



HAL
open science

Énergie de vibration-rotation des molécules polyatomiques. Tables des coefficients de l'hamiltonien transformé du second ordre

M. L. Grenier-Besson, G. Amat, S. Maes

► **To cite this version:**

M. L. Grenier-Besson, G. Amat, S. Maes. Énergie de vibration-rotation des molécules polyatomiques. Tables des coefficients de l'hamiltonien transformé du second ordre. *Journal de Physique et le Radium*, 1958, 19 (10), pp.781-789. 10.1051/jphysrad:019580019010078100 . jpa-00235928

HAL Id: jpa-00235928

<https://hal.science/jpa-00235928>

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.

rale (3) que l'énergie E_{VR} peut être développée sous la forme :

$$E_{VR} = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \quad (6)$$

et que les termes successifs du développement (6) sont, pour les divers types de molécules, donnés par les équations (7), (8), (9) et (10) (4).

a) *Molécules à symétrie axiale :*

(7a)

$$E_0 = (J, K, M, \dots, v_s, l_s, \dots | h'_0 | J, K, M, \dots, v_s, l_s, \dots)$$

(7b)

$$E_1 = (J, K, M, \dots, v_s, l_s, \dots | h'_1 | J, K, M, \dots, v_s, l_s, \dots)$$

(7c)

$$\det \left\{ (J, K, M, \dots, v_s, l_s, \dots | h'_2 | J, K', M, \dots, v_s, l'_s, \dots) \right. \\ \left. - \delta_{KK'} \dots \delta_{l_s l'_s} \dots E_2 \right\} = 0.$$

b) *Molécules linéaires :*

(8a)

$$E_0 = (J, M, \dots, v_s, l_s, \dots | h'_0 | J, M, \dots, v_s, l_s, \dots)$$

$$E_1 = 0 \quad (8b)$$

(8c)

$$\det \left\{ (J, M, \dots, v_s, l_s, \dots | h'_2 | J, M, \dots, v_s, l'_s, \dots) \right. \\ \left. - \delta_{l_s l'_s} \dots E_2 \right\} = 0.$$

c) *Molécules à symétrie sphérique :*

$$E_0 = (J, K, M, \dots, v_s, l_s, m_s, \dots | h'_0 | J, K, M, \dots, v_s, l_s, m_s, \dots) \quad (9a)$$

$$\det \left\{ (J, K, M, \dots, v_s, l_s, m_s, \dots | h'_1 | J, K', M, \dots, v_s, l_s, m'_s, \dots) \right. \\ \left. - \delta_{KK'} \dots \delta_{m_s m'_s} \dots E_1 \right\} \quad (9b)$$

$$\det \left\{ (J, K, M, \dots, v_s, l_s, m_s, \dots | h'_1 + h'_2 | J, K', M, \dots, v_s, l'_s, m'_s) \right. \\ \left. - \delta_{KK'} \dots \delta_{l_s l'_s} \delta_{m_s m'_s} \dots (E_1 + E_2) \right\} = 0. \quad (9c)$$

d) *Molécules asymétriques :*

$$\det \left\{ (J, K, M, \dots, v_s, \dots | h'_0 | J, K', M, \dots, v_s, \dots) \right. \\ \left. - \delta_{KK'} E_0 \right\} = 0 \quad (10a)$$

$$E_1 = 0 \quad (10b)$$

$$\det \left\{ (J, K, M, \dots, v_s, \dots | h'_0 + h'_2 | J, K', M, \dots, v_s, \dots) \right. \\ \left. - \delta_{KK'} (E_0 + E_2) \right\} = 0. \quad (10c)$$

Le calcul de l'énergie de vibration-rotation au second ordre d'approximation a été effectué par Nielsen [7], [8], [9].

(4) En écrivant les équations (7), (8), (9) (10), on a tenu compte des faits suivants : 1) le nombre quantique K n'intervient pas dans le cas des molécules linéaires ; 2) les nombres quantiques m_s n'ont de signification que dans le cas des molécules à symétrie sphérique, ces molécules étant seules susceptibles de posséder des vibrations triplement dégénérées ; 3) le nombre quantique l_s n'a pas de sens dans le cas des molécules asymétriques qui ne possèdent que des vibrations non dégénérées.

L'énergie d'ordre zéro E_0 apparaît comme la somme des énergies d'un rotateur rigide et d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques. Les corrections d'ordre un et deux correspondent aux effets suivants :

- Ordre un : Interaction de Coriolis.
Résonance de Fermi.
Résonance de Coriolis.
- Ordre deux : Termes anharmoniques de l'énergie de vibration.
Distorsion centrifuge.
Variation des moments d'inertie en fonction des nombres quantiques vibrationnels.
Résonances et dédoublements du type l .
Résonance de $\frac{1}{2}$ Darling-Dennison.
Résonance de Coriolis.

Hamiltonien transformé d'ordre deux. — Les corrections du second ordre à l'énergie de vibration-rotation sont liées à la valeur des éléments matriciels de l'opérateur h'_2 . Dans le cadre d'une série d'articles consacrés aux énergies de vibration-rotation d'ordre élevé [11], [12], [13], Amat, Goldsmith et Nielsen ont proposé pour h'_2 une formule très générale particulièrement adaptée à une étude systématique des effets du second ordre :

$$h'_2 = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \alpha\beta\gamma\delta \binom{\alpha\beta\gamma\delta}{(2)} Y P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta \\ + \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_a \alpha\beta\gamma \binom{\alpha\beta\gamma}{(2)} Y^a P_a P_\alpha P_\beta P_\gamma \\ + \sum_{\alpha\beta} \sum_{a \leq b} \binom{\alpha\beta}{(2)} Y^{ab} P_a P_b + \binom{\alpha\beta}{(2)} Y^{ab} q_a q_b P_\alpha P_\beta \\ + \sum_{\alpha} \sum_{a \leq b \leq c} \binom{\alpha}{(2)} Y^{abc} P_a P_b P_c P_\alpha \quad (11) \\ + \sum_{\alpha} \sum_{a \leq b} \binom{\alpha}{(2)} Y_{ab}^c \frac{1}{2} (q_a q_b P_c + P_c q_a q_b) P_\alpha \\ + \sum_{a \leq b, c \leq d} \binom{\alpha}{(2)} Y_{ab}^{cd} \frac{1}{2} (q_a q_b P_c P_d + P_c P_d q_a q_b) \\ + \sum_{a \leq b \leq c \leq d} \binom{\alpha}{(2)} Y_{abcd} q_a q_b q_c q_d.$$

Dans cette expression les indices a, b, c , sont utilisés pour simplifier l'écriture, à la place de $s, \sigma, s', \sigma', s'', \sigma''$.

Dans la référence [12], A., G. et N. ont également défini un opérateur h'_2 et un opérateur h''_2 donnés par des formules analogues à l'équation (11) et utilisés respectivement dans le calcul des corrections d'ordre 3 et 4 à l'énergie de vibration-rotation. Le coefficient de l'opérateur

$$(1/2) (q_a q_b \dots P_c P_d \dots + P_c P_d \dots q_a q_b \dots) P_\alpha P_\beta \dots$$

TABLE I

$$\alpha\beta\gamma\delta Y_{(2)} = -\frac{1}{8} \sum_m \frac{a_m^{\alpha\beta} a_m^{\gamma\delta}}{\lambda_m I_\alpha I_\beta I_\gamma I_\delta}$$

$$\alpha\beta\gamma Y_{(2)}^a = -\frac{1}{8\hbar^{1/2} I_\alpha I_\beta I_\gamma} \sum_{\substack{m \\ (s_m \neq s_a)}} (\zeta_{am}^\alpha a_m^{\beta\gamma} + \zeta_{am}^\gamma a_m^{\alpha\beta}) \frac{\lambda_a^{1/4} (3\lambda_m - \lambda_a)}{\lambda_m (\lambda_a - \lambda_m)} \\ + \frac{1}{4\hbar^{1/2} I_\alpha I_\beta I_\gamma} \sum_{\substack{m \\ (s_m = s_a \\ \sigma_m \neq \sigma_a)}} (\zeta_{am}^\alpha a_m^{\beta\gamma} + \zeta_{am}^\gamma a_m^{\alpha\beta}) \frac{1}{\lambda_a^{3/4}} + \alpha\beta\gamma\alpha$$

$$\alpha\beta Y_{(2)}^{ab} = -\frac{\pi c}{2\hbar^{3/2}} \sum_m \frac{k_{abm} c_{abm} a_m^{\alpha\beta}}{I_\alpha I_\beta \lambda_m^{1/4}} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \\ - \frac{(\lambda_a \lambda_b)^{1/4}}{2\hbar(1 + \delta_{ab})} \sum_m \frac{(\zeta_{am}^\alpha \zeta_{mb}^\beta + \zeta_{mb}^\alpha \zeta_{am}^\beta)}{I_\alpha I_\beta} \left[\frac{1 + \delta_{s_m s_b}}{\lambda_a - \lambda_m} + \frac{1 + \delta_{s_m s_a}}{\lambda_b - \lambda_m} \right] \\ - \frac{(\lambda_a \lambda_b)^{1/4}}{\hbar(\lambda_a - \lambda_b)} \frac{\zeta_{ab}^\gamma}{I_\gamma} \left(\frac{1}{I_{\gamma'}} - \frac{1}{I_{\gamma''}} \right) (\substack{s_a \neq s_b \\ \gamma \neq \beta \neq \alpha})$$

$$\alpha\beta Y_{(2)}^{ab} = \frac{\hbar}{2I_\alpha I_\beta (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab})} \left[-A'_{ab} - A'_{ba} + \sum_\delta \frac{a_a^{\alpha\delta} a_b^{\beta\delta} + a_b^{\alpha\delta} a_a^{\beta\delta}}{I_\delta} \right] \\ + \frac{\pi c \hbar^{1/2}}{2} \sum_m \frac{k_{abm} a_m^{\alpha\beta}}{I_\alpha I_\beta} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \left[\frac{1}{\lambda_m^{3/4}} - \frac{\beta_{ab,m}}{\lambda_m^{1/4}} \right] \\ + \frac{\hbar}{4I_\alpha I_\beta (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab})} \sum_m (\zeta_{am}^\alpha \zeta_{bm}^\beta + \zeta_{bm}^\alpha \zeta_{am}^\beta) \left[\frac{(\lambda_a + \lambda_m)}{(\lambda_a - \lambda_m)} (1 + \delta_{s_b s_m}) + \frac{(\lambda_b + \lambda_m)}{(\lambda_b - \lambda_m)} (1 + \delta_{s_a s_m}) \right] \\ - \frac{\hbar(\lambda_a + \lambda_b)}{2(\lambda_a - \lambda_b) (\lambda_a \lambda_b)^{1/4}} \frac{\zeta_{ab}^\gamma}{I_\gamma} \left(\frac{1}{I_{\gamma'}} - \frac{1}{I_{\gamma''}} \right) (\substack{s_a \neq s_b \\ \gamma \neq \beta \neq \alpha})$$

$$\alpha Y_{(2)}^{abc} = -\frac{\pi c}{\hbar^2 I_\alpha} \sum_{\substack{lmn \\ (lmn) \equiv (abc) \\ (l \leq m)}} \sum_j k_{lmj} c_{lmj} \zeta_{jn}^\alpha \frac{\lambda_n^{1/4}}{\lambda_j^{1/4}} (1 + \delta_{lj} + \delta_{mi}) (1 + \delta_{s_j s_n})$$

$$\alpha Y_{(2)}^{abc} = \sum_\beta \frac{\hbar^{1/2} \lambda_c^{1/4} (a_a^{\alpha\beta} \zeta_{bc}^\beta + a_b^{\alpha\beta} \zeta_{ac}^\beta)}{I_\alpha I_\beta (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab})} \\ - \pi c \sum_{\substack{m \\ sm \neq sc}} \frac{\zeta_{mc}^\alpha \lambda_c^{1/4} k_{abm}}{I_\alpha} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \left(\frac{\beta_{ab,m}}{\lambda_m^{1/4}} + \frac{2\lambda_m^{1/4}}{\lambda_c - \lambda_m} \right) \\ + \frac{\pi c}{1 + \delta_{ab}} \sum_m \frac{\lambda_m^{1/4}}{I_\alpha} \left\{ \zeta_{bm}^\alpha k_{amc} \frac{\beta_{am,c}}{\lambda_b^{1/4}} (1 + \delta_{ac} + \delta_{cm}) (1 + \delta_{am}) (1 + \delta_{s_m s_b}) \right. \\ \left. + \zeta_{am}^\alpha k_{bmc} \frac{\beta_{bm,c}}{\lambda_a^{1/4}} (1 + \delta_{bc} + \delta_{cm}) (1 + \delta_{bm}) (1 + \delta_{s_m s_a}) \right\} \\ - \pi c \sum_m \frac{2\zeta_{mc}^\alpha}{I_\alpha} k_{abm} \beta_{ab,c} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \\ (\substack{s_m = s_c \\ \sigma_m \neq \sigma_c})$$

$$Y_{(2)}^{abd} = \sum_\alpha \frac{(\lambda_c \lambda_d)^{1/4} (\zeta_{ac}^\alpha \zeta_{bd}^\alpha + \zeta_{ad}^\alpha \zeta_{bc}^\alpha)}{I_\alpha (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab}) (1 + \delta_{cd})} \\ + \frac{\pi c^2 \hbar}{\hbar^2} \sum_m k_{abm} k_{cdm} c_{cdm} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) (1 + \delta_{cm} + \delta_{dm})$$

$$Y_{(2)}^{abcd} = \hbar c k_{abcd} + \pi c^2 \hbar \sum_{\substack{klmn \\ (klmn) \equiv (abcd) \\ k \leq l, m \leq n}} \sum_j k_{klij} k_{mnj} \beta_{klij} (1 + \delta_{kj} + \delta_{lj}) (1 + \delta_{mj} + \delta_{nj})$$

TABLE II

$$\begin{aligned}
\alpha\beta\gamma\delta T_{(2)} &= -\frac{1}{12} \sum_m \frac{a_m^{\alpha\beta} a_m^{\gamma\delta}}{\lambda_m I_\alpha I_\beta I_\gamma I_\delta} \\
\alpha\beta\gamma T_{(2)}^a &= -\frac{1}{12\hbar^{1/2}} \frac{1}{I_\alpha I_\beta I_\gamma} \sum_{\substack{m \\ s_m \neq s_a}} (\zeta_{am}^\alpha a_m^{\beta\gamma} + \zeta_{am}^\gamma a_m^{\alpha\beta}) \frac{\lambda_a^{1/4}(3\lambda_m - \lambda_a)}{\lambda_m(\lambda_a - \lambda_m)} \\
&\quad + \frac{1}{8\hbar^{1/2}} \frac{1}{I_\alpha I_\beta I_\gamma} \sum_{\substack{m \\ (s_m = s_a) \\ (\sigma_m \neq \sigma_a)}} (\zeta_{am}^\alpha a_m^{\beta\gamma} + \zeta_{am}^\gamma a_m^{\alpha\beta}) \frac{1}{\lambda_a^{3/4}} + \frac{1}{2} \alpha\beta\gamma\alpha^a \\
\alpha\beta T_{(2)}^{ab} &= -\frac{\pi c}{3\hbar^{3/2}} \sum_m \frac{k_{abm} \mathcal{C}_{abm} a_m^{\alpha\beta}}{I_\alpha I_\beta \lambda_m^{1/4}} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \\
&\quad - \frac{(\lambda_a \lambda_b)^{1/4}}{3\hbar(1 + \delta_{ab})} \sum_m \frac{(\zeta_{am}^\alpha \zeta_{mb}^\beta + \zeta_{mb}^\alpha \zeta_{am}^\beta)}{I_\alpha I_\beta} \left[\frac{1 + \frac{\delta_{s_m s_b}}{2}}{\lambda_a - \lambda_m} + \frac{1 + \frac{\delta_{s_m s_a}}{2}}{\lambda_b - \lambda_m} \right] \\
&\quad - \frac{(\lambda_a \lambda_b)^{1/4}}{2\hbar(\lambda_a - \lambda_b)} \frac{\zeta_{ab}^\gamma}{I_\gamma} \left(\frac{1}{I_{\gamma'}} - \frac{1}{I_{\gamma''}} \right)_{\substack{s_a \neq s_b \\ \gamma \neq \beta \neq \alpha}} \\
\alpha\beta T_{(2)}^{ab} &= \frac{\hbar}{2I_\alpha I_\beta (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab})} \left[-A_{ab}^{\alpha\beta} - A_{ba}^{\alpha\beta} + \sum_\delta \frac{a_a^{\alpha\delta} a_b^{\beta\delta} + a_b^{\alpha\delta} a_a^{\beta\delta}}{I_\delta} \right] \\
&\quad + \frac{\pi c \hbar^{1/2}}{3} \sum_m \frac{k_{abm} a_m^{\alpha\beta}}{I_\alpha I_\beta} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \left[\frac{1}{\lambda_m^{3/4}} - \frac{\mathcal{B}_{ab,m}}{\lambda_m^{1/4}} \right] \\
&\quad + \frac{\hbar}{6I_\alpha I_\beta (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab})} \sum_m (\zeta_{am}^\alpha \zeta_{bm}^\beta + \zeta_{bm}^\alpha \zeta_{am}^\beta) \left[\frac{(\lambda_a + \lambda_m)}{\lambda_a - \lambda_m} \left(1 + \frac{\delta_{s_b s_m}}{2} \right) + \frac{(\lambda_b + \lambda_m)}{\lambda_b - \lambda_m} \left(1 + \frac{\delta_{s_a s_m}}{2} \right) \right] \\
&\quad - \frac{\hbar(\lambda_a + \lambda_b)}{4(\lambda_a - \lambda_b)(\lambda_a \lambda_b)^{1/4}} \frac{\zeta_{ab}^\gamma}{I_\gamma} \left(\frac{1}{I_{\gamma'}} - \frac{1}{I_{\gamma''}} \right)_{\substack{s_a \neq s_b \\ \gamma \neq \beta \neq \alpha}} \\
\alpha T_{(2)}^{abc} &= -\frac{2\pi c}{3\hbar^2 I_\alpha} \sum_{\substack{lmn \\ (lmn) \equiv (abc) \\ (l \leq m)}}^* \sum_j k_{lmj} \mathcal{C}_{lmj} \zeta_{jn}^{\alpha} \frac{\lambda_n^{1/4}}{\lambda_j^{1/4}} (1 + \delta_{lj} + \delta_{mj}) \left(1 + \frac{\delta_{s_j s_n}}{2} \right) \\
\alpha T_{(2)}^{ab} &= \sum_\beta \frac{\hbar^{1/2} \lambda_c^{1/4} (a_a^{\alpha\beta} \zeta_{bc}^\beta + a_b^{\alpha\beta} \zeta_{ac}^\beta)}{I_\alpha I_\beta (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab})} \\
&\quad - \frac{2\pi c}{3} \sum_{\substack{m \\ s_m \neq s_c}} \frac{\zeta_{mc}^\alpha \lambda_c^{1/4} k_{abm}}{I_\alpha} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \left(\frac{\mathcal{B}_{ab,m}}{\lambda_m^{1/4}} + \frac{2\lambda_m^{1/4}}{\lambda_c - \lambda_m} \right) \\
&\quad + \frac{2\pi c}{3(1 + \delta_{ab})} \sum_m \frac{\lambda_m^{1/4}}{I_\alpha} \left\{ \zeta_{bm}^\alpha k_{amc} \frac{\mathcal{B}_{am,c}}{\lambda_b^{1/4}} (1 + \delta_{ac} + \delta_{cm}) (1 + \delta_{am}) \left(1 + \frac{\delta_{s_m s_b}}{2} \right) \right. \\
&\quad \left. + \zeta_{am}^\alpha k_{bmc} \frac{\mathcal{B}_{bm,c}}{\lambda_b^{1/4}} (1 + \delta_{bc} + \delta_{cm}) (1 + \delta_{bm}) \left(1 + \frac{\delta_{s_m s_a}}{2} \right) \right\} \\
&\quad - \frac{\pi c}{2} \sum_{\substack{m \\ (s_m = s_c) \\ (\sigma_m \neq \sigma_c)}} \frac{2\zeta_{mc}^\alpha}{I_\alpha} k_{abm} \mathcal{B}_{ab,c} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \\
(2) T_{ab}^{cd} &= \sum_\alpha \frac{(\lambda_c \lambda_d)^{1/4} (\zeta_{ac}^\alpha \zeta_{bd}^\alpha + \zeta_{ad}^\alpha \zeta_{bc}^\alpha)}{I_\alpha (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab}) (1 + \delta_{cd})} \\
&\quad + \frac{2\pi c^2 \hbar}{3\hbar^2} \sum_m k_{abm} k_{cdm} \mathcal{C}_{cdm} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) (1 + \delta_{cm} + \delta_{dm}) \\
(2) T_{abcd} &= hc k_{abcd} + \frac{2\pi c^2 \hbar}{3} \sum_{\substack{klmn \\ (klmn) \equiv (abcd) \\ k \leq l, m \leq n}}^* \sum_j k_{klj} k_{mnj} \mathcal{B}_{kl,j} (1 + \delta_{kj} + \delta_{lj}) (1 + \delta_{mj} + \delta_{nj}).
\end{aligned}$$

TABLE III

$$\begin{aligned}
 \alpha\beta\gamma\delta U_{(2)} &= -\frac{1}{16} \sum_m \frac{a_m^{\alpha\beta} a_m^{\gamma\delta}}{\lambda_m I_\alpha I_\beta I_\gamma I_\delta} \\
 \alpha\beta\gamma U_{(2)}^a &= -\frac{1}{16 \hbar^{1/2} I_\alpha I_\beta I_\gamma} \sum_{\substack{m \\ (s_m \neq s_a)}} (\zeta_{am}^\alpha a_m^{\beta\gamma} + \zeta_{am}^\gamma a_m^{\alpha\beta}) \frac{\lambda_a^{1/4} (3\lambda_m - \lambda_a)}{\lambda_m (\lambda_a - \lambda_m)} \\
 &\quad + \frac{1}{12 \hbar^{1/2} I_\alpha I_\beta I_\gamma} \sum_{\substack{m \\ (s_m = s_a)}} (\zeta_{am}^\alpha a_m^{\beta\gamma} + \zeta_{am}^\gamma a_m^{\alpha\beta}) \frac{1}{\lambda_a^{3/4}} + \frac{1}{3} \alpha\beta\gamma\alpha^a \\
 \alpha\beta U_{(2)}^{ab} &= -\frac{\pi c}{4 \hbar^{3/2}} \sum_m \frac{k_{abm} \mathcal{C}_{abm} a_m^{\alpha\beta}}{I_\alpha I_\beta \lambda_m^{1/4}} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \\
 &\quad - \frac{(\lambda_a \lambda_b)^{1/4}}{4 \hbar (1 + \delta_{ab})} \sum_m \frac{(\zeta_{am}^\alpha \zeta_{mb}^\beta + \zeta_{mb}^\alpha \zeta_{am}^\beta)}{I_\alpha I_\beta} \left[\frac{1 + \frac{\delta_{s_m s_b}}{3}}{\lambda_a - \lambda_m} + \frac{1 + \frac{\delta_{s_m s_a}}{3}}{\lambda_b - \lambda_m} \right] \\
 &\quad - \frac{(\lambda_a \lambda_b)^{1/4}}{3 \hbar (\lambda_a - \lambda_b)} \frac{\zeta_{ab}^\gamma}{I_\gamma} \left(\frac{1}{I_{\gamma'}} - \frac{1}{I_\gamma} \right) \left(\frac{s_a \neq s_b}{\gamma \neq \beta = \alpha} \right) \\
 \alpha\beta U_{(2)}^{ab} &= \frac{\hbar}{2 I_\alpha I_\beta (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab})} \left[-A'_{ab}{}^{\alpha\beta} - A'_{ba}{}^{\alpha\beta} + \sum_\delta \frac{a_a^{\alpha\delta} a_b^{\beta\delta} + a_b^{\alpha\delta} a_a^{\beta\delta}}{I_\delta} \right] \\
 &\quad + \frac{\pi c \hbar^{1/2}}{4} \sum_m \frac{k_{abm} a_m^{\alpha\beta}}{I_\alpha I_\beta} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \left[\frac{1}{\lambda_m^{3/4}} - \frac{\mathcal{U}_{ab,m}}{\lambda_m^{1/4}} \right] \\
 &\quad + \frac{\hbar}{8 I_\alpha I_\beta (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab})} \sum_m (\zeta_{am}^\alpha \zeta_{bm}^\beta + \zeta_{bm}^\alpha \zeta_{am}^\beta) \left[\left(\frac{\lambda_a + \lambda_m}{\lambda_a - \lambda_m} \right) \left(1 + \frac{\delta_{s_b s_m}}{3} \right) + \left(\frac{\lambda_b + \lambda_m}{\lambda_b - \lambda_m} \right) \left(1 + \frac{\delta_{s_a s_m}}{3} \right) \right] \\
 &\quad - \frac{\hbar (\lambda_a + \lambda_b)}{6 (\lambda_a - \lambda_b) (\lambda_a \lambda_b)^{1/4}} \frac{\zeta_{ab}^\gamma}{I_\gamma} \left(\frac{1}{I_{\gamma'}} - \frac{1}{I_\gamma} \right) \left(\frac{s_a \neq s_b}{\gamma \neq \beta = \alpha} \right) \\
 \alpha U_{(2)}^{abc} &= -\frac{\pi c}{2 \hbar^2 I_\alpha} \sum_{\substack{lmn \\ (lmn) \equiv (abc) \\ (l \leq m)}}^* \sum_j k_{lmi} \mathcal{C}_{lmi} \zeta_{jn}^\alpha \frac{\lambda_n^{1/4}}{\lambda_j^{1/4}} (1 + \delta_{lj} + \delta_{mj}) \left(1 + \frac{\delta_{s_j s_n}}{3} \right) \\
 \alpha U_{(2)}^{c_{ab}} &= \sum_\beta \frac{\hbar^{1/2} \lambda_c^{1/4} (a_a^{\alpha\beta} \zeta_{bc}^\beta + a_b^{\alpha\beta} \zeta_{ac}^\beta)}{I_\alpha I_\beta (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab})} \\
 &\quad - \frac{\pi c}{2} \sum_{\substack{m \\ s_m \neq s_c}} \frac{\zeta_{mc}^\alpha \lambda_c^{1/4} k_{abm}}{I_\alpha} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \left(\frac{\mathcal{U}_{ab,m}}{\lambda_m^{1/4}} + \frac{\varepsilon \lambda_m^{1/4}}{\lambda_c - \lambda_m} \right) \\
 &\quad + \frac{\pi c}{2(1 + \delta_{ab})} \sum_{im} \frac{\lambda_m^{1/4}}{I_\alpha} \left\{ \zeta_{bm}^\alpha k_{amc} \frac{\mathcal{U}_{am,c}}{\lambda_b^{1/4}} (1 + \delta_{ac} + \delta_{cm}) (1 + \delta_{am}) \left(1 + \frac{\delta_{s_m s_b}}{3} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \zeta_{am}^\alpha k_{bnc} \frac{\mathcal{U}_{bn,c}}{\lambda_b^{1/4}} (1 + \delta_{bc} + \delta_{cm}) (1 + \delta_{bm}) \left(1 + \frac{\delta_{s_m s_a}}{3} \right) \right\} \\
 &\quad - \frac{\pi c}{3} \sum_{\substack{m \\ (s_m = s_c) \\ (s_m \neq s_c)}} \frac{2 \zeta_{mc}^\alpha}{I_\alpha} k_{abm} \mathcal{U}_{ab,c} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) \\
 \alpha U_{(2)}^{cd} &= \sum_\alpha \frac{(\lambda_c \lambda_d)^{1/4} (\zeta_{ac}^\alpha \zeta_{bd}^\alpha + \zeta_{ad}^\alpha \zeta_{bc}^\alpha)}{I_\alpha (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} (1 + \delta_{ab}) (1 + \delta_{cd})} \\
 &\quad + \frac{\pi c^2 \hbar}{2 \hbar^2} \sum_m k_{abm} k_{cdm} \mathcal{C}_{cdm} (1 + \delta_{am} + \delta_{bm}) (1 + \delta_{cm} + \delta_{dm}) \\
 2 U_{abcd} &= hc k_{abcd} + \frac{\pi c^2 \hbar}{2} \sum_{\substack{klmn \\ (klmn) \equiv (abcd) \\ (k \leq l; m \leq n)}}^* \sum_j k_{klj} k_{mni} \mathcal{U}_{kl,i} (1 + \delta_{kj} + \delta_{lj}) (1 + \delta_m + \delta_{nj}).
 \end{aligned}$$

qui est désigné par ${}^{\alpha\beta}{}_{(2)}Y_{ab}^{cd}$ dans h'_2 est désigné par ${}^{\alpha\beta}{}_{(2)}T_{ab}^{cd}$ dans h''_2 et par ${}^{\alpha\beta}{}_{(2)}U_{ab}^{cd}$ dans h''_2 .

Tables I, II, III. — Nous donnons dans les tables I, II et III la valeur explicite des coefficients :

$${}^{\alpha\beta}{}_{(2)}Y_{ab}^{cd}, \quad {}^{\alpha\beta}{}_{(2)}T_{ab}^{cd},$$

et

$${}^{\alpha\beta}{}_{(2)}U_{ab}^{cd}.$$

Les formules données dans ces trois tables sont valables d'une façon tout à fait générale, pour tous les types de molécules et quelles que soient les valeurs particulières des indices $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ et a, b, c, \dots

La signification de la plupart des symboles figurant dans les tables est rappelée dans l'appendice. Nous compléterons la définition des notations utilisées par les remarques suivantes :

1° Au lieu de caractériser les diverses coordonnées normales par des indices $s\sigma, s'\sigma', s''\sigma'', \dots$, nous préférons souvent les caractériser (ainsi que cela a déjà été fait dans l'équation (11)) par des indices a, b, c, \dots

Chacune des lettres a, b, \dots représente alors en fait deux indices que nous écrirons $s_a \sigma_a, s_b \sigma_b, \dots$

Un symbole de Kronecker δ_{ab} est égal à l'unité lorsqu'on a simultanément

$$s_a = s_b \quad \text{et} \quad \sigma_a = \sigma_b.$$

Les grandeurs affectées d'indices a, b, c, \dots sont de deux types :

a) certaines dépendent à la fois des indices s_a, s_b, s_c, \dots et des indices $\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c, \dots$ ($\alpha_a^{\beta}, A'_{ab}{}^{\beta}, \zeta_{ab}^{\alpha}, k_{abc}, k_{abcd}$)

b) les autres dépendent seulement des indices s_a, s_b, s_c, \dots ($\lambda_a, \mathcal{A}_{abc}, \mathcal{B}_{ab,c}$) ; nous les écrirons indifféremment

$$\lambda_{s_a}, \mathcal{A}_{s_a s_b s_c}, \mathcal{B}_{s_a s_b, s_c} \quad \text{ou} \quad \lambda_a, \mathcal{A}_{abc}, \mathcal{B}_{ab,c}.$$

2° \mathcal{A}_{abc} et $\mathcal{B}_{c,c}$ désignent deux fonctions de $\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c$ définies par les formules ci-dessous :

$$\mathcal{A}_{abc} = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{\lambda_a^{1/2} + \lambda_b^{1/2} + \lambda_c^{1/2}} - \frac{1}{\lambda_a^{1/2} + \lambda_b^{1/2} + \lambda_c^{1/2}} - \frac{1}{\lambda_a^{1/2} - \lambda_b^{1/2} + \lambda_c^{1/2}} - \frac{1}{\lambda_a^{1/2} + \lambda_b^{1/2} - \lambda_c^{1/2}} \right]$$

$$\mathcal{B}_{ab,c} = -\frac{1}{4} \left[\frac{1}{\lambda_a^{1/2} + \lambda_b^{1/2} + \lambda_c^{1/2}} + \frac{1}{-\lambda_a^{1/2} + \lambda_b^{1/2} + \lambda_c^{1/2}} + \frac{1}{\lambda_a^{1/2} - \lambda_b^{1/2} + \lambda_c^{1/2}} - \frac{1}{\lambda_a^{1/2} + \lambda_b^{1/2} - \lambda_c^{1/2}} \right]$$

qui peuvent aussi s'écrire sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{aligned} \mathcal{A}_{abc} &= 2(\lambda_a \lambda_b \lambda_c)^{1/2} D_{abc} & (s_a \neq s_b \neq s_c) \\ \mathcal{A}_{aab} &= -\frac{2\lambda_a}{\lambda_b^{1/2}(4\lambda_a - \lambda_b)} & (s_a \neq s_b) \\ \mathcal{A}_{aaa} &= -\frac{2}{3\lambda_a^{1/2}} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \mathcal{B}_{ab,c} &= -\lambda_c^{1/2}(\lambda_c - \lambda_a - \lambda_b) D_{abc} & (s_a \neq s_b \neq s_c) \\ \mathcal{B}_{aa,b} &= -\frac{2\lambda_a - \lambda_b}{\lambda_b^{1/2}(4\lambda_a - \lambda_b)} & (s_a \neq s_b) \\ \mathcal{B}_{ab,a} &= -\frac{\lambda_a^{1/2}}{4\lambda_a - \lambda_b} & (s_a \neq s_b) \\ \mathcal{B}_{a,a} &= -\frac{1}{3\lambda_a^{1/2}} \end{aligned} \right.$$

$$\text{avec } D_{abc} = \frac{1}{(\lambda_a^{1/2} + \lambda_b^{1/2} + \lambda_c^{1/2})(\lambda_a^{1/2} - \lambda_b^{1/2} + \lambda_c^{1/2})} \times \frac{1}{(\lambda_a^{1/2} - \lambda_b^{1/2} - \lambda_c^{1/2})(\lambda_a^{1/2} + \lambda_b^{1/2} - \lambda_c^{1/2})}$$

3° L'écriture

$$*\sum_{\substack{lmn \\ (lmn) \equiv (abc) \\ (l \leq m)}} \quad \text{et} \quad *\sum_{\substack{klmn \\ (klmn) \equiv (abcd) \\ (k \leq l, m \leq n)}}$$

indique une sommation sur toutes les permutations distinctes des trois indices lmn ou des quatre indices $klmn$, compte tenu des conditions imposées à ces indices.

Si nous posons, par exemple :

$${}_{(2)}y^{lm,n} = -\frac{\pi c}{\hbar^2 I_\alpha} \sum_j k_{lmj} \mathcal{C}_{lmj} \zeta_{jm}^\alpha \frac{\lambda_n^{1/4}}{\lambda_j^{1/4}} \times (1 + \delta_{ij} + \delta_{mj}) (1 + \delta_{s_i s_n})$$

la table I donne :

$${}_{(2)}Y^{abc} = \sum_{\substack{lmn \\ (lmn) \equiv (abc) \\ (l \leq m)}} {}_{(2)}y^{lm,n}$$

ce qui signifie :

$$\begin{aligned} {}_{(2)}Y^{abc} &= {}_{(2)}y^{ab,c} + {}_{(2)}y^{ac,b} + {}_{(2)}y^{bc,a} \\ {}_{(2)}Y^{aab} &= {}_{(2)}y^{aa,b} + {}_{(2)}y^{ab,a} \\ {}_{(2)}Y^{abb} &= {}_{(2)}y^{ab,b} + {}_{(2)}y^{bb,a} \\ {}_{(2)}Y^{aaa} &= {}_{(2)}y^{aa,a}. \end{aligned}$$

4° Pour simplifier l'écriture, le symbole I_α a été utilisé à la place de $I_{\alpha\alpha}^{(0)}$.

5° Comme nous le rappelons dans l'appendice, chacun des indices $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ peut désigner l'un quelconque des axes xyz , axes principaux d'inertie de la molécule. De plus, les indices primés γ' et γ'' sont définis à partir de l'indice γ de telle sorte que la suite $\gamma\gamma'\gamma''$ soit identique à xyz ou à yzx ou à zxy . (Il en sera de même pour les indices $\alpha\alpha'\alpha'', \beta\beta'\beta''$).

6° La quantité $\alpha\beta\gamma\alpha^a$ est donnée par la formule :

$$\begin{aligned} \hbar \alpha\beta\gamma\alpha^a = & -\frac{\hbar^{1/2}}{4\lambda_a^{3/4}} \left\{ \left(\frac{a_a^{\alpha\gamma}}{I_{\alpha'} I_{\beta} I_{\gamma}} \right)_{\alpha=\beta} - \left(\frac{a_a^{\alpha\gamma}}{I_{\alpha'} I_{\beta} I_{\gamma}} \right)_{\alpha'=\beta} \right. \\ & + \left(\frac{a_a^{\beta\gamma}}{I_{\alpha} I_{\beta'} I_{\gamma}} \right)_{\alpha=\beta'} - \left(\frac{a_a^{\beta\gamma}}{I_{\alpha} I_{\beta'} I_{\gamma}} \right)_{\alpha=\beta''} + \left(\frac{a_a^{\alpha\gamma'}}{I_{\alpha} I_{\beta} I_{\gamma'}} \right)_{\beta=\gamma'} \\ & \left. - \left(\frac{a_a^{\alpha\gamma'}}{I_{\alpha} I_{\beta} I_{\gamma'}} \right)_{\beta=\gamma''} + \left(\frac{a_a^{\alpha\beta''}}{I_{\alpha} I_{\beta''} I_{\gamma}} \right)_{\beta'=\gamma} - \left(\frac{a_a^{\alpha\beta''}}{I_{\alpha} I_{\beta''} I_{\gamma}} \right)_{\beta''=\gamma'} \right\} \end{aligned}$$

dans laquelle le premier terme est nul si $\alpha' \neq \beta$ le second terme est nul si $\alpha'' \neq \beta$, etc... Cette formule générale prend une forme plus simple dès que l'on tient compte des valeurs relatives des indices α, β, γ :

$$\begin{aligned} \hbar \alpha\beta\gamma\alpha^a = & -\frac{\hbar^{1/2}}{4\lambda_a^{3/4}} \left[\frac{a_a^{\gamma\gamma}}{I_{\gamma}^2} \left(\frac{1}{I_{\gamma''}} - \frac{1}{I_{\gamma'}} \right) + \frac{a_a^{\alpha\alpha}}{I_{\alpha}^2} \left(\frac{1}{I_{\alpha''}} - \frac{1}{I_{\alpha'}} \right) \right] \\ & \text{Si } \alpha \neq \beta \neq \gamma \\ = & -\frac{\hbar^{1/2}}{4\lambda_a^{3/4}} \frac{a_a^{\beta\delta}}{I_{\beta} I_{\delta}} \left(\frac{1}{I_{\delta''}} - \frac{1}{I_{\delta'}} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Si } ^{(5)} \alpha = \beta \neq \gamma \neq \delta \\ \text{Si } \alpha \neq \beta = \gamma \neq \delta \end{array} \right. \\ = & -\frac{\hbar^{1/2}}{2\lambda_a^{3/4}} \frac{a_a^{\beta\delta}}{I_{\beta} I_{\delta}} \left(\frac{1}{I_{\delta''}} - \frac{1}{I_{\delta'}} \right) \quad \text{Si } \alpha = \gamma \neq \beta \neq \delta \\ = & 0 \quad \text{Si } \alpha = \beta = \gamma. \end{aligned}$$

Explication des coefficients. $\alpha\beta_{(2)} Y_{ab}^{cd}:::$ — Pour calculer pratiquement les diverses corrections du second ordre à l'énergie de vibration-rotation, il est commode d'écrire les formules du tableau I sous une forme plus explicite obtenue de la façon suivante :

— pour chaque coefficient $\alpha\beta_{(2)} Y_{ab}^{cd}:::$, on distingue plusieurs cas correspondant aux diverses relations d'égalité pouvant exister entre les indices $s_a, \sigma_a, s_b, \sigma_b, s_c, \sigma_c$, associées aux a, b, c, \dots

Pour le coefficient $\alpha\beta_{(2)} Y^{ab}$, par exemple, on écrira trois formules donnant respectivement :

$$\begin{aligned} \alpha\beta_{(2)} Y^{aa}, \quad \alpha\beta_{(2)} Y^{ab} \quad \text{et} \quad \alpha\beta_{(2)} Y^{ab} \\ \left(\begin{array}{l} s_a = s_b \\ \sigma_a \neq \sigma_b \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{l} s_a \neq s_b \end{array} \right) \end{aligned}$$

— On développe, dans les formules, les sommes $\sum_m, \sum_{imn}, \sum_{klmn}, \sum_j$ en tenant compte de ce que pour une molécule d'un type donné, certains coefficients k_{lmn} sont nécessairement nuls :

1° Pour une molécule à symétrie axiale ou une molécule linéaire (dont nous désignerons les vibrations non dégénérées par s, s', s'', \dots et les vibrations doublement dégénérées par $t_1, t_2, t'_1, t'_2, t''_1, t''_2, \dots$) on peut dresser le tableau suivant :

(5) $\alpha = \beta \neq \gamma \neq \delta$ signifie que, dans le calcul de $\hbar \alpha\beta\gamma\alpha^a$ par exemple, il faut prendre $\delta = z$ (et $\delta' = x, \delta'' = y$).

TABLEAU A

	COEFFICIENTS NÉCESSAIREMENT NULS	COEFFICIENTS POUVANT ÊTRE DIFFÉRENTS DE ZÉRO (6)
k_{aaa}	$k_{t_1 t_2 t_1}$ $k_{t_2 t_1 t_2}$	k_{sss}
k_{aab}	k_{sst_1} k_{sst_2} $k_{t_1 t_1' t_1}$ $k_{t_2 t_2' t_2}$ $k_{t_1 t_1' t_2}$ $k_{t_2 t_2' t_1}$	$k_{ss's'}$ $k_{t_1 t_1 s}$ $k_{t_2 t_2 s}$
k_{abc}	$k_{t_1 s s'}$ $k_{t_2 s s'}$ $k_{t_1 t_1' t_1''}$ $k_{t_2 t_2' t_2''}$ $k_{t_1 t_1' t_2''}$ $k_{t_2 t_2' t_1''}$	$k_{ss's''}$ $k_{t_1 t_1' s}$ $k_{t_2 t_2' s}$ $k_{t_1 t_1' s''}$

Le tableau A peut être résumé ainsi :
— lorsque un ou trois des indices l, m, n , correspondent à des vibrations doublement dégénérées, k_{lmn} est nécessairement nul,

— lorsque zéro ou deux des indices l, m, n , correspondent à des vibrations doublement dégénérées, k_{lmn} peut être différent de zéro (toutefois, $k_{t_1 t_2 s} = 0$).

2° Une molécule asymétrique ne possède pas de vibrations doublement dégénérées, les seuls coefficients k_{lmn} susceptibles d'être différents de zéro sont donc

$$k_{sss}, \quad k_{ss's'}, \quad k_{ss's''}.$$

3° Le cas des molécules à symétrie sphérique est plus complexe par suite de l'existence de vibrations triplement dégénérées et nous ne l'envisagerons pas ici. Il importe d'ailleurs de noter que la plupart des molécules à symétrie sphérique sont du type XY_4 tétraédral. Une formulation générale présente donc pour ces molécules un intérêt beaucoup plus restreint que pour les molécules linéaires, asymétriques ou à symétrie axiale.

Table IV. — Les coefficients $\alpha\beta_{(2)} Y_{ab}^{cd}:::$, explicités comme il vient d'être dit, sont donnés dans la première colonne de la Table IV. On a admis que les seuls k_{lmn} susceptibles d'être différents de zéro étaient ceux qui figurent dans la dernière colonne du tableau A. Il en résulte que la Table IV est valable pour toutes les molécules à l'exclusion des molécules à symétrie sphérique, pour lesquelles des termes supplémentaires devraient être introduits dans les formules.

Dans les deuxième et troisième colonnes de la Table IV figurent les facteurs par lesquels il faut multiplier chaque terme du coefficient $\alpha\beta_{(2)} Y_{ab}^{cd}:::$ pour obtenir $\alpha\beta_{(2)} T_{ab}^{cd}:::$ et $\alpha\beta_{(2)} U_{ab}^{cd}:::$ respectivement.

La suite de la table prend un développement trop important pour être publiée dans le cadre de cet article. Elle a été entièrement établie,

(6) Le fait que les coefficients $k_{t_1 t_1' s}, k_{t_2 t_2' s}, k_{t_1 t_1' s''}$ peuvent être différents de zéro a été souligné récemment par F. L. Keller, A. H. Nielsen et W. H. Shaffer [14].

TABLE IV

	(2) Y	(2) T	(2) U
	$\alpha\beta\gamma\delta Y = -\frac{1}{8I_\alpha I_\beta I_\gamma I_\delta} \sum_m \frac{a_m^{\alpha\beta} a_m^{\gamma\delta}}{\lambda_m}$	$\left. \begin{array}{c} \frac{2}{3} \\ \frac{2}{3} \\ \frac{1}{2} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$
	$\begin{aligned} \hbar \alpha\beta\gamma Y^a &= -\frac{\hbar^{1/2}}{8I_\alpha I_\beta I_\gamma} \sum_{\substack{m \\ (s_m \neq s_a)}} (\zeta_{am}^\alpha a_m^{\beta\gamma} + \zeta_{am}^\gamma a_m^{\alpha\beta}) \frac{\lambda_a^{1/4} (3\lambda_m - \lambda_a)}{\lambda_m (\lambda_a - \lambda_m)} \\ &+ \frac{\hbar^{1/2}}{4I_\alpha I_\beta I_\gamma} \sum_{\substack{m \\ (s_m = s_a \\ \sigma_m \neq \sigma_a)}} (\zeta_{am}^\alpha a_m^{\beta\gamma} + \zeta_{am}^\gamma a_m^{\alpha\beta}) \frac{1}{\lambda_a^{3/4}} \\ &+ \hbar \alpha\beta\gamma\alpha^a \end{aligned}$	$\left. \begin{array}{c} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{2} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$
	$\begin{aligned} \hbar^2 \alpha\beta Y^{aa} &= \frac{\hbar}{I_\alpha I_\beta} \sum_{\substack{m \\ (s_m \neq s_a)}} \zeta_{am}^\alpha \zeta_{am}^\beta \frac{\lambda_a^{1/2}}{\lambda_a - \lambda_m} \\ &+ \frac{\pi c \hbar^{1/2}}{I_\alpha I_\beta} \left(k_{aaa} \frac{a_a^{\alpha\beta}}{\lambda_a^{3/4}} + \sum_{\substack{m \\ (s_m \neq s_a)}} k_{aam} \frac{a_m^{\alpha\beta} \lambda_a}{\lambda_m^{3/4} (4\lambda_a - \lambda_m)} \right) \end{aligned}$	$\left. \begin{array}{c} \frac{2}{3} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \frac{1}{2} \end{array} \right\}$
	$\hbar^2 \alpha\beta Y^{ab} = \frac{\hbar}{I_\alpha I_\beta} \sum_{\substack{m \\ (s_m \neq s \\ \sigma_a \neq \sigma_b)}} (\zeta_{am}^\alpha \zeta_{bm}^\beta + \zeta_{bm}^\alpha \zeta_{am}^\beta) \frac{1}{\lambda_s - \lambda_m}$	$\left. \begin{array}{c} \frac{2}{3} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \frac{1}{2} \end{array} \right\}$
	$\begin{aligned} \hbar^2 \alpha\beta Y^{ab} &= \frac{\hbar}{2I_\alpha I_\beta} \sum_{\substack{m \\ (s_m \neq s_a \\ s_m \neq s_b)}} (\zeta_{am}^\alpha \zeta_{bm}^\beta + \zeta_{bm}^\alpha \zeta_{am}^\beta) (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} \left(\frac{1}{\lambda_a - \lambda_m} + \frac{1}{\lambda_b - \lambda_m} \right) \\ &+ \frac{\hbar (\lambda_a \lambda_b)^{1/4}}{I_\alpha I_\beta (\lambda_a - \lambda_b)} \left[\sum_{\substack{m \\ (s_m = s_b \\ \sigma_m \neq \sigma_b)}} (\zeta_{am}^\alpha \zeta_{bm}^\beta + \zeta_{bm}^\alpha \zeta_{am}^\beta) - \sum_{\substack{m \\ (s_m = s_a \\ \sigma_m \neq \sigma_a)}} (\zeta_{am}^\alpha \zeta_{bm}^\beta + \zeta_{bm}^\alpha \zeta_{am}^\beta) \right] \\ &- \left[\frac{\hbar (\lambda_a \lambda_b)^{1/4} \zeta_{ab}^\gamma (I_{\gamma'} - I_{\gamma''})}{\lambda_a - \lambda_b I_\alpha I_\beta I_\gamma} \right] (\alpha \neq \beta \neq \gamma) \\ &+ \frac{\pi c \hbar^{1/2}}{I_\alpha I_\beta} \left[2k_{aab} \alpha_a^{\alpha\beta} \frac{\lambda_a^{3/4}}{\lambda_b^{1/2} (4\lambda_a - \lambda_b)} + 2k_{abb} \alpha_b^{\alpha\beta} \frac{\lambda_b^{3/4}}{\lambda_a^{1/2} (4\lambda_b - \lambda_a)} \right. \\ &\left. - \sum_{\substack{m \\ (s_m \neq s_a \\ s_m \neq s_b)}} k_{abm} a_m^{\alpha\beta} (\lambda_a \lambda_b)^{1/2} \lambda_m^{1/4} D_{abm} \right] \end{aligned}$	$\left. \begin{array}{c} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{2}{3} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} \\ \frac{1}{2} \end{array} \right\}$

et les auteurs la communiqueront aux lecteurs qui le désireront.

Au cours du récent séjour de l'un d'entre nous (G. A.) à Ohio State University, les questions traitées dans le présent article ont fait l'objet de fructueux entretiens avec le P^r H. H. Nielsen ; il tient à l'en remercier très vivement.

Appendice : Rappel des notations utilisées.

1. OPÉRATEURS QUANTIQUES ASSOCIÉS AUX COORDONNÉES ET AUX MOMENTS :

P_α avec $\alpha = x, y, z$: composante du moment

angulaire total suivant la direction d'un axe principal d'inertie α .

$Q_{s\sigma}$: coordonnée normale. L'indice σ caractérise les diverses composantes d'une même vibration dégénérée de fréquence $c\omega_s = \lambda_s^{3/2}/2\pi$.

($\sigma = 1, \sigma = 1, 2$ ou $\sigma = 1, 2, 3$ suivant que la vibration est non dégénérée, doublement dégénérée ou triplement dégénérée).

$p_{s\sigma}^*$: moment conjugué de $Q_{s\sigma}$:

$$p_{s\sigma} = -i\hbar \partial / \partial Q_{s\sigma}$$

$q_{s\sigma}$: coordonnée normale sans dimensions

$$q_{s\sigma} = (\lambda_s / \hbar^2)^{1/4} Q_{s\sigma}$$

$p_{s\sigma}$: moment conjugué de $q_{s\sigma}$

$$p_{s\sigma} = -i\hbar \partial / \partial q_{s\sigma}.$$

2. PARAMÈTRES DÉFINISSANT LA CONFIGURATION D'ÉQUILIBRE DE LA MOLÉCULE :

m_i : masse du i ème noyau.

x_i^0, y_i^0, z_i^0 : coordonnées de la position d'équilibre du i ème noyau par rapport aux axes principaux d'inertie de la molécule.

$(\alpha_i^0, \beta_i^0, \dots)$ désignent l'une quelconque des trois coordonnées précédentes).

$I_{\alpha\alpha}^{(e)}$: moment d'inertie à l'équilibre par rapport à l'axe principal α ($\alpha = x, y, z$)

$$I_{\alpha\alpha}^{(e)} = \sum_i m_i (\beta_i^{02} + \gamma_i^{02})_{\alpha \neq \beta \neq \gamma}.$$

3. COEFFICIENTS $I_{i\sigma}^{\alpha\beta}, \zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha}, a_{s\sigma}^{\alpha\beta}, A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta}, A'_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta}$:

x_i, y_i, z_i : composantes, suivant les axes principaux d'inertie, du « vecteur déplacement » du i ème noyau à partir de sa position d'équilibre (α_i, β_i, \dots désignent l'une quelconque des trois composantes précédentes).

$I_{i\sigma}^{\alpha}$: élément de matrice définissant la transformation linéaire permettant de passer des coordonnées normales aux déplacements cartésiens pondérés :

$$m_i^{1/2} \alpha_i = \sum_{s\sigma} I_{i\sigma}^{\alpha} Q_{s\sigma}$$

$\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha}, a_{s\sigma}^{\alpha\beta}, A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta}, A'_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta}$ coefficients définis, à partir des précédents, au moyen des formules suivantes :

$$\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha} = \sum_i (I_{i\sigma}^{\beta} r_{i\sigma'}^{\alpha} - I_{i\sigma'}^{\beta} r_{i\sigma}^{\alpha}) \quad (\text{avec } \alpha\beta\gamma \equiv xyz, yxz \text{ ou } zxy)$$

$$a_{s\sigma}^{\alpha\alpha} = 2 \sum_i m_i^{1/2} (\beta_i^0 I_{i\sigma}^{\beta} + \gamma_i^0 I_{i\sigma}^{\gamma}), \quad (\alpha \neq \beta \neq \gamma)$$

$$a_{s\sigma}^{\alpha\beta} \quad (\alpha \neq \beta) = - \sum_i m_i^{1/2} (\alpha_i^0 I_{i\sigma}^{\beta} + \beta_i^0 I_{i\sigma}^{\alpha}),$$

$$A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta} = A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\alpha} - \sum_{\sigma''} \zeta_{s\sigma s''\sigma''}^{\alpha} \zeta_{s'\sigma' s''\sigma''}^{\beta}$$

$$A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\alpha} = \sum_i (I_{i\sigma}^{\beta} I_{i\sigma'}^{\beta} + I_{i\sigma}^{\gamma} I_{i\sigma'}^{\gamma}), \quad (\alpha \neq \beta \neq \gamma)$$

$$A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta} \quad (\alpha \neq \beta) = - \sum_i I_{i\sigma}^{\alpha} I_{i\sigma'}^{\beta}$$

4. FONCTION POTENTIELLE :

V : Fonction potentielle, développée en série par rapport aux coordonnées normales sans dimension :

$k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''}, k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''\sigma''}$: coefficients, exprimés en cm^{-1} , des termes cubiques et quartiques dans le développement de V :

$$V = \frac{\hbar}{2} \sum_{s\sigma} \lambda_s^{1/2} q_{s\sigma}^2 + hc \left(\sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} \sum_{s''\sigma''} k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''} q_{s\sigma} q_{s'\sigma'} q_{s''\sigma''} + \sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} \sum_{s''\sigma''} \sum_{s'''\sigma'''} k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma'' s'''\sigma'''} q_{s\sigma} q_{s'\sigma'} q_{s''\sigma''} q_{s'''\sigma'''} + \dots \right).$$

5. HAMILTONIEN DE VIBRATION-ROTATION (FORMULE DE DARLING-DENNISON) :

$$H = \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{\alpha\beta} (P_{\alpha} - p_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (P_{\beta} - p_{\beta}) \mu^{1/4} + \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{s\sigma} p_{s\sigma}^* \mu^{-1/2} p_{s\sigma}^* \mu^{1/4} + V.$$

p_{α} avec $\alpha = x, y, z$: composante du moment angulaire interne suivant la direction d'un axe principal d'inertie α .

$$p_{\alpha} = \sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} \left(\frac{\lambda_{s'}}{\lambda_s} \right)^{1/4} \zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha} q_{s\sigma} p_{s'\sigma'}$$

μ : déterminant de la matrice $\{ \mu_{\alpha\beta} \}$.
 $\mu_{\alpha\beta}$: éléments de la matrice inverse de μ

$$\begin{pmatrix} I'_{xx} & -I'_{xy} & -I'_{xz} \\ -I'_{yx} & I'_{yy} & -I'_{yz} \\ -I'_{zx} & -I'_{zy} & I'_{zz} \end{pmatrix}$$

dont les éléments sont définis de la façon suivante :

$$I'_{\alpha\alpha} = I_{\alpha\alpha}^{(e)} + \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{\alpha\alpha} Q_{s\sigma} + \sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} A'_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\alpha} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'}$$

$$I'_{\alpha\beta} = - \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{\alpha\beta} Q_{s\sigma} - \sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} A'_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'}$$

Manuscrit reçu le 7 février 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] DARLING (B. T.) et DENNISON (D. M.), *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 128.
 [2] SCHÄFFER (W. H.), NIELSEN (H. H.) et THOMAS (L. H.), *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 895, 1051.
 [3] VAN VLECK (J. H.), *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 467.
 [4] JORDAHL (O. M.), *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 87.
 [5] KEMBLE, *The fundamental principles of quantum mechanics*. Ed. McGraw-Hill, New-York, 1937, 394.
 [6] MAES (S.) et AMAT (G.), *Cahiers de Physique*, 1957, **83**, 277.
 [7] NIELSEN (H. H.), *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 74.
 [8] NIELSEN (H. H.), *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 181.
 [9] NIELSEN (H. H.), *Rev. Mod. Physics*, 1951, **23**, 90.
 [10] AMAT (G.), *Cahiers de Physique*, 1957 **11**, 25.
 [11] GOLDSMITH (M.), AMAT (G.) et NIELSEN (H. H.), *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1178.
 [12] AMAT (G.), GOLDSMITH (M.) et NIELSEN (H. H.), *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 839.
 [13] AMAT (G.) et NIELSEN (H. H.), *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 845.
 [14] KELLER (F. L.), NIELSEN (A. H.) et SHÄFFER (W. H.), *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 175.