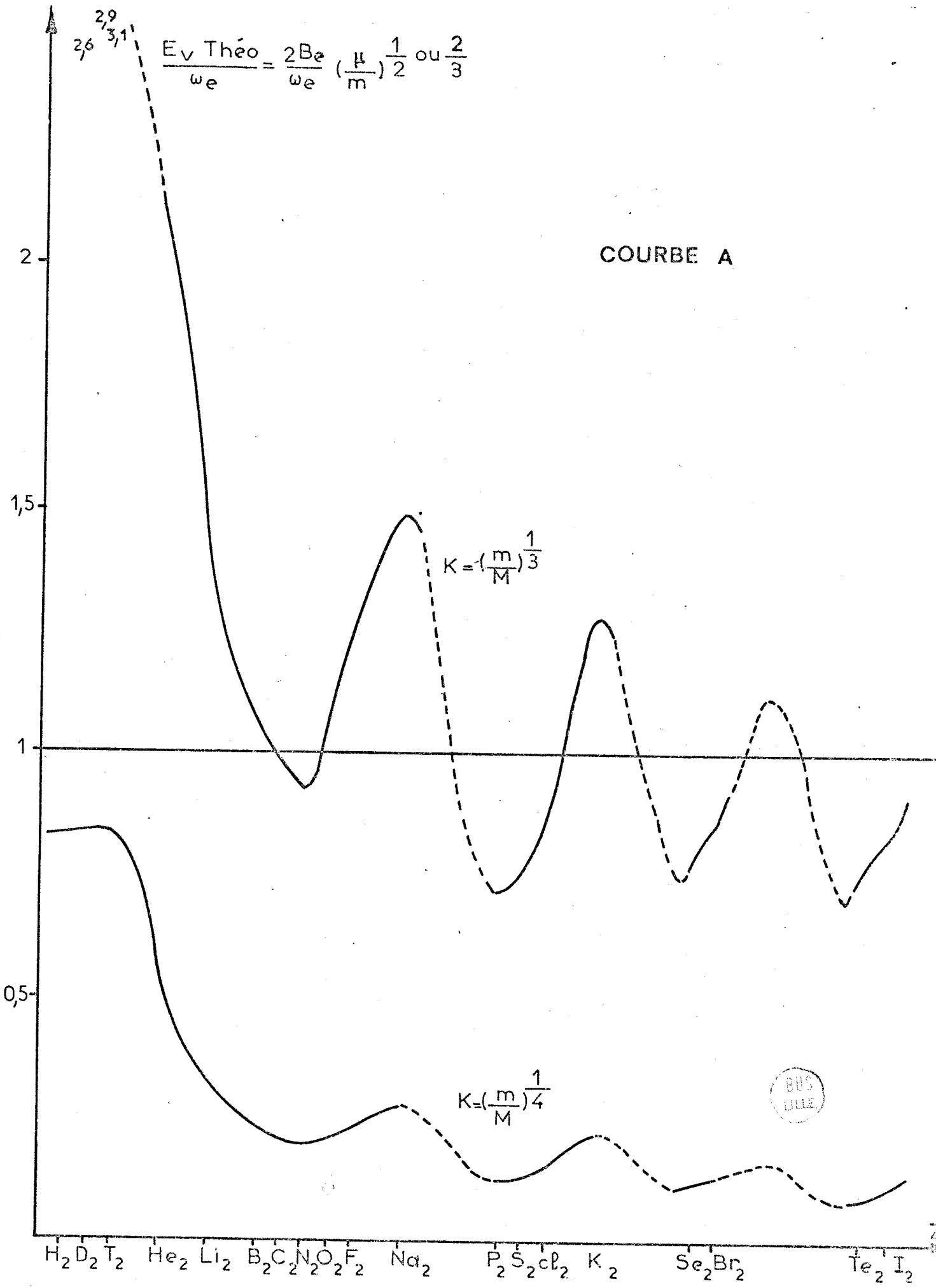
Ce tableau I nous permet de remarquer d'abord le bon accord entre les valeurs de  $E_E^0$  et  $\frac{M_0}{m} E_R^0$  (si  $J \approx 1$ ) ce qui est parfaitement conforme aux prévisions de B.O. Ensuite, on peut noter que si l'on excepte la molécule d'hydrogène (et les molécules qui s'en déduisent par substitution isotopique) et les molécules diatomiques à noyaux alcalins, la quasi totalité des autres molécules a une valeur  $\omega$ , et donc des niveaux  $E_V$  beaucoup plus proches de  $E_E$  que de  $E_R$ . Ceci nous permet d'écrire la formule empirique

$$\omega_e \approx 2 B_e \left( \frac{T_e}{2 B_e} \right)^{2/3} \text{ qui nous semble dans la majorité des cas beaucoup plus}$$

TABLEAU I

MOLECULE	2 B	2 B $\frac{\mu}{m}$	$E_E^{\circ}$	2 B $\left(\frac{E_E^{\circ}}{2B}\right)^{1/2}$	$\omega$	2 B $\left(\frac{E_E^{\circ}}{2B}\right)^{2/3}$
H <sub>2</sub>	121	1,110 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	3 840	4 400	11 500
Li <sub>2</sub>	1,35	8 700	14 10 <sup>3</sup>	137,5	351	440
Ne <sub>2</sub>	0,31	6 600	14 700	67,5	159	405
K <sub>2</sub>	0,11	3 940	11 700	34,2	92,6	239
N <sub>2</sub>	4	51 10 <sup>3</sup>	50 10 <sup>3</sup>	447	2 360	2 140
P <sub>2</sub>	0,6	17 10 <sup>3</sup>	47 10 <sup>3</sup>	168	780	1 100
Cl <sub>2</sub>	0,49	15 720	18 300	95	565	548
Br <sub>2</sub>	0,16	11 900	13 800	47,4	323	308
I <sub>2</sub>	0,075	8 700	12 000	30	214	222
LiH	15	24 800	26 500	630	1 450	2 170
HCl	21,2	19 400	77 600	1 280	2 990	5 040
HI	13,1	12 10 <sup>3</sup>	60 10 <sup>3</sup>	886	2 310	3 540
BaO	0,62	16 230	16 800	102	670	560
KCl	0,26	9 10 <sup>3</sup>	36 10 <sup>3</sup>	70	280	480
Al Bt	0,32	12 100	23 650	87	378	565
CO <sub>2</sub>	0,78	11 10 <sup>3</sup>	46 10 <sup>3</sup>	190	667 1390 2350	1 180
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	0,33	7 900	33 10 <sup>3</sup>	100	233 → 2330	680
F <sub>2</sub> CO	0,8 0,8 0,4	~ 24 000	50 10 <sup>3</sup>	~ 200	580 → 1940	1 320
CH <sub>3</sub> CN	0,61	11 10 <sup>3</sup>	50 10 <sup>3</sup>	173	920 → 3010	1 158





appropriée que celle résultant du classement choisi par BORN et OPPENHEIMER. Pour avoir une vision plus directe de ce fait, nous avons fait le tracé (courbe H) des valeurs de  $E_V$  théorique sur  $\omega_e$  dans le cas correspondant aux prévisions de B et O et dans celui qui est relatif à nos propres prévisions et ceci en fonction de Z pour un bon nombre de molécules diatomiques. Le résultat est là aussi probant. On peut s'étonner de ce résultat puisque tous les auteurs qui ont abordé le problème ont repris la valeur fournie par B et O en y donnant parfois une justification théorique {25}, {26a} ce qui n'était pas le cas de l'article initial ; celle-ci fournit une valeur convenable pour l'ordre de grandeur de  $E_E^0$  (on obtient  $\frac{h^2}{me}$ ) et une valeur correcte de  $E_R^0$  (C'est  $\frac{h^2}{\mu a^2}$ ), par contre la valeur prévue pour  $E_{Vibration}^0$  (qui est  $E_R^0 (\frac{\mu}{m})^{1/2}$ , c'est-à-dire, une des colonnes de notre tableau) ne coïncide manifestement pas avec cette valeur, sauf dans les cas particuliers indiqués (début du tableau). Ceci peut s'expliquer par les raisonnements très qualitatifs qui sont à la base de ces justifications et en particulier la définition d'une constante de rappel K par la relation  $Ka^2 = E_{el}$ . Par ailleurs, on peut comprendre que BORN et OPPENHEIMER aient fait le choix qui a été le leur du fait que  $H_2$  était à leur époque (comme elle l'est toujours à la notre) la molécule la mieux connue spectroscopiquement.

De la formule que nous adoptons pour  $\omega_e$ , on déduit  $E_V = E_R (\frac{M}{m})^{2/3}$ , ce qui nous incite, pour garder deux ordres entre  $E_V$  et  $E_R$ , ainsi qu'on le fait toujours dans les calculs de perturbation de vibration-rotation, à choisir un coefficient de perturbation  $K = (\frac{m}{M})^{1/3}$ . On voit alors qu'il ne subsistera qu'un ordre entre  $E_E^0$  et  $E_V^0$ . Un tel classement constitue un des fondements des tentatives de traitement ici recherchées.

#### I - 5) DIFFICULTES DANS LES TENTATIVES DE TRAITEMENT PLUS APPROPRIÉES AUX MOLECULES POLYATOMIQUES

Les remarques du chapitre précédent nous incitent à chercher à traiter le problème en adoptant un nouveau classement des opérateurs constituant les hamiltoniens.  $H_E^0$  demeurera seul à l'ordre zéro, mais  $H_{\gamma\gamma}^0$  viendra d'ajouter à  $H_E^1$  à l'ordre un ; à l'ordre deux on aura  $H_E^2 + H_{\gamma\gamma}^1 + H_{\gamma\theta}^0$  et à l'ordre trois  $H_E^3 + H_{\gamma\gamma}^2 + H_{\gamma\theta}^1 + H_{\theta\theta}^0$  et ainsi de suite. Le coefficient de perturbation K vaudra alors  $(\frac{m}{M})^{1/3}$ , ce qui est de l'ordre de 1/30 valeur fré-

quemment admise dans les calculs de vibration-rotation polyatomiques.

Comme il l'a été précisé dans le premier chapitre, cette méthode ne serait susceptible de s'appliquer qu'aux états électroniquement non dégénérés et suffisamment distants des autres états électroniques ; c'est donc essentiellement aux états fondamentaux que s'adresserait cette étude.

Nous allons reprendre chacune des critiques que nous avons formulé vis à vis de la méthode de B-O pour envisager les solutions plus satisfaisantes que nous pourrions y apporter.

Nous avons d'abord critiqué le manque de précision existant dans la définition des opérateurs introduits et la supposition d'une séparation rigoureuse entre opérateurs électroniques et opérateurs nucléaires. On peut reprendre le problème à partir du hamiltonien global écrit en coordonnées cartésiennes. On doit alors éliminer le mouvement de translation d'ensemble de la molécule, séparer le mouvement de rotation d'ensemble, introduire les coordonnées internes et exprimer le hamiltonien obtenu alors en fonction des nouvelles variables introduites. Or, cette façon de procéder conduit à de grosses difficultés théoriques.

En effet :

La séparation de la translation d'ensemble de la molécule nécessite soit l'introduction de  $3N-3$  coordonnées nucléaires bien difficiles à définir en plus des  $3n$  coordonnées électroniques, soit l'emploi de coordonnées non indépendantes. On peut choisir comme nouveau centre de référence des électrons (et des noyaux avant l'introduction des coordonnées normales) le centre de masse de l'ensemble de la molécule (CMM) ou le centre de masse des seuls noyaux (CMN) voire éventuellement un centre différent. Or, le premier choix introduit dans le hamiltonien des termes d'interaction électronique nucléaire de type moment opérateurs qui s'ajoutent aux opérateurs de couplage usuels et compliquent donc les calculs correspondants. Le second choix élimine ce terme d'interaction, ce qui rend son usage particulièrement intéressant ; cependant, un opérateur électronique et un opérateur nucléaire subsistent ; ce dernier de la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2 \sum_a M_a} \sum_{a,b} \frac{\partial^2}{\partial X_a \partial X_b}$$

introduisant angles d'Euler et coordonnées normales... On voit la difficulté que présente ce traitement rigoureux, surtout si on remarque que l'élimination de la rotation conduit à des complications bien plus importantes. La façon usuelle d'éluder la difficulté de l'élimination de la translation est de suppo-

ser confondus les deux centres de masse (CMM et CMN). On est alors amené à éliminer le mouvement de ce centre de masse, ce qui rejoint le traitement classique du problème (1ère condition d'Eckart). Cependant, cette façon de procéder élimine artificiellement les opérateurs correctifs gênants.

La séparation du mouvement de rotation d'ensemble de la molécule peut ensuite être opérée. Si, comme on peut l'admettre le potentiel ne dépend que des positions relatives des particules, on peut exprimer la fonction d'onde du problème comme une somme de produits de fonctions des 3 coordonnées de rotation du système par des fonctions des  $3(N+n)-6$  coordonnées internes, ce qui constitue une séparation partielle [27]. Cependant, la possibilité d'opérer pratiquement cette séparation demeure très problématique (même dans le cas des molécules diatomiques d'ailleurs), les  $3(N+n)-6$  coordonnées internes à introduire restant à définir ; seuls les cas les plus simples (3 ou 4 corps) sont justifiables d'un traitement de ce type. On peut chercher à résoudre le problème en prenant comme coordonnées les  $3N - 6$  coordonnées normales de vibration des noyaux et  $3n$  coordonnées relatives des électrons. Cependant, l'introduction des coordonnées normales implique l'introduction d'une "configuration d'équilibre" des noyaux qui rend minimum le potentiel. Or, ce minimum de potentiel est généralement considéré sans tenir compte de la correction de couplage adiabatique, d'où nouvelle approximation. Ceci explique que l'élimination du mouvement de rotation n'est opérée dans le cas général que relativement aux positions des seuls noyaux [21], [22], [28], [29], le référentiel mobile introduit étant associé à la configuration d'équilibre de ceux-ci, la seconde condition d'Eckart s'exprimant sous la forme suivante :

$$\sum_a M_a \vec{r}_a^0 \vec{v}_a = 0$$

et les coordonnées normales se déduisant des déplacements nucléaires par rapport à ces positions d'équilibre. On voit toutes les difficultés que soulève le problème si on veut opérer de façon plus rigoureuse et en particulier lier le référentiel mobile non aux positions des noyaux, mais à l'ensemble de la molécule. La façon d'opérer la plus indiquée semble être la reprise du traitement habituel en adoptant pour positions d'équilibre des noyaux celles qui rendent minimum le potentiel (c'est-à-dire la valeur propre du problème électronique) corrigé du terme adiabatique ; c'est là une façon indirecte de tenir compte du mouvement électronique. Cette façon de procéder s'avère utilisable du fait que le terme de couplage adiabatique ne fait pas intervenir d'opérateur

nucléaire de type moment contrairement aux autres  $C_{n''n'}$  ; on peut alors utiliser les coordonnées normales comme il est courant de le faire, ainsi que la seconde condition d'Eckart. Le hamiltonien comprendra alors des termes de couplage entre les moments cinétiques électronique, nucléaire (vibratoire résiduel) et total. Un tel traitement est à rapprocher de celui qu'adopte HH. NIELSEN {28} quand il inclut dans son hamiltonien nucléaire un terme  $\bar{U}$  moyenne sur l'état électronique d'une fonction plus compliquée  $U$  rendant compte de l'action des opérateurs cinétiques nucléaires sur la fonction d'onde qu'il suppose totalement séparable et plus particulièrement sur sa composante électronique. NIELSEN obtient :

$$\bar{U} = \sum_{\alpha} \frac{E_{\alpha}(Q_{\alpha})}{I_{\alpha}} P_{\alpha} + \sum_{\alpha} \frac{\delta_{\alpha}(Q_{\alpha})}{I_{\alpha}}$$

C'est le second de ces termes correctifs que celui-ci regroupe avec la valeur propre du problème électronique  $E_e(Q_s)$  pour écrire son potentiel nucléaire dont le premier terme harmonique vaudra :

$$V_0 = \sum_{s\sigma} \frac{\lambda_s}{2} Q_{s\sigma}^2$$

L'influence du terme  $\bar{U}$  est étudiée ultérieurement (p. 109) dans l'article, en tenant compte du spin électronique et selon les divers cas possibles. Cette étude est la plus approfondie qui ait été faite à ce jour sur le sujet ; cependant, comme nous l'avons vu, elle fait un certain nombre de suppositions initiales qui limitent sa rigueur (assimilation du CMM avec le CMN, décomposition complète de la fonction d'onde, potentiel adopté, termes négligés,...). Les études plus récentes entreprises dans le cas polyatomique {30} et qui reprennent les conditions d'Eckart comme point de départ n'ont fait que préciser des points de détail du traitement précédent sans y apporter d'amélioration fondamentale dans la prise en considération rigoureuse de l'interaction électronique-nucléaire.

La seconde critique que nous avons adressée à la méthode de B-O était le manque de renseignements sur les limites de validité du traitement proposé. L'étude qui suivait dans le chapitre précédent nous renseigne sur ce sujet, le classement que nous préconisons semblant adapté à la grande majorité des molécules, les molécules diatomiques alcalines et la molécule d'hydrogène (et dérivés isotopiques) étant les seules pour lesquelles le classement de B-O est à conserver et l'ordre de grandeur  $(\frac{m}{M})^{1/4}$  adapté.

Enfin, nous ne justifions pas ici théoriquement l'ordre de grandeur  $(\frac{m}{M})^{1/3}$  que nous adoptons. Les considérations sur les valeurs expérimentales nous semblent suffisantes à ce sujet. Puisque  $H_{\theta\theta}^0/H_{\xi\xi}^0 = E_R^0/E_V^0 = K^2$  et compte tenu de la remarque de B-O :  $\frac{\partial}{\partial\xi} = \frac{1}{K} \frac{\partial}{\partial\xi}$ , nous continuerons donc à développer le potentiel et la fonction d'onde électronique en adoptant notre ordre de grandeur  $(\frac{m}{M})^{1/3}$  comme coefficient.

En passant outre toutes les difficultés signalées et en négligeant donc, nous aussi, les petits opérateurs correctifs dont le traitement rigoureux devrait tenir compte, on peut tenter de résoudre le problème de la recherche de la forme et de l'ordre d'intervention des termes d'interaction en adoptant le classement choisi au début du paragraphe et en prenant pour opérateurs  $H_{\xi\xi}^0$ ,  $H_{\xi\xi}^1 + H_{\xi\theta}^0$ , ... les termes cinétiques successifs du développement usuel du hamiltonien de la molécule polyatomique (17). Mais une nouvelle difficulté apparaît alors du fait de la non correspondance des opérateurs cinétiques avec les termes potentiels qui leur sont logiquement associés quand on reprend le mode de classement (développement de Taylor) préconisé par B-O ; ainsi le potentiel  $U_n^1 = 0$  correspond à l'ordre zéro de vibration où il est associé à  $H_{\xi\xi}^0$  et ce à la place du terme en  $\xi^2$  ! Si notre classement des opérateurs cinétiques est juste, il nous faut donc revoir le sens du classement des termes du potentiel exprimés en fonction des coordonnées normales. Or, la discussion de ce classement dans le cas polyatomique s'avère ici aussi particulièrement difficile. Par contre, dans le cas des molécules diatomiques où il n'existe qu'une coordonnée interne et où les courbes d'énergie potentielle sont plus accessibles, une telle étude peut être entreprise plus aisément.

Le fait que la méthode de BORN s'avère inutilisable pour un calcul pratique sauf dans un nombre restreint de cas simples, que celle de BORN OPPENHEIMER qui propose un traitement général ne soit susceptible de traiter, pour des raisons indépendantes d'ailleurs, que ces mêmes cas simples ( $H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $D_2$ , ...) et quelques autres cas (diatomiques alcalines) et que toute recherche visant à étendre la possibilité d'application de la méthode de B-O aux autres cas conduise à de grosses difficultés nous a naturellement poussé vers l'étude du cas intermédiaire que constituent les molécules diatomiques. Ces molécules permettent par ailleurs d'éliminer les difficultés inhérentes aux molécules polyatomiques dans la forme rigoureuse du hamiltonien à adopter ; c'est donc aux molécules diatomiques qu'est consacrée la seconde partie de ce travail.



II - SECONDE PARTIE

- : - : - : - : - :

INFLUENCE DES TERMES D'INTERACTION  
POUR LES MOLECULES DIATOMIQUES DANS LEUR ETAT FONDAMENTAL

- : - : -

II - 1) LA MOLECULE DIATOMIQUE : POSITION DU PROBLEME - REPRESENTATION ADOPTEE

L'étude de la molécule diatomique va tout d'abord nous permettre d'exprimer le hamiltonien moléculaire sans avoir à faire d'approximation. (Nous continuerons pourtant à ne pas tenir compte des corrections relativistes de Breit-Pauli). L'expression de H va, comme dans le cas polyatomique, se faire en deux étapes : d'abord passage des coordonnées cartésiennes dans un repère fixe aux coordonnées dans un repère en translation par rapport au précédent et dont l'origine est convenablement choisie. Cette origine peut ici encore être le centre de masse de la molécule (CMM) ou le centre de masse nucléaire (CMN), mais le centre géométrique des noyaux est fréquemment utilisé pour les problèmes diatomiques [14], d'autres origines peuvent être choisies ou d'autres systèmes de coordonnées plus complexes [24], [31]. Nous utiliserons ici pour origine le CMN qui présente l'avantage de donner au hamiltonien une forme où les termes de couplage électronique-vibrationnel disparaissent, ce qui est le plus proche du choix effectué pour les molécules polyatomiques compte-tenu de ce qu'est leur traitement usuel et qui semble le plus général (le centre géométrique utilisé surtout pour les diatomiques homonucléaires se réduisant au CMN dans ce cas ; les rares cas, tel HD, où l'usage des coordonnées confocales elliptiques est pratiquement utilisable, forment l'exception) pour le traitement des états liés des molécules diatomiques. Si nous appelons X, Y et Z les coordonnées du centre de masse de la molécule, si a et b se rapportent aux deux noyaux et i aux électrons, on pourra noter ce premier passage :

$$(X_a, Y_a, Z_a, X_b, Y_b, X_1, \dots, X_i, Y_i, Z_i, \dots) \longrightarrow (X, Y, Z, R, \theta, \varphi, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots)$$

si on introduit la distance internucléaire R et les angles  $\theta$  et  $\varphi$  repérant l'axe internucléaire par rapport aux axes fixes dans l'espace (voir fig. a), à la place des valeurs  $X_b - X_a$ ,  $Y_b - Y_a$  et  $Z_b - Z_a$ . On trouve alors l'expression suivante :

$$\frac{2H - 2V}{\hbar^2} = \frac{1}{M} \left( \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + \frac{1}{m} \sum_i \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + \frac{1}{(M_a + M_b)} \sum_j \left( \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \dots \right) \\ + \frac{1}{\mu R^2} \left[ \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$\mu$  masse réduite des deux noyaux :  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}$ .

On peut noter que la translation, le mouvement électronique et la Rotation-Vibration sont alors totalement séparés. Cependant, la nécessité de pouvoir exprimer  $V$  (et plus particulièrement  $V_{NE}$ ) en fonction des nouvelles coordonnées nous incite à opérer un second passage où les positions électroniques seront repérées par rapport au trièdre mobile  $\xi, \eta, \zeta$  introduit.  $\zeta$  caractérisera la direction de l'axe internucléaire (voir fig. a).

La seconde transformation de coordonnées peut donc être notée :

$$(R, \theta, \phi, \dots x_i, y_i, z_i \dots) \rightarrow (R, \theta, \phi, \dots \xi_i, \eta_i, \zeta_i \dots)$$

Après les calculs suscités par ce passage [26 b], [32], on obtient :

$$\frac{2H - 2V(R, \xi_i, \eta_i, \zeta_i)}{-\hbar^2} = T_T + T_E + T'_E$$

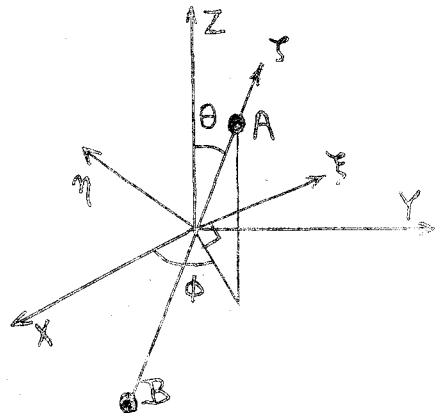


figure a

$$+ \frac{1}{R^2} \left[ \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \pi_{\xi} \right) + \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \pi_{\xi} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \phi} - i \sin \theta \pi_{\eta} - i \cos \theta \pi_{\zeta} \right)^2 \right]$$

$\pi_{\xi}, \pi_{\eta}$  et  $\pi_{\zeta}$  sont les composantes suivant les axes du trièdre mobile du moment cinétique électronique total.  $\vec{\pi} = \vec{L}_E + \vec{S}$  somme du moment orbital électronique et du spin électronique total. Les trois premiers termes du second membre sont une écriture abrégée pour les opérateurs de translation d'ensemble, cinétique électronique et cinétique correctif (ce terme provient du fait que nous ne confondons pas ici le CMM et le CMN). On peut simplifier l'expression précédente en écrivant la fonction propre  $\Psi$  de  $\mathbb{H}$  sous la forme  $\frac{\Psi}{R}$ , ce qui permet de substituer  $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$  à  $\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right)$  (voir [33 a]) à condition de faire agir le  $H$  ainsi modifié sur  $\Psi$ .

Enfin, on peut passer de  $R$  à la coordonnée  $\xi = \frac{R - R_e}{R_e}$  où  $R_e$  est évidemment la distance internucléaire d'équilibre correspondant au minimum classique de la fonction d'énergie potentielle.

On aura alors à résoudre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(T'_E + T''_E - \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + h(\vec{\Pi}, \theta, \phi, \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{\partial}{\partial \phi}) + T_R + V_E + V_{NE}(\xi, \dots, \xi_i, n_i, \xi_i, \dots) + V_N(\xi) - E) \Psi = 0$$

expression où la forme de chacun des opérateurs peut facilement s'exprimer à partir de la formule précédente ; en particulier h représente l'ensemble des termes de couplage électronique rotationnel et  $T_R$  l'énergie cinétique purement rotationnelle (c a d  $\frac{-\hbar^2}{2\mu R_e^2 (1+\xi)^2} \Delta_R$ ).

On peut alors chercher à calculer les termes d'interaction en employant la méthode de classement entrevue dans la première partie et en tenant compte de la dépendance explicite en  $\xi$  de  $V_{NE}$  et de  $V_N$ .

Nous avons fait jusqu'ici notre calcul en mécanique ondulatoire (transformation des coordonnées, forme effective des termes en fonction de  $\xi$ ) ; or, la forme sous laquelle nous obtenons H est assez lourde, particulièrement en ce qui concerne la rotation où l'usage des opérateurs serait d'un maniement plus aisé. Cependant, la nécessité de devoir développer les termes par rapport à  $\xi$  interdit l'usage de la mécanique quantique pour l'ensemble du problème. Aussi adopterons-nous une solution intermédiaire en exprimant H en représentation q vis-à-vis de la vibration et en mécanique quantique pour ce qui est de la rotation et même du problème électronique puisque nous n'effectuerons aucun calcul pratique relativement à ce problème. En reprenant les calculs précédents et en notant que le moment orbital nucléaire  $\vec{L}_R$  vaut  $\vec{P} - \vec{\Pi}$  (spins nucléaires négligés) avec  $\vec{P}$  moment cinétique total de la molécule, nous pouvons alors exprimer le hamiltonien sous la forme suivante :

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + \frac{1}{2(M_a + M_b)} \sum_{i,j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j - \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{P^2 + \Pi^2 - 2\vec{P} \cdot \vec{\Pi}}{2\mu R_e^2 (1+\xi)^2} + V_E + V_{NE}(\vec{P}_i, \xi) + V_N(\xi)$$

$\vec{P}_i$  étant évidemment l'opérateur vectoriel moment conjugué de l'opérateur vectoriel position du ième électron.

On peut alors reprendre l'idée de BORN et OPPENHEIMER en développant les termes du hamiltonien et les fonctions d'onde correspondant au problème global et au problème électronique à noyaux fixes par rapport à  $\xi$  de façon à opérer les calculs de perturbation nécessaires au calcul de la forme et de l'ordre d'apparition des termes correctifs d'interaction.

Ceci est l'objet des chapitres suivants. Voyons cependant comment se présentent les diverses équations avant développement. Pour l'équation de SCHRODINGER moléculaire globale, nous avons :

$$\left( T_E + T'_E + V_E - B_e \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + B_e \frac{J(J+1) + \Pi^2 - 2\vec{P}\vec{\Pi}}{(1+\xi)^2} + V_{NE}(\xi) + V_N(\xi) - E_{MJ\Omega V} \right) \sum_{MJ\Omega V} \langle MJ\Omega MV \rangle(\xi) = 0$$

dans cette équation, nous avons tenu compte du fait que H était totalement diagonal en J. L'entité que nous avons noté  $\sum_{MJ\Omega V} \langle MJ\Omega MV \rangle(\xi)$  se comportera comme une fonction d'onde vis-à-vis de  $\xi$  et des opérateurs vibrationnels, mais comme un vecteur Ket pour la rotation et pour le mouvement électronique. M est le nombre quantique magnétique dont E est indépendant et  $\Omega$  la projection du moment cinétique électronique total  $\vec{\Pi}$  sur l'axe internucléaire, soit donc  $\Lambda + \Sigma$  (intervient surtout dans le cas a) de Hund) [32], [34a]

L'équation électronique à noyaux fixes aura la forme suivante :

$$\left( T_E + T'_E + V_E + B_e \frac{\Pi^2}{(1+\xi)^2} + V_{NE}(\xi) + V_N(\xi) - U_M(\xi) \right) |M(\xi)\rangle = 0$$

Cette fois, c'est le Ket propre du problème électronique qui dépendra de  $\xi$  paramétriquement.

Enfin, on déduit des deux équations précédentes la formule principale de vibration-rotation :

$$\langle M(\xi) | \left( -B_e \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + B_e \frac{J(J+1) - 2\vec{P}\vec{\Pi}}{(1+\xi)^2} + U_M(\xi) - E_{MJ\Omega V} \right) \sum_{MJ\Omega V} \langle MJ\Omega MV \rangle(\xi) = 0$$

Notons pour terminer ce paragraphe que, compte-tenu des remarques du chapitre I - 1, les états électroniques fondamentaux (non dégénérés et suffisamment distants des autres états) sont les plus susceptibles d'être étudiés avec le mode de traitement que nous adoptons. Aussi, nous limiterons-nous par la suite dans le cas diatomique aux états  $^1\Sigma^+$  qui caractérisent les états fondamentaux dans la quasi-totalité des cas. Ceci nous permettra de ne pas avoir à tenir compte du spin électronique total  $\vec{S}$  et des divers cas de couplage possibles. En outre, nous pourrons prendre  $\Lambda = 0$  par la suite, ce qui élimine les problèmes de dédoublement  $\Lambda$ .

II - 2) METHODE DE CLASSEMENT DES TERMES

Nous avons obtenu au chapitre précédent la forme du hamiltonien et des équations de SCHRODINGER nécessaires au développement du calcul des termes d'interaction électronique-nucléaire. Ayant dans la première partie montré l'intérêt de développer ce calcul selon la méthode des perturbations stationnaires, il nous reste à effectuer le classement des termes en tenant compte des modifications à la méthode classique de B-O que les paragraphes I-4 et I-5 proposent d'apporter.

Si on cherche à relier la coordonnée  $\xi$  que nous avons introduite précédemment à la coordonnée sans dimension  $q$  de vibration (l'équivalent des  $q_{s6}$  polyatomiques) on obtient :  $\xi = q \sqrt{\frac{2B}{\omega}}$ . Ceci justifie donc pleinement l'idée d'un classement par développement en puissances de  $\xi$  puisque le tableau I nous a montré que  $\frac{2B}{\omega} \approx K^2$ , soit donc  $\xi = Kq$ ;  $K$  vaudra ici  $\left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ , mais ces relations sont valables pour  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $Li_2$ ,  $K_2$ ... avec  $K = \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{4}}$ , d'où possibilité d'un développement parallèle pour ce cas.

Le terme  $V_N(\xi)$  est particulièrement bien connu, car c'est le terme d'interaction coulombienne entre les deux noyaux; nous pourrions donc l'écrire  $\frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e (1+\xi)}$ ; si on cherche à l'exprimer en  $cm^{-1}$  avec  $r_e$  en Å, on trouve numériquement  $1,16 \cdot 10^5 \frac{Z_a Z_b}{r_e}$  pour le terme constant. Appelant  $C_n$  cette valeur, on pourra alors écrire :

$$V_N(\xi) = C_n (1 - \xi + \xi^2 - \xi^3 + \dots)$$

Or, on peut remarquer que mis à part  $H_2$  ( $HD$ ,  $D_2$ , ...)  $C$  est beaucoup plus grand que les énergies repèrent les premiers niveaux électroniques et ce d'autant plus que la molécule est plus lourde. On peut donc être amené à douter du classement des termes de potentiel adopté par BORN et OPPENHEIMER pour  $V_N$  au moins.

On peut également chercher à évoluer l'ordre de grandeur des termes du développement de la courbe d'énergie potentielle  $U_n(\xi)$ . Parmi les multiples expressions de celle-ci [35], nous choisirons celle qui sera valable prioritairement près de la position d'équilibre et qui permettra un développement en série assez aisé. Le développement de Dunham [36] semble donc le plus approprié à notre étude; il s'écrira :

$$U_n = a_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \dots)$$

Sachant que  $a_0 = \frac{\omega^2}{4B^e}$ , on voit que  $a_0 \xi^2 = \frac{\omega}{2} q^2$  appartiendra à  $H^1$ , donc à  $H^0_V$ , ce qui est conforme à ce que nous attendions. Pour avoir une vue plus claire des ordres de grandeur respectifs de l'énergie potentielle  $U_n(\xi)$  et du terme de potentiel nucléaire, nous allons comparer  $C_n \xi^2$  à  $a_0 \xi^2$ , soit donc  $\frac{2B}{\omega} C_n$  à  $\frac{\omega}{2}$ .

Nous comparerons par la même occasion l'énergie électronique  $T_e$  (repérant le premier état excité par rapport à l'état fondamental) avec  $C_n$ .

Les résultats sont portés dans le tableau II.

Ce tableau nous confirme d'abord que  $C_n$  est très supérieur à  $T_e$  pour la grande majorité des cas,  $H_2$  et ses dérivés isotopiques formant les exceptions.

Pour ce qui est de la comparaison de  $\frac{2B}{\omega} C_n$  avec  $\omega$ , on remarque que le premier terme est généralement beaucoup plus important que le second ; la concordance n'étant effective que pour  $H_2$  et  $D_2$  une fois encore et  $LiH$  formant un cas tangent. Nous avons ordonné notre tableau de façon à faire apparaître vers le bas les molécules pour lesquelles l'écart entre les deux valeurs est le plus considérable ; pour ce faire, nous utilisons la colonne intermédiaire qui nous donne l'ordre de grandeur  $10^4 \xi^2$  et cherchons quelle puissance  $k^{i\text{ème}}$  en  $\xi$  dans  $C_n \xi^k$  permettra à ce terme d'avoir un ordre de grandeur comparable à celui de  $a_0 \xi^2$ . On peut alors noter que l'écart est d'autant plus grand que, dans une famille donnée, la molécule est plus lourde ; les cas extrêmes sont constitués par les molécules dihalogénées lourdes et surtout les didcalines, sauf  $Li_2$ , la relation  $a_0 \xi^2 = C \xi^4$  étant nécessaire pour la molécule  $K_2$ . Les résultats de ce tableau seraient d'ailleurs à rapprocher des études systématiques récentes [37] de comparaison des paramètres moléculaires et en particulier des coefficients du développement de Dunham du potentiel selon les diverses familles diatomiques (molécules constituées d'atomes appartenant l'un à la  $i$ ème, l'autre à la  $j$ ème colonne du tableau de classement périodique des éléments) ; ces travaux permettent en effet de faire des graphiques où les points représentatifs des éléments d'une même famille se trouvent assez remarquablement alignés, les courbes correspondantes visualisant ainsi les propriétés relatives des diverses familles ; ces courbes permettent ainsi de mettre en évidence l'influence des électrons de liaison et du nuage électronique sur les propriétés de la molécule.

Pour la grande majorité des molécules, notre tableau nous montre que c'est la relation  $a_0 \xi^2 \approx C \xi^3$  qui est appropriée. Ceci nous permet de classer  $V_N$  et, conformément à la relation précédente, de faire correspondre le terme  $-C \xi^3$  de son développement à  $a_0 \xi^2$ , donc à  $H^0_V$ , donc à l'ordre un global.

TABLEAU II

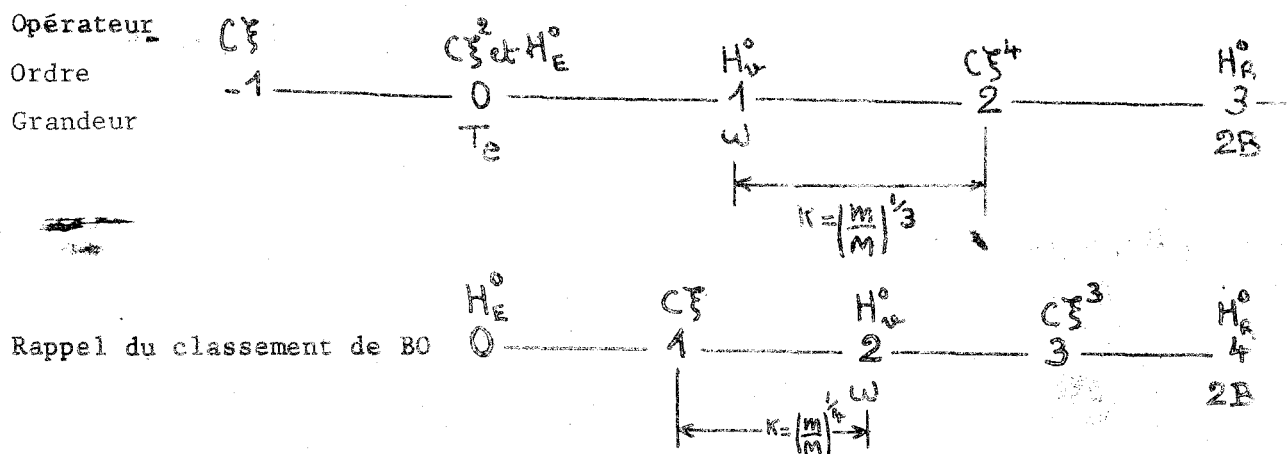
$$\xi = \sqrt{\frac{2B}{\omega}} q \quad a_0 \xi^2 = \frac{\omega}{2} q^2 \quad C \xi^2 = \frac{2B}{\omega} C$$

Molécule	$10^{-4} E_E$	$10^{-4} C$	$10^4 \frac{2B}{\omega}$	$\frac{2B}{\omega} C$	$\omega$	
H <sub>2</sub>	10	15,7	277	4350	4395	$a_0 \xi^2$ $\approx C \xi^2$
D <sub>2</sub>		15,7	195	3060	3118	
-----						
LiH	2,65	22,6	107	2420	1406	$a_0 \xi^2$ $\approx C \xi^3$
N <sub>2</sub>	5	520	17	8840	2360	
Li <sub>2</sub>	1,4	39,1	38,3	1497	351	
B <sub>2</sub>		182	23	4180	1051	
Hcl	7,76	155	70,8	10970	1990	
H <sub>I</sub>	6	384	56,8	21800	2310	
P <sub>2</sub>	4,7	1420	7,8	11080	780	
Cl <sub>2</sub>	1,83	1670	8,6	14370	565	
BaO	1,68	2680	9,3	24900	670	
AlBr	2,36	2300	8,4	19300	378	
Br <sub>2</sub>	1,38	6200	5	31000	323	
Na <sub>2</sub>	1,47	456	19,5	8900	159	$a_0 \xi^2$ $\approx C \xi^4$
I <sub>2</sub>	1,2	12200	3,5	42700	214	
-----						
K <sub>2</sub>	1,17	1070	12,1	12950	92,6	



Le classement des termes du développement de  $V_{NE}$  (ou plus exactement de  $\langle n|V_{NE}|n\rangle$ ) peut alors être opéré ; il est d'abord nécessaire que le coefficient de  $\xi^2$  soit de l'ordre de grandeur de  $C_n$  pour que la somme algébrique des deux contributions  $V_{NE}$  et  $V_N$ , petite par rapport à chacune de celles-ci passe à l'ordre suivant pour fournir  $a_0 \xi^2$  ; les termes suivants du développement de  $V_{NE}$  devront satisfaire à la même exigence tant que les coefficients du développement de Dunham demeurent assez proches de un, mais n'ont plus aucune raison de le faire si ceux-ci deviennent plus grands (voir remarques sur le classement de  $V_{NE}$  à la fin de ce chapitre).

Compte tenu du fait qu'un ordre seulement sépare l'énergie électronique et l'énergie de vibration dans le classement que nous adoptons (exception faite pour  $V_2, \dots$ ) nous pourrions donc représenter schématiquement sur échelle logarithmique ce classement et le comparer à celui que BORN et OPPENHEIMER adoptaient. Nous obtenons la figure ci-dessous :



La figure fait apparaître le décalage attendu du hamiltonien vibrationnel.

Notons qu'il nous est alors nécessaire d'introduire un ordre - 1 si nous voulons garder l'ordre 0 pour  $H_E$  conformément à l'usage.

On peut alors se poser la question de savoir s'il faut ou non inclure  $V_N$  dans le hamiltonien purement électronique pour opérer les calculs. L'y mettre pourrait causer des difficultés techniques dues au reclassement de termes petits d'un ordre à l'autre de  $H_E$  ; par contre, le placer seulement dans le hamiltonien global ramènerait les difficultés de reclassement dans ce calcul et donnerait aux calculs électroniques une forme peu homogène en  $\xi$ . Le premier choix nous a donc paru le plus satisfaisant ; pour réduire les difficultés signalées, nous placerons à un ordre donné la partie de  $V_{NE}$  qui permet d'annuler le terme nucléaire, le reste de l'opérateur passant à l'ordre suivant.

Ainsi, nous écrivons le développement de  $V_{NE}$  sous la forme :

$$\hat{V}_{NE} = \hat{v}_{NE}^{-1} \xi^{-1} + \hat{v}_{NE}^0 \xi^2 + \hat{v}_{NE}^1 \xi^3 + \dots$$

Nous incluons  $-C\xi^2$  à l'ordre zéro (qui annulera le  $C\xi^2$  de  $V_N$ ) et placerons  $(C + \hat{v}_{NE}^0)\xi^2$  à l'ordre suivant. Nous aurons alors  $(C + \langle n | \hat{v}_{NE}^0 | n \rangle)\xi^2 = a_0 \xi^2 \ll C\xi^2$  à l'ordre un, ce qui lèvera la difficulté. Il en sera de même pour les ordres suivants. Il est toutefois très peu probable que le terme  $\langle n | \hat{v}_{NE}^j | n \rangle$  demeure de l'ordre de  $(-1)^{j+1} C_n$  pour un ordre  $j$  quelconque. Il est donc à prévoir qu'à partir d'un ordre  $k$  donné le terme  $(\langle n | \hat{v}_{NE}^k | n \rangle + (-1)^k C) \xi^{k+2} = a_0 a_k \xi^{k+2}$  demeurera à l'ordre  $k$  ; l'étude des coefficients de Dunham peut nous renseigner sur ce sujet, on observe effectivement que les termes  $a_k$  croissent assez vite chez certaines molécules, alors qu'ils demeurent de l'ordre de un pour  $k$  assez élevé chez l'hydrogène, ce qui est conforme au classement de termes dans le cas de cette molécule qui correspond parfaitement au développement de B-0. Ceci permettrait d'intéressantes recherches sur  $\langle n | V_{NE} | n \rangle$  à composer avec les résultats de CALDER-RUEDENBERG [37].

Les équations à résoudre seront alors celles qui figuraient à la fin du chapitre précédent après développement approprié en puissances de  $\xi$  selon les principes développés précédemment.

En nous limitant aux nombres quantiques faibles, nous pourrons alors classer les opérateurs dans les hamiltoniens des divers ordres :

H Global	
Ordre	H Electronique
0	$H_E^0 + (V_{NE}^{-1} - C)\xi$
1	$H_E^1 + (V_{NE}^0 + C)\xi^2$
2	$H_E^2 + (V_{NE}^1 - C)\xi^3$
3	$T'_E + (V_{NE}^2 + C)\xi^4 + B_e \pi^2$
4	$(V_{NE}^3 - C)\xi^5 + (V_{NE}^4 + C)\xi^6 - 2B_e \xi \pi^2$
5	$(V_{NE}^5 - C)\xi^7 + 3B_e \xi^2 \pi^2$

$$-B_e \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}$$

$$+ B_e J(J+1) - 2B_e \vec{P} \vec{\pi}$$

$$- 2B_e J(J+1) + 4B_e \xi \vec{P} \vec{\pi}$$

$$3B_e J(J+1) - 6B_e \xi^2 \vec{P} \vec{\pi}$$

La valeur  $B$  qui figure dans ce tableau sera bien-entendu la valeur pour la distance d'équilibre, soit  $B_e$ .

Nous classons  $T'_E$  à l'ordre trois parce qu'il est en  $\frac{1}{M + M_a + M_b}$  ;  $H_E$  est réparti entre les ordre 0, 1 et 2 car on suppose que des approximations successives de cet opérateur ont été effectuées ;

notons toutefois que le classement de tels termes (de même que pour les termes en  $\pi^2$ ) indépendants de  $\xi$  dans  $H_E$  n'a aucune incidence sur nos calculs.

Nous supposons par ailleurs que le terme en  $\xi^6$  du développement des énergies potentielles est le premier parmi ceux-ci à ne pas passer à l'ordre suivant, ce qui nécessite que  $\langle n | V_{NE}^{N+} | n \rangle$  soit suffisamment différent de  $-C_n$ ; donc  $a_4$  est supposé être le premier coefficient de DUNHAN suffisamment supérieur à un; ceci est évidemment un choix moyen qui pourrait être rectifié sans grande difficulté pour des molécules auxquelles il ne conviendrait pas. Le terme linéaire  $\xi$  n'interviendra pas pour l'état fondamental car le choix de  $\xi$  défini à partir de  $r_e$  implique que :

$$\langle n | V_{NE}^{-1} | n \rangle = C_n$$

Le classement effectué, nous avons donc maintenant tous les éléments pour faire notre calcul de perturbation.

### II - 3 FORME DES TERMES D'INTERACTION ET ORDRE D'APPARITION (Pour l'ensemble des molécules, cas de $H_2$ inclus).

Une des conditions nécessaires au développement du calcul est la possibilité de classer dans les ordres successifs les divers termes du développement de  $|n(\xi)\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |n^k\rangle \xi^k$  jusqu'à l'ordre (ici 5) qui nous intéresse.

Le choix de  $B=0$  consiste à supposer que le terme en  $\xi^j$  est classé à l'ordre  $j$ , ce qui revient à admettre que les coefficients du développement de Taylor de  $\phi_n(\xi)$  demeurent du même ordre de grandeur; ce choix semble assez raisonnable et faute de connaissance plus précise des fonctions d'onde électroniques est celui que nous adopterons ici.

Le couplage dû aux états électroniques lointains ( $\Delta E_{n \rightarrow m} \gg T_e K^{-1}$ ) sera ici négligé, l'influence de ces états devant de toute façon être minime.

Pour rendre plus commode les longs calculs nous introduisons le symbole :

$$C_{ij}^h = C_{ij}^{h-} + C_{ij}^{h+}$$

avec  $C_{ij}^{h-} = -2B_e \langle i | n | j \rangle \xi^i \left( \frac{\partial \xi^h}{\partial \xi} \right) \left( \frac{\partial \chi_m^h}{\partial \xi} \right)$

$$\text{et } \mathcal{E}_{ij}^{=k} = -B_e \langle i_m | j_m \rangle \xi \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right) \chi_{mv}^k$$

Une grande simplification dans le calcul résulte de l'annulation de toutes les sommes de termes  $\mathcal{E}'$  (ce qui est conforme à la remarque  $A_{nm}^a = 0$  dans la méthode de Born).

Une fois développés les calculs on obtient les résultats suivants dans le cas de notre classement :

Ordre 0

$$\left. \begin{array}{l} \text{Energie } E_n^0 \\ \{ \psi_{nv}^0 \} = \chi_{nv}^0 |^n \rangle \end{array} \right\} \text{comme dans la méthode de B - 0}$$

$\psi$  symbolise ici encore l'ensemble des nombres quantiques de vibration - Rotation.

Ordre 1 (0 Nucléaire)

$$(H_{ov} - E_{nv}^1) \chi_{nv}^0 = 0 \quad \text{Oscillateur harmonique} \Rightarrow E_v^1 = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{et } \{^1_{mv}\rangle = \{^1_{1m}\rangle \chi_{mv}^0 + |^0_m\rangle \chi_{mv}^1$$

Ces résultats demeurent conformes à ceux de B - 0.

Ordre 2 (1 Nucléaire)

$$(H_{ov} - E_{nv}^1) \chi_{nv}^1 + (H_{nv} - E_{nv}^2) \chi_{nv}^0 = 0$$

$$\text{et } \{^2_{mv}\rangle = \{^2_{2m}\rangle \chi_{mv}^0 + \{^1_{1m}\rangle \chi_{mv}^1 + |^0_m\rangle \chi_{mv}^2 + \{^2_{F_{mv}}\rangle$$

On obtient donc ici une fonction corrective non adiabatique à la fonction d'onde globale dès l'ordre deux.

Celle-ci peut s'exprimer à partir de l'équation suivante :

$$(H_E^0 - E_m^0) \{ F_{m\nu}^2 \} + \mathcal{C}_{.1}^{\prime 0} = 0$$

D'où son expression :

$$\{ F_{m\nu}^2 \} = \sum_{n'} \frac{|^0 m\rangle \mathcal{C}_{0m'1}^{\prime 0}}{E_n^0 - E_{n'}^0} = -2B_e \sum_{n'} \frac{|^0 m\rangle \langle ^0 m | ^1 n\rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0} \frac{\partial \chi_{m\nu}^0}{\partial \xi}$$

Il faut d'ailleurs noter que par la suite, toutes les fonctions  $\{ F_{m\nu}^k \}$  auront des fonctions correctives du même type, de plus en plus compliquées.

Ordre 3 (2 Nucléaire)

$$(H_{0\nu} - E_{m\nu}^1) \chi_{m\nu}^2 + (H_{1\nu} - E_{m\nu}^2) \chi_{m\nu}^1 + (H_{2N} + C_m^3 - E_{m\nu}^3) \chi_{m\nu}^0 = 0$$

Dans cette équation de perturbation nucléaire d'ordre deux, on trouve une constante corrective à  $H_{2N}$  comme dans la méthode de B-O. Celle-ci est définie par :

$$C_m^3 = \mathcal{C}_{02}^{\prime\prime} = -2B_e \langle ^0 n | ^2 n \rangle$$

La fonction d'onde d'ordre trois, en plus des trois termes attendus aura une fonction corrective  $\{ F_{m\nu}^3 \}$  définie par :

$$(H_E^0 - E_n^0) \{ F_{m\nu}^3 \} + \mathcal{C}_{.1}^{\prime 1} + \mathcal{C}_{.2}^{\prime 0} - (\mathcal{C}_{02}^{\prime\prime 0} + T^3) |^0 n\rangle + (H_E^1 + (V_{NE}^0 + C) \xi^2 - B_e \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - E_{m\nu}^1) \{ F_{m\nu}^2 \} = 0$$

On voit que cette équation de définition commence à devenir assez complexe.  $T^3$  y est l'opérateur  $-2B \vec{P} \vec{\pi}$

Ordre 4 (3 Nucléaire)

On obtient l'équation nucléaire suivante :

$$(H_{0\nu} - E_{m\nu}^1) (\chi_{m\nu}^3 + \xi \langle ^1 n | \{ F_{m\nu}^2 \} \rangle) + (H_{1\nu} - E_{m\nu}^2) \chi_{m\nu}^2 + (H_{2N}^2 + C_m^3 - E_{m\nu}^3) \chi_{m\nu}^1 + (H_{3N} + \sigma_{3N} - E_{m\nu}^4) \chi_{m\nu}^0 + (\xi \langle ^1 n | H_{0\nu} \rangle) \{ F_{m\nu}^2 \} = 0$$

L'opérateur correctif d'ordre 3 aura la forme suivante :

$$\sigma_{3N} = \mathcal{C}_{03}^{\prime\prime} + \mathcal{C}_{12}^{\prime\prime} = -2B_e (3 \langle ^0 n | ^3 n \rangle + \langle ^1 n | ^2 n \rangle) \xi$$

Le dernier terme de l'équation constituera la première correction non adiabatique au hamiltonien. Il donnera une correction en  $\frac{\partial^2}{\partial \xi^2}$ .

Enfin, on voit apparaître une fonction corrective à  $\chi_{nv}^3$  qui s'écrira  $\xi \langle 1_n | \xi F_{nv}^2 \rangle$  soit donc :

$$-2B_e \sum_{n'} \frac{|\langle 1_n | 0_{n'} \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0} \xi \frac{\partial \chi_{nv}^0}{\partial \xi}$$

Cependant, dans la mesure où elle n'affecte pas la suite du calcul, ce sur quoi l'ordre suivant nous renseignera, l'influence de cette fonction ne sera par déterminante.

Nous ne détaillerons pas ici la forme très complexe de la fonction corrective  $\xi F_{nv}^4$  à  $\xi^4$ .

#### Ordre 5 (4 Nucléaire)

L'équation nucléaire d'ordre 4 s'écrit :

$$\begin{aligned} & (H_{0v} - E_{nv}^1) (\chi_{nv}^4 + \xi^2 \langle 2_n | F_{nv}^2 \rangle + \xi \langle 1_n | F_{nv}^3 \rangle) + (H_{1v} - E_{nv}^2) (\chi_{nv}^3 + \xi \langle 1_n | F_{nv}^2 \rangle) \\ & + (H_{2N} + C_m^3 - E_{nv}^3) \chi_{nv}^2 + (H_{3N} + \theta_{3N} - E_{nv}^4) \chi_{nv}^1 + (H_{4N} + \theta_{4N} - E_{nv}^5) \chi_{nv}^0 \\ & + (\xi^2 \langle 2_n | H_{0v} \rangle) \xi F_{nv}^2 + (\xi \langle 1_n | H_{0v} \rangle) \xi F_{nv}^3 = 0 \end{aligned}$$

Cette fois, l'opérateur correctif adiabatique d'ordre 4 s'écrit :

$$\theta_{4N} = \mathcal{C}_{04}'' + \mathcal{C}_{13}'' + \mathcal{C}_{22}'' = -2B_e (6 \langle 0_n | 4_n \rangle + 3 \langle 1_n | 3_n \rangle + \langle 2_n | 2_n \rangle) \xi^2$$

Les corrections adiabatiques sont cette fois constituées par les trois derniers termes qui fournissent des corrections plus complexes (voir expression de  $H_4$  dans la suite de ce chapitre).

On remarque enfin que  $\chi_{nv}^4$  a cette fois deux fonctions correctives non adiabatiques et que  $\chi_{nv}^3$  est corrigé comme à l'ordre précédent, d'où influence assez restreinte sur le calcul de perturbation jusqu'à l'ordre qui nous intéresse.

-:-

Les conclusions essentielles de ces calculs sont donc les suivantes :

- La séparation adiabatique de la fonction d'onde n'est plus valable dès l'ordre deux.
- Vis à vis du calcul de vibration rotation, une constante

$C_n^3 = BC_{2,0}^0$  apparaît à l'ordre deux, les véritables opérateurs d'interaction ne venant qu'à l'ordre trois.

-:-

Pour exprimer la forme explicite que prennent les hamiltoniens des divers ordres, nous allons passer de  $\xi$  et  $\frac{\partial}{\partial \xi}$  à  $q$  et  $p$  et laisser  $P^2$  à la place de sa valeur propre  $J(J+1)\hbar^2$  de façon à obtenir une formulation plus proche de celle qui est employée dans l'expression des hamiltoniens polyatomiques ; cette formulation rend par ailleurs plus aisé le calcul des énergies (voir remarques à ce sujet dans le chapitre).

Nous obtiendrons alors :

$$H_{0v} = \frac{\omega_e}{2} \left( \frac{P^2}{\hbar^2} + q^2 \right)$$

$$H_{1v} = \alpha_1 \left( \frac{B_e \omega_e}{2} \right)^{\frac{1}{2}} q^3$$

$$H_2 = B_e \left( \alpha_2 q^4 + \left( \frac{P}{\hbar} \right)^2 + c_{2,0}^0 \right)$$

$$H_3 = \left( \frac{2B_e^3}{\omega_e} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ \alpha_3 q^5 + \alpha_4 \left( \frac{2B_e}{\omega_e} \right)^{\frac{1}{2}} q^6 - 2q \left( \frac{P}{\hbar} \right)^2 + c_{3,1}^0 q + c_{3,0}^2 p^2 + \hat{u}_3 \right]$$

$$H_4 = \frac{2B_e^2}{\omega_e} \left[ \alpha_5 \left( \frac{2B_e}{\omega_e} \right)^{\frac{1}{2}} q^7 + 3q^2 \left( \frac{P}{\hbar} \right)^2 + c_{4,2}^0 q^2 + c_{4,0}^1 p + c_{4,0}^2 p^2 + c_{4,1}^2 q p^2 + c_{4,1}^1 q p + c_{4,2}^2 q^2 p^2 + c_{4,0}^4 p^4 + \hat{u}_4 \right]$$

$$\text{Avec } \hbar^2 \hat{u}_3 = -2\vec{P}q \left( \langle 0 | \vec{\pi} | 1 \rangle + \langle 1 | \vec{\pi} | 0 \rangle \right)$$

$$\text{Et } \hbar^2 \hat{u}_4 = 2\vec{P}q^2 \left[ 2(\langle 0 | \vec{\pi} | 1 \rangle + \langle 1 | \vec{\pi} | 0 \rangle) - (\langle 0 | \vec{\pi} | 2 \rangle + \langle 1 | \vec{\pi} | 1 \rangle + \langle 2 | \vec{\pi} | 0 \rangle) \right]$$

Il faut cependant noter que dans ces deux expressions apparaissent les termes d'ordre un et deux du développement en ordre de  $\langle n | \vec{\pi} | n \rangle$ . Or, on sait que la moyenne du moment cinétique électronique est nulle pour un état  $\Sigma$  puisque  $\Lambda = 0$  dans ce cas. Par conséquent, pour les états électroniques fondamentaux auxquels nous nous consacrons, nous n'aurons pas de terme de couplage électronique-rotation jusqu'à l'ordre quatre auquel nous nous arrêtons ; il

est cependant à prévoir que le calcul de perturbation fera apparaître des termes de ce type à des ordres supérieurs. Pour calculer leur contribution, il faudra développer  $\vec{P}_\pi$  sous la forme :

$$\frac{P_+ \pi_- + P_- \pi_+}{2} + P_y \pi_y$$

avec  $P_\pm = P_\xi \pm iP_\eta$  et  $\pi_\pm = \pi_\xi \pm i\pi_\eta$  et calculer les éléments de matrices correspondants dont seuls les termes à  $\Lambda' = \pm 1$  ne seront pas nuls. On trouvera les éléments suivants [34]

$$\langle n, 0 J M | \vec{P}_\pi | n', \pm 1 J M \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1)} \langle n 0 | \pi_\pm | n' \pm 1 \rangle$$

Compte tenu des remarques précédentes, nous n'aurons pas à tenir compte de tels termes ici. Pour une étude plus complète de l'interaction électronique-rotation jusqu'à des ordres assez élevés et pour un grand nombre de cas (divers cas de Hundt...) voir l'étude de YING-NAN CHIU [38].

Il peut paraître surprenant de passer aussi rapidement de  $\xi$  et  $\frac{\partial}{\partial \xi}$  à  $q$  et  $p$ , en particulier, si nous reportant aux articles de divers auteurs [39] nous voyons exprimés des éléments de matrice du type :

$$\langle v J | \xi^m | v J \rangle = \sum_{l_j} \mathcal{F}_{ij}^{(m)} \left( v + \frac{1}{2} \right)^l [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$$

Il faut cependant noter que la base qui est alors adoptée est la fonction propre relative aux nombres quantiques  $v$  et  $J$  du problème moléculaire global et non le produit des fonctions propres de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide. Ceci justifie notre choix et nous permet d'opérer le calcul de l'énergie avec le hamiltonien ainsi développé et avec les éléments de matrice vibrationnels usuels.

Le classement des opérateurs correctifs dans les divers ordres opéré ci-dessus est valable dans le cas général, c'est-à-dire, pour le classement que nous avons choisi où  $K = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}$ . Nous avons cependant vu que dans le cas de la molécule d'hydrogène, le classement de B-O et l'ordre de grandeur  $\left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$  étaient appropriés, ce qui donne une forme ou un ordre d'apparition différents pour les termes correctifs. Tous calculs faits, on trouve, en plus des opérations  $\hat{u}_3$  et  $\hat{u}_4$ , évidemment nuls dans ce cas aussi, que seuls les termes  $C_{3,1}^0 q$  dans  $H_3$  et  $C_{4,2}^0 q + C_{4,0}^2 p^2$  dans  $H_4$  subsistent. Ceci correspond à l'apparition plus tardive de la correction non adiabatique dans ce cas.



II - 4) METHODE PLUS GENERALE DE TRAITEMENT DU PROBLEME

Avant de chercher la contribution à l'énergie due aux termes correctifs trouvés aux divers ordres dans les équations du chapitre II - 3), réfléchissons à la signification des divers termes obtenus et sur les principes généraux de notre méthode. Cherchons en particulier si une façon plus globale d'aborder le sujet, analogue à celle qu'adopte BORN, ne serait pas susceptible, dans le cadre du classement ultérieur par ordres, de simplifier les calculs assez lourds que nécessite la méthode jusqu'ici mise en application. Pour cela, appelons  $H_E$  le hamiltonien électronique global que nous avons adopté précédemment,  $T_v$  l'opérateur énergie cinétique purement vibrationnelle (soit  $-\frac{B\partial^2}{\partial\xi^2}$ ) et  $H'$  le reste de l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire (termes rotationnel et de couplage). Schématisons par  $\nu$  l'ensemble des nombres quantiques nucléaires. Les équations du chapitre II - 1) vont donc s'écrire :

$$(H_E + T_v + \hat{H}' - E_{m\nu}) \{ |m\nu\rangle(\xi) \} = 0$$

$$(H_E - U_m(\xi)) |m(\xi)\rangle = 0$$

$$\text{et } \langle m(\xi) | (T_v + H' + U_m(\xi) - E_{m\nu}) \{ |m\nu\rangle(\xi) \} = 0$$

avec, en outre, les équations relatives aux états excités :

$$(H_E - U_m(\xi)) |m(\xi)\rangle = 0$$

Nous savons que BORN lorsqu'il développe sa méthode [7,8a] écrit :

$$\{ |m\nu\rangle(\xi) \} = \sum_{n'} X_{n'm\nu} |n(\xi)\rangle$$

Or, le rôle joué dans ce développement par le terme en  $|n\rangle$  adiabatique et par les autres termes est très différent, ces termes non adiabatiques apparaissant à un ordre plus élevé où ils constituent la fonction  $\xi F_{n\nu}$  introduite au chapitre précédent. Il est donc sensé de distinguer le terme le plus important de l'ensemble des autres en écrivant :

$$\{ |m\nu\rangle(\xi) \} = |m(\xi)\rangle X_{m\nu} + \{ F_{m\nu} \}$$

Si maintenant nous tenons compte des simplifications qu'a apporté BORN [8a] au traitement de  $B_e$  classique (voir à ce sujet chapitre I-3) avant le développement du calcul par ordres), nous remarquons que sa méthode revient, pour chacun des ordres, à soustraire de l'équation globale le produit de l'équation électronique par la fonction  $\chi_{nv}$ , ceci compte tenu du développement en ordres de cette équation et de cette fonction. Il est alors facile d'imaginer le même processus pour le calcul global. Nous soustrairions donc à l'équation moléculaire le produit par  $\chi_{nv}$  de l'équation électronique, ceci en tenant compte de la forme sous laquelle nous exprimons la fonction d'onde moléculaire. Nous aurons donc :

$$(T_v + H' + U_n(\xi) - E_{nv}) |M(\xi)\rangle \chi_{nv} + (H_e + T_v + H' - E_{nv}) \{F_{nv}\} = 0$$

Compte tenu de la forme particulière de  $T_v = -B_e \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}$  et de  $H'$

(qui ne possède pas d'opérateur de dérivation par rapport à  $\xi$ , nous en déduisons après prémultiplication par le Bra  $\langle n(\xi) |$  :

$$(T_v + H'_{nn} + U_n(\xi) - B_e \langle n | \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} | n \rangle - E_{nv}) \chi_{nv} - 2B_e \langle n | \frac{\partial}{\partial \xi} | n \rangle \frac{\partial \chi_{nv}}{\partial \xi} + \langle n | T_v + H' + U_n(\xi) - E_{nv} \{F_{nv}\} = 0 \quad (1')$$

Le terme intermédiaire étant nul et la partie électronique de  $H'_{nn}$  ne faisant intervenir que des termes  $\bar{P} \langle n | \bar{P} | n \rangle$  nuls également, il ne nous restera donc à résoudre que l'équation suivante :

$$(T_v + T_{vR} - B_e \langle n | \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} | n \rangle + U_n(\xi) - E_{nv}) \chi_{nv} + \langle n | T_v + H' + U_n(\xi) - E_{nv} \{F_{nv}\} = 0$$

$T_{vR}$  étant le terme  $\frac{B_e J(J+1)}{(1+\xi)^2}$ . Dans cette équation, le terme  $-B_e \langle n | \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} | n \rangle$  donnera la correction adiabatique alors que l'ensemble de la seconde expression constituera la correction non adiabatique.

Pour déterminer celle-ci et d'abord pour obtenir  $|F_{nv}\rangle$ , nous prémultiplions l'équation initiale non plus par  $\langle n |$  mais par les  $\langle n' |$  des divers états excités. On obtient alors :

$$(H'_{n'n} - B_e \langle n' | \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} | n \rangle) \chi_{nv} - 2B_e \langle n' | \frac{\partial}{\partial \xi} | n \rangle \frac{\partial \chi_{nv}}{\partial \xi} + \langle n' | T_v + H' + U_n(\xi) - E_{nv} \{F_{nv}\} = 0 \quad (2')$$

Tenant alors compte des ordres de grandeur des opérateurs, des énergies et des fonctions d'onde, et en développant ceux-ci, il nous est alors possible d'opérer le classement par ordre de chacune de ces deux équations

sans avoir d'autre calcul à faire, les seules difficultés venant par la suite dans l'évaluation de l'action des opérateurs sur les termes successifs du développement de  $|F_{nv}\rangle$ .

Les premières équations développées définissant  $|F_{nv}\rangle$  pourront s'écrire :

$$-2B_e \langle^0n|1n\rangle \frac{\partial \chi_{nv}^0}{\partial \xi} + (E_{n'}^0 - E_n^0) \langle^0n|\xi\} F_{nv}^2 \rangle = 0$$

puis

$$\begin{aligned} & (H'_{n'0} - 2B_e \langle^0n|2n\rangle) \chi_{nv}^0 - 2B_e (2 \langle^0n|2n\rangle + \langle^1n|1n\rangle) \xi \frac{\partial \chi_{nv}^0}{\partial \xi} \\ & - 2B_e \langle^0n|1n\rangle \frac{\partial \chi_{nv}^1}{\partial \xi} + (E_{n'}^0 - E_n^0) (\langle^0n|\xi\} F_{nv}^3 \rangle + \xi \langle^1n|\xi\} F_{nv}^2 \rangle) + (T_N + U_n^1 - E_{nv}) \langle^0n|\xi\} F_{nv}^2 \rangle \\ & + (U_{n'}^1(\xi) - U_n^1(\xi)) \langle^0n|\xi\} F_{nv}^2 \rangle = 0 \end{aligned}$$

Cette équation peut sembler beaucoup plus compliquée que celle du chapitre précédent. Cependant, elle est plus complètement développée que celle-ci.

Les équations nucléaires des divers ordres sans changement aux trois premiers ordres auront les formes suivantes aux ordres quatre et cinq :

$$\begin{aligned} & (H_{0v} - E_{nv}^1) \chi_{nv}^3 + (H_{1v} - E_{nv}^2) \chi_{nv}^2 + (H_{2N} + c_m^3 - E_{nv}^3) \chi_{nv}^1 \\ & + (H_{3N} + \sigma_{3N} - E_{nv}^4) \chi_{nv}^0 + \xi \langle^1n| H_{0v} - E_{nv}^1 \} F_{nv}^2 \rangle = 0 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} & (H_{0v} - E_{nv}^1) \chi_{nv}^4 + (H_{1v} - E_{nv}^2) \chi_{nv}^3 + (H_{2N} + c_m^3 - E_{nv}^3) \chi_{nv}^2 \\ & + (H_{3N} + \sigma_{3N} - E_{nv}^4) \chi_{nv}^1 + (H_{4N} + \sigma_{4N} - E_{nv}^5) \chi_{nv}^0 + \xi \langle^1n| H_{0v} - E_{nv}^1 \} F_{nv}^3 \rangle \\ & + \xi^2 \langle^2n| H_{0v} - E_{nv}^1 \} F_{nv}^2 \rangle + (H_{1v} - E_{nv}^2) \xi \langle^1n|\xi\} F_{nv}^2 \rangle = 0 \end{aligned}$$

On voit que la seule différence par rapport au chapitre II - 3) est que les fonctions correctives à  $\chi^4$  et  $\chi^3$  n'existent plus, mais que les termes correspondants sont inclus dans les corrections finales. Celles-ci peuvent sembler plus difficiles à calculer, mais un artifice de calcul permet au contraire d'abrégier leur recherche. Pour cela, on tient compte de la

dépendance des  $F$  par rapport aux  $\chi$  nucléaires et on regroupe les termes qui rendent plus aisé le calcul. Ainsi, remarquant que  $|F_{nv}^2\rangle$  s'exprime sous la forme  $Cte \times \frac{\partial \chi^0}{\partial \xi} nv$  et sachant que  $(H_{ov} - E_{nv}^1) \chi_{nv}^0 = \hat{\theta} \chi_{nv}^0 = 0$ , on doit évaluer  $\hat{\theta} \frac{\partial}{\partial \xi} \chi_{nv}^0$ . Si on utilise le commutateur  $(\hat{\theta} \frac{\partial}{\partial \xi}) = \hat{u}$  on en déduira que ce terme vaut  $\hat{u} \chi_{nv}^0$ . Or, puisque  $H_{ov}$  possède le terme  $a_0 \xi^2$ ,  $\hat{u} = -2 a_0 \xi$  et le terme correctif non adiabatique d'ordre quatre (ordre trois nucléaire) sera donc en  $\xi^2$ . Des remarques similaires peuvent être opérées à l'ordre suivant où le calcul s'avère beaucoup plus complexe, le calcul de  $|F_{nv}^3\rangle$  étant beaucoup plus difficile particulièrement pour ce qui est de sa dépendance vis à vis de  $\chi^0$ ; en effet, en plus des termes en  $\chi^0$  et en  $\xi \frac{\partial \chi^0}{\partial \xi}$ , apparaissent les termes en  $F^2$ , donc en  $\frac{\partial \chi^0}{\partial \xi}$  et en particulier le dernier de ceux-ci qui fait intervenir la différence  $U_n^1(\xi) - U_n^1(\xi)$ . Or,  $U_n$ , qui a la forme  $a_0' \xi'^2 (1 + a_1' \xi' + \dots)$  s'écrira  $\alpha \xi + \beta \xi^2 + \gamma \xi^3$  puisque  $r_e' \neq r_e$  (voir pour plus de détails sur le sujet [40]). Selon l'état électronique  $n'$  considéré,  $U_n^1 - U_n^1$  pourra donc avoir pour valeur dominante un terme en  $\xi$  ou un terme en  $\xi^2$  (éventuellement les deux et même pour un état à  $r_e' \neq r_e$  et  $a_0' \neq a_0$  passer dans l'ordre suivant), ce qui augmentera les possibilités. On trouve finalement comme termes correctifs, outre l'élément adiabatique en  $\xi^2$  des termes en  $\xi^2$ ,  $\xi$ ,  $\xi^2 \frac{\partial}{\partial \xi}$ ,  $\xi^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}$  et  $\xi^4$ .

On voit donc que le regroupement en un seul ensemble d'opérateurs de tous les termes adiabatiques au lieu de deux (fonction d'onde et opérateurs) simplifie le problème au lieu de le compliquer et on peut imaginer ce traitement étendu aux ordres supérieurs avec ensuite nécessité de résolution de déterminants séculaires.

Cette méthode, sans pouvoir éviter certains calculs, permet néanmoins d'obtenir assez rapidement l'équation de perturbation d'un ordre donné et s'avère donc particulièrement utile à ce niveau et plus facilement maniable que le long développement qui constituait la méthode du chapitre précédent comme celle de B-O. C'est cette méthode qui nous semble donc la plus intéressante pour l'étude ultérieure éventuelle des termes d'interaction électronique-nucléaire d'ordre élevé; elle serait par ailleurs parfaitement transposable, à l'aide d'aménagements très limités, au domaine polyatomique.

Signalons enfin que cette façon de traiter le problème est parfaitement utilisable pour la molécule de  $H_2$ , le classement en ordres, différent de celui développé ci-dessus, étant opéré lui aussi à partir des équations fondamentales initiales 1' et 2'.

II - 5) CALCUL DE LA CONTRIBUTION A L'ENERGIE ; METHODE DE LA TRANSFORMATION DE CONTACT.

Une fois obtenus les hamiltoniens des divers ordres, on peut calculer les énergies correspondantes suivant les méthodes usuelles du calcul de perturbation. Ici, plutôt que pratiquer un calcul de perturbation direct qui s'avérerait vite pénible à mener (voir (41)) on diagonalisera en V les premiers hamiltoniens grâce à des transformations de contact (40), (43), (33b), transformations opérées grâce à des matrices unitaires de la forme :

$$T = e^{iKS} \text{ avec } S \text{ matrice hermitique.}$$

Le hamiltonien transformé une fois s'écrira (17)

$$H' = e^{iKS_1} H e^{-iKS_1} = H_0 + \kappa H'_1 + \kappa^2 H'_2 + \dots$$

La fonction  $S_1$  sera choisie de façon que  $H'_1$  soit diagonal par rapport à V.

On diagonalisera ensuite le hamiltonien du second ordre grâce à une seconde matrice, de la forme cette fois  $e^{iK^2 S_2}$  pour obtenir cette fois (44)

$$H'' = e^{iK^2 S_2} H e^{-iK^2 S_2} = H_0 + \kappa H'_1 + \kappa^2 H'_2 + \kappa^3 H'_3 + \dots$$

La fonction  $S_1$  requise dans le cas diatomique (45) vaudra :

$$S_1 = - \left( \frac{B_e}{2w_e} \right)^{\frac{1}{2}} a_1 \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{P}{\hbar} \right)^3 + \frac{pq^2 + q^2 p}{2\hbar} \right]$$

Il en résulte :  $H'_1 = 0$

$$H'_2 = B_e \left[ \left( \frac{P}{\hbar} \right)^2 + \left( a_2 - \frac{3}{4} a_1^2 \right) q^4 - \frac{3}{4} a_1^2 \left( \frac{p^2 q^2 + q^2 p^2}{\hbar^2} \right) + c_{2,0} - \frac{a_1^2}{2} \right]$$

$$H'_3 = \left( \frac{2B_e^3}{w_e} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ a_1^3 \left( \frac{qp^3 + p^3 q}{\hbar^4} \right) + \left( \frac{a_1^3}{2} - 2a_1 a_2 \right) \left( \frac{q^3 p^2 + p^2 q^3}{\hbar^2} \right) + (a_3 + a_1^3 - 2a_1 a_2) q^5 \right. \\ \left. + \left( \frac{2B_e}{w_e} \right)^{\frac{1}{2}} a_4 q^6 + (c^3 - 4a_1 a_2) q - 2q \left( \frac{P}{\hbar} \right)^2 + d^3 p^2 \right\}$$

et pour  $H'_4$  une expression plus compliquée calculée à partir de

$$H_4 + i [S, H_3] - \frac{1}{4} [S, [S, H_2 + H'_2]]$$

La fonction  $S_2$  appropriée à la seconde transformation vaudra :

$$S_2 = -\frac{3B_e}{16\omega_e} \left( a_2 - \frac{5}{4} a_1^2 \right) \left( \frac{p^3 q + q p^3}{\hbar^3} \right) - \frac{5}{16} B_e \omega_e \left( a_2 - \frac{9}{20} a_1^2 \right) \left( \frac{p q^3 + q^3 p}{\hbar} \right)$$

Elle conduit à :

$$H''_2 = B_e \left\{ \left( \frac{P}{\hbar} \right)^2 + \frac{1}{8} \left( 3a_2 - \frac{15}{4} a_1^2 \right) \left[ \left( \frac{P}{\hbar} \right)^4 + \frac{p^2 q^2 + q^2 p^2}{\hbar^2} + q^4 \right] + c_{2,0} \right\}$$

$$H''_3 = H'_3$$

$H''_4$  est calculé à partir de  $H'_4 + \frac{i}{2} (S_2, H'_2 + H''_2)$  et a une expression plus complexe que nous ne développons pas ici.

$H'_1$  étant nul et  $H''_2$  diagonal en  $V$ , le calcul de perturbation pratiqué sur  $H'$  se réduira, jusqu'à l'ordre quatre qui nous intéresse, au calcul des éléments diagonaux des divers ordres du développement de cet opérateur.

On trouve finalement :

$$E_v^0 = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_{vJ}^2 = B_e J(J+1) + \frac{B_e}{2} \left( 3a_2 - \frac{15}{4} a_1^2 \right) \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{B_e}{8} \left( 3a_2 - \frac{7}{4} a_1^2 \right) + B_e c_{2,0}$$

$$E_v^3 = d_{10}^3 \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_{vJ}^4 = \left( \gamma_{10}^4 + d_{10}^4 \right) \left( v + \frac{1}{2} \right) + d_{20}^4 \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \gamma_{30}^4 \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \frac{6B_e^2}{\omega_e} (1 + a_1) \left( v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) + c_{4,-}$$

$$\text{Où } \gamma_{10}^4 = \frac{B_e^2}{4\omega_e} \left( 25a_4 - \frac{95}{2} a_1 a_3 - \frac{67}{4} a_2^2 + \frac{45}{8} a_1^2 a_2 - \frac{115}{64} a_1^4 \right)$$

$$\text{et } \gamma_{30}^4 = \frac{B_e^2}{2\omega_e} \left( 10a_4 - 35a_1 a_3 - \frac{17}{2} a_2^2 + \frac{225}{4} a_1^2 a_2 - \frac{705}{32} a_1^4 \right) \neq \gamma_{30}$$

sont des termes du développement de Dunham de l'énergie :

$$E_{vJ} = \sum_{ij} Y_{ij} (v+1/2)^i J^j (J+1)^j$$

Le premier constituant la correction (d'ordre 4) à  $\omega_e$  dans  $Y_{10} = \omega$

Ces résultats nous montrent donc qu'en plus des termes usuels apparaissent des termes d'interaction dont les effets seront les suivants :

Correction à  $\omega_e$  de  $d_{10}^3 + d_{10}^4$  en plus du  $\gamma_{10}^4$  usuel

Correction à  $-\omega_e x_e$  (terme en  $(v + \frac{1}{2})^2$ ) de  $d_{20}^4$

On peut développer le même calcul dans le cas de  $H_2$  ; seul le terme  $d_{10}^4$  sera alors obtenu.

## II - 6) COMPARAISON AVEC LES TRAVAUX DE HERMAN ASGHARIAN - CONSEQUENCES

Dans un article récent [46] RM. HERMAN et A. ASGHARIAN ont développé une méthode cherchant à évaluer les termes décrivant les niveaux d'énergie de l'ordre de  $\frac{m}{M}$  fois les valeurs de B-O dans le cas des états  $^1\Sigma$  des molécules diatomiques. Ils écrivent la fonction d'onde  $\psi$  sous la forme :

$$\sum_{\lambda k} C_{\lambda k} \varphi_{\lambda}^{\lambda} x_k^{\lambda}$$

et après diverses suppositions aboutissent à :

$$\sum_{\lambda k} C_{\lambda k} \left\{ \varphi_{\lambda}^{\lambda} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + E_{\lambda}^{\lambda}(R) - E \right] x_k^{\lambda}(R) - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_R \varphi_{\lambda}^{\lambda} \nabla_R x_k^{\lambda}(R) \right\} = 0$$

leur équation de Schrödinger nucléaire effective s'écrit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \left( 1 + \frac{m}{M} g_1^e(R) \right) \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{m}{M_p} \left[ (g_2^e(R) - g_1^e(R)) \frac{\partial^2}{\partial R^2} + g_3^e(R) \frac{\partial}{R \partial R} \right] + E_{\lambda}^{\lambda}(R) - E_{\lambda k}^{\lambda} \right] x_k^{\lambda}(R) = 0$$

où  $\frac{m}{M_p} g_1^e = \frac{2\hbar^2}{M} \sum_{\lambda'} \frac{|\langle \lambda' | \nabla | \lambda \rangle|^2}{E_{\lambda'} - E_{\lambda}}$

ou même chose en Y

l'expression de  $\frac{m}{M_p} g_2^e$  correspond à celle de  $g_1^e$  avec Z au lieu de X

$$\frac{m}{M_p} g_3^e = \frac{\hbar^2 R}{M} \sum_{\lambda'} \frac{\langle \lambda' | \nabla_z | \lambda \rangle \frac{\partial}{\partial Z} \langle \lambda' | \nabla_z | \lambda \rangle}{E_{\lambda'} - E_{\lambda}}$$

Enfin, éliminant le mouvement de rotation et incluant l'effet des termes correctifs dans la fonction d'onde vibrationnelle en écrivant :

$$R_{vJ}^{\lambda}(R) = \frac{1}{R} S_{vJ}^{\lambda}(R) \exp \left\{ \frac{m}{M_p} \int_R^{\infty} \frac{dR}{R} (g_1(R) - g_2(R) + g_3(R)) \right\}$$

Ils obtiennent finalement l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_{ot}} \left(1 + \frac{m}{M_p} g_2(R_e)\right) \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \left[1 + \frac{m}{M_p} (g_1(R) - g_2(R) + g_2(R_e))\right]}{2M_{ot} R^2} \right\} J(J+1) \\ + \left(1 - \frac{m}{M_p} [g_2(R) - g_2(R_e)]\right) E'_J(R) + \frac{m}{M_p} (g_2(R) - g_2(R_e)) E_{\lambda J} \left. \right\} S_{\lambda J}^1(R) = E_{\lambda J} S_{\lambda J}^1(R)$$

Où  $M_{ot} = M \left(1 + \frac{m}{M_p} g_1^e(R)\right)$

qui présente quelques similitudes avec notre équation globale.

Il faut cependant noter que Herman et Asgharian font un certain nombre d'approximations dans l'établissement de leurs formules.

Cherchant en effet à avoir essentiellement une vue globale du problème, ils limitent au départ leurs investigations au terme de correction de perturbation d'ordre deux en écrivant un hamiltonien de perturbation

$$\mathcal{H}' = -\frac{\hbar^2}{M} \nabla_R^e \nabla_R^N$$

qui élimine artificiellement toutes les corrections d'ordre supérieur. Ensuite, obtenant dans leur terme de perturbation d'ordre deux des dénominateurs de la forme  $E_{\lambda'k'} - E_{\lambda k}$ , ils assimilent cette expression à  $E_{\lambda} - E_{\lambda}$ , ce qui semble difficilement justifiable, surtout dans la mesure où ils écrivent pour cela  $E_{k'} - E_k/E_{\lambda} = E_{\lambda}$  de l'ordre de  $\frac{m}{M}$ , ce qui ne serait vrai que pour des nombres  $k$  de rotation mais qui est faux pour la vibration ou l'ordre de grandeur correct est  $\left(\frac{m}{M}\right)^{1/3}$ . Enfin,  $E_{\lambda'} - E_{\lambda}$  est dans leur calcul la valeur indépendante de  $R$ , ce qui n'est pas correct, puisque cette façon d'opérer ne tient pas compte d'un effet important (voir influence de  $U_n^1 - U_n^1$  dans notre calcul) Diverses autres suppositions sont en outre faites, de moindre importance.

Leur résultat final est très intéressant dans la mesure où il permet d'obtenir les corrections d'interaction sur les coefficients quelque soit l'ordre de ceux-ci puisqu'un calcul de perturbation global initial a été pratiqué. Cependant, le nombre des approximations faites pour cela limite la rigueur de la méthode. La façon la plus claire de s'en rendre compte consiste à remarquer que les corrections auxquelles ils aboutissent ont toutes pour ordre de grandeur  $\frac{m}{M}$  fois le terme corrigé. Or, notre étude montre que la correction à  $\omega_e x_e$  est en  $\left(\frac{m}{M}\right)^{2/3}$  fois cette valeur, ce qui est une exception aux résultats de Herman et Asgharian et laisse en présumer beaucoup d'autres pour les coefficients ultérieurs. Ceci n'est pas très étonnant dans la mesure où ces deux auteurs ne tiennent pas compte des effets de couplage des ordres

BUS  
LILLE



supérieurs de  $F_{nv}$  qui constituent effectivement une grosse difficulté.

Dans un article antérieur [47], Herman et Asgharian utilisent leurs résultats pour l'étude de la correction électronique-nucléaire au coefficient  $Y_{02}$  (qui est en  $J^2(J+1)^2$ ) du développement de Dunham de l'état  $^1\Sigma$  de HCl. Pour cela, ils calculent à l'aide des valeurs expérimentales de sept autres coefficients et des formules de Dunham qui relient ces coefficients une valeur théorique qu'ils comparent avec la valeur expérimentale. La différence entre ces deux valeurs est ensuite comparée avec la correction à l'approximation de B-O qui selon leurs calculs s'exprime sous la forme :

$$\delta Y_{02} = -\frac{4B_e^2}{\omega_e^2} \epsilon_{\text{Théo}} = -\frac{4B_e^2}{\omega_e^2} \frac{m}{M_p} \left[ g_2(R_e) - g_1(R_e) - R_e \left( \frac{dg_1(R)}{dR} \right)_{R=R_e} \right]$$

les deux derniers termes sont calculés à partir des résultats de NESBET [48] sur les orbitales électroniques de HCl par une méthode variationnelle. Le calcul de  $g_2$  est plus empirique.

Ce calcul est le seul à notre connaissance à avoir traité le couplage électronique-nucléaire dans un cas autre que la molécule d'hydrogène (ou ses dérivés isotopiques). Il fait apparaître une valeur :

$$\epsilon_{\text{Théo}} \approx -0,29 \cdot 10^{-3}$$

Le  $\epsilon$  déduit des valeurs expérimentales vaut  $\epsilon_{\text{exp}} = -0,65 \cdot 10^{-3}$ .

Les auteurs admettent ne pouvoir expliquer la marge importante entre ces deux résultats, même compte tenu des diverses erreurs possibles.

En outre, ils expliquent au début de leur article que la différence entre les  $Y_{ij}$  déduits de l'approximation de B-O (calculés à partir des formules de Dunham) et les  $Y_{ij}$  expérimentaux doit être de l'ordre de  $\frac{m}{M}$ , donc de  $10^{-3}$  pour HCl et que pratiquement  $Y_{02}$  (qui est une constante purement rotationnelle) est la seule valeur où cet ordre de grandeur est respecté, la différence étant supérieure à cette valeur pour les autres  $Y_{ij}$ .

Ces remarques concordent parfaitement avec nos conclusions sur l'ordre de grandeur des corrections aux  $Y_{ij}$ , l'ordre de grandeur  $\left(\frac{m}{M}\right)^{2/3}$  (soit environ 1 % pour HCl) obtenu dès  $Y_{20} = -\omega_e x_e$  semblant des plus probables pour les coefficients suivants. Le fait que le terme rotationnel est le moins affecté est aussi un argument dans ce sens.

Pour ce qui est de la différence entre les valeurs numériques que trouvent Herman et Asgharian, il semble qu'une des raisons majeures que l'on

peut avancer est l'impossibilité d'utiliser les formules de Dunham pour un calcul rigoureux de  $Y_{O_2}$ . En effet, notre calcul du chapitre précédent nous a montré que la correction non BO à  $\omega_e$ , soit  $d_{10}^3$ , se trouvait à l'ordre trois (donc en  $\frac{m}{M}$ ) alors que la correction de Dunham (B-O)<sub>1</sub> terme  $\gamma_{10}^4$  était à l'ordre quatre (donc en  $\frac{B^2}{\omega}$ ). La chose est encore plus grave pour  $\omega_e \times_e$  où la correction non BO est d'ordre deux (en  $\frac{B}{\omega}$ ) alors que la correction de Dunham est encore d'ordre quatre (en  $\frac{B^2}{\omega^2}$ ) ainsi que pour les coefficients suivants. On voit qu'il reste alors peu de sens à calculer rigoureusement les coefficients d'ordre supérieurs à l'aide de ceux des autres ordres dans la mesure où les formules qui établissent ceux-ci ne tiennent pas compte de corrections plus grandes que celles qui y figurent. La précision à attendre sur une valeur telle que le  $Y_{O_2}$  théorique est donc assez restreinte et le terme  $\epsilon_{exp}$  semble peu sûr à notre sens.

En conclusion, la méthode développée par Herman et Asgharian est susceptible de rendre compte de l'interaction nucléaire-électronique même pour des termes petits du développement de l'énergie ; par contre, ne tenant pas compte de façon suffisante des termes de couplage non adiabatique, elle manque de rigueur. Néanmoins, une prise en considération plus approfondie des énergies électroniques et une éventuelle extension à l'ordre trois du calcul de perturbation initial (ce qui s'avérerait certainement beaucoup plus difficile) pourrait réduire cet inconvénient.

La méthode que nous proposons s'avère plus rigoureuse mais demeure limitée aux premiers ordres et quoique fournissant des renseignements théoriques intéressants semble peu utilisable pour des calculs pratiques.

## CONCLUSION

Le renseignement principal qui nous fournit cette étude est que l'influence des corrections de couplage électronique-nucléaire aux coefficients exprimant les énergies moléculaires est plus grande qu'on a l'habitude de le supposer en prenant pour ordre de grandeur  $\frac{m}{M}$ , sauf en ce qui concerne la molécule d'hydrogène et les molécules alcalines. Ceci vient essentiellement de l'importance des corrections non adiabatiques très souvent négligées dans les études précédentes. Il semble que la même remarque soit valable pour les molécules polyatomiques puisque le classement y est le même et quoique nous ne puissions développer pratiquement des calculs dans ce cas, la méthode que nous avons donnée s'applique aux seuls états électroniques fondamentaux. Notre étude est relative au cas de nombres quantiques  $V$  et  $J$  faibles, mais on pourrait aisément étendre le calcul aux autres cas. Quoique n'ayant aucun renseignement sur les données électroniques et en ne faisant qu'une supposition sur le développement de la fonction d'onde  $\phi_n(n,x)$  de ce problème, nous avons comme nous l'espérions trouvé la forme et l'ordre de grandeur des premiers termes de couplage dans le calcul de vibration-rotation. Toutefois, malgré les conclusions théoriques auxquelles nous aboutissons qui semblent conformes aux rares données expérimentales [45] sur le sujet, il semble que cette méthode ne soit pas susceptible de pouvoir aboutir à une application aux problèmes expérimentaux dans un avenir proche. La complexité du problème de couplage électronique-nucléaire en est la cause principale, la possibilité d'évaluer dans les coefficients  $Y_{ij}$  de développement de l'énergie la part de la correction de couplage nous semblant assez restreinte, les données de vibration-rotation n'étant pas appropriées à ce calcul (voir notre critique à la déduction de  $Y_{02}$  théorique par Herman et Asgharion dans le chapitre II-6) et les données électroniques étant souvent trop limitées ; néanmoins, dans le cas d'une connaissance suffisante du problème électronique, un calcul combiné est envisageable. Par ailleurs, le calcul théorique développé suivant notre méthode nécessiterait rapidement la résolution de déterminants séculaires de perturbation assez complexes. Une méthode du type de celle développée par Herman et Asgharion, avec les améliorations qui seraient susceptibles d'y être apportées (voir nos critiques à cette méthode dans le chapitre II-6) et en particulier en prenant pour équations de départ les formules 1' et 2' du chapitre II-4, s'avérerait plus utilisable pratiquement ; elle se heurterait cependant aux mêmes difficultés dans l'utilisation des données expérimentales.

Enfin, compte-tenu de notre pessimisme pour l'étude du cas diatomique, il nous semble très difficile d'entrevoir actuellement des applications pratiques au cas des molécules polyatomiques, les difficultés signalées au chapitre I 5 et surtout le manque de renseignements sur les données électroniques venant dans ce cas s'ajouter aux difficultés dont nous venons de faire part. Il nous semble donc difficile de rendre compte de l'interaction électronique-nucléaire dans ce cas autrement que par des calculs purement théoriques aboutissant à la forme et à l'ordre de grandeur des premiers termes correctifs, analogues à ceux que nous avons développés ici. Par contre, la détermination pratique des coefficients correctifs semble difficile à partir des données expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

- |1| A. MESSIAH Mécanique quantique Dunod PARIS (1959)  
(a) Ch. XVII, II  
(b) Ch. XVIII, II 13  
(c) Ch. XVIII, II 14,15
- |2| D. MICHA J Chem Phys 41-7 (1964) 1947
- |3| G. BREIT Phys Rev 34 (1929) 553, 36 (1930) 383, 39 (1932) 616  
J O HIRSCHFELDER, CF CURTISS, R B BIRD "Molecular Theory of Gases and Liquids" Wiley New-York (1964) p. 1044  
T ITOH Rev Mod Phys 37 (1965) 159  
W J MEATH, J O HIRSCHFELDER, J Chem Phys 44 (1966) 3197
- |4| H A JAHN, E TELLER Proc Roy Soc (London) A 161 (1937) 220  
H C LONGUET-HIGGINS in "Advances in spectroscopy" Vol II, Interscience Publisher, New-York (1961) 429  
MHL PRYCE, U OPIK, H.C LONGUET-HIGGINS, R A SACK Proc Roy Soc (London) A 224-1236 (1958) 1  
W MOFFIT, A D LIEHR Phys Rev 106 (1956) 1195
- |5| E RENNER Z Physik 92 (1934) 172
- |6| M BORN, J R OPPENHEIMER Ann Physik 84 (1927) 457
- |7| M BORN Göttingen Nachr math Phys KL II a n° 6 (1951) 1
- |8| M BORN, K HUANG "Dynamical Theory of crystal lattices" Oxford University Press New-York (1954)  
(a) Appendice VIII P.406  
(b) Part.II Ch. IV § 14,166  
(c) Appendice VII p.402
- |9| J FRENKEL Physik Z Sowjetunion 1 (1932) 99
- |10| R DAUDEL, S BRATOZ Cahiers de Physique 75-76 (1956) 1
- |11| S BRATOZ Coll int sur calcul des fonctions d'onde moléculaires (1957) PARIS, 127
- |12| O SINANOGLU in "Modern Quantum Chemistry" II C, 204

- | 13 | W KOLOS, L WOLNIEWICZ J Chem Phys 41-12 (1964) 3663  
" " J Chem Phys 43-7 (1965) 2429  
L WOLNIEWICZ J Chem Phys 45-2 (1966) 515  
W KOLOS, L WOLNIEWICZ J Chem Phys 49-1 (1968) 404  
" " J Chem Phys 45-2 (1966) 509
- | 14 | " " Rev Mod Phys 35-3 (1963) 473
- | 15 | " " J Chem Phys 41-42 (1964) 3674
- | 16 | H AROESTE in "Advances in chemical Physics Vol VI Interscience Pub (1964) 1  
AA KISELEV Opt i Spektrosk 22 (1967) 195 [tr opt and Spectry 22(1967) 105]  
AD LIEHR Annals of Physics 1 (1957) 221
- | 17 | M GOLDSMITH, G AMAT, H H NIELSEN J Chem Phys 24-6 (1956) 1178
- | 18 | J C DOMMECENT D E A LILLE (1967) p 9
- | 19 | B PODOLSKY Phys Rev 32 (1928) p 812
- | 20 | G TARRAGO Cahiers de Physique 19(1965) p 149
- | 21 | C ECKART Phys Rev 47 (1935) p 552
- | 22 | S M FERIGLE, A WEBER Am J Phys 21 (1953) 102  
A A KISELEV, I V ABARENKOV Opt i Spektrosk 19 (1965) 834  
[tr Opt and Spectry 19(1965) 464]
- | 23 | A FROMAN J Chem Phys 36-6 (1962) 1490
- | 24 | D W JEPSEN, J O HIRSCHFELDER J Chem Phys 32 (1960) 1323
- | 25 | L SCHIFF Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill New-York 1955  
M A EL'YASHEVITCH Usp fiz Nquk SSSR 71-1 (1960) 156  
[Tr Sov Phys Usp 3-3 (1960) 440]
- | 26 | I I GOL'DMAN, V D KRIVCHENKOV Infosearch London (1960) §8 Molécules  
a) ex n°36 p 329  
b) ex n°1 et 2 p 302
- | 27 | C F CURTISS, J O HIRSCHFELDER, F T ADLER J Chem Phys 18-12 (1950) 1638
- | 28 | H H NIELSEN Rev Mod Phys 23-2 (1951) 90
- | 29 | A SAYVETZ J Chem Phys 7-9 (1939) 383
- | 30 | A A KISELEV Opt i Spektrosk 24 (1968) 181 [tr Opt and Spectry 24 (1968) 90]  
A A KISELEV Opt i Spektrosk 25 (1968) 283 [tr Opt and Spectry 25 (1968) 146]
- | 31 | PACK JO HIRSCHFELDER J Chem Phys 49-9 (1968) 4009

- [32] R de L KRONIC Band Spectra and Molecular Structure New-York (1930)  
Cambridge Univ-Press
- [33] E C KEMBLE The fundamental principles of quantum mechanics Dover Pub  
New-York (1937)
- a) Ch V 28 p 150  
b) Ch XI 48 C p 394
- [34] L LANDAU, E LIFCHITZ Mécanique Quantique Moscou (1966) Ch XI
- [35] Y P VARSHNI Rev Mod Phys 29-4 (1957) 664
- [36] J L DUNHAM Phys Rev 41 (1932) 721
- [37] G V CALDER, KRUEDEBERG J Chem Phys 49-12 (1968) 5399
- [38] YING-NAN CHIU J Chem Phys 41-10 (1964) 3235
- [39] R M HERMAN, S SHORT J Chem Phys 48-3 (1968) 1266  
J Chem Phys 50-1 (1969) 572
- S SCHLIER Fortsch Physik 9 (1961) 455
- R M HERMAN, R F WALLIS J Chem Phys 23-4 (1955) 637
- [40] I SANDEMAN Proc Roy Soc Edingurgh 60 (1940) 210
- [41] J E KILPATRICK J Chem Phys 30-3 (1959) 801
- [42] J H VAN VLECK Phys Rev 33 (1929) 467
- [43] S MAES, G AMAT Cah Physique 83 (1957) 277
- [44] G AMAT, HH NIELSEN J Chem Phys 27-4 (1957) 845
- [45] H HANSON, W H SHAFFER, H H NIELSEN, J WAGGONER J Chem Phys 27 (1957) 40  
MR. ALIEV, VT ALEKSANAYAN Opt i Spekstrosk 24 (1968) 520 |  
Opt and Spectry 24 (1968) 273|
- [46] R M HERMAN A ASGHARIAN J Mol Spectry 19 (1966) 305
- [47] R M HERMAN A ASGHARIAN J Chem Phys 45-7 (1966) 2433
- [48] R K NESBET J Chem Phys 41 (1964) 100

