Détermination des constantes scalaires de l'état de base de SF 6

H. Berger, A. Aboumajd, R. Saint-Loup

► To cite this version:

H. Berger, A. Aboumajd, R. Saint-Loup. Détermination des constantes scalaires de l'état de base de SF 6. *Journal de Physique Lettres*, 1977, 38 (18), pp.373-375. 10.1051/jphyslet:019770038018037300 . jpa-00231399

HAL Id: jpa-00231399

<https://hal.science/jpa-00231399>

Submitted on 1 Jan 1977

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
33.20E — 33.20F

DÉTERMINATION DES CONSTANTES SCALAIRES DE L'ÉTAT DE BASE DE SF₆

H. BERGER, A. ABOUMAJD et R. SAINT-LOUP

Laboratoire de Spectronomie Moléculaire (*), Université de Dijon, 6, boulevard Gabriel,
21000 Dijon, France

(Reçu le 1^{er} juillet 1977, accepté le 18 août 1977)

Résumé. — A partir de l'analyse de la bande Raman ν_2 de SF₆, les constantes scalaires de l'état de base ont pu être déterminées :

$$B_0 = 0,091\,11 \pm 0,000\,05\text{ cm}^{-1}, \quad D_0 = (0,16 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}.$$

Abstract. — From analysis of the ν_2 Raman band the molecular constants of the ground state of SF₆ have been determined :

$$B_0 = 0.091\,11 \pm 0.000\,05\text{ cm}^{-1}, \quad D_0 = (0.16 \pm 0.08) \cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}.$$

1. Introduction. — Dans cette étude nous abordons pour la première fois la détermination des constantes scalaires de la molécule SF₆ dans son état vibrationnel fondamental. La méthode la plus directe pour déterminer ces constantes serait d'analyser le spectre de rotation pure ; or, dans l'état vibrationnel fondamental d'une molécule toupie sphérique XY₄ ou XY₆, la variation du moment dipolaire ou de la polarisabilité au cours d'une rotation de la molécule est nulle en première approximation. Le spectre de rotation est considéré comme *interdit* : c'est une propriété générale des systèmes quantiques à symétrie sphérique.

1.1 DÉVELOPPEMENT DU MOMENT DE TRANSITION. — L'opérateur de transition M (moment dipolaire ou polarisabilité) est généralement développé en série en fonction des coordonnées normales et des coordonnées de rotation Q_R ; le développement en fonction de Q_R s'écrit alors :

$$M = M^0 + \left(\frac{\partial M}{\partial Q_R} \right)_{Q_R=0} Q_R + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial Q_R^2} \right)_{Q_R=0} Q_R^2 + \dots \quad (1)$$

Les termes du développement donnent une contribution non nulle seulement si leur symétrie correspond à celle d'une composante du moment M , exprimée dans le groupe de la molécule ; cette condition peut s'exprimer par :

$$\Gamma_Q \supset \Gamma_M. \quad (2)$$

Les coordonnées de rotation sont la base de la représentation $D^{(1g)}$ du groupe des rotations O(3) ; la restriction de $D^{(1g)}$ dans le groupe de la molécule (O_h) est indiquée dans le tableau I.

TABLEAU I

Propriétés de symétrie des opérateurs de transition dans la chaîne de groupes O(3) $\supset$ O_h.

[Symmetry properties of the transition operators in the chain of groups O(3) $\supset$ O_h.]

	O(3)	O _h
Moment dipolaire	$\overline{D^{(1u)}}$	$\overline{F_{1u}}$
Polarisabilité	$D^{(0g)} + D^{(2g)}$	$A_{1g} + E_g + F_{2g}$
Coordonnées de rotation Q_R	$D^{(1g)}$	F_{1g}
Terme en Q_R^2	$[D^{(1g)} \times D^{(1g)}]^{(0g,2g)}$	$A_{1g} + E_g + F_{2g}$

1.2 TERME D'ORDRE 1. — Il apparaît dans le tableau I, que la condition (2) n'est pas remplie pour le terme du premier degré par rapport à la coordonnée de rotation Q_R . Le spectre de rotation Infrarouge ou Raman est donc *interdit* en première approximation.

1.3 TERME D'ORDRE 2. — A la différence des molécules XY₄, les transitions dipolaires électriques sont interdites au 2^e ordre d'approximation et d'ailleurs à tout ordre du développement (1) en raison de la parité du moment dipolaire : ce dernier est en effet de parité « u » alors que les termes rotationnels du développement (1) sont tous de parité « g ».

(*) Equipe associée au C.N.R.S.

Le spectre Raman de rotation pure n'est pas interdit au second ordre d'approximation mais comme pour les molécules XY_4 , il sera sans doute difficile de le mettre en évidence. Ainsi, la seule possibilité d'atteindre les constantes de l'état de base des molécules XY_6 réside dans l'analyse des spectres de vibration-rotation ; il y a 2 méthodes directes pour atteindre ce but ; utiliser :

i) Les transitions *permises* et *interdites* d'un spectre IR comme l'ont fait Tarrago *et al.* pour CH_4 [1] ainsi que Pierre *et al.* pour SiH_4 [2].

ii) Les transitions Raman comme l'ont fait Herranz et Stoïcheff [3] pour CH_4 , Kattenberg et Oskam pour SiH_4 [4] et récemment Brodersen *et al.* pour CD_4 [5].

C'est la seconde méthode que nous avons utilisée pour déterminer les constantes B_0 et D_0 de SF_6 .

2. Spectre Raman de la bande ν_2 . — La haute résolution du spectrographe Raman de Dijon ($0,03 \text{ cm}^{-1}$) décrit antérieurement [6, 7] nous a permis d'enregistrer le spectre Raman de SF_6 ; les bandes fondamentales $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ et $\nu_5(F_{2g})$ ont été observées, mais seule la bande ν_2 peut se prêter à une analyse rotationnelle précise.

En effet pour cette bande, les structures fines, correspondant à deux valeurs de J voisines, ne se superposent pas ; le spectre apparaît uniquement avec sa structure en J , rappelant celle d'un spectre de rotation pure (ce n'est pas le cas pour la bande ν_5).

Sur le spectre de la figure 1, la branche Q de la bande ν_2 (à $643,35 \text{ cm}^{-1}$) et quelques bandes chaudes voisines apparaissent saturées. De part et d'autre de la branche Q le spectre présente une structure dont la période est voisine de $4 B_0$; elle correspond aux raies O et S. Les branches P et R n'apparaissent pas distinctement.

3. Résultats et discussion. — Pour obtenir des expressions dépendant uniquement des constantes de l'état de base, il suffit de faire la différence des nombres d'onde des transitions aboutissant au même niveau excité. En première approximation nous

considérons que l'énergie de l'état de base est donnée par l'expression suivante :

$$E_0 = B_0 J_0(J_0 + 1) - D_0 J_0^2(J_0 + 1)^2. \quad (3)$$

En utilisant les nombres d'ondes des raies O et S on obtient la relation suivante :

$$\frac{\sigma_{S_{J_0-2}} - \sigma_{O_{J_0+2}}}{8 J_0 + 4} = B_0 - D_0(2 J_0^2 + 2 J_0 + 8). \quad (4)$$

Les données de plusieurs enregistrements de cette bande ont été utilisées pour déterminer les constantes B_0 et D_0 .

Les valeurs des constantes B_0 et D_0 sont suivies de leur intervalle de confiance à 95 % :

$$\begin{aligned} B_0 &= 0,091\,11 \pm 0,000\,05 \text{ cm}^{-1}, \\ D_0 &= (0,16 \pm 0,08) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Au cours de cette étude nous n'avons pas pris en considération le *splitting* de l'état excité puisqu'il n'est pas observé expérimentalement ; néanmoins il peut introduire une asymétrie dans la forme des raies et modifier légèrement la position du centre de la structure rotationnelle. Si l'importance du *splitting* peut être évaluée à partir de l'opérateur de Coriolis du premier ordre entre les bandes $\nu_2(E_g)$ et $\nu_5(F_{2g})$ ($\zeta_{25} = 1$), l'importance de l'asymétrie dans la forme des raies nous semble difficile à évaluer et de ce fait l'incertitude indiquée ci-dessus est uniquement statistique.

Jusqu'alors, la valeur de B_0 était calculée à partir de la distance interatomique S-F obtenue dans une expérience de diffraction électronique par Ewing et Sutton [6] ($S-F = 1,564 \pm 0,010 \text{ Å}$) ; la valeur de B_0 déduite de cette mesure était égale à

$$0,090\,6 \pm 0,001\,1 \text{ cm}^{-1}.$$

La valeur de B_0 a donc été précisée de façon significative et pour la première fois la constante D_0 a été évaluée.

FIG. 1. — Spectre Raman de la bande ν_2 de SF_6 . Le nombre J caractérisant l'état de base des transitions est indiqué au sommet de quelques raies. Les raies marquées d'un astérisque correspondent au spectre du thorium, utilisé pour l'étalonnage.

[Raman Spectrum of the ν_2 band of SF_6 . The J numbering of the ground state is indicated at the top of some lines. The lines with an asterisk belong to the thorium spectrum used for the calibration.]

Bibliographie

- [1] TARRAGO, G., DANG NHU, M., POUSSIGUE, G., GUELACHVILI, G. et AMIOT, C., *J. Mol. Spectrosc.* **57** (1975) 246.
- [2] PIERRE, G., GUELACHVILI, G. et AMIOT, C., *J. Physique* **36** (1975) 487.
- [3] HERRANZ, J. et STOICHEFF, B. P., *J. Mol. Spectrosc.* **10** (1963) 448.
- [4] KATTENBERG, H. W. et OSKAM, A., *J. Mol. Spectrosc.* **49** (1974) 52.
- [5] BRODERSEN, S., GRAY, D. L. et ROBIETTE, A. G. (à paraître dans *Mol. Phys.*).
- [6] MORET-BAILLY, J. et BERGER, H., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **269** (1969) 416.
- [7] BERGER, H., FAIVRE, M., CHAMPION, J. P. et MORET-BAILLY, J., *J. Mol. Spectrosc.* **45** (1973) 298.
- [8] EWING, V. C. et SUTTON, L. E., *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963) 1241.
-