



**HAL**  
open science

# Spectres microondes, structure et constantes de force de la molécule CIF<sub>5</sub>

P. Goulet, R. Jurek, Jocelyn Chanussot

► **To cite this version:**

P. Goulet, R. Jurek, Jocelyn Chanussot. Spectres microondes, structure et constantes de force de la molécule CIF<sub>5</sub>. *Journal de Physique*, 1976, 37 (5), pp.495-502. 10.1051/jphys:01976003705049500 . jpa-00208444

**HAL Id: jpa-00208444**

**<https://hal.science/jpa-00208444>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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

## SPECTRES MICROONDES, STRUCTURE ET CONSTANTES DE FORCE DE LA MOLÉCULE $\text{ClF}_5$

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  $\text{ClF}_5$  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  $\text{ClF}_5$  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  $\text{ClF}_5$  [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  $\text{ClF}_5$  et  $\text{BrF}_5$  [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  $\text{ClF}_5$ .

2. **Etude des spectres et paramètres obtenus.** — Les spectres sont obtenus à l'aide d'un spectromètre conventionnel de type vidéo travaillant à  $-80^\circ\text{C}$ ; les détails expérimentaux (en particulier le traitement des raies faibles par un moyenneur 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  $^{35}\text{Cl}$  et 60 pour  $^{37}\text{Cl}$ ). 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  $\text{XY}_5$  (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  $a_{\sigma\sigma}^{\alpha\beta}$  de variation des moments et produits d'inertie par rapport aux

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

TABLEAU I

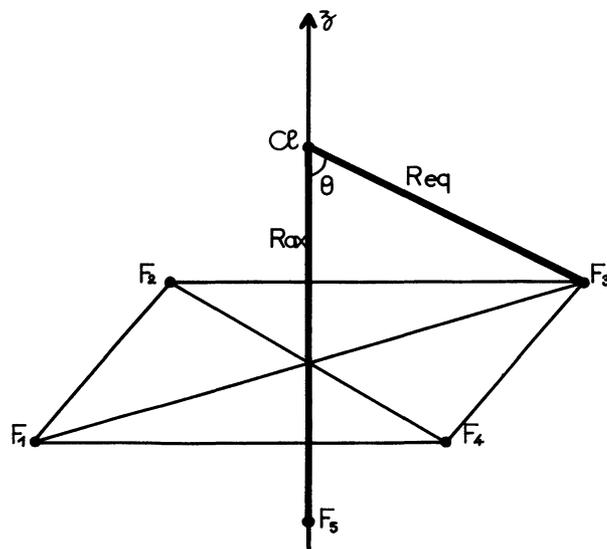
Transition  $J = 9 \rightarrow 10$  de  $^{35}\text{ClF}_5$ 

$f_{\text{calc}}$ (MHz)	Identification $ K $ $2F$	$f_{\text{mes}}$ (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 }		
1,836	6 21 }	1,815	- 0,010
1,989	5 21 }		
2,038	4 15 }		
2,074	2 <sup>-</sup> 21 }	2,083	- 0,030
2,113	4 21 }		
2,185	2 <sup>-</sup> 15 }		
2,210	3 21 }		
2,243	3 15 }		
2,321	1 21 }		
2,335	0 21 }		
2,335	0 19 }		
2,345	2 <sup>-</sup> 19 }		
2,388	1 19 }	2,320	0,076
2,456	2 <sup>-</sup> 17 }		
2,478	1 15 }		
2,484	2 <sup>+</sup> 21 }		
2,508	0 15 }		
2,508	0 17 }		
2,546	1 17 }		
2,595	2 <sup>+</sup> 15 }		
2,755	2 <sup>+</sup> 19 }		
2,819	3 19 }		
2,853	3 17 }	2,803	0,020
2,866	2 <sup>+</sup> 17 }		
3,121	4 17 }		
3,196	4 19 }	3,153	0,005
3,465	5 17 }		
3,681	5 19 }	3,430	0,035
3,887	6 17 }	3,667	0,014
4,273	6 19 }	3,875	0,012
4,385	7 17 }	4,290	- 0,017
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  $12 \times 12$ . 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  $\lambda$  :

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

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  $^{35}\text{CIF}_5$

$f_{\text{calc}}$ (MHz)	Identification 2 F   K	$f_{\text{mes}}$ (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)	$f_{\text{calc}}$ (MHz)	Identification 2 F   K	$f_{\text{mes}}$ (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)
134 800 +		134 800 +					
88,058	39	88,103	- 0,004	91,823	33	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	89,561	0,056	92,277	33	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	89,561	0,056	92,770	33	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	89,561	0,056	93,302	33	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	90,172	- 0,015	94,873	33	90,340	0,116
89,754	33			94,089	39		
89,883	37			94,425	35		
89,911	35			94,575	37		
89,914	39	90,172	- 0,015	94,484	33	90,704	0,010
89,931	33			94,736	39		
90,143	39			95,222	35		
90,148	33			95,403	37		
90,159	37	90,172	- 0,015	95,135	33	90,340	0,116
90,176	35			95,425	39		
90,404	33			95,825	33		
90,415	39			96,156	39		
90,496	37	90,340	0,116	96,077	35	90,704	0,010
90,501	35			96,293	37		
90,700	33			96,992	35		
90,728	39			97,244	37		
90,884	35	90,704	0,010	97,966	35	91,252	- 0,110
90,895	37			98,256	37		
90,892	39			98,998	35		
90,932	37			99,330	37		
90,934	33	90,704	0,010			91,252	- 0,110
90,974	35						
91,035	33						
91,083	39						
91,327	35	91,252	- 0,110			91,252	- 0,110
91,355	37						
91,410	33						
91,479	39						

Ecart moyen = 0,022 MHz  
Ecart type = 0,066 MHz

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

$f_{\text{calc}}$ (MHz)	Identification $2F \quad  K $	$f_{\text{mes}}$ (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)	$f_{\text{calc}}$ (MHz)	Identification $2F \quad  K $	$f_{\text{mes}}$ (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)
141 900 +		141 900 +		88,945	37 } 9		
84,891	41 } 2-			88,980	39 } 9		
84,925	39 } 2-	84,898	0,029	89,140	35 } 11	89,180	- 0,004
84,929	35 } 2-			89,212	41 } 11		
84,863	37 } 2-			89,520	37 } 10		
86,453	41 } 0			89,573	39 } 10	89,527	0,091
86,453	39 } 0			89,642	35 } 12		
86,495	35 } 0			89,737	41 } 12		
86,495	37 } 0			90,156	37 } 11		
86,476	41 } 1			90,228	39 } 11	90,165	0,055
86,484	39 } 1			90,189	35 } 13		
86,517	35 } 1			90,307	41 } 13		
86,525	37 } 1			90,779	35 } 14		
86,658	41 } 3	86,733	- 0,044	90,923	41 } 14	90,847	0,028
86,692	35 } 3			90,851	37 } 12		
86,734	39 } 3			90,946	39 } 12		
86,767	37 } 3			91,412	35 } 15		
86,818	41 } 4			91,584	41 } 15	91,576	0,006
86,845	35 } 4			91,608	37 } 13		
86,952	39 } 4			91,726	39 } 13		
86,979	37 } 4			92,090	35 } 16		
87,023	41 } 5			92,291	41 } 16	92,355	- 0,011
87,041	35 } 5			92,425	37 } 14		
87,233	39 } 5	87,287	- 0,027	92,568	39 } 14		
87,251	37 } 5			92,811	35 } 17		
87,274	41 } 6			93,041	41 } 17	93,065	0,092
87,282	35 } 6			93,302	37 } 15		
87,566	35 } 7			93,473	39 } 15		
87,570	41 } 7	87,442	0,132	93,576	35 } 18		
87,576	39 } 6			93,841	41 } 18		
87,584	37 } 6			94,240	35 } 16	94,302	0,053
87,894	35 } 8			94,440	41 } 16		
87,912	41 } 8	87,829	0,112	94,385	35 } 19		
87,977	37 } 7			94,685	41 } 19		
87,982	39 } 7			95,238	37 } 17	95,357	- 0,003
88,197	41 } 2+			95,470	39 } 17		
88,231	39 } 2+			96,297	37 } 18	96,288	0,009
88,235	35 } 2+	88,343	- 0,046	96,562	39 } 18	96,585	- 0,023
88,269	37 } 2+			97,416	37 } 19	97,379	0,037
88,265	35 } 9			97,716	39 } 19	97,812	- 0,096
88,300	41 } 9						
88,431	37 } 8						
88,450	39 } 8						
88,681	35 } 10	88,691	0,016				
88,733	41 } 10						

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

TABLEAU IV  
Transition  $J = 28 \rightarrow 29$  de <sup>35</sup>CIF<sub>5</sub>

$f_{calc}$ (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	—	—		
205 800 +			205 800 +		49,642	53					
36,452	59	} 2- }	36,450	0,017	49,671	59	} 15 }	49,625	0,031		
36,463	57				50,261	55					
36,482	55				50,289	57	} 15 }				
36,472	53				50,790	53					
41,292	59	} 0 }			50,825	59	} 16 }	51,636	- 0,185		
41,292	57				51,494	55					
41,312	55				51,529	57	} 17 }				
41,312	53				52,012	53					
41,329	59	} 1 }			52,054	59	} 17 }	52,794	0,034		
41,332	57				52,807	55					
41,352	55				52,849	57	} 18 }				
41,349	53				53,308	53					
41,627	59	} 3 }	41,757	- 0,063	53,357	59	} 18 }	54,278	- 0,054		
41,652	57				54,199	55					
41,670	55				54,248	57	} 19 }				
41,645	53				54,678	53					
41,888	59	} 4 }			54,735	59	} 20 }	55,302	- 0,099		
41,932	57				55,671	55					
41,948	55				55,728	57	} 21 }				
41,904	53				56,122	53					
42,223	59	} 5 }			56,187	59	} 20 }	57,262	- 0,007		
42,292	57				57,222	55					
42,306	55				57,288	57	} 21 }				
42,237	53				57,640	53					
42,632	59	} 6 }	42,795	0,143	57,714	59	} 21 }	58,767	0,123		
42,645	53				58,853	55					
42,731	57				58,927	57	} 22 }				
42,744	55				59,232	53					
43,116	59	} 7 }			59,315	59	} 22 }	60,674	0,100		
43,126	53				60,563	55					
43,251	57				60,647	57	} 23 }				
43,261	55				60,898	53					
43,675	59	} 8 }	44,006	0,087	60,991	59	} 23 }	62,219	0,325		
43,681	53				62,353	55					
43,851	57				62,446	57	} 24 }				
43,857	55				62,638	53					
44,308	59	} 9 }			62,741	59	} 24 }	64,307	0,084		
44,311	53				64,222	55					
44,531	57				64,326	57	} 25 }				
44,534	55				64,452	53					
45,014	59	} 10 }	45,637	- 0,080	64,566	59	} 25 }	66,198	0,117		
45,016	53				66,171	55					
45,289	55				66,285	57	} 26 }				
45,291	57				66,341	59					
45,792	53	} 11 }			66,465	53	} 26 }	68,290	0,027		
45,797	59				68,200	55					
46,125	55				68,325	57	} 27 }				
46,131	57				68,303	53					
46,430	59	} 12 }	46,558	- 0,045	68,439	59	} 27 }	70,385	0,010		
46,441	57				70,308	55					
46,449	53				70,444	57	} 28 }				
46,460	55				70,487	59					
46,643	53	} 13 }	47,358		72,496	55	} 28 }	72,645	- 0,075		
46,654	59				72,643	57					
47,039	55				} 13 }						
47,050	57										
47,569	53	} 14 }	48,767	0,187							
47,585	59										
48,034	55				} 14 }						
48,050	57										
48,569	53										
48,591	59										
49,108	55										
49,130	57										

Ecart moyen = 28 kHz  
Ecart type = 110 kHz

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

$f_{\text{calc}}$ (MHz)	Identification		$f_{\text{mes}}$ (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)	$f_{\text{calc}}$ (MHz)	Identification		$f_{\text{mes}}$ (MHz)	$f_c - f_m$ (MHz)
—	2 F	K	—	—	—	2 F	K	—	—
212 900 +			212 900 +						
28,491	61	2 <sup>-</sup>	28,547	- 0,042	41,911	57	14	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	0	34,263	0,012	43,099	57	15	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	1	34,263	0,012	44,370	57	16	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	3	34,263	0,012	45,722	57	17	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	4	34,263	0,012	47,157	57	18	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	5	34,263	0,012	47,825	61	19	47,389	0,100
34,840	55				48,673	57			
34,888	59				48,722	59			
34,902	57				49,278	55			
35,252	61	6	35,552	0,009	49,334	61	20	50,379	- 0,079
35,264	55				50,272	57			
35,341	59				50,328	59			
35,353	57				50,856	55			
35,755	61	7	35,552	0,009	50,920	61	21	51,807	0,000
35,764	55				50,920	61			
35,877	59				51,952	57			
35,886	57				52,016	59			
36,335	61	8	36,647	0,109	52,512	55	22	54,041	- 0,024
36,342	55				52,584	61			
36,494	59				53,714	57			
36,501	57				53,786	59			
36,993	61	9	36,647	0,109	54,245	55	23	57,735	0,025
36,996	55				54,325	61			
37,194	59				55,559	57			
37,198	57				55,699	59			
37,728	61	10	38,239	0,036	56,054	55	24	59,715	0,035
37,728	55				56,143	61			
37,996	59				57,485	57			
37,996	57				57,574	59			
38,536	55	11	38,239	0,036	57,941	55	25	61,925	- 0,105
38,540	61				58,039	61			
38,837	57				59,493	59			
38,841	59				59,591	57			
39,422	55	12	39,740	0,000	59,904	55	26	63,912	0,051
39,430	61				59,904	55			
39,780	57				60,012	61			
39,788	59				61,584	57			
39,537	61	2 <sup>+</sup>	39,740	0,000	61,691	59	26	66,329	- 0,128
39,547	59				61,945	55			
39,555	55				62,062	61			
39,565	57				63,756	57			
40,384	55	13	41,197	- 0,075	63,873	59	27	68,612	- 0,197
40,397	61				64,062	55			
40,804	57				64,160	61			
40,817	59				66,010	57			
41,424	55	14	41,197	- 0,075	66,138	59	28	66,329	- 0,128
41,442	61				66,257	55			
					66,395	61			
					68,346	57			
			59		68,484	59			

Ecart moyen = 0.5 kHz

Ecart type = 87 kHz

TABLEAU VI  
Constantes rotationnelles

	<sup>35</sup> CIF <sub>5</sub>	± à 99 %	<sup>37</sup> CIF <sub>5</sub>	± à 99 %
B <sub>0</sub> (MHz)	3 550,273	± 0,006	3 545,888	± 0,007
D <sub>J</sub> (Hz)	764	± 6	755	± 6
D <sub>JK</sub> (Hz)	- 664	± 5	- 586	± 16
eQq (MHz)	44,67	± 2,50	35,40	± 3,00
R <sub>6</sub> (Hz)	51,2	± 0,8	51,2	± 4,0

que des coordonnées de symétrie B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> [7] est quasi exact ; par contre les études de D<sub>J</sub>(A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>) et D<sub>JK</sub>(A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> et E) serviront à préciser *a posteriori*, à partir des éléments de L, les éléments de L<sub>0</sub> par application de la matrice M [8].

4. Résultats. — La méthode de Costain [9] (approximation de structure r<sub>s</sub> et θ<sub>s</sub> en lieu et place de r<sub>0</sub>

TABLEAU VII  
Matrice G (× 1,66.10<sup>-4</sup> kg<sup>-1</sup>)

4,892	0,240	- 2,174											
0,240	3,204	- 0,303	A <sub>1</sub>										
- 2,174	- 0,303	4,225											
				3,170	0								
				0	1,269	B <sub>1</sub>							
							4,523	B <sub>2</sub>					
									6,598	- 2,023	- 2,888		
									- 2,023	5,001	1,822	E	
									- 2,888	1,822	4,706		

TABLEAU VIII  
Coefficients l'\_{iσ}

i	σ	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>71</sub>	Q <sub>72</sub>	Q <sub>81</sub>	Q <sub>82</sub>	Q <sub>91</sub>	Q <sub>92</sub>
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 <sub>1</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub>	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 <sub>4</sub>	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 <sub>5</sub>	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 α<sup>2β</sup><sub>σ</sub>

× 4,074 × 10<sup>-34</sup> (kg × m<sup>2</sup> × s<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup>

σ	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>71</sub>	Q <sub>81</sub>	Q <sub>91</sub>	Q <sub>72</sub>	Q <sub>82</sub>	Q <sub>92</sub>
α <sup>xx</sup>	1,042	1,622	1,494	- 1,867	- 0,131	0	0	0	0	0	0	0
α <sup>yy</sup>	1,042	1,622	1,494	1,867	0,131	0	0	0	0	0	0	0
α <sup>zz</sup>	0,178	3,699	0,550	0	0	0	0	0	0	0	0	0
α <sup>xy</sup>	0	0	0	0	0	1,872	0	0	0	0	0	0
α <sup>yz</sup>	0	0	0	0	0	0	0,384	0,836	0,245	- 0,384	- 0,836	- 0,245
α <sup>zx</sup>	0	0	0	0	0	0	0,384	0,836	0,245	0,384	0,836	0,245

et  $\theta_0$ ) permet de déterminer la position de l'atome de chlore sur l'axe de la molécule. Utilisant alors  $\theta$  comme paramètre [10] le formalisme de Nielsen permet de calculer la valeur de  $R_6$ ; la valeur de  $\theta$  retenue pour  $\text{ClF}_5$  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  $D_J$  puis de  $D_{JK}$ ) pour déterminer éventuellement les éléments de la matrice  $M$ ; on

TABLEAU X

Constantes de force de  $\text{ClF}_5$   
(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  $\text{ClF}_5$  à celles publiées par ailleurs [4, 11, 12].

TABLEAU XI

Constantes de forces de  $\text{ClF}_5$   
(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
$f'_\beta$	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.