

**SPECTRE DE ROTATION DES MOLÉCULES
APPARTENANT AU GROUPE DE SYMÉTRIE C_{4v} ⁽¹⁾**

Par PHILIPPE KUPECEK,

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, 12, Rue Cuvier, Paris.

Résumé. — On donne les fréquences des raies de rotation pour une molécule de symétrie C_{4v} dans l'état vibrationnel de base et dans un état vibrationnel deux fois dégénéré ($v_t = 1$).

Abstract. — The frequencies of rotational lines are given for a molecule with C_{4v} symmetry in the ground vibrational state and in a two fold degenerate vibrational state ($v_t = 1$).

L'étude systématique des éléments matriciels susceptibles d'intervenir dans la matrice de l'énergie a été effectuée par G. Amat et H. H. Nielsen [1, 2]. Elle a permis à M. L. Grenier-Besson et G. Amat [3] de calculer les fréquences du spectre de rotation, dans un état vibrationnel dégénéré excité $v_t = 1$, pour les molécules de symétrie C_{3v} . Les résultats, valables pour des transitions $J \rightarrow J + 1$ avec J quelconque généralisaient ceux obtenus par S. Maes [4] pour les transitions

$$J = 0 \rightarrow J = 1$$

et

$$J = 1 \rightarrow J = 2.$$

La théorie de G. Amat et H. H. Nielsen permet de rendre compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux obtenus pour les molécules C_{3v} . Nous avons, toujours à l'aide des méthodes des références [1] et [2], calculé les fréquences du spectre de rotation, dans l'état de base et dans un état vibrationnel $v_t = 1$, pour les molécules de symétrie C_{4v} .

Les résultats font apparaître certaines différences avec les molécules de symétrie C_{3v} .

Tout d'abord, dans l'état de base vibrationnel, si les éléments diagonaux des molécules de symétrie C_{4v} sont identiques à ceux des molécules de symétrie C_{3v} , il n'en est plus de même pour les éléments non diagonaux. Pour les molécules de symétrie C_{3v} , les seuls éléments non diagonaux susceptibles d'exister étaient du type

$$\langle K | K \pm 3p \rangle \quad (p = 1, 2 \dots).$$

Leur contribution à l'énergie était négligeable. Pour les molécules de symétrie C_{4v} , il existe un élément du type $\langle K | K \pm 4 \rangle$ qui, couplant les niveaux $K = 2$ et $K = -2$ de même énergie, donne lieu à un dédoublement dit du « type K ».

⁽¹⁾ Cette étude a été subventionnée en partie par Air Force Cambridge Research Laboratories O. A. R. sous Contract AF 61(052) — 369 avec European Office of Aerospace Research, United States Air Force.

Cet élément a été calculé par G. Amat et L. Henry [5].

Dans un état excité $v_t = 1$, les éléments du type

$$\langle K, l_i | K \pm 2, l_i \pm 2 \rangle,$$

qui apparaissent pour les molécules de symétrie C_{3v} , existent toujours et l'un d'eux dédouble les niveaux

$$K = 1, l_i = 1 \quad \text{et} \quad K = -1, l_i = -1;$$

mais les éléments

$$\langle K, l_i | K \pm 1, l_i \mp 2 \rangle,$$

qui d'ailleurs ne donnaient pas lieu à un dédoublement, n'existent pas pour les molécules de symétrie C_{4v} . On a par contre des éléments

$$\langle K, l_i | K \pm 2, l_i \mp 2 \rangle,$$

dont l'un dédouble les niveaux

$$K = 1, l_i = -1 \quad \text{et} \quad K = -1, l_i = 1.$$

Ces éléments ⁽¹⁾, ⁽²⁾ ont été calculés par M. L. Grenier-Besson [6].

Finalement, les résultats sont les suivants, pour les transitions $J, K \rightarrow J + 1, K$.

I. Dans l'état vibrationnel de base.

a) $|K| \neq 2$

$$v_{J,K} = 2(J+1) B_0^{rot} - 4(J+1)^3 DJ - 2(J+1) K^2 DJK.$$

b) $|K| = 2$

$$v_{J,K} = 2(J+1) B_0^{rot} - 4(J+1)^3 DJ - 8(J+1) DJK \\ \pm 4J(J+1)(J+2) R_6.$$

⁽¹⁾ Les éléments du type $\langle K | K \pm 4 \rangle$ existent aussi dans un état $v_t = 1$, mais aucun ne couple des niveaux d'énergie identique et leur contribution à l'énergie est négligeable.

⁽²⁾ Indépendamment des dédoublements que nous avons indiqués, les éléments matriciels non diagonaux en K et en l_i donnent lieu à des résonances faibles (dédoublements et résonances « du type l »).

B_0^{zz} est la constante d'inertie dans l'état de base, D^J et D^{JK} sont les constantes de distorsion centrifuge et R_6 est le coefficient de l'élément du type $\langle K|K \pm 4 \rangle$, provenant de l'hamiltonien du second ordre h_2' [5],

II. Dans un état vibrationnel dégénéré une fois excité :

a) $|K| \neq 1$

$$\begin{aligned} \nu_{J,Kl_t} &= 2(J+1) B_v^{zz} - 4(J+1)^3 DJ \\ &\quad - 2(J+1) (Kl_t)^2 D^{JK} + 2(J+1) Kl_t \eta_t^J \dots \\ &\quad - 4(J+1)^3 \left[\frac{(G^t)^2}{(Kl_t+1)(B_v^{zz} - B_v^{zz} + \zeta_t B_v^{zz})} \right. \\ &\quad \quad \left. - \frac{(F^t)^2}{(Kl_t-1)(B_v^{zz} - B_v^{zz} - \zeta_t B_v^{zz})} \right] \\ &\quad + 4(J+1) \left[\frac{(G^t)^2 (Kl_t+1)}{(B_v^{zz} - B_v^{zz} + \zeta_t B_v^{zz})} \right. \\ &\quad \quad \left. - \frac{(F^t)^2 (Kl_t-1)}{(B_v^{zz} - B_v^{zz} - \zeta_t B_v^{zz})} \right]. \end{aligned}$$

On voit que les fréquences ne dépendent que du produit Kl_t , les niveaux K , l_t et $-K$, $-l_t$ ne sont pas dédoublés.

b) $|K| = 1$.

Si $Kl_t = 1$

soit

$$K = \pm 1 \quad l_t = \pm 1$$

$$\begin{aligned} \nu_{J,Kl_t} &= 2(J+1) B_v^{zz} - 4(J+1)^3 DJ \\ &\quad - 2(J+1) D^{JK} + 2(J+1) \eta_t^J \\ &\quad - 2(J+1)^3 \frac{(G^t)^2}{B_v^{zz} - B_v^{zz} + \zeta_t B_v^{zz}} \\ &\quad + 8(J+1) \frac{(G^t)^2}{B_v^{zz} - B_v^{zz} + \zeta_t B_v^{zz}} \\ &\quad \pm 4(J+1) F_{\text{eff}}^t \pm 8(J+1)^3 f_{22+}^J. \end{aligned}$$

Si $Kl_t = -1$

soit

$$K = \pm 1 \quad l_t = \mp 1$$

$$\begin{aligned} \nu_{J,Kl_t} &= 2(J+1) B_v^{zz} - 4(J+1)^3 DJ \\ &\quad - 2(J+1) D^{JK} - 2(J+1) \eta_t^J \\ &\quad - 2(J+1)^3 \frac{(F^t)^2}{B_v^{zz} - B_v^{zz} - \zeta_t B_v^{zz}} \\ &\quad + 8(J+1) \frac{(F^t)^2}{B_v^{zz} - B_v^{zz} - \zeta_t B_v^{zz}} \\ &\quad \pm 4(J+1) G_{\text{eff}}^t \pm 8(J+1)^3 f_{22-}^J. \end{aligned}$$

Avec :

$$F_{\text{eff}}^t = F^t + f_{22+} + \sum_s f_{22+}^s (v_s + g_s/2)$$

$$G_{\text{eff}}^t = G^t + f_{22-} + \sum_s f_{22-}^s (v_s + g_s/2).$$

On a utilisé les notations suivantes :

B_v^{zz} et B_v^{zz} , constantes d'inertie dans l'état $v_t = 1$,
 η_t^J , coefficient du terme $J(J+1) Kl_t$ de h_3' [4],
 ζ_t , coefficient de couplage de Coriolis $\zeta_{1^1 2}$,
 F^t , coefficient de l'élément du type

$$\langle K, l_t | K \pm 2, l_t \pm 2 \rangle$$

provenant de h_2' ,

G^t , coefficient de l'élément du type

$$\langle K, l_t | K \pm 2, l_t \mp 2 \rangle [6];$$

f_{22+} , f_{22-} , f_{22+}^s , f_{22+}^s , f_{22-}^s , f_{22-}^s , coefficients intervenant dans les éléments

$$\langle K, l_t | K \pm 2, l_t \pm 2 \rangle$$

et

$$\langle K, l_t | K \pm 2, l_t \mp 2 \rangle$$

issus de h_4' [7].

Bien entendu, les résultats ci-dessus, obtenus au terme d'un calcul de perturbation, ne sont valables que s'il n'existe pas de résonance accidentellement forte, auquel cas, la contribution à l'énergie de certains éléments non diagonaux peut être beaucoup plus grande que ne le prévoit la théorie.

D'autre part, l'hypothèse a été faite que J et K sont faibles. Pour des valeurs élevées des nombres quantiques rotationnels, on peut être amené à faire intervenir des éléments matriciels qui, ici, ont été considérés comme négligeables.

Manuscrit reçu le 15 avril 1964.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] AMAT (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1960, **250**, 1439.
 [2] AMAT (G.) et NIELSEN (H. H.), *J. Chem. Physics*, 1962, **36**, 1859.
 [3] GRENIER-BESSON (M. L.) et AMAT (G.), *J. Mol. Spec.*, 1962, **8**, 22.
 [4] MAES (S.), *Cah. Physique*, 1960, **14**, 125.
 [5] AMAT (G.) et HENRY (L.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 728.
 [6] GRENIER-BESSON (M. L.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 555.
 [7] KURTZ (S. K.), *Thèse*, Ohio State Univ., 1960.