Spectroscopie micro-onde de $^{32}\text{SF}_5$ ^{35}Cl

Jocelyn Chanussot, R. Jurek, J. Bellet

► To cite this version:

Jocelyn Chanussot, R. Jurek, J. Bellet. Spectroscopie micro-onde de $^{32}\text{SF}_5$ ^{35}Cl . Journal de Physique, 1976, 37 (10), pp.1129-1134. 10.1051/jphys:0197600370100112900 . jpa-00208511

HAL Id: jpa-00208511

<https://hal.science/jpa-00208511>

Submitted on 1 Jan 1976

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.

Classification
Physics Abstracts
5.445

SPECTROSCOPIE MICRO-ONDE DE $^{32}\text{SF}_5^{35}\text{Cl}$

J. CHANUSSOT, R. JUREK

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

et J. BELLET

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne (**), Université de Lille, I,
B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq, France

(Reçu le 2 mars 1976, accepté le 17 mai 1976)

Résumé. — L'étude des spectres d'absorption de la molécule $^{32}\text{SF}_5^{35}\text{Cl}$ à grande résolution et hautes fréquences (largeur Doppler de 170 kHz à 210 GHz) permet la détermination précise de ses paramètres moléculaires. Les fréquences calculées à partir de ceux-ci conduisent à des écarts types de l'ordre de 35 kHz. Les résultats antérieurs sont discutés.

Abstract. — The high resolution study of the rotational spectra of $^{32}\text{SF}_5^{35}\text{Cl}$ in the high frequency ranges (Doppler width about 170 kHz at 210 GHz) gives a good set of molecular parameters. Calculated frequencies give standard deviations of the order of 35 kHz. Previous results are discussed.

1. **Introduction.** — Dans le cadre de l'étude spectroscopique des molécules à symétrie C_{4v} , un travail antérieur avait permis de déterminer un ensemble de paramètres moléculaires pour SF_5Cl [1]. En particulier, l'interprétation des spectres observés à 70 GHz faisait intervenir les termes de distorsion centrifuge du 6^e ordre provenant de h_4^+ [2], [6]. Dans le but de préciser la validité de ces paramètres, des spectres ont été relevés à des fréquences élevées (210 GHz); leur interprétation fait l'objet du présent travail.

2. **Considérations générales.** — L'étude d'une molécule toupie symétrique lourde ($^{32}\text{SF}_5^{35}\text{Cl}$ possède une masse de 162) et de faible moment dipolaire ($\mu = 0,51$ D) présente de nombreuses difficultés. D'une manière générale les spectres observés sont mal résolus et peu intenses. D'autre part, encore peu de résultats expérimentaux sont connus pour les molécules à symétrie C_{4v} . D'après le formalisme habituel, les fréquences des raies d'absorption rotationnelle relatives aux branches R parallèles sont données par :

$$\begin{aligned} \nu_{I,J,K,F} = & 2 B_0(J+1) - 4 D_J(J+1)^3 + \\ & + eqQ(f_{I,J,F} - f_{I,J+1,F+1}) - 2 D_{JK}(J+1) K^2 \\ & + \frac{3 eqQ}{J+1} \left[\frac{f_{I,J+1,F+1}}{J+2} - \frac{f_{I,J,F}}{J} \right] K^2. \end{aligned}$$

On constate que les structures caractéristiques des spectres sont dues à des contributions compétitives

FIG. 1. — Contributions respectives de la distorsion centrifuge et du couplage quadripolaire.

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

(**) Laboratoire associé au C.N.R.S.

ΔF_D du paramètre de distorsion centrifuge D_{JK} et ΔF_{eqQ} du paramètre de couplage quadripolaire eqQ :

$$\Delta F_D = | - 2 D_{JK}(J + 1) |$$

$$\Delta F_{eqQ} = \left| \frac{3 eqQ}{J+1} \left(\frac{f_{I,J+1,F+1}}{J+2} - \frac{f_{I,J,F}}{J} \right) \right|.$$

Ces contributions respectives varient en fonction de la fréquence de travail, donc de J suivant le schéma de la figure 1. Ceci nous conduit aux constatations suivantes :

1) A 8 mm de longueur d'onde ($J \simeq 10$) la contribution de eqQ est prépondérante et les spectres théoriques sont bien résolus mais l'intensité est très faible.

2) Les spectres théoriques à 4 mm ($J \simeq 20$) doivent être particulièrement complexes et mal résolus du fait des contributions équivalentes de D_{JK} et eqQ .

3) Ceci nous conduit tout naturellement à reprendre les travaux antérieurs à des fréquences supérieures ($J \simeq 60$) où la contribution de la distorsion centrifuge

est prépondérante. Dans cette zone la résolution n'est plus limitée que par l'effet Doppler ; de plus, la valeur optimum de J du point de vue intensité des spectres [3] se situe au voisinage de $J = 58$.

3. Résultats expérimentaux. — Le spectromètre utilisé est du type vidéo. La cellule d'absorption est un élément de 6 m de longueur (guide X, 3 cm) maintenu à -80°C . La fréquence de travail est obtenue, à partir d'un klystron source, par multiplication par diode à pointe. La pression du gaz est ajustée de façon telle que la résolution limite Doppler soit atteinte ; ici, dans la gamme des 200 GHz, la largeur Doppler est $\Delta\nu_D \simeq 160$ kHz.

Nous donnons dans le tableau I les transitions mesurées et nous indiquons pour chaque transition $J \rightarrow J + 1$ les fréquences correspondant aux valeurs extrêmes de $|K|$ observé.

L'analyse détaillée de la transition $J = 58 \rightarrow 59$ donnée à titre d'exemple (tableau II) suggère un certain nombre de remarques :

TABLEAU I

Transitions rotationnelles de $^{32}\text{SF}_5^{35}\text{Cl}$ mesurées vers 1,4 mm de longueur d'onde

Transitions $J \rightarrow J + 1$	Raie obs. à la fréq. la plus haute (MHz)	$2F K $	Raie obs. à la fréq. la plus basse (MHz)	$2F K $
$J = 55 \rightarrow 56$ $\Delta = 2,1$ kHz $\sigma = 45$ kHz	204 275,526	$\left. \begin{array}{l} 107 \\ 109 \\ 111 \\ 113 \end{array} \right\} 0, 1, 3, 4$	204 211,242	$\left. \begin{array}{l} 109 \\ 111 \end{array} \right\} 55$
$J = 56 \rightarrow 57$ $\Delta = 1,7$ kHz $\sigma = 39$ kHz	207 920,580	$\left. \begin{array}{l} 109 \\ 111 \\ 113 \\ 115 \end{array} \right\} 0, 1$	207 855,171	$\left. \begin{array}{l} 111 \\ 113 \end{array} \right\} 55$
$J = 57 \rightarrow 58$ $\Delta = 2,2$ kHz $\sigma = 38$ kHz	211 565,212	$\left. \begin{array}{l} 111 \\ 113 \\ 115 \\ 117 \end{array} \right\} 0, 1, 3, 4$	211 496,275	$\left. \begin{array}{l} 113 \\ 115 \end{array} \right\} 56$
$J = 58 \rightarrow 59$ $\Delta = 6$ kHz $\sigma = 28$ kHz	215 209,947	$\left. \begin{array}{l} 113 \\ 115 \\ 117 \\ 119 \end{array} \right\} 0, 1$	215 139,817	$\left. \begin{array}{l} 115 \\ 117 \end{array} \right\} 56$
$J = 59 \rightarrow 60$ $\Delta = -14$ kHz $\sigma = 26$ kHz	218 854,377	$\left. \begin{array}{l} 115 \\ 117 \\ 119 \\ 121 \end{array} \right\} 0, 1, 3$	218 839,029	$\left. \begin{array}{l} 117 \\ 119 \end{array} \right\} 26$
$J = 60 \rightarrow 61$ $\Delta = 2,3$ kHz $\sigma = 28$ kHz	222 498,657	$\left. \begin{array}{l} 117 \\ 119 \\ 121 \\ 123 \end{array} \right\} 0, 1, 3$	222 421,083	$\left. \begin{array}{l} 119 \\ 121 \end{array} \right\} 58$
$J = 65 \rightarrow 66$ $\Delta = 1,5$ kHz $\sigma = 38$ kHz	240 717,435	$\left. \begin{array}{l} 127 \\ 129 \\ 131 \\ 133 \end{array} \right\} 0, 1, 3$	240 700,725	$\left. \begin{array}{l} 127 \\ 129 \\ 131 \\ 133 \end{array} \right\} 26$

(Δ écart moyen ; σ écart type)

TABLEAU II

Transition $J = 58 \rightarrow 59$ de $^{32}\text{SF}_5^{35}\text{Cl}$

Identification $ K $	F	$f.$ calc. (MHz)	$f.$ mes. (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)	Identification $ K $	F	$f.$ calc. (MHz)	$f.$ mes. (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)
		215 000 +	215 000 +				215 000 +	215 000 +	
0	113/2	209,947	209,947	- 0,006	15	113/2	205,060	205,015	- 0,023
	115/2	209,947				115/2	204,920		
	117/2	209,956				117/2	204,924		
	119/2	209,956				119/2	205,064		
1	113/2	209,925	209,925	- 0,034	16	113/2	204,387	204,343	- 0,034
	115/2	209,925				115/2	204,228		
	117/2	209,934				117/2	204,230		
	119/2	209,934				119/2	204,390		
3	113/2	209,751	209,758	- 0,005	17	113/2	203,670	203,629	- 0,048
	115/2	209,746				115/2	203,490		
	117/2	209,755				117/2	203,492		
	119/2	209,760				119/2	203,672		
4	113/2	209,599	209,620	- 0,021	18	113/2	202,910	202,813	- 0,004
	115/2	209,589				115/2	202,708		
	117/2	209,598				117/2	202,709		
	119/2	209,608				119/2	202,911		
5	113/2	209,404	209,433	- 0,032	19	113/2	202,107	201,991	0,004
	115/2	209,389				115/2	201,882		
	117/2	209,397				117/2	201,882		
	119/2	209,413				119/2	202,107		
6	113/2	209,165	209,176	- 0,018	20	113/2	201,260	201,154	- 0,020
	115/2	209,143				115/2	201,010		
	117/2	209,151				117/2	201,009		
	119/2	209,173				119/2	201,259		
7	113/2	208,883	208,855	0,017	21	113/2	200,369	200,362	0,006
	115/2	208,852				119/2	200,367		
	117/2	208,860				115/2	200,094		
	119/2	208,891				117/2	200,092		
8	113/2	208,557	208,570	- 0,004	22	113/2	199,435	199,447	- 0,014
	115/2	208,517				119/2	199,432		
	117/2	208,525				115/2	199,134		
	119/2	208,565				117/2	199,131		
2 ⁻	113/2	208,588	208,597	- 0,016	23	113/2	198,458	198,448	+ 0,008
	115/2	208,586				119/2	198,454		
	117/2	208,595				115/2	198,128		
	119/2	208,597				117/2	198,124		
9	113/2	208,188	208,183	- 0,017	24	113/2	197,437	197,452	- 0,018
	115/2	208,137				119/2	197,432		
	117/2	208,144				115/2	197,078		
	119/2	208,195				117/2	197,073		
10	113/2	207,775	207,763	- 0,016	25	113/2	196,373	196,333	0,037
	115/2	207,713				119/2	196,366		
	117/2	207,719				115/2	195,984		
	119/2	207,782				117/2	195,977		
11	113/2	207,319	207,295	- 0,011	26	113/2	195,265	195,244	0,017
	115/2	207,244				119/2	195,257		
	117/2	207,250				115/2	194,844		
	119/2	207,325				117/2	194,836		
12	113/2	206,819	206,800	- 0,023	27	113/2	194,114	194,101	0,008
	115/2	206,730				119/2	194,105		
	117/2	206,735				115/2	193,660		
	119/2	206,825				117/2	193,651		
13	113/2	206,277	206,227	- 0,001	28	113/2	192,920	192,907	0,007
	115/2	206,171				119/2	192,909		
	117/2	206,176				115/2	192,431		
	119/2	206,281				117/2	192,421		
14	113/2	205,690	205,666	- 0,035	29	113/2	191,682	191,695	- 0,019
	115/2	205,568				119/2	191,670		
	117/2	205,572				115/2	191,158		
	119/2	205,694				117/2	191,146		

TABLEAU II

Identification		f . calc.	f . mes.	$f_c - f_m$	Identification		f . calc.	f . mes.	$f_c - f_m$
K	F	(MHz)	(MHz)	(MHz)	K	F	(MHz)	(MHz)	(MHz)
30	113/2	190,401 }	190,429	- 0,035	44	113/2	167,901 }	167,857	0,023
	119/2	190,387 }				119/2	167,860 }		
	115/2	189,840 }				115/2	166,694 }		
	117/2	189,826 }				117/2	166,654 }		
31	113/2	189,076 }	189,049	0,019	45	113/2	165,968 }	165,892	0,054
	119/2	189,060 }				119/2	165,925 }		
	115/2	188,477 }				115/2	164,706 }		
	117/2	188,462 }				117/2	164,663 }		
32	113/2	187,708 }	187,720	- 0,021	46	113/2	163,991 }	163,975	- 0,007
	119/2	187,691 }				119/2	163,946 }		
	115/2	187,070 }				115/2	162,673 }		
	117/2	187,053 }				117/2	162,628 }		
33	113/2	186,296 }	186,259	0,028	47	113/2	161,972 }	161,833	0,115
	119/2	186,277 }				119/2	161,924 }		
	115/2	185,617 }				115/2	160,595 }		
	117/2	185,599 }				117/2	160,548 }		
34	113/2	184,841 }	184,822	0,009	48	113/2	159,908 }	159,856	0,028
	119/2	184,820 }				119/2	159,859 }		
	115/2	184,121 }				115/2	158,473 }		
	117/2	184,100 }				117/2	158,423 }		
35	113/2	183,342 }	183,295	0,036	49	113/2	157,802 }	157,726	0,050
	119/2	183,320 }				119/2	157,750 }		
	115/2	182,579 }				115/2	156,306 }		
	117/2	182,557 }				117/2	156,254 }		
36	113/2	181,800 }	181,816	- 0,028	50	113/2	155,652 }	155,593	0,032
	119/2	181,776 }				119/2	155,597 }		
	115/2	180,993 }				115/2	154,094 }		
	117/2	180,969 }				117/2	154,039 }		
37	113/2	180,215 }	180,187	0,015	51	113/2	153,458 }	153,427	0,003
	119/2	180,189 }				119/2	153,401 }		
	115/2	179,362 }				115/2	151,838 }		
	117/2	179,336 }				117/2	151,780 }		
38	113/2	178,586 }	178,588	- 0,016	52	113/2	151,221 }	151,144	0,047
	119/2	178,558 }				119/2	151,161 }		
	115/2	177,686 }				115/2	149,536 }		
	117/2	177,659 }				117/2	149,476 }		
39	113/2	176,914 }	176,911	- 0,012	53	113/2	148,941 }	148,852	0,058
	119/2	176,884 }				119/2	148,878 }		
	115/2	175,966 }				115/2	147,191 }		
	117/2	175,936 }				117/2	147,128 }		
40	113/2	175,198 }	175,150	0,032	54	113/2	146,617 }	146,578	0,006
	119/2	175,166 }				119/2	146,552 }		
	115/2	174,201 }				115/2	144,800 }		
	117/2	174,169 }				117/2	144,735 }		
41	113/2	173,439 }	173,374	0,048	55	113/2	144,249 }	144,196	0,022
	119/2	173,405 }				119/2	144,186 }		
	115/2	172,391 }				115/2	142,363 }		
	117/2	172,358 }				117/2	142,300 }		
42	113/2	171,636 }	171,625	- 0,007	56	113/2	141,838 }	141,811	- 0,006
	119/2	171,600 }				119/2	141,773 }		
	115/2	170,537 }				115/2	139,883 }		
	117/2	170,501 }				117/2	139,817 }		
43	113/2	169,790 }	169,723	0,048					
	119/2	169,752 }							
	115/2	168,638 }							
	117/2	168,600 }							

Ecart moyen = 6 kHz. Ecart type = 28 kHz.

1) Pour $|K|$ faible, ($|K| < 10$, Fig. 2) les quatre composantes quadripolaires (structure en F due à l'atome de chlore) donnent une seule raie pour chaque valeur de $|K|$. Le dédoublement $|K| = 2$ est observé [4].

FIG. 2. — Transition $J = 58 \rightarrow 59$ $|K| < 10$.

2) Pour $10 < |K| < 18$ (Fig. 3) on observe, pour la première fois à notre connaissance la structure caractéristique liée à la symétrie C_{4v} : les intensités relatives suivent la loi des poids statistiques de spin nucléaire [5]

$$\begin{aligned} |K| &= 4p & I &= 4 \\ |K| &= 4p + 2 & I &= 6 \\ |K| &= 2p + 1 & I &= 3. \end{aligned}$$

FIG. 3. — Transition $J = 58 \rightarrow 59$ $10 \leq |K| \leq 18$.

3) Pour les valeurs suivantes de $|K|$,

$$(18 < |K| < 22, \text{ Fig. 4})$$

l'importance croissante de la contribution quadripolaire eqQ fait apparaître progressivement un dédoublement de chaque raie; chaque composante du doublet correspond à deux valeurs de F : $F = 113/2$

FIG. 4. — Transition $J = 58 \rightarrow 59$ $18 \leq |K| \leq 22$.

et $F = 119/2$ pour la composante à fréquence supérieure; $F = 115/2$ et $F = 117/2$ pour la composante à fréquence inférieure. Pour $|K| = 18$ on retrouve effectivement par le calcul que la contribution quadripolaire est sensiblement égale à la largeur Doppler des raies.

4) Pour la zone suivante du spectre (Fig. 5), la structure en doublets est bien résolue; chaque composante du doublet suit la loi caractéristique des intensités relatives. Le rôle du paramètre D_{JK} devient de plus en plus important ce qui explique la plus grande dispersion du spectre.

FIG. 5. — Transition $J = 58 \rightarrow 59$ $38 \leq |K| \leq 42$.

3. Calcul des paramètres. Conclusion. — On détermine l'ensemble des paramètres moléculaires par la méthode des moindres carrés portant sur l'ensemble des transitions mesurées, y compris celles déjà publiées par ailleurs [1]. Conformément au tableau I, 400 raies nouvelles observées sont utilisées au total. Dans le cas des structures partiellement résolues, la valeur expérimentale est utilisée autant de fois (sans pondération particulière) qu'il lui est attribuée d'identifications possibles (par exemple 4 fois pour la mesure à 215 202,813 MHz attribuée aux raies : $|K| = 18$; $F = 113/2$, $115/2$, $117/2$ et $119/2$).

Les résultats suivants sont obtenus :

$$\begin{aligned} B_0 &= 1\,824,592\,4 \pm 0,000\,1 \text{ MHz} \\ D_J &= 111,94 \pm 0,25 \text{ Hz} \\ D_{JK} &= 186,8 \pm 0,2 \text{ Hz} \\ eqQ &= -85,35 \pm 0,2 \text{ MHz} \\ R_6 &= 1,55 \pm 0,01 \text{ Hz} \quad [4]. \end{aligned}$$

Les erreurs indiquées dans ce tableau sont légèrement supérieures aux écarts types afin que l'ensemble des incertitudes associées à chaque paramètre corresponde à l'incertitude expérimentale.

Nous rappelons que le paramètre R_6 responsable du dédoublement de type K [4] spécifique aux molécules de symétrie C_{4v} , provient des termes non diagonaux $\langle K, K \pm 4 \rangle$, de l'hamiltonien de rotation, qui couplent les niveaux de même énergie $K = 2$ et $K = -2$.

Cette détermination permet de recalculer toutes les transitions conformément à l'exemple du tableau II ⁽¹⁾. Les différences $|f_{\text{mes}} - f_{\text{cal}}|$ restent compatibles avec l'incertitude expérimentale. Aux fréquences élevées ($J \simeq 60$), contrairement aux conclusions tirées de l'étude des spectres à fréquences plus basses ($J \simeq 20$) les transitions $\nu_{I,J,K,F}$ varient linéairement en fonction de K^2 (Fig. 6); la contribution des termes de distorsion centrifuge d'ordre supérieur (termes H_J , H_{JJK} et H_{JKK}) ne peut donc être mise en évidence pour cette molécule. En conséquence la détermination de ces paramètres est impossible sur la base de ces travaux; leur introduction dans les calculs doit donc être abandonnée. En [1] une valeur pour les paramètres H avait été proposée. Ces résultats auraient dû entraîner une contribution très importante aux fréquences envisagées ici (210 GHz); le fait que ν_{IJKF} reste linéaire vis-à-vis de K^2 nous oblige donc à abandonner les termes d'ordre supérieur. La raison de cette amélioration est due à la meilleure résolution des spectres mesurés à 210 GHz.

L'étude est poursuivie à des fréquences supérieures tant pour les états fondamentaux des différentes variétés isotopiques que pour les divers états excités.

⁽¹⁾ La liste de toutes les fréquences expérimentales et calculées peut être communiquée à toute personne intéressée. Nous ne précisons ici (Tableau I) que les écarts moyens et écarts types obtenus pour chaque transition $J \rightarrow J + 1$.

FIG. 6. — Variation de la fréquence en fonction de K^2 .

Bibliographie

- [1] CHANUSSOT, J., *J. Phys.* **31** (1970) 313.
- [2] TARRAGO, G., Thèse de Doctorat d'état Paris (1965).
- [3] GORDY, W., COOK, R. L., *Microwave Molecular Spectra* (John Wiley and Sons) 1970.
- [4] JUREK, R., CHANUSSOT, J., BELLET, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* **277** (1973) 53.
- [5] PLACZEK, G., TELLER, E., *Z. Phys.* **81** (1933) 209.
- [6] MAES, S., *Cah. Phys.* **14** (1960) 125.