**Expression des constantes de distorsion centrifuge des
hexafluorures en fonction des fréquences harmoniques.
Détermination de quelques constantes cubiques du
potentiel**

H. Berger, A. Aboumajd

► **To cite this version:**

H. Berger, A. Aboumajd. Expression des constantes de distorsion centrifuge des hexafluorures en fonction des fréquences harmoniques. Détermination de quelques constantes cubiques du potentiel. Journal de Physique Lettres, 1981, 42 (3), pp.55-57. 10.1051/jphyslet:0198100420305500 . jpa-00231872

HAL Id: jpa-00231872

<https://hal.science/jpa-00231872>

Submitted on 1 Jan 1981

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.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE-LETTRES

J. Physique — LETTRES 42 (1981) L-55 - L-57

1^{er} FÉVRIER 1981, PAGE L-55

Classification
Physics Abstracts
33.10

Expression des constantes de distorsion centrifuge des hexafluorures en fonction des fréquences harmoniques. Détermination de quelques constantes cubiques du potentiel

H. Berger et A. Aboumajd

Laboratoire de Spectronomie Moléculaire (*), Faculté des Sciences, 6, bd Gabriel, 21100 Dijon, France

(Reçu le 8 octobre 1980, accepté le 5 décembre 1980)

Résumé. — Nous donnons les expressions des constantes de distorsion centrifuge des molécules XY_6 en fonction des fréquences harmoniques; l'application est faite aux molécules SF_6 et UF_6 . 4 constantes cubiques de SF_6 ont été déterminées à partir des constantes rotationnelles.

Abstract. — We give for spherical XY_6 molecules the expressions for the centrifugal distortion constants as a function of harmonic frequencies; application is made to SF_6 and UF_6 . 4 cubic constants of SF_6 have been calculated from the rotational constants.

1. Introduction. — Les molécules toupies sphériques de type XY_6 n'ont pas de spectre de rotation pure et de ce fait les paramètres moléculaires de l'état vibrationnel fondamental ne peuvent être déterminés que de façon indirecte.

Pour la molécule SF_6 , la constante rotationnelle B_0 et la constante scalaire de distorsion centrifuge D_0 ont été déterminées à partir du spectre Raman de la bande ν_2 [1]; la constante tensorielle de distorsion centrifuge D_1 n'a été déterminée que très récemment par J. Bordé *et al.* [2] à partir du spectre d'absorption saturée de la bande ν_3 . Pour les autres hexafluorures, nous ne disposons pas à l'heure actuelle, de spectres à haute résolution qui nous permettraient d'effectuer des calculs analogues.

Il semble donc utile de chercher à exprimer les constantes spectroscopiques de l'état fondamental, et en particulier les constantes de distorsion centrifuge, en fonction des fréquences harmoniques de manière à déterminer leur valeur approchée. D'autre part, connaissant les constantes spectroscopiques, il est possible d'atteindre les constantes du potentiel anharmonique; nous indiquons quelques-unes des

relations liant les constantes rotationnelles aux constantes cubiques de type C_{1qq} .

2. Relations entre les constantes rotationnelles et les constantes de force pour une molécule XY_6 . — Le développement de l'hamiltonien deux fois transformé a été donné par Amat, Goldsmith et Nielsen [3] pour une molécule polyatomique quelconque. Hecht [4] et Moret-Bailly [5] ont simplifié le calcul des énergies en utilisant des opérateurs tensoriels sphériques dans la construction de l'hamiltonien effectif.

Il est donc souhaitable dans une étude rovibrationnelle de relier les coefficients du développement d'Amat *et al.* [3] à ceux de l'hamiltonien effectif.

Pour les molécules XY_4 on peut trouver de telles relations dans les travaux de Hecht [4] et de Pousiguet [6], mais pour une molécule XY_6 des expressions analogues ne sont pas parues dans la littérature, sauf [7] pour deux constantes vibrationnelles T_{33} et G_{33} (notation de Hecht), relatives à la bande ν_3 .

Nous nous intéressons tout d'abord aux constantes rotationnelles de distorsion centrifuge intervenant dans l'état fondamental. En termes de tenseurs sphériques, l'opérateur en P^4 de l'hamiltonien h_2^+ , s'exprime de la manière suivante [4, 6] :

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

$$h_2^+(\text{rotation}) = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} {}^{\alpha\beta\gamma\delta} Y P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta \quad (1)$$

$$= \gamma_0 \frac{P^4}{\hbar^4} + \varepsilon_0 \frac{2\sqrt{7}}{\sqrt{3}} \frac{1}{\hbar^4} [10 \sum_\alpha P_\alpha^4 - 6 P^4 + 2 \hbar^2 P^2] + \Delta\beta \frac{P^2}{\hbar^2} \quad (2)$$

$$= \frac{3}{16} \gamma_0 \mathcal{H}_{A_1}^{(0)} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{35}{2}} \varepsilon_0 \mathcal{H}_{A_1}^{(4)} - \frac{\sqrt{3}}{4} \Delta\beta C_{A_1}^{(0)}. \quad (3)$$

Dans ces expressions les opérateurs $\mathcal{H}_{A_1}^{(0)}$, $\mathcal{H}_{A_1}^{(4)}$, $C_{A_1}^{(0)}$ sont les tenseurs sphériques définis par Moret-Bailly [5]. Les constantes de distorsion centrifuge γ_0 et ε_0 (notation de Moret-Bailly) sont reliées aux constantes D_s et D_t introduites par Hecht [4] par les relations :

$$\frac{\gamma_0}{\hbar c} = -D_s \quad (4)$$

et
$$\frac{\varepsilon_0}{\hbar c} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{7}} D_t = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{7}} t_{044}. \quad (5)$$

En calculant les coefficients ${}^{\alpha\beta\gamma\delta} Y$ et en identifiant les équations (1) et (3), on obtient alors les expressions suivantes :

$$\frac{\gamma_0}{\hbar c} = -\frac{8}{3} B_e^3 \left[\frac{1}{\omega_1^2} + \frac{1}{5 \omega_2^2} + \frac{3}{10 \omega_5^2} \right] \quad (6)$$

$$\frac{\varepsilon_0}{\hbar c} = \frac{\sqrt{3}}{10\sqrt{7}} B_e^3 \left[\frac{1}{\omega_5^2} - \frac{1}{\omega_2^2} \right] \quad (7)$$

$$\frac{\Delta\beta}{\hbar c} = \frac{B_e^3}{5} \left[\frac{2}{\omega_2^2} + \frac{3}{\omega_5^2} \right]. \quad (8)$$

On remarquera que dans ces expressions, seules interviennent pour des raisons de symétrie les fréquences harmoniques ω_1 , ω_2 , ω_5 ; elles correspondent aux bandes $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ et $\nu_5(F_{2g})$ permises en diffusion Raman.

La constante $\Delta\beta$ est une correction à la constante rotationnelle de l'état fondamental ; en fait d'autres termes de l'hamiltonien h_2^+ donnent une contribution plus importante :

$$B_0 = \frac{\beta_0}{\hbar c} = B_e + \Delta\beta + \frac{1}{2} Y_1 + Y_2 + \frac{3}{2} (Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6). \quad (9)$$

Les Y_i (notation de Hecht) sont les constantes d'interaction vibration-rotation du second ordre. Elles ont une signification particulière, puisqu'elles correspondent à la différence entre les constantes rotationnelles de l'état excité et celles de l'état de base. Elles sont liées aux constantes cubiques du type C_{1qq} qu'il est possible de déterminer à partir des relations suivantes :

$$Y_1 = \frac{\beta_1 - \beta_0}{\hbar c} = 4\sqrt{3} \left(\frac{B_e}{\omega_1} \right)^{3/2} C_{111} + \frac{4 B_e^2}{\omega_1} \quad (10)$$

$$Y_2 = \frac{\beta_2 - \beta_0}{\hbar c} = \frac{4}{\sqrt{3}} \left(\frac{B_e}{\omega_1} \right)^{3/2} C_{122} + B_e^2 \left(\frac{4 \omega_2}{\omega_2^2 - \omega_5^2} \right) \quad (11)$$

$$Y_3 = \frac{\beta_3 - \beta_0}{\hbar c} = \frac{4}{\sqrt{3}} \left(\frac{B_e}{\omega_1} \right)^{3/2} C_{133} + \frac{4 B_e^2}{3 \omega_3} \left[\frac{(3 \omega_3^2 + \omega_4^2)}{\omega_3^2 - \omega_4^2} \zeta_{34}^2 + \frac{(3 \omega_3^2 + \omega_6^2)}{\omega_3^2 - \omega_6^2} \zeta_{36}^2 \right] \quad (12)$$

$$Y_4 = Y_3 (3 \leftrightarrow 4) \quad (13)$$

$$Y_5 = \frac{\beta_5 - \beta_0}{\hbar c} = \frac{4}{\sqrt{3}} \left(\frac{B_e}{\omega_1} \right)^{3/2} C_{155} + \frac{B_e^2}{3 \omega_5} \left(\frac{\omega_2^2 - 9 \omega_5^2}{\omega_2^2 - \omega_5^2} \right) \quad (14)$$

$$Y_6 = \frac{\beta_6 - \beta_0}{\hbar c} = \frac{4}{\sqrt{3}} \left(\frac{B_e}{\omega_1} \right)^{3/2} C_{166} + \frac{4 B_e^2}{3 \omega_6} \left[\frac{(3 \omega_6^2 + \omega_3^2)}{\omega_6^2 - \omega_3^2} \zeta_{36}^2 + \frac{(3 \omega_6^2 + \omega_4^2)}{\omega_6^2 - \omega_4^2} \zeta_{46}^2 \right]. \quad (15)$$

3. Applications à SF_6 et UF_6 . — *a) SF_6 .* — Dans notre application à SF_6 nous avons utilisé le champ de forces harmonique déterminé antérieurement par Aboumajd *et al.* [1], où les fréquences harmoniques ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 787 \pm 1 \text{ cm}^{-1}; & \omega_2 &= 654 \pm 2 \text{ cm}^{-1}; \\ \omega_5 &= 529 \pm 7 \text{ cm}^{-1}; & (B_e &= B_0). \end{aligned}$$

Dans le tableau I, nous reportons les valeurs cal-

Tableau I. — Constantes de distorsion centrifuge de SF₆.[SF₆ centrifugal distortion constants.]

	Valeur calculée	Valeur déduite de l'expérience	
D_s	$(6,36 \pm 0,07) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$	$(16 \pm 8) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$	[1]
D_t	$(-1,86 \pm 0,16) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$	$(-1,90 \pm 0,23) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$	[2]

culées de D_s et D_t ainsi que celles déduites des analyses rovibrationnelles.

L'accord est excellent entre notre valeur calculée de D_t et celle déterminée par J. Bordé *et al.* [2], à partir du spectre d'absorption saturée de la bande ν_3 . Il n'en n'est pas de même pour la constante scalaire D_s ; nous pensons que cela est dû à la faible résolution du spectre Raman utilisé pour le calcul de D_s . Il serait donc fort intéressant que la bande ν_2 soit à nouveau étudiée en spectroscopie Raman cohérente (CARS ou Raman stimulé) de manière à augmenter de façon significative la résolution de la structure rotationnelle.

On peut, d'ores et déjà, supposer que notre valeur calculée, de D_s , constitue une meilleure estimation de cette constante, que celle déduite de l'analyse Raman.

Bien qu'à l'heure actuelle, nous ne disposons pas de données expérimentales nombreuses sur la molécule SF₆, il nous a été possible d'atteindre 4 des 22 constantes cubiques du potentiel à partir des relations (10-13). Les constantes C_{111} et C_{122} ont été calculées à partir des données Raman. La bande ν_1 , enregistrée en spectroscopie Raman conventionnelle [1] n'est pas résolue, mais par simulation du profil de cette bande nous avons trouvé une valeur approchée de la différence $B_1 - B_0$. La constante C_{122} est déduite de l'analyse rotationnelle de la bande ν_2 .

Les constantes C_{133} et C_{144} ont été obtenues à partir des spectres IR de ν_3 [8] et ν_4 [9]. Les coefficients de Coriolis ζ_{34} , ζ_{36} , et ζ_{46} apparaissant dans les équations (12) et (13), ont pu être calculés à partir des relations établies par Moret-Bailly [10], les reliant au coefficient $\zeta_3 = 0,6935$ issu de [8].

Tableau II. — Constantes cubiques de SF₆ déterminées à partir des constantes rotationnelles.[SF₆ cubic constants derived from rotational constants.]

Différence des constantes rotationnelles (cm ⁻¹)	Références	Constante cubique (cm ⁻¹)
	présent article	
$B_1 - B_0 = -8 \times 10^{-5}$		$C_{111} = -14$
$B_2 - B_0 = 5 \times 10^{-5}$	[1]	$C_{122} = -32$
$B_3 - B_0 = -1,3 \times 10^{-4}$	[8]	$C_{133} = -56$
$B_4 - B_0 = -2 \times 10^{-5}$	[9]	$C_{144} = -3$

b) ²³⁸UF₆. — Pour calculer les constantes de distorsion centrifuge D_s et D_t à partir des relations (4-7) nous avons utilisé les fréquences harmoniques données par McDowell *et al.* [11] :

$$(\omega_1 = 672 \pm 6 \text{ cm}^{-1}; \quad \omega_2 = 540 \pm 6 \text{ cm}^{-1}; \\ \omega_5 = 200 \pm 6 \text{ cm}^{-1}; \quad B_e \sim 0,0555 \text{ cm}^{-1}).$$

Nous obtenons ainsi pour la première fois une valeur approchée de ces constantes :

$$D_s = (2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1};$$

$$D_t = (-7,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}.$$

Nous pouvons alors prévoir la structure de l'état fondamental, qui compte tenu de la valeur de la constante D_t , devrait présenter un éclatement des niveaux beaucoup plus important que pour la molécule SF₆.

En conclusion, les relations que nous avons établies devraient s'avérer fort utiles pour l'étude de molécules lourdes de type XY₆, sur lesquelles les données sont inexistantes dans l'état fondamental.

Remerciements. — Les auteurs remercient MM. Pierre, Loete, Moret-Bailly, et Hilico pour leurs commentaires et suggestions sur ce travail.

Bibliographie

- [1] ABOUMAJD, A., BERGER, H. and SAINT-LOUP, R., *J. Mol. Spectrosc.* **78** (1979) 486, 492.
- [2] BORDÉ, J., BORDÉ, Ch. J., SALOMON, C., VAN LERBERGHE, A., OUHAYOUN, M. and CANTRELL, C. D., *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 14, 17.
- [3] AMAT, G., GOLDSMITH, M. and NIELSEN, H. H., *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 838, 844.
- AMAT, G. and NIELSEN, H. H., *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 845, 850.
- [4] HECHT, K. T., *J. Mol. Spectrosc.* **5** (1960) 355, 389.
- [5] MORET-BAILLY, J., Thèse, *Cah. Phys.* **15** (1961) 237.
- [6] POUSSIGUE, G., Thèse, Paris, C.N.R.S. n° AO 2822.
- [7] JENSEN, C. C., PERSON, W. B., KROHN, B. J. and OVEREND, J., *Opt. Commun.* **2** (1977) 275, 279.
- [8] BORDÉ, Ch. J., OUHAYOUN, M., VAN LERBERGHE, A., SALOMON, C., AVRILLIER, S., CANTRELL, C. D. and BORDÉ, J., *Proceedings of the Fourth International Conference on Laser Spectroscopy*, Ed. Wahlter and Rothe (Springer Verlag, Berlin).
- [9] KIM, K. C., PERSON, W. B., SEITZ, D. and KROHN, J. B., *J. Mol. Spectrosc.* **76** (1979) 322, 340.
- [10] MORET-BAILLY, J., *Cah. Phys.* **13** (1959) 476, 494.
- [11] MCDOWELL, R. S., ASPREY, L. B. and PAINE, R. T., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 3571, 3580.