



**HAL**  
open science

## La bande $\nu_2 + \nu_3$ du méthane B. Etude théorique et interprétation

Jean-Claude Hilico

► **To cite this version:**

Jean-Claude Hilico. La bande  $\nu_2 + \nu_3$  du méthane B. Etude théorique et interprétation. Journal de Physique, 1970, 31 (4), pp.289-300. 10.1051/jphys:01970003104028900 . jpa-00206906

**HAL Id: jpa-00206906**

**<https://hal.science/jpa-00206906>**

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

## LA BANDE $\nu_2 + \nu_3$ DU MÉTHANE B. ÉTUDE THÉORIQUE ET INTERPRÉTATION (\*)

par Jean-Claude HILICO

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Dijon (\*\*)

(Reçu le 10 novembre 1969)

**Résumé.** — Un schéma de couplage convenable des fonctions d'ondes met en évidence les deux sous-niveaux vibrationnels. Une extension tensorielle de  $T_d$  dans  $O(3)$  pour les fonctions d'ondes aussi bien que pour les opérateurs permet une formulation particulièrement simple de la matrice hamiltonienne du niveau excité et une quantification des sous-niveaux d'énergie de rotation-vibration. Les règles de sélection concernant les indices quantiques introduits sont établies. Cette étude permet l'attribution d'une centaine de raies à des transitions et une première détermination de la valeur des paramètres moléculaires relatifs à ce niveau.

**Abstract.** — In the case of the  $\nu_2 + \nu_3$  combination level of  $CH_4$ , the separation of the  $F_1$  and  $F_2$  vibrational substates is not small compared with the splittings which arise from the rotation-vibration interactions. A coupling-scheme is chosen on account of this hypothesis. The detailed calculations exploit the spherical as well as tetrahedral tensor formalism and give quite simple formulas for matrix elements of the hamiltonian. At this time, it is possible to make definite assignments for hundred observed lines and to obtain approximate values for the molecular parameters involved.

**Introduction.** — L'étude des niveaux d'énergie de vibration-rotation du méthane nécessite un recours constant aux propriétés de symétrie moléculaire. Celui-ci est assuré par l'utilisation systématique de tenseurs irréductibles relatifs au groupe  $O(3)$  ou à son sous-groupe  $T_d$ . Le passage par  $O(3)$  permet de traiter des interactions de rotation-vibration, essentiellement tétraédriques, dans une première approximation sphérique. Le point de départ de ce travail est la forme de référence, complètement tensorielle que nous avons définie dans une précédente étude [1] où sont précisées en outre : les symétries dans  $T_d$  et  $O(3)$  des fonctions d'ondes et opérateurs relatifs aux systèmes élémentaires (rotateur et oscillateurs) et les techniques assurant une liaison tensorielle entre groupe et sous-groupe. Avant d'aborder l'interprétation de la bande  $\nu_2 + \nu_3$  nous étudierons dans une première partie la matrice hamiltonienne du niveau excité.

**I. Etude théorique du niveau vibrationnel  $\nu_2 + \nu_3$  de  $CH_4$ .** — I.1 GÉNÉRALITÉS. — L'étude d'un niveau vibrationnel donné est conditionnée par le choix des fonctions d'onde. Celles-ci doivent être aussi

« proches » que possible des fonctions propres, c'est-à-dire que, dans la base qu'elles constituent, les opérateurs qui représentent les interactions les plus importantes doivent être diagonaux. Le critère de choix du couplage des fonctions d'onde élémentaires est expérimental : Le couplage est acceptable si les seuls termes diagonaux de la matrice hamiltonienne qui en résulte permettent, en toute première approximation et compte tenu des règles de sélection, de rendre compte d'une partie au moins du spectre observé.

Étudions en détail, dans le cas particulier du niveau vibrationnel  $\nu_2 + \nu_3$  du méthane, le choix du couplage des fonctions tensorielles élémentaires et les transformations de l'expression de l'opérateur hamiltonien qui permettent de calculer simplement la matrice hamiltonienne.

Pour la simplicité de l'exposé, nous ne considérons ici que le développement de l'hamiltonien au second ordre, soit :

$$H_{(2)}^* = H_0 + h_1^* + h_2^* ;$$

les calculs concernant  $h_3^*$  et  $h_4^*$  se déduisent aisément de cette étude. Le niveau vibrationnel étudié est caractérisé par les nombres quantiques :

$$v_1 = 0, \quad v_2 = 1, \quad v_3 = 1, \quad v_4 = 0 .$$

Après élimination des termes qui ne contribuent pas au niveau étudié, récrivons  $H_{(2)}^*$  en séparant les termes « scalaires », c'est-à-dire les termes construits

(\*) Ce travail constitue une partie de la Thèse de doctorat d'état ès sciences Physiques soutenue le 4 octobre 1969 devant la Faculté des Sciences de Dijon et enregistrée au C.N.R.S. sous le n° A. C. 3666.

(\*\*) Laboratoire associé au C. N. R. S.

à partir d'opérateurs tensoriels  ${}^{(s)}\mathcal{O}$  de symétrie  $\mathcal{D}^{(o_g)}$  pour  $s = 0, 3, 4$ , ou de symétrie  $A_1$  pour  $s = 2$ . (Pour  $s = 1$ , nous ne distinguons pas  $\mathcal{D}^{(o_g)}$  et  $A_1$ ) : (1)

$$H_{(2)}^* = H_s + H_t$$

avec :

$$\begin{aligned} H_s = & H_0 + A_2 ({}^{(1)}\mathcal{C}^{(A_1)})^2 + \frac{1}{2} B_2 ({}^{(2)}\mathcal{P}^{(A_1)}) + C_2 ({}^{(2)}\mathcal{Q}^{(A_1)}) + \\ & + \sqrt{2} G_2 ({}^{(1)}\mathcal{C}^{(A_1)} ({}^{(2)}\mathcal{C}^{(A_1)})) + \sum_{s=3,4} ({}^{(s)}D_2 ({}^{(s)}\mathcal{C}^{(0, A_1)})) \\ & + \sum_{s=0,3,4} \{ ({}^{(s)}H_2 ({}^{(1)}\mathcal{C}^{(A_1)} ({}^{(s)}\mathcal{C}^{(0, A_1)})) + ({}^{(s)}\mathcal{E}_2 ({}^{(s)}\mathcal{H}^{(0, A_1)})) \} \\ & + \sum_{\substack{s, s'=0,3,4 \\ s > s'}} ({}^{(s, s')}L_2 [ ({}^{(s)}\mathcal{C}^{(0)} \times ({}^{(s')} \mathcal{C}^{(0)}) ]^{(0, A_1)} ) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} H_t = & - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \frac{\hbar^2}{I^{(e)}} ({}^{(3)}\zeta [ ({}^{(0)}\mathcal{A}^{(1)} \times ({}^{(3)}\mathcal{C}^{(1)}) ]^{(0, A_1)} ) \\ & + ({}^{(0)}F_2 ({}^{(0)}\mathcal{H}^{(4, A_1)})) \\ & + ({}^{(0,3)}M [ ({}^{(3)}\mathcal{C}^{(2)} \times ({}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)}) ]^{(0, A_1)} ) \\ & + ({}^{(0,3)}N_2 [ ({}^{(3)}\mathcal{C}^{(2)} \times ({}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)}) ]^{(4, A_1)} ) \\ & + 2 ({}^{(0)}J_2 [ ({}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times ({}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}) ]^{(A_1)} ) \\ & + 2 ({}^{(3)}J_2 [ ({}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times ({}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}) ]^{(A_1)} ({}^{(2)}). \end{aligned} \quad (2)$$

1.2 CHOIX DES FONCTIONS D'ONDE. — Le niveau de combinaison  $\nu_2 + \nu_3$ , de symétrie  $E \times F_2$  se décompose en deux sous-niveaux vibrationnels de symétries respectives  $F_1$  et  $F_2$ . Supposons que pour les faibles valeurs du nombre quantique rotationnel  $J$ , l'interaction entre les deux oscillateurs excités soit plus importante que l'interaction vibration-rotation. Voici comment nous construisons les fonctions de base :

A) Par un couplage relativement à  $T_d$ , nous obtenons d'abord les fonctions de base vibrationnelles des deux sous-niveaux, soit explicitement :

$$\begin{aligned} ({}^{(v)}\psi^{(F_2)}) &= [ ({}^{(2)}\psi^{(E)} \times ({}^{(3)}\psi^{(F_2)}) ]^{(F_2)} \\ ({}^{(v)}\psi^{(F_1)}) &= [ ({}^{(2)}\psi^{(E)} \times ({}^{(3)}\psi^{(F_2)}) ]^{(F_1)}. \end{aligned} \quad (3)$$

B) Les fonctions précédemment définies sont tensorielles relativement au groupe  $T_d$ . Elles forment des bases pour les représentations irréductibles  $F_1$  et  $F_2$  de ce groupe. La représentation irréductible  $\mathcal{D}^{(1_g)}$  (resp.  $\mathcal{D}^{(1_u)}$ ) du groupe  $O(3)$  étant orientée par rapport à la représentation irréductible  $F_1$  (resp.  $F_2$ ) du sous-groupe  $T_d$ , les matrices de  $\mathcal{D}^{(1_g)}$  (resp.  $\mathcal{D}^{(1_u)}$ ) qui sont associées à une opération de symétrie commune aux

deux groupes sont identiques aux matrices correspondantes de la représentation  $F_1$  (resp.  $F_2$ ).

Considérant, par extension, que les fonctions

$$({}^{(v)}\psi^{(F_1)}) \quad \text{et} \quad ({}^{(v)}\psi^{(F_2)})$$

ont les symétries  $\mathcal{D}^{(1_g)}$  et  $\mathcal{D}^{(1_u)}$ , nous les couplons, relativement à  $O(3)$ , aux fonctions rotationnelles et nous obtenons les fonctions de base : (3)

$$\begin{aligned} \psi^{(R_g)} &= [ ({}^{(v)}\psi^{(1_u)} \times ({}^{(0)}\psi^{(J_u)}) ]^{(R_g)} \\ \psi^{(R_u)} &= [ ({}^{(v)}\psi^{(1_g)} \times ({}^{(0)}\psi^{(J_u)}) ]^{(R_u)} \end{aligned} \quad (4)$$

où :

$$({}^{(v)}\psi^{(1_u)}) \equiv ({}^{(v)}\psi^{(F_2)}) \quad \text{et} \quad ({}^{(v)}\psi^{(1_g)}) \equiv ({}^{(v)}\psi^{(F_1)})$$

et où le nombre quantique  $R$  prend les valeurs :  $J - 1, J$  ou  $J + 1$ .

Les fonctions d'onde d'approximation zéro étant ainsi choisies, calculons, en deux étapes, les éléments matriciels des opérateurs de  $H_{(2)}^*$ .

1.3 CALCUL DES ÉLÉMENTS MATRICIELS VIBRATIONNELS. — Les éléments matriciels des opérateurs vibrationnels se calculent aisément si l'on peut appliquer la formule : [2]

$$\begin{aligned} (E, F_2, C \parallel [ ({}^{(3)}\mathcal{O}^{(C_3)} \times ({}^{(2)}\mathcal{O}^{(C_2)}) ]^{(C_v)} \parallel E, F_2, C') = \\ = ([C] [C'] [C_v])^{1/2} \times \begin{pmatrix} E & E & C_2 \\ F_2 & F_2 & C_3 \\ C' & C & C_v \end{pmatrix} \times \\ \times (E \parallel ({}^{(2)}\mathcal{O}^{(C_2)} \parallel E) (F_2 \parallel ({}^{(3)}\mathcal{O}^{(C_3)} \parallel F_2)) \end{aligned} \quad (5)$$

où  $C_2, C_3, C_v$  désignent des symétries de  $T_d$ ;  $C$  et  $C'$  sont  $F_1$  ou  $F_2$ ;  $E$  et  $F_2$  désignent les symétries des niveaux excités des deux oscillateurs couplés et remplacent les nombres quantiques :

$$\begin{aligned} \nu_2 = 1 \quad \text{et} \quad |l_2| = 1 \quad \text{pour } E, \\ \nu_3 = 1 \quad \text{et} \quad l_3 = 1 \quad \text{pour } F_2. \end{aligned}$$

Nous devons donc :

a) Substituer aux opérateurs  $({}^{(3)}\mathcal{O}^{(k_3)})$  qui figurent dans l'hamiltonien de référence et qui sont définis tensoriellement relativement à  $O(3)$ , des opérateurs  $({}^{(3)}\mathcal{O}''^{(k_3, C_3)})$  qui leur sont équivalents et qui sont tensoriels relativement à  $T_d$ . Les tenseurs  $({}^{(3)}\mathcal{O}^{(k_3)})$  étant orientés relativement à  $T_d$ , cette opération est une simple décomposition en somme directe, par exemple : [1]

$$\begin{aligned} ({}^{(3)}\mathcal{O}^{(0)}) &\equiv ({}^{(3)}\mathcal{O}^{(0, A_1)}) \\ ({}^{(3)}\mathcal{O}^{(1)}) &\equiv ({}^{(3)}\mathcal{O}^{(1, F_1)}) \\ ({}^{(3)}\mathcal{O}^{(2)}) &\equiv ({}^{(3)}\mathcal{O}^{(2, E)} \oplus ({}^{(3)}\mathcal{O}^{(2, F_2)}). \end{aligned} \quad (6)$$

(1) L'indice  $s$  caractérise le système élémentaire considéré :  $s = 0$  correspond au rotateur,  $s = 1$  à la vibration non dégénérée (symétrie  $A_1$ ),  $s = 2$  à la vibration doublement dégénérée ( $E$ ),  $s = 3$  ou  $4$  aux vibrations triplement dégénérées ( $F_2$ ).

(2) Dans les formules (1) et (2), les tenseurs sphériques ont tous la symétrie  $g$  et l'indice  $g$  a été omis.

(3) Les fonctions d'onde « totales » sont obtenues par multiplication des fonctions  $\psi^{(R_u)}$  et  $\psi^{(R_g)}$  définies par la formule (4), par les fonctions « scalaires »  $({}^{(1)}\psi (v_1 = 0))$  et  $({}^{(4)}\psi (v_4 = 0))$ .

b) Calculer les éléments matriciels réduits des opérateurs  ${}^{(3)}\theta''$  obtenus, soit : [1]

$$(F_2 \parallel {}^{(3)}\theta''^{(k_3, C_3)} \parallel F_2) = (-1) \frac{F_{F_{2z} C_3 \sigma_3}^{(1_u k_3 1_u)} F_{F_z \sigma_3}^{(2 2 0)}}{F_z} (1 \parallel {}^{(3)}\theta^{(k_3)} \parallel 1). \quad (7)$$

c) Transformer l'expression de  $H$  pour faire apparaître un premier couplage du type :

$${}^{(v)}\theta^{(C_v)} = [{}^{(3)}\theta''^{(k_3, C_3)} \times {}^{(2)}\theta^{(C_2)}]^{(C_v)}.$$

Le passage de  $\mathcal{D}^{(0g)}$  à  $A_1$  ne présentant aucune difficulté, il est inutile de récrire  $H_s$ ; considérons donc seulement  $H_t$ . Les opérateurs que nous devons découpler, relativement à  $O(3)$ , puis recoupler, relativement à  $T_d$ , sont  ${}^{(3)}\mathcal{C}^{(1)}$  et  ${}^{(3)}\mathcal{C}^{(2)}$ .

Comme l'opérateur  ${}^{(3)}\mathcal{C}^{(1)}$  est remplacé par l'opérateur  ${}^{(3)}\mathcal{C}^{(1, F_1)}$  et comme le produit direct de la représentation  $\mathcal{D}^{(1g)}$  par elle-même est isomorphe au produit de la représentation  $F_1$  par elle-même, on a simplement :

$$[{}^{(0)}\mathcal{A}^{(1)} \times {}^{(3)}\mathcal{C}^{(1)}]^{(0)} = - [{}^{(0)}\mathcal{A}^{(1, F_1)} \times {}^{(3)}\mathcal{C}^{(1, F_1)}]^{(A_1)}. \quad (8)$$

Examinons, maintenant, l'opérateur

$$[{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2)} \times {}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)}]^{(0, A_1)} = \sum_{p_2, p_2'} F_{p_2 p_2' A_1}^{(2 2 0)} [{}^{(3)}\mathcal{C}_{p_2}^{(2)} \times {}^{(0)}\mathcal{C}_{p_2'}^{(2)}] \quad (9)$$

où  $p_2 = C_2, \sigma_2$ , avec  $C_2 = E$  ou  $F_2$ .

Les symboles  $F$ , adaptés à  $T_d$ , sont nuls si

$$A(C_2, C'_2, A_1)$$

est nul, donc si  $C_2$  est différent de  $C'_2$ . Pour  $C_2$  fixe, les symboles  $F$  sont proportionnels aux symboles correspondants de  $T_d$  si bien que la somme (9) s'écrit :

$$[{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2)} \times {}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)}]^{(0, A_1)} = \alpha [{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times {}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, E)}]^{(A_1)} + \gamma [{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, F_2)} \times {}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, F_2)}]^{(A_1)}. \quad (10)$$

De la même manière :

$$[{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2)} \times {}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)}]^{(4, A_1)} = \beta [{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times {}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, E)}]^{(A_1)} + \delta [{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, F_2)} \times {}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, F_2)}]^{(A_1)}. \quad (11)$$

Les coefficients de proportionnalité entre symboles  $F$  ont pour valeur :

$$\alpha = -\delta = \sqrt{\frac{2}{5}} \quad \text{et} \quad \beta = \gamma = \sqrt{\frac{3}{5}}.$$

L'expression adaptée de  $H_t$  s'écrit alors :

$$H_t = {}^{(0)}F_2 {}^{(0)}\mathcal{A}^{(4, A_1)} + 2 {}^{(0)}J_2 [{}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times {}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}]^{(A_1)} + 2 {}^{(3)}J_2 [{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times {}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}]^{(A_1)} + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \frac{\hbar^2}{I^{(e)}} {}^{(3)}\zeta [{}^{(0)}\mathcal{A}^{(1, F_1)} \times {}^{(3)}\mathcal{C}^{(1, F_1)}]^{(A_1)} + (\alpha {}^{(0, 3)}M_2 + \beta {}^{(0, 3)}N_2) [{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times {}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, E)}]^{(A_1)} + (\gamma {}^{(0, 3)}M_2 + \delta {}^{(0, 3)}N_2) [{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, F_2)} \times {}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, F_2)}]^{(A_1)}. \quad (12)$$

Les éléments matriciels réduits des opérateurs vibrationnels figurant dans  $H_t$  sont donnés dans le tableau I.

Les éléments matriciels réduits, des opérateurs vibrationnels de  $H_s$ , nécessairement diagonaux en  $C$  et indépendants de  $C$ , se déduisent de la formule (5) qui se simplifie puisque  $C_2, C_3$  et  $C_v$  sont  $A_1$  :

$$(E, F_2, C \parallel [{}^{(3)}\theta^{(0, A_1)} \times {}^{(2)}\theta^{(A_1)}]^{(A_1)} \parallel E, F_2, C) = \frac{1}{\sqrt{2}} (E \parallel {}^{(2)}\theta^{(A_1)} \parallel E) (F_2 \parallel {}^{(3)}\theta^{(0, A_1)} \parallel F_2). \quad (5')$$

Remarquons que ce premier couplage, vibrationnel, diagonalise l'opérateur  $[{}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)} \times {}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)}]^{(A_1)}$  vis-à-vis de l'indice  $C$ . Cet opérateur représente la partie principale de l'interaction entre les deux oscillateurs excités.

I.4 CALCUL DES ÉLÉMENTS MATRICIELS. — Compte tenu du choix des fonctions d'onde définies par la

TABLEAU I

Éléments matriciels réduits des opérateurs vibrationnels non scalaires

$$(E, F_2, C \parallel [{}^{(3)}\theta^{(k_3, C_3)} \times {}^{(2)}\theta^{(C_2)}]^{(C)} \parallel E, F_2, C')$$

$(C/C')$	$(F_1 \parallel F_1)$	$(F_2 \parallel F_2)$	$(F_1 \parallel F_2)$	$(F_2 \parallel F_1)$
${}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$
$[{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times {}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}]^{(A_1)}$	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
${}^{(3)}\mathcal{C}^{(1, F_1)}$	$-i\sqrt{3}$	$-i\sqrt{3}$	3i	$-3i$
${}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)}$	$-2\sqrt{2}$	$-2\sqrt{2}$	0	0
${}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, F_2)}$	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	3	$-3$

formule (4) et de la forme de l'hamiltonien définie au paragraphe précédent, les éléments matriciels (non réduits) d'un opérateur de  $H_{(2)}^*$  s'écrivent :

$$(J, l; R, p | [^{(0)}\mathcal{O}^{(k_0, C_0)} \times {}^{(v)}\mathcal{O}^{(C_v)}]^{(A_1)} | J, l'; R', p') = \sum_{\substack{q, i, q', i' \\ \sigma_0 \sigma_v}} F_{(Jl)p}^{qi(R)} F_{\sigma_0 \sigma_v}^{(C_0 C_v)(A_1)} F_{q'i'(R')}^{(Jl')p'} \times (J, q | {}^{(0)}\mathcal{O}^{(k_0, C_0)} | J, q') (C, i | {}^{(v)}\mathcal{O}^{(C_v)} | C', i') \quad (13)$$

où :

— Les indices  $q, i, p, q', i', p'$  sont des indices triples, de la forme  $(n, C, \sigma)$ , caractérisant les composantes tétraédriques des représentations irréductibles sphériques  $\mathcal{D}^{(J)}, \mathcal{D}^{(l)} \dots$  correspondantes.

— Les indices  $l$  et  $l'$  sont  $1_u$  ou  $1_g$  selon que  $C$  et  $C'$  sont  $F_2$  ou  $F_1$  respectivement. L'indice  $J$  est  $J_u$ . Les indices  $R$  et  $R'$  sont  $R_u$  ou  $R_g$  selon la valeur de  $l$  associée.

— Les symboles  $F$  mixtes (par exemple, une fois covariants et deux fois contravariants) utilisés ici sont définis dans la référence [2] (où ils sont notés  $H$ ).

Le premier membre de (13) implique deux sortes de couplages : celui des fonctions d'onde est relatif au groupe des rotations, tandis que celui des opérateurs est relatif à  $T_d$ . Or, nous cherchons à calquer le couplage des opérateurs tensoriels sur celui des fonctions d'onde. Procédons donc, pour les opérateurs, à l'« extension tensorielle » du sous-groupe  $T_d$  au groupe  $O(3)$ .

L'extension de l'opérateur rotationnel  ${}^{(0)}\mathcal{O}^{(k_0, C_0)}$  est tout naturellement  ${}^{(0)}\mathcal{O}^{(k_0)}$ .

Par contre, l'extension tensorielle des opérateurs vibrationnels pose un délicat problème de calcul d'éléments matriciels :

a) A partir de  ${}^{(v)}\mathcal{O}^{(C_v)}$  et de  $(C \parallel {}^{(v)}\mathcal{O}^{(C_v)} \parallel C')$ , nous devons définir un opérateur sphérique  ${}^{(v)}\square^{(k_v)}$  et un élément matriciel réduit  $(l \parallel {}^{(v)}\square^{(k_v)} \parallel l')$ , de telle sorte que :

$$(C, i | {}^{(v)}\mathcal{O}^{(C_v)} | C', i') = (l, i | {}^{(v)}\square_{C_v, \sigma_v}^{(k_v)} | l', i'). \quad (14)$$

$l$  et  $l'$  étant déterminés, ceci pose le problème de choix de  $k_v$ .

b) Supposons résolu le problème précédent : le produit des représentations  $\mathcal{D}^{(k_0)}$  et  $\mathcal{D}^{(k_v)}$  se réduit en une somme directe de représentations  $\mathcal{D}^{(k)}$  ; certaines d'entre elles doivent avoir une composante tétraédrique de type  $A_1$ . Il convient donc de déterminer ces représentations  $\mathcal{D}^{(k)}$  et de leur associer des constantes  $B_k$  telles que :

$$[^{(0)}\mathcal{O}^{(k_0, C_0)} \times {}^{(v)}\mathcal{O}^{(C_v)}]^{(A_1)} = \sum_k B_k [^{(0)}\mathcal{O}^{(k_0)} \times {}^{(v)}\square^{(k_v)}]^{(k, A_1)} \quad (15)$$

en s'assurant que les couplages du second membre ne fassent pas intervenir de composantes artificiellement introduites par l'extension précédente.

Montrons d'abord que la solution de ces deux problèmes entraînera une simplification de la formule (13) ; en effet, celle-ci s'écrira, en utilisant les formules (14) et (15) : (4)

$$(J, l; R, p | [^{(0)}\mathcal{O}^{(k_0, C_0)} \times {}^{(v)}\mathcal{O}^{(C_v)}]^{(A_1)} | J, l'; R', p') = \sum_{k, C_v, C_0} (-1)^{R+R'} B_k F_{(Jl)p}^{qi(R)} F_{C_0 \sigma_0 C_v \sigma_v A_1}^{(k_0 k_v k)} \times F_{q'i'(R')}^{(Jl')p'} F_{q (k_0 J)}^{(J) C_0 \sigma_0 q'} F_{i (k_v l')}^{(l) C_v \sigma_v i'} \times (J \parallel {}^{(0)}\mathcal{O}^{(k_0)} \parallel J) (l \parallel {}^{(v)}\square^{(k_v)} \parallel l'). \quad (16)$$

Or, pour chaque valeur de  $k$ , cette formule n'est autre que celle qui définit les éléments matriciels (non réduits) d'un produit tensoriel (relativement à  $O(3)$ ), d'opérateurs appartenant à deux systèmes indépendants. Autrement dit, la formule (16) s'écrira simplement dans le groupe  $O(3)$  :

$$(J, l; R, p | [^{(0)}\mathcal{O}^{(k_0, C_0)} \times {}^{(v)}\mathcal{O}^{(C_v)}]^{(A_1)} | J, l'; R', p') = \sum_k B_k ([R] [R'] [k])^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J & k_0 \\ l' & l & k_v \\ R' & R & k \end{Bmatrix} \times (J \parallel {}^{(0)}\mathcal{O}^{(k_0)} \parallel J) (l \parallel {}^{(v)}\square^{(k_v)} \parallel l) (-1)^R F_{A_1}^{(k R' R) p}. \quad (17)$$

Examinons les deux problèmes précédents :

I.5 EXTENSION DES OPÉRATEURS VIBRATIONNELS. — L'extension de la représentation tétraédrique  $C_v$  en une représentation sphérique irréductible  $\mathcal{D}^{(k_v)}$  doit satisfaire, dans notre cas particulier, aux deux conditions suivantes :

A) La représentation  $\mathcal{D}^{(k_v)}$  admet la représentation  $C_v$  dans sa décomposition tétraédrique.

B)  $(l \parallel {}^{(v)}\square^{(k_v)} \parallel l')$  a un sens, c'est-à-dire que les représentations irréductibles  $\mathcal{D}^{(l)}, \mathcal{D}^{(l')}$  et  $\mathcal{D}^{(k_v)}$  satisfont la « relation triangulaire » ;

$$\Delta(l, l', k_v) \neq 0.$$

En particulier, les indices  $u$  ou  $g$  associés aux nombres  $l, l'$  et  $k_v$  doivent satisfaire la même « relation triangulaire ». Rappelons que :

$$\Delta(g, g, g) = \Delta(g, u, u) = 1$$

tandis que

$$\Delta(u, u, u) = \Delta(u, g, g) = 0.$$

L'extension sera donc différente selon que  $l$  est ou non égal à  $l'$ .

α) Considérons d'abord les éléments matriciels diagonaux en  $C$ , donc en  $l$  ( $l = l' = 1_u$  ou  $1_g$  si  $C = C' = F_2$  ou  $F_1$  respectivement). La condition (B) implique que la représentation  $\mathcal{D}^{(k_v)}$  soit de

(4) Nous utilisons la convention de sommation d'Einstein sur les indices minuscules, grecs ou latins, placés hors-parenthèse.

type  $g$  et limite les valeurs possibles de  $k_v$  à 0,1 ou 2. Comme  $C$  et  $C'$  sont égaux,  $C_v$  est différent de  $A_2$ . Le tableau II montre que, dans ces conditions, la correspondance entre  $C_v$  et  $\mathcal{D}^{(k_v)}$  est unique :

$$A_1 \Rightarrow \mathcal{D}^{(0_g)} \quad E \Rightarrow \mathcal{D}^{(2_g)} \quad F_1 \Rightarrow \mathcal{D}^{(1_g)} \quad F_2 \Rightarrow \mathcal{D}^{(2_g)} .$$

TABLEAU II

*Décomposition tétraédrique des premières représentations irréductibles de  $O(3)$*

$J$	$\mathcal{D}^{(J_g)}$	$\mathcal{D}^{(J_u)}$
0	$A_1$	$A_2$
1	$F_1$	$F_2$
2	$E + F_2$	$E + F_1$
3	$A_2 + F_1 + F_2$	$A_1 + F_1 + F_2$
4	$A_1 + E + F_1 + F_2$	$A_2 + E + F_1 + F_2$
5	$E + 2 F_1 + F_2$	$E + F_1 + 2 F_2$
6	$A_1 + A_2 + E + F_1 + 2 F_2$	$A_1 + A_2 + E + 2 F_1 + F_2$

$\beta$ ) Pour les éléments matriciels non diagonaux, nous avons :

$$C \neq C', \quad l \neq l', \quad C_v \neq A_1 .$$

La représentation  $\mathcal{D}^{(k_v)}$  cherchée est donc nécessairement de type  $u$  et  $k_v$  peut prendre les valeurs 0,1 ou 2. La correspondance est encore unique :

$$A_2 \Rightarrow \mathcal{D}^{(0_u)} \quad E \Rightarrow \mathcal{D}^{(2_u)} \quad F_1 \Rightarrow \mathcal{D}^{(2_u)} \quad F_2 \Rightarrow \mathcal{D}^{(1_u)} .$$

L'indice  $k_v$  étant bien défini, la condition (14) est satisfaite si l'on pose : [1]

$$\begin{aligned}
 (l \parallel {}^{(v)}\square^{(k_v)} \parallel l') &= \\
 &= (-1) \frac{F_{\sigma_v}^{(C_v)} \quad c \quad c'}{F_{C_v \sigma_v}^{(k_v)} \quad l \quad l'} (C \parallel {}^{(v)}\mathcal{O}^{(C_v)} \parallel C') . \quad (18)
 \end{aligned}$$

Les transformations précédentes appellent deux remarques :

R1) L'expression analytique simple d'un opérateur  ${}^{(v)}\square$  est nécessairement différente selon que nous calculons les éléments matriciels diagonaux ou non en  $C$ . De même qu'une matrice peut être considérée comme la somme de deux matrices ; l'une diagonale, l'autre à diagonale nulle, nous pouvons considérer qu'un opérateur  ${}^{(v)}\mathcal{O}$  est la somme de deux opérateurs tensoriels : l'un de symétrie  $g$ , l'autre de symétrie  $u$  et écrire symboliquement :

$${}^{(v)}\mathcal{O} \equiv {}^{(v)}\square^{(g)} + {}^{(v)}\square^{(u)} .$$

R2) A partir d'un opérateur de type  $E$  par exemple (possédant deux composantes), nous construisons un opérateur de type  $2u$  ou  $2g$  qui possède cinq composantes ; les relations (13) et (16) montrent que seules deux d'entre elles contribuent au calcul des éléments matriciels.

I.6 TRANSFORMATION DU COUPLAGE ROTATION-VIBRATION. — Les modifications à apporter au couplage des opérateurs sont évidemment différentes selon

que les éléments matriciels calculés sont ou non diagonaux en  $u$  ou  $g$ . Rappelons que  $\mathcal{D}^{(k_u)}$  est toujours de type  $g$  [1] tandis que  $\mathcal{D}^{(k_v)}$ , défini au paragraphe précédent est de type  $u$  ou  $g$ . Il en est de même pour  $\mathcal{D}^{(k)}$ , qui doit en outre appartenir à la décomposition du produit tensoriel des représentations  $\mathcal{D}^{(k_u)}$  et  $\mathcal{D}^{(k_v)}$  et contenir dans sa décomposition tétraédrique la représentation totalement symétrique  $A_1$ . Il nous reste à définir les coefficients  $B_k$  :

$\alpha$ ) Pour les éléments diagonaux en  $u$  ou  $g$ ,  $k$  peut prendre les seules valeurs :  $0_g, 4_g, 6_g, \dots$  (cf. Tableau II).

Pour tous les opérateurs figurant dans  $H_s$ , nous avons :

$$k_0 = 0_g, \quad C_0 = A_1 \quad \text{et} \quad C_v = A_1 \quad \text{d'où} \quad k_v = 0_g .$$

L'indice  $k$  est donc  $0_g$  et la transformation est immédiate :

$$\begin{aligned}
 [{}^{(0)}\mathcal{O}^{(0_g, A_1)} \times {}^{(v)}\mathcal{O}^{(A_1)}]^{(A_1)} &= \\
 &= [{}^{(0)}\mathcal{O}^{(0_g)} \times {}^{(v)}\square^{(0_g)}]^{(0_g, A_1)} . \quad (19)
 \end{aligned}$$

Désignons par  ${}^{(2)}\mathcal{T}^{(2)}$ ,  ${}^{(3)}\mathcal{T}^{(1)}$ ,  ${}^{(3)}\mathcal{T}^{(2)}$  et  ${}^{(3)}\mathcal{T}'^{(2)}$  les opérateurs sphériques  ${}^{(v)}\square^{(k_u)}$  respectivement associés à  ${}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}$ ,  ${}^{(3)}\mathcal{C}^{(1, F_1)}$ ,  ${}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)}$  et  ${}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, F_2)}$ . Un examen détaillé des couplages tel que celui effectué en (I,3, c) conduit aux résultats suivants : <sup>(5)</sup>

$$\begin{aligned}
 [{}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times {}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}]^{(A_1)} &= -\delta [{}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)} \times {}^{(2)}\mathcal{T}^{(2)}]^{(0, A_1)} + \\
 &\quad + \gamma [{}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)} \times {}^{(2)}\mathcal{T}^{(2)}]^{(4, A_1)} \\
 [{}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times {}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)}]^{(A_1)} &= -\delta [{}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)} \times {}^{(3)}\mathcal{T}^{(2)}]^{(0, A_1)} + \\
 &\quad + \gamma [{}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)} \times {}^{(3)}\mathcal{T}^{(2)}]^{(4, A_1)} \quad (20) \\
 [{}^{(0)}\mathcal{C}^{(2, F_2)} \times {}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, F_2)}]^{(A_1)} &= \beta [{}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)} \times {}^{(3)}\mathcal{T}'^{(2)}]^{(0, A_1)} \\
 &\quad - \alpha [{}^{(0)}\mathcal{C}^{(2)} \times {}^{(3)}\mathcal{T}'^{(2)}]^{(4, A_1)} \\
 [{}^{(0)}\mathcal{A}^{(1, F_1)} \times {}^{(3)}\mathcal{C}^{(1, F_1)}]^{(A_1)} &= [{}^{(0)}\mathcal{A}^{(1)} \times {}^{(3)}\mathcal{T}^{(1)}]^{(0, A_1)} .
 \end{aligned}$$

L'opérateur  ${}^{(0)}\mathcal{H}^{(4, A_1)}$  reste inchangé et l'opérateur

$$[{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times {}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}]^{(A_1)}$$

devient simplement

$$[{}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, E)} \times {}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}]^{(0, A_1)} .$$

$\beta$ ) Pour les éléments non diagonaux en  $u$  ou  $g$ ,  $k$  peut prendre les valeurs  $3_u, 6_u, \dots$  Si nous désignons par

$${}^{(2)}\mathcal{C}^{(2_u)} \quad , \quad {}^{(3)}\mathcal{C}^{(2_u)} \quad \text{et} \quad {}^{(3)}\mathcal{C}^{(1_u)}$$

les opérateurs sphériques associés respectivement à

$${}^{(2)}\mathcal{C}^{(E)} \quad , \quad {}^{(3)}\mathcal{C}^{(F_1)} \quad \text{et} \quad {}^{(3)}\mathcal{C}^{(2, F_2)} \quad ,$$

<sup>(5)</sup> Pour alléger l'écriture, nous avons omis tous les indices  $g$ . Les coefficients  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  sont définis par la relation (11).

il vient :

$$\begin{aligned}
 [^{(0)}\mathcal{C}^{(2,E)} \times ^{(2)}\mathcal{C}^{(E)}]^{(A_1)} &= -i [^{(0)}\mathcal{C}^{(2_g)} \times ^{(2)}\mathcal{C}^{(2_u)}]^{(3_u, A_1)} \\
 [^{(0)}\mathcal{A}^{(F_1)} \times ^{(3)}\mathcal{C}^{(1, F_1)}]^{(A_1)} &= \\
 &= - [^{(0)}\mathcal{A}^{(1_g)} \times ^{(3)}\mathcal{C}^{(2_u)}]^{(3_u, A_1)} \quad (21) \\
 [^{(0)}\mathcal{C}^{(2, F_2)} \times ^{(3)}\mathcal{C}^{(2, F_2)}]^{(A_1)} &= \\
 &= - [^{(0)}\mathcal{C}^{(2_g)} \times ^{(3)}\mathcal{C}^{(1_u)}]^{(3_u, A_1)}.
 \end{aligned}$$

I.7 FORME DE LA MATRICE HAMILTONIENNE POUR LE NIVEAU  $v_2 + v_3$ . — Nous avons obtenu l'opérateur hamiltonien sous la forme :

$$H = H^{(0_g, A_1)} + H^{(4_g, A_1)} + \dots + H^{(3_u, A_1)} + H^{(6_u, A_1)} \dots \quad (22)$$

Les fonctions d'onde globales sont caractérisées par un nombre quantique rotationnel  $R$ , un indice  $u$  ou  $g$  associé au sous-niveau vibrationnel  $F_2$  ou  $F_1$  et un double indice quantique  $C, n$  relatif au type de symétrie des fonctions relativement à  $T_d$ .

La matrice hamiltonienne relative au niveau  $v_2 + v_3$  est diagonale vis-à-vis des nombres quantiques  $v_s, J$  et  $C$ . Elle est formée de quatre blocs indicés par  $u$  ou  $g$ . Les blocs diagonaux en  $u$  ou  $g$  ont la même forme que la partie de la matrice hamiltonienne relative à un niveau vibrationnel triplement dégénéré.

La sous-matrice associée à une valeur donnée de  $J$  et  $C$  est également composée de quatre blocs, comme l'indique la figure 1.

$R$	$7_g$	$8_g$	$8_g$	$9_g$	$7_u$	$8_u$	$8_u$	$9_u$
$C, n$	$E$	$E_0$	$E_1$	$E$	$E$	$E_0$	$E_1$	$E$
$A$	$E$	$F$	$G$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
$\bar{E}$	$B$	$0$	$H$	$\varepsilon$	$\theta$	$\nu$	$\mu$	
$\bar{F}$	$0$	$C$	$I$	$\lambda$	$\rho$	$\xi$	$\eta$	
$\bar{G}$	$\bar{H}$	$\bar{I}$	$D$	$\zeta$	$\Phi$	$\kappa$	$\pi$	
$\bar{\alpha}$	$\varepsilon$	$\bar{\lambda}$	$\bar{\zeta}$	$A'$	$E'$	$F'$	$G'$	
$\bar{\beta}$	$\bar{\theta}$	$\bar{\rho}$	$\bar{\Phi}$	$\bar{E}'$	$B'$	$0$	$H'$	
$\bar{\gamma}$	$\bar{\nu}$	$\bar{\xi}$	$\bar{\kappa}$	$\bar{F}'$	$0$	$C'$	$I'$	
$\bar{\delta}$	$\bar{\mu}$	$\bar{\eta}$	$\bar{\pi}$	$\bar{G}'$	$\bar{H}'$	$\bar{I}'$	$D'$	

FIG. 1. — Forme de la Sous-Matrice Hamiltonienne  $J = 7, C = E$ .

II. Interprétation de la bande  $v_2 + v_3$  du méthane. —

II.1 INTRODUCTION — Le spectre présenté dans la partie A présente, pour la branche R, une structure tétraédrique caractéristique des fondamentales. Celle-ci découle uniquement d'opérateurs totalement symétriques dans le groupe  $T_d$  et de symétrie  $\mathcal{D}^{(4g)}$  dans le groupe  $O(3)$ . C'est cet aspect de la branche R, qui a orienté le choix des couplages effectués dans le chapitre précédent, couplages qui permettent d'exprimer l'opérateur hamiltonien sous la forme tensorielle :

$$H^{(A_1)} = H_{A_1}^{(0_g)} + H_{A_1}^{(4_g)} + \dots + H_{A_1}^{(3_u)} + \dots \quad (22')$$

Les indices quantiques qui caractérisent le niveau excité étudié sont :

$$\begin{aligned}
 v_1 &= 0; & v_4 &= l_4 = m_4 = 0; \\
 v_2 &= 1, & |l_2| &= 1 \quad \text{ou} \quad C_2 = E \\
 v_3 &= 1, & l_3 &= 1 \quad \text{ou} \quad C_3 = F_2.
 \end{aligned}$$

Les sous-niveaux de vibration-rotation dépendent en outre :

- des nombres quantiques rotationnels  $J$  et  $K$  ( $K = -J, -(J-1), \dots, +J$ );
- du nombre quantique vibrationnel  $m_3$  ( $m_3 = -1, 0, +1$ );
- de l'indice quantique vibrationnel  $\sigma_2$  ( $\sigma_2 = 1, 2$ ) associé aux deux composantes de la représentation irréductible  $C_2 = E$ .

L'ensemble d'indices  $(C_2, \sigma_2)$  remplace le nombre quantique  $l_2$  ( $l_2 = +1, -1$ ).

Dans un premier couplage, les indices quantiques  $\sigma_2$  et  $m_3$  sont remplacés par :

- un indice  $C_v$  qui vaut  $F_1$  ou  $F_2$  et qui caractérise un sous-niveau vibrationnel.
- un indice  $\sigma$  ( $\sigma = x, y$  ou  $z$ ).

Dans un second couplage,  $l = 1_g$  ou  $1_u$  étant substitué à  $C_v = F_2$  ou  $F_1$ , les indices quantiques  $K$

$$(K = J, J - 1, \dots, -J)$$

et  $\sigma$  sont remplacés par :

- un nombre quantique rotationnel  $R_u$  ou  $R_g$  entier, positif ou nul ;
- un indice quantique  $C$  caractérisant les différents types de symétrie ( $A_1, A_2, E, F_1$  ou  $F_2$ ) des niveaux ;
- un indice  $n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) permettant de distinguer les états correspondants aux mêmes valeurs de  $R$  et  $C$ . (Pour simplifier, nous désignons par  $p$  l'ensemble d'indices  $(C, n)$ .)

Un niveau d'énergie sera, dans cette approximation, caractérisé par l'ensemble d'indices ou nombres quantiques  $(C_v, J, R, p)$ . Son degré de dégénérescence est égal à la dimension de la représentation irréductible  $C$  qui le caractérise.

II.2 EXPRESSION DE LA MATRICE HAMILTONIENNE POUR LE NIVEAU EXCITÉ ET POUR LE NIVEAU DE BASE. — Ecrivons d'abord les éléments matriciels de  $H_{(2)}^*$  en regroupant les termes qui dépendent de la même manière des nombres quantiques  $J$  et  $R$ . Pour cela posons : <sup>(6)</sup>

$$\begin{aligned}
 \alpha_2 &= \frac{\hbar}{2} \lambda_1^{1/2} + 2 \hbar \lambda_2^{1/2} + \frac{3}{2} \hbar \lambda_4^{1/2} + \frac{5}{2} \hbar \lambda_3^{1/2} - B_2 + \\
 &+ 16 C_2 + A_2 + \frac{20}{3} \sqrt{5} {}^{(3)}E_2 + 4 \sqrt{5} {}^{(4)}E_2 \\
 &+ 4 {}^{(4)}D_2 + \frac{20}{3} {}^{(3)}D_2 + 4 G_2 + \sqrt{3} {}^{(4)}H_2 \\
 &+ \frac{5}{3} \sqrt{3} {}^{(3)}H_2 + 4 \sqrt{3} {}^{(4)}I_2 + \frac{20}{3} \sqrt{3} {}^{(3)}I_2 \\
 &+ 5 {}^{(3,4)}L_2 + \frac{2}{3} \sqrt{6} {}^{(3)}J_2.
 \end{aligned}$$

<sup>(6)</sup> Tous les coefficients figurant dans les formules (23) sont définis dans les références [1] et [3].

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= \alpha_2 - \frac{4}{3} \sqrt{6} {}^{(3)}J_2 \\
 \beta_1 &= \beta_2 = \frac{\hbar^2}{2I^{(e)}} - \frac{4}{3} \sqrt{3} {}^{(3)}H_2 - \frac{16}{3} \sqrt{3} {}^{(0)}I_2 - \\
 &\quad - 4 {}^{(0,4)}L_2 - \frac{20}{3} {}^{(0,3)}L_2 \\
 \gamma_1 &= \gamma_2 = \frac{16}{3} {}^{(0)}E_2 \\
 \varepsilon_1 &= \varepsilon_2 = \frac{2}{35} \sqrt{70} {}^{(0)}F_2 \\
 \lambda_1 &= \lambda_2 = \lambda_{12} = \frac{\hbar^2}{4I^{(a)}} {}^{(3)}\zeta \\
 \delta_1 &= \frac{2}{30} \sqrt{6} {}^{(0)}J_2 + \frac{2}{15} \sqrt{5} \left( \frac{1}{10} {}^{(0,3)}M_2 + \frac{3}{10} \sqrt{6} {}^{(0,3)}N_2 \right) \\
 \delta_2 &= -\frac{2}{30} \sqrt{6} {}^{(0)}J_2 + \frac{1}{15} \sqrt{5} \times \\
 &\quad \times \left( \frac{1}{10} {}^{(0,3)}M_2 + \frac{3}{10} \sqrt{6} {}^{(0,3)}N_2 \right) \\
 \varphi_1 &= -\frac{3}{35} \sqrt{14} {}^{(0)}J_2 + \frac{2}{35} \sqrt{70} \times \\
 &\quad \times \left( \frac{3}{10} \sqrt{6} {}^{(0,3)}M_2 + \frac{2}{5} {}^{(0,3)}N_2 \right) \\
 \varphi_2 &= -\frac{3}{35} \sqrt{14} {}^{(0)}J_2 + \frac{2}{35} \sqrt{70} \times \\
 &\quad \times \left( \frac{3}{10} \sqrt{6} {}^{(0,3)}M_2 + \frac{2}{5} {}^{(0,3)}N_2 \right) \\
 \xi &= \sqrt{6} {}^{(0)}J_2 \\
 \eta &= \frac{1}{3} \sqrt{3} \left( \frac{1}{5} \sqrt{15} {}^{(0,3)}M_2 - \frac{1}{5} \sqrt{10} {}^{(0,3)}N_2 \right). \\
 \text{Il vient : (avec } i &= 1 \text{ ou } 2, a = u \text{ ou } g) \\
 (F_i, J; R_a, p | H_{(2)}^* | F_i, J, R'_a, p') &= \delta_{pp'} \delta_{RR'} \times \\
 &\times \{ \alpha_i + \beta_i J(J+1) + \gamma_i J^2(J+1)^2 + \\
 &\quad + \lambda_i [2 + J(J+1) - R(R+1)] \\
 &\quad + \delta_i [3[2 + J(J+1) - R(R+1)] \times \\
 &\quad \times [1 + J(J+1) - R(R+1)] - 8 J(J+1)] \} \\
 &+ 3 \sqrt{3} \varepsilon_i [(2R+1)(2R'+1)(2J-3) \times \\
 &\quad \times (2J-2) \dots (2J+5)]^{1/2} \times \\
 &\times \begin{Bmatrix} J & J & 4 \\ 1 & 1 & 0 \\ R' & R & 4 \end{Bmatrix} (-1)^R F_{A_1 p' p}^{(4g R' g R_g)} + \\
 &+ 5 \sqrt{21} \varphi_i [(2R+1)(2R'+1)(2J-1) \times \\
 &\quad \times (2J) \dots (2J+3)]^{1/2} \times \\
 &\times \begin{Bmatrix} J & J & 2 \\ 1 & 1 & 2 \\ R' & R & 4 \end{Bmatrix} (-1)^R F_{A_1 p' p}^{(4g R' g R_g)} \quad (24)
 \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned}
 (F_2, J, R_g, p | H_{(2)}^* | F_1, J, R'_u, p') &= \\
 i \sqrt{(2R+i)(2R'+1)} (-1)^R F_{A_1 p' p}^{(3u R' u R_g)} &+ \\
 \times \left\{ -3 \sqrt{70} \lambda_{12} [2J(2J+1)(2J+2)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J & 1 \\ 1 & 1 & 2 \\ R & R' & 3 \end{Bmatrix} \times \right. \\
 &+ [(2J-1)(2J) \dots (2J+3)]^{1/2} \times \\
 &\times \left[ -\frac{1}{3} \sqrt{105} \xi \begin{Bmatrix} J & J & 2 \\ 1 & 1 & 2 \\ R' & R & 3 \end{Bmatrix} + \right. \\
 &\quad \left. \left. + 3 \sqrt{14} \eta \begin{Bmatrix} J & J & 2 \\ 1 & 1 & 1 \\ R' & R & 3 \end{Bmatrix} \right] \right\} \quad (25)
 \end{aligned}$$

Pour le niveau vibrationnel de base, les nombres quantiques vibrationnels sont tous nuls. Un niveau d'énergie est caractérisé par les seuls indices quantiques rotationnels  $R = J$  et  $p$ . La matrice hamiltonienne est diagonale si bien que nous pouvons donner directement les valeurs des énergies (au quatrième ordre d'approximation) :

$$\begin{aligned}
 E^{(0)}(J, p) &= \alpha^0 + \beta^0 J(J+1) + \gamma^0 J^2(J+1)^2 + \\
 &+ \pi^0 J^3(J+1)^3 + [(2J-3) \dots (2J+5)]^{1/2} \times \varepsilon^0 \\
 &+ \rho^0 J(J+1) (-1)^J \mathcal{F}_{A_1 p p}^{(4 J J)} \\
 &+ (2J-5) \dots (2J+7)^{1/2} \xi^0 (-1)^J \mathcal{F}_{A_1 p p}^{(6 J J)}. \quad (26)
 \end{aligned}$$

L'expression des constantes  $\alpha^0, \beta^0, \dots$  en fonction des coefficients de l'hamiltonien est donnée dans la référence [3].

II.3 RÈGLES DE SÉLECTION. EXPRESSION APPROCHÉE DES NOMBRES D'ONDE. — Les composantes  $\mu_x, \mu_y$  et  $\mu_z$  du moment dipolaire électrique rapportées à un système d'axes liés à la molécule sont des fonctions totalement symétriques dans  $T_d$  que l'on peut, comme l'hamiltonien développer tensoriellement [8] :

$$\mu^{(A_1)} = \mu_{A_1}^{(0g)} + \mu_{A_1}^{(3u)} + \mu_{A_1}^{(4g)} + \dots \quad (27)$$

Pour qu'une transition soit permise, il faut que l'élément matriciel de l'opérateur  $\mu^{(A_1)}$  entre les fonctions propres associées aux deux niveaux d'énergie considérés ne soit pas nul.

Les niveaux d'énergie de l'état vibrationnel de base sont caractérisés par les indices quantiques :

$$J_b, g, R_b = J_b, C_b, \nu_b.$$

(7) Les symboles du type  $F_{A_1 p' p}^{(4g R' R)}$  sont tabulés, pour les premières valeurs de  $R$ , dans la référence [4]. Nous avons calculé les symboles du type  $F_{A_1 p' p}^{(3u R' R)}$  et les tenons à la disposition d'utilisateurs éventuels.

En première approximation, considérons que les fonctions propres de l'état vibrationnel excité sont les fonctions de base choisies ; un niveau est alors caractérisé par les indices quantiques :

$$J_e, a, R_e, C_e, n_e.$$

Limitant le développement (27) au terme prépondérant  $\mu_{A_1}^{(0g)}$ , une transition sera interdite si

$$F_{A_1}^{(0g, R_e, R_b)}_{C_e n_e, C_b n_b}$$

est nul. D'où les règles de sélection :

- 1)  $R_e = R_b$  ;
- 2)  $a = g$  ;
- 3)  $C_e = C_b$  ;
- 4)  $n_e = n_b$ .

La valeur des deux premières règles est essentiellement liée à la valeur des approximations précédentes. En particulier, la matrice associée au niveau excité n'est pas diagonale par rapport aux indices  $R$  et  $a$ . Autrement dit, les fonctions propres exactes du problème sont des combinaisons linéaires des fonctions de base. Raisonnons alors, par exemple, sur le nombre  $R_e$ . Supposons que  $\psi(R_e)$  et  $\psi(R'_e)$  sont deux fonctions de base liées par un seul élément matriciel. Soient  $\psi_1$  et  $\psi_2$  les deux fonctions propres :

$$\begin{aligned} \psi_1 &= A\psi(R_e) + B\psi(R'_e) \\ \psi_2 &= C\psi(R_e) + D\psi(R'_e), \end{aligned} \quad (28)$$

et soit  $\psi_0$  une fonction de base caractérisée par  $R_b = R_e$ . Les deux transitions schématisées par :

$$\psi_1 \rightarrow \psi_0 \quad \text{et} \quad \psi_2 \rightarrow \psi_0$$

sont alors permises par la règle n° 1. Les intensités de ces transitions dépendent alors des coefficients  $A$  et  $C$ . Si notre approximation correspond aux valeurs

$$A = D = 1 \quad \text{et} \quad C = B = 0,$$

la première transition sera dite « permise », la seconde « interdite ».

La seconde règle de sélection ( $a = g$ ), traduit simplement la règle de sélection vibrationnelle usuelle : seuls sont actifs en infrarouge les niveaux vibrationnels de type  $F_2$ .

La troisième règle de sélection est rigoureuse. La quatrième est très bonne, elle est rigoureuse si  $R_e = R_b$ .

Il nous reste à compléter par la règle de sélection rotationnelle :

5)  $J_e = J_b$  ;  $J_e = J_b + 1$  ;  $J_e = J_b - 1$ . A ces trois possibilités correspondent respectivement les branches  $Q$ ,  $R$ ,  $P$ .

Les règles de sélection précédentes nous permettent de donner une expression approchée (ne tenant pas compte des éléments non diagonaux de l'hamiltonien) des nombres d'onde des transitions « permises ».

Celles-ci sont alors caractérisées par le symbole  $P$ ,  $Q$  ou  $R$ , le nombre quantique  $R = R_b = J_b$  et l'indice  $p = (C_b, n_b)$  :

$$\begin{aligned} R(R, p) &= (\alpha_2 - \alpha_-^0 + 2\lambda_2 + 6\delta_2) + \\ &\quad + (\beta_2 + \beta^0 + 2\lambda_2 + 10\delta_2)(R+1) + \\ &\quad + (\beta_2 - \beta^0 + 4\delta_2)(R+1)^2 + (2\gamma_2 + 2\gamma^0)(R+1)^3 \\ &\quad + [\varphi_2 + 20\varepsilon_2 + (18\varepsilon_2 - 2\varepsilon^0)(R+1) + \\ &\quad + 4(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)(R+1)^2] \times \\ &\quad \times \frac{[(2R-3) \dots (2R+5)]^{1/2}}{(2R+2)(2R+3)} (-1)^R F_{A_1 p p}^{(4 R R)}. \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} P(R, p) &= (\alpha_2 - \alpha^0 + 2\lambda_2 + 6\delta_2) - \\ &\quad - (\beta_2 + \beta^0 + 2\lambda_2 + 10\delta_2)R + \\ &\quad + (\beta_2 - \beta^0 + 4\delta_2)R^2 - (2\gamma_2 + 2\gamma^0)R^3 \\ &\quad + [(\varphi_2 + 20\varepsilon_2) - (18\varepsilon_2 - 2\varepsilon^0)R \\ &\quad + 4(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)R^2] \times \frac{[(2R-3) \dots (2R+5)]^{1/2}}{2R(2R-1)} \times \\ &\quad \times (-1)^R F_{A_1 p p}^{(4 R R)}. \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} Q(R, p) &= (\alpha_2 - \alpha^0 + 2\lambda_2 + 6\delta_2) + \\ &\quad + (\beta_2 - \beta^0 - 8\delta_2)R(R+1) \\ &\quad + [- (2\varphi_2 + 40\varepsilon_2) + 4(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)R(R+1)] \times \\ &\quad \times \frac{[(2R-3) \dots (2R+5)]^{1/2}}{2R(2R+2)} (-1)^R F_{A_1 p p}^{(4 R R)}. \end{aligned} \quad (31)$$

II.4 CALCUL DES FRÉQUENCES DES TRANSITIONS. PREMIÈRE APPROXIMATION. — Pour obtenir avec précision les niveaux d'énergie de l'état vibrationnel excité, il faut diagonaliser des matrices du même type que celle de la figure 1. Pratiquement, la dimension des matrices est telle que cette diagonalisation ne peut être réalisée qu'à partir de constantes d'essai, constantes qu'il s'agit d'ajuster pour calculer un spectre aussi proche que possible du spectre expérimental. Pour réaliser cet ajustement, il est en outre indispensable, qu'au moins pour une région du spectre, les raies observées soient affectées à des transitions données. Le rôle de cette première étude est donc double : affecter avec sûreté un certain nombre de raies à des transitions définies et déterminer l'ordre de grandeur des constantes d'essai.

Considérons d'abord la branche  $R$  :

La formule (29) est linéaire en  $X = (-1)^R F_{A_1 p p}^{(4 R R)}$  : soit

$$R(R, p) = a(R) + b(R)X.$$

Une simple étude graphique permet d'attribuer les raies « permises » sans équivoque et de calculer les valeurs des paramètres dont dépendent les coefficients  $a(R)$  et  $b(R)$  définis ci-dessus. Le tableau III donne l'attribution des raies principales de la branche  $R$ , les valeurs expérimentales des nombres d'onde de ces

TABLEAU III

Attribution des raies des branches R et P  
(Première approximation)

Raie	$\nu$ ( $\text{m}^{-1}$ ) calculé	$\nu$ ( $\text{m}^{-1}$ ) observé	n° de la raie	Raie	$\nu$ ( $\text{m}^{-1}$ ) calculé	$\nu$ ( $\text{m}^{-1}$ ) observé	n° de la raie
R11 $F_1$ 0	469 296	469 295	2	R8 $E$ 0	462 778	462 774	74
$F_2$ 0	296			$F_2$ 1	772		
$A_2$ 0	257	238	3	$A_2$ 0	755	762	75
$F_2$ 1	253			$F_2$ 0	462 695	462 696	77
$E$ 0	248			$F_1$ 0	679	680	78
$F_1$ 1	234			$A_1$ 0	664	663	79
$F_2$ 2	219	223	4	R5 $F_1$ 0	461 519	461 518	91
$E$ 1	213	469 195	5	$F_2$ 0	461 499	502	92
$F_1$ 2	211			$E$ 0	447	461 447	94
R10 $E$ 1	467 972	467 969	13	$F_1$ 1	438	438	95
$F_2$ 2	972			R4 $A_1$ 0	460 286	460 285	105
$A_2$ 0	970	467 891	14	$F_1$ 0	269	271	106
$F_2$ 1	909			$E$ 0	258	261	107
$F_1$ 1	901	885	15	$F_2$ 0	222	221	108
$A_1$ 0	467 881	878	16	R3 $F_1$ 0	459 060	459 060	110
$F_1$ 0	861	476 857	17	$F_2$ 0	043	045	111
$E$ 0	855			852	18	$A_2$ 0	023
$F_2$ 0	848	466 651	30	R2 $E$ 0	457 866	457 867	115
R9 $F_1$ 0	466 656			$F_2$ 0	859	861	116
$F_2$ 0	653	466 667	32	R1 $F_1$ 0	456 696	456 699	117
$E$ 0	466 579			573	33	R0 $A_1$ 0	455 550
$F_1$ 1	573	466 556	33	P1 $F_1$ 0	453 318	453 329	192
$A_1$ 0	550	525	34	P2 $E$ 0	452 255	452 256	198
$F_1$ 2	527	514	35	$F_2$ 0	215	236	199
$F_2$ 1	518	506	36	P3 $F_1$ 0	451 216	451 196	202
$A_2$ 0	511	465 347	43	$F_2$ 0	451 147	162	203
R8 $A_1$ 0	465 351			465 263	44	$A_2$ 0	451 061
$F_1$ 1	346	244	45	P4 $A_1$ 0	450 255	450 168	216
$E$ 1	344	213	46	$F_1$ 0	450 187	135	217
$F_2$ 1	465 268	207	47	$E$ 0	138	128	218
$F_1$ 0	240	464 054	59	$F_2$ 0	449 990	450 059	219
$E$ 0	216			464 055	60	R7 $F_1$ 0	464 055
$F_2$ 0	208	463 981	60	$F_2$ 0	047	047	60
R7 $F_1$ 0	464 055	962	61	$A_2$ 0	463 982	463 981	60
$F_2$ 0	047	949	62	$F_2$ 1	959	962	61
$A_2$ 0	463 982	926	63	$E$ 0	946	949	62
$F_2$ 1	959	464 054	59	$F_1$ 1	926	926	63
$E$ 0	946			464 054	59		
$F_1$ 1	926						

raies ainsi que celles calculées dans l'approximation ci-dessus à partir des seuls paramètres :

$$\begin{aligned}
 1/hc(\alpha_2 - \alpha^0 + 2\lambda_2 + 6\delta_2) &= 454\,424 \text{ m}^{-1} \\
 1/hc(\beta_2 + \beta^0 + 2\lambda_2 + 10\delta_2) &= 1\,116,2 \text{ m}^{-1} \\
 1/hc(\beta_2 - \beta^0 + 4\delta_2) &= 9,936 \text{ m}^{-1} \\
 1/hc(\varphi_2 + 20\varepsilon_2) &= 2,3 \text{ m}^{-1} \\
 1/hc(18\varepsilon_2 - 2\varepsilon^0) &= -0,174 \text{ m}^{-1}
 \end{aligned} \quad (33)$$

Pour étudier la branche P, remarquons que la formule (30) dépend des mêmes paramètres que la formule (29). Nous avons porté dans le tableau III les valeurs calculées à partir de la formule (30) et des valeurs définies en (33) pour les premières valeurs de R. Constatons que si les structures fines sont convenablement centrées, l'éclatement tétraédrique calculé ne correspond pas du tout aux valeurs observées. Au-

delà de  $R = 5$ , l'enchevêtrement des raies est tel que toute étude graphique devient illusoire.

Quant à la branche  $Q$ , une étude graphique n'est guère concluante à cause de la superposition des structures fines. Quelques essais nous ont seulement montré que le coefficient  $(\beta_2 - \beta^0 - 8 \delta_2)$  était positif, c'est-à-dire que la branche  $Q$  « permise » se développe vers les nombres d'onde croissants.

III. 5 MÉTHODE D'ATTRIBUTION DES RAIES SPECTRALES. — L'approximation précédente n'est satisfaisante que pour la branche  $R$ , aussi avons-nous tenté de préciser le calcul des niveaux d'énergie par la méthode des perturbations. Celle-ci suppose la connaissance des valeurs des coefficients des termes non diagonaux de la matrice hamiltonienne ainsi que les valeurs des différences entre termes diagonaux correspondants. Nous sommes en présence de deux types d'éléments perturbateurs :

1) Une perturbation diagonale en  $u$  (ou de type  $F_2 - F_2$ ). Son effet peut être évalué de la même façon que dans le cas de l'étude d'un niveau fondamental [3].

2) Une perturbation de type  $F_2 - F_1$  qui fait intervenir les niveaux de symétrie  $g$ . Ceux-ci ne donnant pas lieu à des transitions (en première approximation), nous ne possédons pas de données expérimentales permettant de les situer, sauf les raies « interdites » ; mais, à ce stade de l'étude, leur attribution reste aléatoire.

Différents essais de calculs de perturbation (ou de diagonalisation), pour les premières valeurs de  $J$ , conduisent aux conclusions suivantes :

A) *Disposition relative des niveaux d'énergie non perturbés.* — Les niveaux vibrationnels  $F_2$  sont situés, pour une valeur de  $J$  donnée, au-dessus des niveaux vibrationnels  $F_1$  comme indiqué sur la figure 2.

La distance  $\Delta_{12}$  (qui en première approximation vaut  $\alpha_2 - \alpha_1$ ) semble être une fonction croissante de  $J$ , ce qui suppose que les coefficients  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont différents et que nous devons donc prendre en considération des termes d'ordre supérieur dans l'hamiltonien. Pour  $J = 1$ ,  $\Delta_{12}$  est de l'ordre de  $700 \text{ m}^{-1}$ .

Les distances  $d_i(R, Q)$  dépendent essentiellement des coefficients  $\lambda_i$  (linéairement en  $J$ ) et  $\delta_i$  (quadratiquement en  $J$ ). Par contre,  $d_i(R, Q) + d_i(Q, P)$  varie linéairement en fonction de  $J$ . Remarquons que les constantes  $\lambda_i$  et  $\delta_i$ , définies par la formule (23) peuvent être évaluées, au moins grossièrement, à partir des résultats obtenus pour les fondamentales  $\nu_2$  [5, 6] et  $\nu_3$  [7] :

$$\frac{1}{hc} \lambda_1 = \frac{1}{hc} \lambda_2 \approx 14 \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{1}{hc} \delta_2 \approx 0,4 \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{1}{hc} \delta_1 \approx 0,07 \text{ m}^{-1}.$$

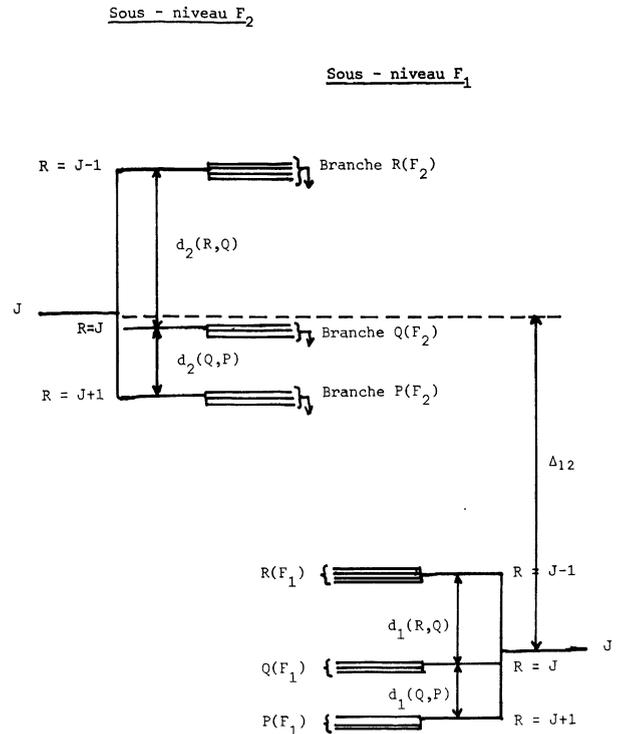


FIG. 2. — Schéma de la disposition relative des niveaux d'énergie ( $j$  fixé).

Ces valeurs montrent que  $d_2(R, Q)$  croît plus rapidement que  $d_2(Q, P)$ , ce qui permet de prévoir :

a) Que les niveaux notés  $R(F_2)$  (sur la figure 2) restent assez peu perturbés, d'où une structure tétraédrique pour la branche  $R$ .

b) Que les niveaux notés  $Q(F_2)$  et  $P(F_2)$  entrent en résonance lorsque  $J$  croît (perturbation de type  $F_2 - F_2$ ), d'où la possibilité d'apparition d'une branche  $Q$  « interdite » située vers les nombres d'onde décroissants.

c) Enfin, les écarts  $d_i(R, Q) + d_i(Q, P)$  augmentant plus rapidement avec  $J$  que l'écart  $\Delta_{12}$ , les niveaux  $P(F_2)$ , et dans une moindre mesure, les niveaux  $Q(F_2)$  sont fortement perturbés par les niveaux notés  $F_1$ . La perturbation de type  $F_1 - F_2$  explique donc principalement la structure très complexe de la branche  $P$  et justifie l'apparition de nouvelles raies  $Q$  « interdites ».

B) *Recherche d'une meilleure approximation.* — Les formules (23) ont été établies à partir de  $H_{(2)}^*$ . Nous avons noté, ci-dessus, que  $\beta_2 - \beta_1$  n'était pas nul, ce qui implique une contribution non négligeable de termes issus de  $h_4^+$ . De plus :

a) La valeur de  $(\lambda_2 - 3 \delta_2)$  peut être déterminée à partir de la seule branche  $R$ . Il vient :

$$1/hc(\delta_2 + 3 \delta_2) \approx 29 \text{ m}^{-1}.$$

Cette valeur expérimentale diffère totalement de la valeur évaluée au paragraphe précédent à partir de la formule (23). Or, si nous calculons les éléments matri-

ciels de  $h_3^+$ , nous constatons que la définition des coefficients  $\lambda$  est, au troisième ordre d'approximation :

$$\lambda_2 = \frac{\hbar^2}{4 I^{(e)}} ({}^3)\zeta - \frac{\sqrt{6}}{6} ({}^3)D_3 - \frac{\sqrt{6}}{6} ({}^3)E_3 + \frac{\sqrt{2}}{2} ({}^3)F_3 + \frac{\sqrt{3}}{3} ({}^3)G_3 - \frac{\sqrt{6}}{6} ({}^{3,4})L_3 - \frac{\sqrt{30}}{3} ({}^3)I_3$$

$$\lambda_1 = \lambda_2 - 2 \frac{\sqrt{3}}{3} ({}^3)G_3 \quad (35)$$

$$\lambda_{12} = \frac{\hbar^2}{4 I^{(e)}} ({}^3)\zeta - \frac{\sqrt{6}}{6} ({}^3)D_3 - \frac{\sqrt{6}}{6} ({}^3)E_3 - \frac{\sqrt{2}}{12} ({}^3)F_3 - \frac{\sqrt{6}}{6} ({}^{3,4})L_3 - \frac{\sqrt{30}}{3} ({}^3)I_3.$$

Ces formules montrent que les trois coefficients  $\lambda$  sont différents et que leur évaluation à partir du coefficient analogue qui intervient dans l'étude du niveau  $\nu_3$  est très approximative.

b) Le coefficient  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)$ , nul en seconde approximation, est le coefficient du terme quadratique en  $J$  qui commande l'importance de l'éclatement tétraédrique des niveaux. Son introduction dans le calcul permet de se rapprocher des valeurs observées pour les premières raies  $P$ .

Pour illustrer ces conclusions, donnons les résultats

d'un calcul approché des niveaux d'énergie effectué avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} \frac{1}{hc} (\varphi_2 + 20 \varepsilon_2) &= 1,34 \text{ m}^{-1}; \\ \frac{1}{hc} (18 \varepsilon_2 - 2 \varepsilon_0) &= 0,715 \text{ m}^{-1} \\ \frac{1}{hc} (4 \varepsilon_2 - 4 \varepsilon_0) &= -0,147 \text{ m}^{-1}; \\ \frac{1}{hc} (\alpha_2 - \alpha_1) &= 660 \text{ m}^{-1} \\ \frac{1}{hc} (\beta_2 - \beta_1) &= 10 \text{ m}^{-1}; \\ \frac{1}{hc} \lambda_2 &= 29 \text{ m}^{-1} \\ \frac{1}{hc} \lambda_1 &= 18 \text{ m}^{-1}; \\ \frac{1}{hc} \lambda_{12} &= 9 \text{ m}^{-1} \\ \frac{1}{hc} \delta_2 &= 0,63 \text{ m}^{-1}; \\ \frac{1}{hc} \xi &= -2 \text{ m}^{-1}. \end{aligned} \quad (36)$$

Nous avons calculé les niveaux  $P(F_2)$  et donc les nombres d'onde des transitions « permises » (Tableau IV). De plus, l'évaluation des différences entre

TABLEAU IV

Esquisse d'interprétation de la branche  $P$  « permise » <sup>(8)</sup>

Raie	$\nu$ ( $\text{m}^{-1}$ ) non perturbé	Perturbation $F_2 - F_2$	Perturbation $F_1 - F_2$	$\nu$ ( $\text{m}^{-1}$ ) calculé	$\nu$ ( $\text{m}^{-1}$ ) observé	n° de Raie
$P2 E_0$	452 251	0	4,4	452 256	452 256	198
$F_2$	224	0	1,6	235	236	199
$P3 F_1 0$	451 183	$\varepsilon$	11,4	451 194	451 196	202
$F_2 0$	159	- 3,2	6,4	162	163	203
$A_2 0$	128	0		128	130	204
$P4 A_1 0$	450 141	0	27,7	450 168	450 168	216
$F_1 0$	122	- 5,6	26,7	143	135	217
$E 0$	109	- 1,9	25,9	133	128	218
$F_2 0$	450 068	- 12,5	4,7	450 061	059	219
$P5 F_1 0$	449 126	- 10,1	37,4 ( $D$ )	449 154	449 158	235
$F_2 0$	109	- 1,2	17,7	125	117	236
$E 0$	449 065	- 83,5 ( $D$ )	14,2	448 996	448 998	242
$F_1 0$	057	- 22,8 ( $D$ )	8,3	449 042	449 020	240
$P6 E 0$	448 054	- 13,5	73,2	448 114	448 115	267
$F_2 1$	051	- 18,4	71,0	103		
$A_2 0$	042	0	65,7 ( $D$ )	108		
$F_2 0$	008	- 67,8 ( $D$ )	25,6	447 966	447 947	273
$F_1 0$	447 999	- 50,8 ( $D$ )	17,3	958	931	274
$A_1 0$	991	- 14,2	9,4	986	963	271

(8) Les valeurs marquées ( $D$ ) sont issues d'une diagonalisation approchée.

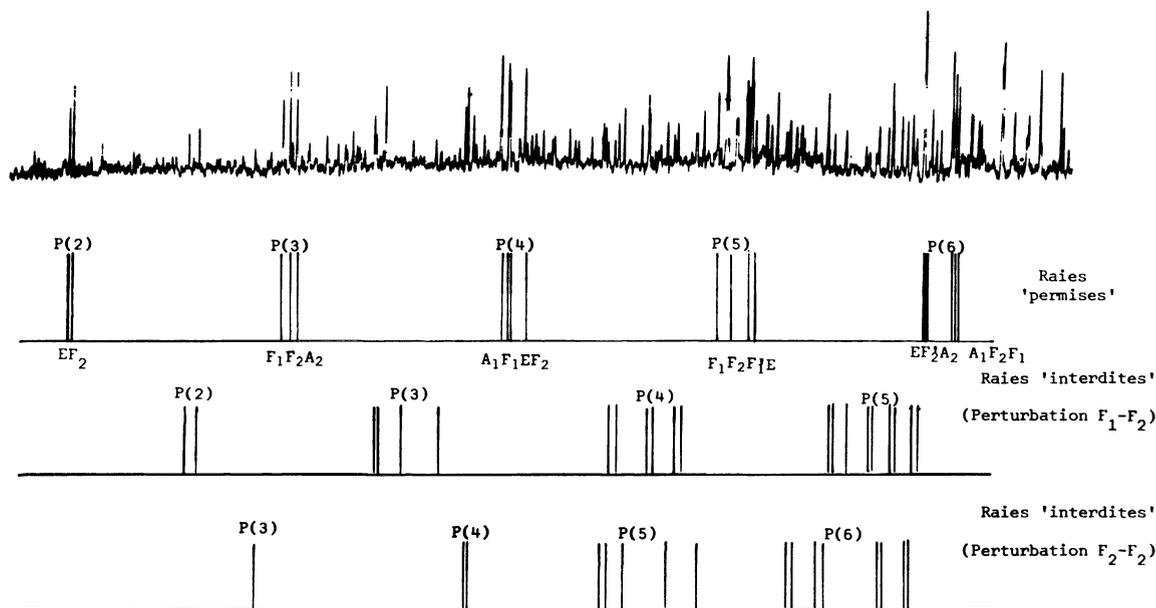


FIG. 3. — Interprétation du début de la branche  $P$  de la bande  $\nu_2 + \nu_3$  du méthane.

les niveaux  $P(F_2)$  et les différents niveaux perturbateurs permet de prévoir la situation des raies « interdites » ce que nous avons porté sur la figure 3. Compte tenu de la méthode de calcul que nous avons utilisée, l'accord entre les valeurs calculées et mesurées est satisfaisant et les raies « interdites » situées rendent assez bien compte de la structure du spectre.

Il semble donc qu'une étude précise du niveau  $\nu_2 + \nu_3$  du méthane nécessite l'introduction de termes issus de  $h_3^+$  et même  $h_4^+$  et que l'interprétation cohérente du spectre nécessite un nombre assez grand de paramètres

et en conséquence des moyens de calculs puissants. Le fait n'est pas surprenant si l'on se souvient que le classement des opérateurs par ordres de grandeur est fait dans l'hypothèse de l'absence de résonances vibrationnelles. Or, les niveaux  $\nu_1$  et  $\nu_3$  d'une part,  $\nu_2$  et  $\nu_4$  d'autre part, sont très proches. Dans ces conditions, la diagonalisation par rapport aux nombres quantiques vibrationnels  $\nu_i$  se traduit par une augmentation des ordres de grandeurs des contributions à l'énergie des termes classés dans les hamiltoniens d'ordre supérieur.

#### Bibliographie

- [1] HILICO (J. C.), *J. Physique* 1970, **31**, 15.
- [2] HILICO (J. C.), *Cah. Phys.*, 1965, **19**, 328.
- [3] MORET-BAILLY (J.), Thèse, *Cah. Phys.*, 1961, **15**, 344.
- [4] MORET-BAILLY (J.), GAUTHIER (L.) et MONTAGUTELLI (J.), *J. Mol. Spectr.*, 1965, **15**, 355.
- [5] DANG NHU (M.), Thèse (à paraître).
- [6] HERRANZ (J.), *J. Mol. Spectr.*, 1961, **6**, 343.
- [7] HECHT (K. T.), *J. Mol. Spectr.*, 1960, **5**, 390.
- [8] MORET-BAILLY (J.), *Cah. Phys.*, 1965, **19**, 253.