Classification
Physics Abstracts
5.445

SPECTRES MICROONDES, STRUCTURE ET CONSTANTES DE FORCE DE LA MOLÉCULE ClF_5

P. GOULET, R. JUREK et J. CHANUSSOT

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne (*), Faculté des Sciences MIPC
6, bd Gabriel, 21000 Dijon, France

(Reçu le 9 décembre 1975, révisé le 20 janvier 1976, accepté le 23 janvier 1976)

Résumé. — Les spectres rotationnels de ClF_5 sont étudiés jusqu'à 210 GHz. Une nouvelle interprétation des transitions conduit à une meilleure approche des paramètres moléculaires. La géométrie de la molécule est déduite et les constantes de force calculées.

Abstract. — Microwave spectra of ClF_5 are studied up to 210 GHz. A new interpretation of the absorption lines gives a better determination of the rotational parameters. The molecular structure and force constants are given.

1. **Introduction.** — Sur la base des résultats de la première étude microonde de ClF_5 [1], il n'est pas possible d'aboutir à une concordance acceptable entre la valeur calculée et la valeur mesurée du paramètre D_{JK} ; de plus, la comparaison des paramètres de distorsion centrifuge relatifs à ClF_5 et BrF_5 [2, 3] montre que si le paramètre D_J diminue bien quand la masse de la molécule augmente, il n'en est pas de même pour D_{JK} . Ceci nous a conduits à remettre en cause la valeur de D_{JK} et par là celle de eqQ . De nouvelles mesures ont donc été effectuées jusqu'à 210 GHz, l'identification reprise et les paramètres améliorés, ceci en vue de déterminer la géométrie et les constantes de force de ClF_5 .

2. **Etude des spectres et paramètres obtenus.** — Les spectres sont obtenus à l'aide d'un spectromètre conventionnel de type vidéo travaillant à -80°C ; les détails expérimentaux (en particulier le traitement des raies faibles par un moyennage à échantillonnage) sont décrits par ailleurs [1]. D'une façon générale la largeur des raies observées est comprise entre 60 et 120 kHz (la largeur Doppler à 70 GHz est de 60 kHz; la précision d'un pointé de 10 kHz). Pour les deux molécules $^{35}\text{ClF}_5$ et $^{37}\text{ClF}_5$ les nouvelles transitions mesurées correspondent à $J = 28 \rightarrow 29$, $J = 29 \rightarrow 30$. Les paramètres moléculaires sont obtenus en utilisant une méthode de moindres carrés portant sur l'ensemble des 5 familles de transitions :

$$J = 9 \rightarrow 10, \quad 18 \rightarrow 19, \quad 19 \rightarrow 20,$$

$$28 \rightarrow 29, \quad 29 \rightarrow 30.$$

Soit au total un nombre de 150 points expérimentaux utilisés (respectivement 90 pour ^{35}Cl et 60 pour ^{37}Cl). Nous donnons dans les tableaux I à V les résultats obtenus pour $^{35}\text{ClF}_5$ ainsi que la comparaison entre les fréquences mesurées et les fréquences calculées.

Les constantes rotationnelles sont données dans le tableau VI où la précision correspond à un intervalle de confiance à 99 %. On remarque que par rapport aux résultats donnés en [1] les paramètres moléculaires D_{JK} et eqQ ont varié; en particulier la valeur de D_{JK} a doublé; la nouvelle valeur correspond bien cette fois aux prévisions théoriques. Bien que la précision affichée pour les paramètres soit moins bonne, les nouvelles mesures conduites en haute fréquence ont permis de corriger les erreurs d'identification de l'étude précédente [1] (transition $9 \rightarrow 10$ pour les raies $F = 17/2$ et $19/2$; transition $18 \rightarrow 19$ et $19 \rightarrow 20$ pour les valeurs de $K \geq 7$). De là nous proposons un système plus satisfaisant pour les constantes rotationnelles nécessaires à la détermination de la géométrie et des constantes de force.

3. **Structure moléculaire et constantes de force.** — L'étude des spectres d'absorption I.R. et Raman d'une molécule gazeuse de type XY_5 (symétrie C_{4v}) permet de déterminer la valeur numérique et la symétrie de ses 12 fréquences fondamentales de vibration [4]. Par ailleurs l'étude des spectres d'absorption hertziens pour l'état vibrationnel de base permet d'atteindre les constantes B_0 , D_J , D_{JK} et R_6 . Un développement théorique de l'hamiltonien jusqu'à l'ordre deux [5] explicite les paramètres rotationnels précédents en fonction des coefficients $a_{\sigma\sigma}^{2\beta}$ de variation des moments et produits d'inertie par rapport aux

(*) Equipe de Recherche associée au C.N.R.S.

TABLEAU I

Transition $J = 9 \rightarrow 10$ de $^{35}\text{ClF}_5$

f_{calc} (MHz)	Identification $ K $ $2F$	f_{mes} (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)
71 000 +		71 000 +	
0,129	9 15 }	0,222	- 0,093
0,628	8 15 }	0,691	- 0,063
1,069	7 15 }		
2,214	9 21 }	1,137	0,004
1,449	8 21 }		
1,451	6 15 }	1,503	- 0,053
1,657	7 21 }	1,585	- 0,072
1,774	5 15 }	1,815	- 0,010
1,836	6 21 }		
1,989	5 21 }		
2,038	4 15 }		
2,074	2- 21 }	2,083	- 0,030
2,113	4 21 }		
2,185	2- 15 }		
2,210	3 21 }		
2,243	3 15 }		
2,321	1 21 }		
2,335	0 21 }		
2,335	0 19 }		
2,345	2- 19 }		
2,388	1 19 }	2,320	0,076
2,456	2- 17 }		
2,478	1 15 }		
2,484	2+ 21 }		
2,508	0 15 }		
2,508	0 17 }		
2,546	1 17 }		
2,595	2+ 15 }		
2,755	2+ 19 }		
2,819	3 19 }		
2,853	3 17 }	2,803	0,020
2,866	2+ 17 }		
3,121	4 17 }		
3,196	4 19 }	3,153	0,005
3,465	5 17 }	3,430	0,035
3,681	5 19 }	3,667	0,014
3,887	6 17 }	3,875	0,012
4,273	6 19 }	4,290	- 0,017
4,385	7 17 }		
4,960	8 17 }		
4,973	7 19 }	4,942	0,024
5,611	9 17 }		
5,781	8 19 }	5,733	- 0,037
6,696	9 19 }	6,716	- 0,020

Ecart moyen = - 0,012 MHz
Ecart type = 0,040 MHz

coordonnées normales $Q_{s\sigma}$; ceux-ci s'expriment en fonction des coefficients $l_{is\sigma}^{\alpha}$ qui relient les déplacements atomiques pondérés aux coordonnées normales [5]. Les calculs numériques correspondants nécessitent pour la molécule la connaissance de :

3.1 LA GÉOMÉTRIE (distances interatomiques et angles de valence).

3.2 L'EXPRESSION DES COORDONNÉES NORMALES EN FONCTION DES DÉPLACEMENTS ATOMIQUES SYMÉTRISÉS. — Ce deuxième point devrait être réalisé par une diagonalisation de l'hamiltonien. Dans le formalisme de Wilson [6] on a l'hamiltonien sous la forme $\mathcal{H} = GF$, matrice 12×12 . Dans la base des coordonnées symétriques les matrices G et F sont diagonales par blocs suivant la décomposition

$$3 A_1 + 2 B_1 + B_2 + 3 E;$$

mais $\mathcal{H}$ n'étant pas symétrique, il y a lieu de le symétriser en vue de sa diagonalisation : ceci sera réalisé à l'aide d'un changement de base tel que G se réduise à l'identité E soit $H' = EF' = F'$. Soit L une matrice de changement de base telle que

$$H' = L^{-1} \mathcal{H} L = L^{-1} G F L = L^{-1} G L^{+ -1} L^+ F L$$

où L^+ est la matrice transposée de L . On doit alors satisfaire à :

$$E = L^{-1} G L^{+ -1}$$

$$F' = L^+ F L.$$

On a ainsi symétrisé $\mathcal{H}$ sans modifier ses valeurs propres λ :

$$\lambda E = A = M^{-1} H' M$$

soit en posant $L_0 = LM$, $L_0^{-1} \mathcal{H} L_0 = A$. L_0 est donc la matrice de passage des coordonnées symétriques internes aux coordonnées normales et se déduit de L par la rotation M . Le problème est donc de déterminer L_0 à partir de la connaissance de L ; en première approximation nous prendrons $L_0 = L$ ce qui revient à travailler dans un système de coordonnées pseudo-normales en précisant toutefois que les calculs restent rigoureux pour la symétrie B_2 pour laquelle $(L_0)_{B_2} \equiv (L)_{B_2}$.

Pour cette raison, le calcul de R_6 [5] qui ne dépend

TABLEAU II

Transition $J = 18 \rightarrow 19$ de $^{35}\text{ClF}_5$

f_{calc} (MHz)	Identification		f_{mes} (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)	f_{calc} (MHz)	Identification		f_{mes} (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)			
—	$2 F$	$ K $	—	—	—	$2 F$	$ K $	—	—			
134 800 +			134 800 +									
88,058	39	2 ⁻	88,103	− 0,004	91,823	33	11	91,762	0,010			
88,098	37				91,918	39						
88,100	33				91,829	35						
88,140	35				91,876	37						
89,392	39	0			92,277	33	12	92,303	0,078			
89,392	37				92,398	39						
89,439	33				92,389	35						
89,439	35				92,459	37						
89,413	39	1			92,770	33	13	92,841	0,110			
89,423	37				92,920	39						
89,458	33				93,009	35						
89,468	35				93,103	37						
89,580	39	3	89,561	0,056	93,302	33	14	93,419	− 0,026			
89,616	33				93,484	39						
89,668	37				93,687	35						
89,704	35				93,809	37						
89,726	39	4			94,873	33	15					
89,754	33				94,089	39						
89,883	37				94,425	35						
89,911	35				94,575	37						
89,914	39	5			94,484	33	16					
89,931	33				94,736	39						
90,143	39	6	90,172	− 0,015	95,222	35	14					
90,148	33				95,403	37						
90,159	37	5			95,135	33	17					
90,176	35				95,425	39						
90,404	33	7			95,825	33	18					
90,415	39				96,156	39						
90,496	37	6	90,340	0,116	96,077	35	15					
90,501	35				96,293	37						
90,700	33	8	90,704	0,010	96,992	35	16					
90,728	39				97,244	37						
90,884	35	7			97,966	35	17					
90,895	37				98,256	37						
90,892	39	2 ⁺			98,998	35	18					
90,932	37				99,330	37						
90,934	33				Ecart moyen = 0,022 MHz Ecart type = 0,066 MHz							
90,974	35											
91,035	33	9	91,252	− 0,110								
91,083	39											
91,327	35	8										
91,355	37											
91,410	33	10										
91,479	39											

TABLEAU III
Transition $J = 19 \rightarrow 20$ de $^{35}\text{ClF}_5$

f_{calc} (MHz)	Identification $2F \quad K $	f_{mes} (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)	f_{calc} (MHz)	Identification $2F \quad K $	f_{mes} (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)
141 900 +		141 900 +		88,945	37 } 9		
84,891	41 } 2-			88,980	39 } 11	89,180	- 0,004
84,925	39 }	84,898	0,029	89,140	35 }		
84,929	35 }			89,212	41 }		
84,863	37 }			89,520	37 }		
86,453	41 }			89,573	39 }	89,527	0,091
86,453	39 }			89,642	35 }		
86,495	35 }			89,737	41 }		
86,495	37 }			90,156	37 }		
86,476	41 }			90,228	39 }	90,165	0,055
86,484	39 }			90,189	35 }		
86,517	35 }			90,307	41 }		
86,525	37 }			90,779	35 }		
86,658	41 }	86,733	- 0,044	90,923	41 }	90,847	0,028
86,692	35 }			90,851	37 }		
86,734	39 }			90,946	39 }		
86,767	37 }			91,412	35 }		
86,818	41 }			91,584	41 }	91,576	0,006
86,845	35 }			91,608	37 }		
86,952	39 }			91,726	39 }		
86,979	37 }			92,090	35 }		
87,023	41 }			92,291	41 }	92,355	- 0,011
87,041	35 }			92,425	37 }		
87,233	39 }	87,287	- 0,027	92,568	39 }		
87,251	37 }			92,811	35 }		
87,274	41 }			93,041	41 }	93,065	0,092
87,282	35 }			93,302	37 }		
87,566	35 }			93,473	39 }		
87,570	41 }	87,442	0,132	93,576	35 }		
87,576	39 }			93,841	41 }		
87,584	37 }			94,240	35 }	94,302	0,053
87,894	35 }			94,440	41 }		
87,912	41 }	87,829	0,112	94,385	35 }		
87,977	37 }			94,685	41 }		
87,982	39 }			95,238	37 }	95,357	- 0,003
88,197	41 }			95,470	39 }		
88,231	39 }			96,297	37 }	96,288	0,009
88,235	35 }	88,343	- 0,046	96,562	39 }	96,585	- 0,023
88,269	37 }			97,416	37 }	97,379	0,037
88,265	35 }			97,716	39 }	97,812	- 0,096
88,300	41 }						
88,431	37 }						
88,450	39 }						
88,681	35 }	88,691	0,016				
88,733	41 }						

Ecart moyen = 0,020 MHz
Ecart type = 0,051 MHz

TABLEAU IV
Transition $J = 28 \rightarrow 29$ de $^{35}\text{ClF}_5$

f_{calc} (MHz)	Identification		f_{mes} (MHz)	$f_{\text{c}} - f_{\text{m}}$ (MHz)	f_{calc} (MHz)	Identification		f_{mes} (MHz)	$f_{\text{c}} - f_{\text{m}}$ (MHz)				
—	2 F	K	—	—	—	2 F	K	—	—				
205 800 +			205 800 +		49,642	53	15	49,625	0,031				
36,452	59	2 ⁻	36,450	0,017	49,671	59							
36,463	57				50,261	55	15	51,636	- 0,185				
36,482	55				50,289	57							
36,472	53				50,790	53	16						
41,292	59	0	41,757	- 0,063	50,825	59	17	52,794	0,034				
41,292	57				51,494	55				17			
41,312	55				51,529	57							
41,312	53	1			52,012	53	18			54,278	- 0,054		
41,329	59				52,054	59							
41,332	57				52,807	55	19						
41,352	55				52,849	57							
41,349	53	3			53,308	53	20	55,302	- 0,099				
41,627	59				53,357	59							
41,652	57				54,199	55	21						
41,670	55				54,248	57							
41,645	53	4	42,795	0,143	54,678	53	22	58,767	0,123				
41,888	59				54,735	59							
41,932	57				55,671	55	23						
41,948	55				55,728	57							
41,904	53	5			56,122	53	24	60,674	0,100				
42,223	59				56,187	59							
42,292	57				57,222	55	25						
42,306	55				57,288	57							
42,237	53	6			57,640	53	26	62,219	0,325				
42,632	59				57,714	59							
42,645	53				58,853	55	27						
42,731	57				58,927	57							
42,744	55	7			59,232	53	28	64,307	0,084				
43,116	59				59,315	59							
43,126	53				60,563	55	29						
43,251	57				60,647	57							
43,261	55	8	44,006	0,087	60,898	53	30	66,198	0,117				
43,675	59				60,991	59							
43,681	53				62,353	55	31						
43,851	57				62,446	57							
43,857	55	9			62,638	53	32	68,290	0,027				
44,308	59				62,741	59							
44,311	53				64,222	55	33						
44,531	57				64,326	57							
44,534	55	10			64,452	53	34	70,385	0,010				
45,014	59				64,566	59							
45,016	53				66,171	55	35						
45,289	57				66,285	57							
45,291	55	11	45,637	- 0,080	66,341	53	36	72,645	- 0,075				
45,792	59				66,465	59							
45,797	53				68,200	55	37						
46,125	57				68,325	57							
46,131	55	12			68,303	53	38	70,385	0,010				
46,430	59				68,439	59							
46,441	53				70,308	55	39						
46,449	57				70,444	57							
46,460	55	13	46,558	- 0,045	70,339	53	40	72,645	- 0,075				
46,643	59				70,487	59							
46,654	53				72,496	55	41						
47,039	57				72,643	57							
47,050	55	14											
47,569	59												
47,585	53												
48,034	57												
48,050	55	13	48,767	0,187									
48,569	59												
48,591	53												
49,108	57												
49,130	55	14											
	57												

Ecart moyen = 28 kHz
Ecart type = 110 kHz

TABLEAU V
Transition $J = 29 \rightarrow 30$ de $^{35}\text{ClF}_5$

f_{calc} (MHz)	Identification $2F \quad K $	f_{mes} (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)	f_{calc} (MHz)	Identification $2F \quad K $	f_{mes} (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)
212 900 +		212 900 +					
28,491	61	28,547	- 0,042	41,911	57	42,377	0,151
28,501	59			41,929	59		
28,509	55			42,540	55		
28,519	57			42,564	61		
33,859	61	34,263	0,012	43,099	57	43,702	0,047
33,859	59			43,123	59		
33,878	57			43,734	55		
33,878	55			43,763	61		
33,898	61	35,552	0,009	44,370	57	44,506	- 0,122
33,900	59			44,399	59		
33,916	55			45,004	55		
33,919	57			45,040	61		
34,207	61	36,647	0,109	45,722	57	45,130	0,070
34,224	55			45,758	59		
34,230	59			46,352	55		
34,247	57			46,394	61		
34,478	61	38,239	0,036	47,157	57	45,941	0,116
34,494	55			47,199	59		
34,518	59			47,776	55		
34,534	57			47,825	61		
34,826	61	39,740	0,000	48,673	57	47,389	0,100
34,840	55			48,722	59		
34,888	59			49,278	55		
34,902	57			49,334	61		
35,252	61	41,197	- 0,075	50,272	57	50,379	- 0,079
35,264	55			50,328	59		
35,341	59			50,856	55		
35,353	57			50,920	61		
35,755	61	42,377	- 0,042	51,952	57	51,807	0,000
35,764	55			52,016	59		
35,877	59			52,512	55		
35,886	57			52,584	61		
36,335	61	43,702	0,047	53,714	57	54,041	- 0,024
36,342	55			53,786	59		
36,494	59			54,245	55		
36,501	57			54,325	61		
36,993	61	44,506	- 0,122	55,559	57	59,715	0,035
36,996	55			55,699	59		
37,194	59			56,054	55		
37,198	57			56,143	61		
37,728	61	45,130	0,070	57,485	57	61,925	- 0,105
37,728	55			57,574	59		
37,996	59			57,941	55		
37,996	57			58,039	61		
38,536	55	46,394	0,012	59,493	59	63,912	0,051
38,540	61			59,591	57		
38,837	57			59,904	55		
38,841	59			60,012	61		
39,422	55	47,825	0,000	61,584	57	66,329	- 0,128
39,430	61			61,691	59		
39,780	57			61,945	55		
39,788	59			62,062	61		
39,537	61	48,673	0,073	63,756	57	68,612	- 0,197
39,547	59			63,873	59		
39,555	55			64,062	55		
39,565	57			64,160	61		
40,384	55	49,334	0,009	66,010	57	68,612	- 0,197
40,397	61			66,138	59		
40,804	57			66,257	55		
40,817	59			66,395	61		
41,424	55	50,328	0,009	68,346	57	68,612	- 0,197
41,442	61			68,484	59		

Ecart moyen = 0,5 kHz

Ecart type = 87 kHz

TABLEAU VI
Constantes rotationnelles

	$^{35}\text{CIF}_5$	$\pm$ à 99 %	$^{37}\text{CIF}_5$	$\pm$ à 99 %
B_0 (MHz)	3 550,273	$\pm$ 0,006	3 545,888	$\pm$ 0,007
D_J (Hz)	764	$\pm$ 6	755	$\pm$ 6
D_{JK} (Hz)	- 664	$\pm$ 5	- 586	$\pm$ 16
eQq (MHz)	44,67	$\pm$ 2,50	35,40	$\pm$ 3,00
R_0 (Hz)	51,2	$\pm$ 0,8	51,2	$\pm$ 4,0

que des coordonnées de symétrie B_1 et B_2 [7] est quasi exact ; par contre les études de $D_J(A_1, B_1$ et $B_2)$ et $D_{JK}(A_1, B_1, B_2$ et E) serviront à préciser *a posteriori*, à partir des éléments de L , les éléments de L_0 par application de la matrice M [8].

4. Résultats. — La méthode de Costain [9] (approximation de structure r_s et θ_s en lieu et place de r_0

TABLEAU VII
Matrice G ($\times 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^{-1}$)

4,892	0,240	- 2,174	A ₁	
0,240	3,204	- 0,303		
- 2,174	- 0,303	4,225		
3,170	0	B ₁	B ₂	
0	1,269			
4,523	E	E		
6,598				
- 2,023				
- 2,888	1,822	4,706		

TABLEAU VIII
Coefficients $l'_{i\sigma}$

i	$s\sigma$ α	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_{71}	Q_{72}	Q_{81}	Q_{82}	Q_{91}	Q_{92}
Cl	x	0	0	0	0	0	0	- 0,589 0	- 0,589 0	0,047 4	0,047 4	0,072 8	0,072 8
	y	0	0	0	0	0	0	- 0,589 0	0,589 0	0,047 4	- 0,047 4	0,072 8	- 0,072 8
	z	0,813 6	0	- 0,262 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
F ₁	x	0,023 7	0,494 0	0,073 5	0,498 8	0,034 9	0	0,189 4	0,189 4	- 0,257 0	- 0,257 0	0,269 7	0,269 7
	y	0	0	0	0	0	- 0,500 0	0,125 1	- 0,125 1	- 0,032 0	0,032 0	- 0,397 5	0,397 5
	z	- 0,152 9	- 0,034 5	0,281 5	- 0,034 9	0,498 8	0	- 0,102 7	- 0,102 7	- 0,223 4	- 0,223 4	- 0,065 4	- 0,065 4
F ₂	x	0	0	0	0	0	- 0,500 0	0,125 1	0,125 1	- 0,032 0	- 0,032 0	- 0,397 5	- 0,397 5
	y	0,023 7	0,494 0	0,073 5	- 0,498 8	- 0,034 9	0	0,189 4	- 0,189 4	- 0,257 0	0,257 0	0,269 7	- 0,269 7
	z	- 0,152 9	- 0,034 5	0,281 5	0,034 9	- 0,498 8	0	- 0,102 7	0,102 7	- 0,223 4	0,223 4	- 0,065 4	0,065 4
F ₃	x	- 0,023 7	- 0,494 0	- 0,073 5	- 0,498 8	- 0,034 9	0	0,189 4	0,189 4	- 0,257 0	- 0,257 0	0,269 7	0,269 7
	y	0	0	0	0	0	0,500 0	0,125 1	- 0,125 1	- 0,032 0	0,032 0	- 0,397 5	0,397 5
	z	- 0,152 9	- 0,034 5	0,281 5	- 0,034 9	0,498 8	0	0,102 7	0,102 7	0,223 4	0,223 4	0,065 4	0,065 4
F ₄	x	0	0	0	0	0	0,500 0	0,125 1	0,125 1	- 0,032 0	- 0,032 0	- 0,397 5	- 0,397 5
	y	- 0,023 7	- 0,494 0	- 0,073 5	0,498 8	0,034 9	0	0,189 4	- 0,189 4	- 0,257 0	0,257 0	0,269 7	- 0,269 7
	z	- 0,152 9	- 0,034 5	0,281 5	0,034 9	- 0,498 8	0	0,102 7	- 0,102 7	0,223 4	- 0,223 4	0,065 4	- 0,065 4
F ₅	x	0	0	0	0	0	0	0,170 1	0,170 1	0,513 6	0,513 6	0,156 8	0,156 8
	y	0	0	0	0	0	0	0,170 1	- 0,170 1	0,513 6	- 0,513 6	0,156 8	- 0,156 8
	z	- 0,492 1	0,138 2	0,769 8	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLEAU IX
Coefficients $\alpha_{s\sigma}^{\alpha\beta}$

$\times 4,074 \times 10^{-34} (\text{kg} \times \text{m}^2 \times \text{s}^{-1})^{1/2}$

$\alpha\beta \backslash s\sigma$	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_{71}	Q_{81}	Q_{91}	Q_{72}	Q_{82}	Q_{92}
α^{xx}	1,042	1,622	1,494	- 1,867	- 0,131	0	0	0	0	0	0	0
α^{yy}	1,042	1,622	1,494	1,867	0,131	0	0	0	0	0	0	0
α^{zz}	0,178	3,699	0,550	0	0	0	0	0	0	0	0	0
α^{xy}	0	0	0	0	0	1,872	0	0	0	0	0	0
α^{yz}	0	0	0	0	0	0	0,384	0,836	0,245	- 0,384	- 0,836	- 0,245
α^{zx}	0	0	0	0	0	0	0,384	0,836	0,245	0,384	0,836	0,245

et θ_0) permet de déterminer la position de l'atome de chlore sur l'axe de la molécule. Utilisant alors θ comme paramètre [10] le formalisme de Nielsen permet de calculer la valeur de R_6 ; la valeur de θ retenue pour ClF_5 est celle pour laquelle $R_{6\text{calc}} = R_{6\text{mes}}$ aux incertitudes expérimentales près. Ceci permet de proposer

$$\begin{aligned}\theta &= 86^\circ \pm 0,5^\circ \\ R_{ax} &= 1,58 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ R_{eq} &= 1,67 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ C &= \frac{h}{8 \pi^2 I_z} = 2\,400 \pm 20 \text{ MHz}.\end{aligned}$$

Partant de ce résultat on procède de proche en proche (étude de D_I puis de D_{JK}) pour déterminer éventuellement les éléments de la matrice M ; on

TABLEAU X

*Constantes de force de ClF_5
(coordonnées symétriques internes)*

$F_{ij} \times 10^5$ (dyne/cm)	Présent travail	$\left \frac{\partial F}{\partial \theta} \right $	Réf. [4]	Réf. [11]
F_{11}	3,09	0,05	3,52	3,33
F_{12}	- 0,02	0,01	0,7	0,45
F_{13}	0,52	0,02		- 0,43
F_{22}	3,25	0	3,24	2,86
F_{23}	0,07	0,005		- 0,06
F_{33}	3,30	0,1	3,45	3,60
F_{44}	2,61	0	2,57	2,67
F_{45}	0	0		
F_{55}	3,35	0,2	3,45	3,96
F_{66}	1,10	0,02	1,16	1,25
F_{77}	1,73	0,02	2,24	3,22
F_{78}	0,07	0,03		0,55
F_{79}	- 0,26	0,01		0,21
F_{88}	1,86	0,04	1,95	1,44
F_{89}	0,12	0,01		
F_{99}	1,43	0,01	1,12	0,79

constate ici que si la précision recherchée dans les calculs théoriques est limitée à 5 %, il est inutile de considérer l'effet de cette matrice, ce qui justifie *a posteriori* le fait de prendre $L \equiv L_0 (M = E)$: le système de coordonnées symétriques choisi est donc très voisin du système des coordonnées normales. On peut alors donner les éléments de la matrice G (Tableau VII), les coefficients $l_{is\sigma}^\alpha$ (Tableau VIII) les coefficients $a_{s\sigma}^{\alpha\beta}$ (Tableau IX) ainsi que les éléments de la matrice F (Tableau X). Finalement dans le tableau XI nous comparons notre détermination des constantes de force pour ClF_5 à celles publiées par ailleurs [4, 11, 12].

TABLEAU XI

*Constantes de forces de ClF_5
(coordonnées internes)*

$f \times 10^5$ (dyne/cm)	Présent travail	$\left \frac{\partial f}{\partial \theta} \right $	Réf. [12]	Réf. [4]
f_R	3,09	0,05	3,16	3,01
f_r	2,33	0,01	2,46	2,57
f_{rr}	0,16	0	0,17	0,17
f'_{rr}	0,60	0,01	0,46	0,33
f_β	2,60	0,1	3,09	3,11
$f_{\beta\beta}$	- 0,01	0,03	0,13	
$f'_{\beta\beta}$	0,73	0,06	0,54	1,29
f_z	1,00	0,04	1,17	1,06
$f_{\alpha\alpha}$	- 0,26	0,02		
$f'_{\alpha\alpha}$	- 0,43	0,03	- 0,02	
f_{Rr}	0,01	0,01		0,25
$f_{R\alpha} (*)$	0,03			
$f_{R\beta}$	0,26	0,01	0,29	
$f_{r\beta}$	0,05	0,02		
$f'_{r\beta}$	0,02	0,02		
$f''_{r\beta}$	- 0,02	0,02		
$f_{r\alpha} (*)$	- 0,09		- 0,01	
$f'_{r\alpha} (*)$	0,09		0,01	
$f_{\alpha\beta} (*)$	0,15			
$f'_{\alpha\beta} (*)$	0,07			

(*) Les valeurs obtenues par le calcul ne sont pas significatives.

Bibliographie

- [1] JUREK, R., SUZEAU, P., CHANUSSOT, J., CHAMPION, J. P., *J. Physique* **35** (1974) 533.
- [2] BRADLEY, R. H., BRIER, P. N., WHITTLE, M. J., *J. Mol. Spectros.* **44** (1972) 536.
- [3] SUZEAU, P., JUREK, R., CHANUSSOT, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* 276-777 (1973).
- [4] BEGUN, G. M., FLETCHER, U. H., SMITH, D. F., *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 2236.
- [5] NIELSEN, H. H., *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 90.
- [6] WILSON, E. B., DECIUS, J. C., CROSS, P. C., *Molecular vibrations* (Mc Graw Hill) 1955.
- [7] HENRY, L., AMAT, G., *Cah. Phys.* **118** (1960) 230.
- [8] KIRCHHOFF, W. H., *J. Mol. Spectros.* **41** (1972) 333.
- [9] COSTAIN, C. C., *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 864.
- [10] LEGON, A. C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2* **69** (1973) 29.
- [11] RAMASWAMY, K., MUTHUSUBRAMANIAN, P., *J. Mol. Struct.* **7** (1971) 45.
- [12] CURTIS, E. C., *Spectrochim. Acta* **27A** (1971) 1989.