



HAL
open science

Analyse rotationnelle des systèmes A et B de la molécule CuBi

Y. Lefebvre, J.L. Bocquet, R. Houdart

► **To cite this version:**

Y. Lefebvre, J.L. Bocquet, R. Houdart. Analyse rotationnelle des systèmes A et B de la molécule CuBi. *Revue de Physique Appliquée*, 1973, 8 (2), pp.149-155. 10.1051/rphysap:0197300802014900 . jpa-00243670

HAL Id: jpa-00243670

<https://hal.science/jpa-00243670v1>

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
 13.31

ANALYSE ROTATIONNELLE DES SYSTÈMES *A* ET *B* DE LA MOLÉCULE CuBi

Y. LEFEBVRE, J. L. BOCQUET et R. HOUDART

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques

Equipe de Recherche associée au CNRS, n° 303

UER de Physique Fondamentale

Université des Sciences et Techniques de Lille, 59650 Villeneuve-d'Ascq, France

(Reçu le 8 janvier 1973)

Résumé. — L'analyse rotationnelle du spectre de la molécule CuBi, obtenu par excitation thermique, est délicate ; par suite du grand moment d'inertie de la molécule, seules les raies situées loin de la tête sont résolues. L'étude de la superposition de différentes branches isotopiques permet toutefois de déterminer exactement la valeur de J pour chacune de ces raies et d'en déduire une valeur très précise des constantes de rotation. L'observation de retournements du dégradé de certaines bandes nous permet de plus de calculer l'influence de l'interaction vibration-rotation dans le système $A-X$. Nous pouvons alors expliquer les anomalies du tableau de Deslandres construit à partir des têtes de bandes : elles sont dues à la variation de la différence de fréquence tête-origine. L'analyse d'un second système met en évidence un nouvel état (B) de la molécule.

Abstract. — The rotational analysis of the spectra of the CuBi molecule, obtained by thermal excitation is not easy because only the parts of the bands far from the head are resolved, as a consequence of a high moment of inertia. However, the study of the overlapping of the various isotopic branches allows one to obtain the exact J -numbering of the lines and to give accurate values of the rotational constants. The influence of the vibration-rotation interaction in the $A-X$ system is deduced from the observation of reversals of shading in certain bands. This leads to explain deviations observed in the Deslandres table built with wave numbers of heads as due to the variation of the difference of frequencies between heads and origins. Finally, we report the analysis of a second transition between a new state labelled B and the ground state.

1. Introduction. — Le spectre de la molécule CuBi obtenu au four de King vers 2 000 °C a déjà été signalé [1]. L'analyse vibrationnelle des deux systèmes observés mène à certaines anomalies dans le tableau de Deslandres construit à partir de têtes de bandes. Ces anomalies peuvent s'expliquer par des variations importantes des différences de fréquences tête-origine comme cela arrive souvent dans les spectres de molécules lourdes.

L'analyse de rotation de la bande 0-0 du système A et l'étude des retournements du dégradé de certaines bandes de ce même système nous permettent de calculer la distance tête-origine et donc, de corriger le classement vibrationnel initial.

2. Structure de rotation de la bande 0-0 du système A . — La structure de rotation de la bande 0-0 du système A , bande dégradée vers le violet, s'étend sur plus de 100 cm^{-1} (Tableau I). Loin de la tête, les raies observées sont les raies R dont le maximum

d'intensité est atteint pour une valeur élevée du nombre quantique total ($J_{\text{max}} \neq 100$).

En plusieurs régions du spectre, nous observons périodiquement des raies doubles. La superposition des raies R et P à faible distance de l'origine et la superposition des raies R et R_1 , dues aux deux molécules isotopiques, à plus grande distance de l'origine peuvent expliquer l'aspect du spectre observé. Les intensités des raies R et R_1 sont voisines en regard de l'abondance isotopique : molécule $^{63}\text{CuBi}$ 69,1 %, molécule $^{65}\text{CuBi}$ 30,9 %.

Le nombre d'ondes des raies de rotation est donné par :

$$v = v_0 + (B'_v + B''_v) m + (B'_v - B''_v - D'_v + D''_v) m^2 - 2(D'_v + D''_v) m^3 - (D'_v - D''_v) m^4, \quad (1)$$

où $m = J + 1$ ($\Delta J = +1$) pour les raies de la branche R,

$$m = -J (\Delta J = -1) \text{ pour les raies de la branche P.}$$

TABLEAU I

Nombres d'ondes des raies de rotation de la bande 0-0 du système A

J_R	$\nu_{\text{mesuré}} \text{ cm}^{-1}$	J_P	$\nu_{\text{mesuré}} \text{ cm}^{-1}$	Coïncidences	J_R	$\nu_{\text{mesuré}} \text{ cm}^{-1}$	J_P	$\nu_{\text{mesuré}} \text{ cm}^{-1}$	Coïncidences
50	15 931,45			R _i P _i $\Delta J = 78$	126	57,77			
51	31,70			R-P $\Delta J = 78$	127	58,23			
52	31,97				128	58,65			
53	32,22				129	59,14			R-P $\Delta J = 81$
54	32,48				130	59,57			
55	32,73				131	60,00			
					132	60,46			
62	34,56				133	60,93			
63	34,80			R-R _i $\Delta J = 1$	134	61,39			R-R _i $\Delta J = 2$
64	35,12				135	61,88			
					136	62,30			
67	36,16				137	62,77			
68	36,50				138	63,26			
					139	63,76			
75	38,40				140	64,25	142	15 964,00	
76	38,71			R-P _i $\Delta J = 80$	141	64,74	143	64,49	
77	39,03				142	65,17	144	64,92	
78	39,38				143	65,72	145	65,41	
79	39,69				144	66,15	146	65,90	
80	40,00				145	66,58	147	66,31	
81	40,35				146	67,07	148	66,79	R-P $\Delta J = 82$
82	40,67			R-P $\Delta J = 79$	147	15 967,57	149	15 967,32	
83	40,96			R _i P _i $\Delta J = 79$	148	68,07	151	68,32	
84	41,30				149	68,57	152	68,81	
85	41,67				150	69,06	153	69,26	
86	42,05				151	69,61			
					152	70,11			
					153	70,57			
96	45,58	175	15 945,39		154	71,07			
97	45,96	176	45,77		155	71,55			
98	46,34	177	46,11	P-R _i $\Delta J = 81$	156	72,08			
99	46,72	178	46,53		157	72,64			
100	47,10				158	73,13			
101	47,54				159	73,63			
					160	74,15			
109	50,63			R-P $\Delta J = 80$	161	74,68			
110	51,01				162	75,23			
111	15 951,39				163	75,76	165	75,60	
112	51,76				164	76,28	166	76,10	
113	52,17			R-P _i $\Delta J = 82$	165	76,83	167	76,59	
114	52,59				166	77,32	168	—	
115	53,03				167	77,88	169	77,70	
116	53,43				168	78,39	170	78,24	
117	53,85				169	78,93	171	78,73	
118	54,29				170	79,44	172	79,25	
119	54,80				171	80,00	173	79,81	
120	55,22				172	80,56	174	80,31	
121	55,65				173	81,11	175	80,86	
122	56,08				174	81,64	176	81,43	
123	56,47				175	82,17	177	81,92	
124	56,87				176	82,74	178	82,48	
125	57,33						179	83,02	

TABLEAU I (suite)

J_R	$\nu_{\text{mesuré}}$ cm^{-1}	J_{R_i}	$\nu_{\text{mesuré}}$ cm^{-1}	Coïncidences	J_R	$\nu_{\text{mesuré}}$ cm^{-1}	J_{R_i}	$\nu_{\text{mesuré}}$ cm^{-1}	Coïncidences
177	83,27				204	98,88			
178	83,79	180	83,56		205	99,50			
179	84,35	181	84,10		206	16 000,10			
180	84,94	182	84,63		207	00,87			R-R _i $\Delta J = 3$
181	85,43	183	85,15		208	01,37			
					209	02,00			
185	87,72				210	02,53			
186	88,41	188	87,91		211	03,18			
187	88,84				212	03,74			
188	89,33				213	—			
189	15 990,07	191	15 989,58		214	—			
190	—	192	90,32		215	05,65			
191	91,17				216	—			
192	91,73				217	06,90			
193	92,30				218	07,48			
194	92,94				219	08,10			
195	—				220	08,72			
196	94,10				221	09,32			
197	—				222	09,95			
198	95,29				223	10,56			
199	95,95				224	11,24			
200	96,50				225	11,80			
201	—				226	12,42			
202	—				227	13,05			
203	—								

La détermination numérique des termes de l'éq. (1) ne conduit pas à une valeur précise des coefficients B et D . Par contre, l'association des deux formules correspondant aux deux molécules isotopiques doit rendre compte des coïncidences observées ; la différence $\Delta J = J_R - J_{R_i}$ augmente d'une unité lorsqu'on passe d'une coïncidence à la suivante. L'étude a été menée comme dans le cas de la molécule AuGa [2]-[3]. Cette étude conduit aux formules suivantes : pour la molécule $^{63}\text{CuBi}$

$$\nu = 15\,922,56 + 0,105\,1\,m + 0,001\,386\,m^2 - 5,950 \times 10^{-8}\,m^3 - 0,160 \times 10^{-8}\,m^4$$

pour la molécule $^{65}\text{CuBi}$

$$\nu = 15\,922,58 + 0,102\,6\,m + 0,001\,352\,m^2 - 5,672 \times 10^{-8}\,m^3 - 0,153 \times 10^{-8}\,m^4.$$

Les constantes de rotation relatives à la bande 0-0 sont alors données dans le tableau II.

ρ désignant la racine carrée du rapport des masses réduites des deux molécules ($\rho = 0,988\,10$), les égalités $B_i/B = \rho^2$ et $D_i/D = \rho^4$ sont vérifiées à 2×10^{-4} près.

On va pouvoir préciser l'interaction vibration rotation en étudiant les retournements du dégradé dans certaines bandes.

TABLEAU II

Constantes de rotation relatives à la bande 0-0 du système A de la molécule CuBi

Molécule $^{63}\text{CuBi}$		Molécule $^{65}\text{CuBi}$	
$B'_0 = 0,053\,2_4$	cm^{-1}	$B'_{0i} = 0,051\,9_7$	cm^{-1}
$B''_0 = 0,051\,8_5$	cm^{-1}	$B''_{0i} = 0,050\,6_2$	cm^{-1}
$D'_0 = 1,567_5 \times 10^{-8}$	cm^{-1}	$D'_{0i} = 1,494_5 \times 10^{-8}$	cm^{-1}
$D''_0 = 1,407_5 \times 10^{-8}$	cm^{-1}	$D''_{0i} \times 1,341_5 \times 10^{-8}$	cm^{-1}

3. Etude des retournements de dégradé dans les bandes. — Certaines bandes apparaissant dans les séquences $\Delta v = 0$ et $\Delta v = +1$ du système A, sont dégradées vers le rouge (Fig. 1). Ces bandes émises dans les mêmes conditions expérimentales que les bandes précédentes, dégradées vers le violet, correspondent à un retournement du dégradé dans les branches. Ce retournement est dû à une distorsion centrifuge importante. En effet, l'équation du quatrième degré (1) peut avoir trois extrémums correspondant aux racines m_T , m_T^* et m_T^{**} de l'éq. (2) :

$$(B'_v + B''_v) + 2(B'_v - B''_v - D'_v + D''_v)m - 6(D'_v + D''_v)m^2 - 4(D'_v - D''_v)m^3 = 0. \quad (2)$$

Pour toutes les transitions impliquées, $D'_v > D''_v$: le produit des racines reste positif ; m_T est négatif (la tête appartient à la branche P : dégradé vers le violet) ; on peut donc observer deux retournements du dégradé, l'un sur la branche P (m_T^*), l'autre sur la branche R (m_T^{**}). Toutefois, la somme des racines évolue avec v mais reste faiblement négative : cela signifie que $m_T^{**} > |m_T^*|$ (exemple : bande 15-15 $m_T = -129$, $m_T^* = -225$, $m_T^{**} = 334$). Compte tenu de la distribution des intensités, la tête R (m_T^{**}) sera inobservable. C'est la branche P qui est à l'origine du retournement observé. A partir des constantes B_0 et D_0 connues expérimentalement et des constantes de vibration, nous pouvons calculer empiriquement les constantes à l'équilibre B_e , D_e , α_e , β_e . Puis, nous pouvons en déduire les coefficients de l'éq. (2) pour chaque bande où l'on observe un retournement du dégradé sachant que :

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) \quad (3)$$

$$D_v = D_e + \beta_e(v + \frac{1}{2}). \quad (4)$$

Par approximations successives, nous faisons varier

B_v et D_v jusqu'à ce que la valeur calculée ($\nu_T^* - \nu_T$) : différence entre le nombre d'ondes de l'extra-tête et le nombre d'ondes de la tête normale, corresponde à la valeur mesurée à l'erreur de mesure près (de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^{-1}$) (Tableau III). La méthode est extrêmement sensible et si D_v suit la loi donnée par l'éq. (4) nous devons ajouter au développement de B_v un terme de deuxième ordre

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2. \quad (5)$$

Les valeurs proposées des constantes des formules (4) et (5) sont données dans le tableau IV pour les molécules des deux isotopes.

Quand la distance tête-extra-tête augmente, la différence ($\nu_T^* - \nu_T$) calculée s'écarte légèrement de la valeur mesurée. Pour la bande 13-13 ($\nu_T^* - \nu_T$) = $1,45 \text{ cm}^{-1}$, ($\nu_0 - \nu_T$) = $4,66 \text{ cm}^{-1}$, $B'_{13} - B''_{13} = 0,000 545$; si $B'_{13} - B''_{13}$ varie de 10^{-6} ($0,2 \text{ ‰}$) ($\nu_T^* - \nu_0$) varie de $0,09 \text{ cm}^{-1}$ (6 ‰).

Dans le cas des bandes 16-16 et 12-11, la courbe $\nu = f(m)$ présente un point d'inflexion. Ces bandes sont dites « en flamme ». Pour la bande (12-11) iso-

TABLEAU III

Retournements du dégradé dans les bandes du système A de la molécule CuBi

Transition	Molécule $^{63}\text{CuBi}$				Molécule $^{65}\text{CuBi}$		
	ν_T cm^{-1}	$(\nu_T^* - \nu_T)_{\text{calculée}}$ cm^{-1}	$(\nu_T^* - \nu_T)_{\text{mesurée}}$ cm^{-1}	ν_{T_1} cm^{-1}	$(\nu_{T_1}^* - \nu_{T_1})_{\text{calculée}}$ cm^{-1}	$(\nu_{T_1}^* - \nu_{T_1})_{\text{mesurée}}$ cm^{-1}	
16-16	15 819,71	—	en flamme	15 821,91	0,01	0	
15-15	15 829,80	0,76	0,77	15 831,75	1,20	1,16	
14-14	15 839,13	2,88	3,00	15 840,80	3,55	3,73	
13-13	15 847,85	6,11	6,38	15 849,39	6,98	7,25	
12-12	15 856,09	10,47	10,62	15 857,38	11,46	11,63	
11-11	15 863,74	16,22	15,89	15 864,73	—	—	non observé
12-11	16 038,49	—	en flamme	16 038,05	—	—	en flamme
11-10	16 048,29	0,95	1,06	16 047,47	1,49	1,63	
10-9	16 057,09	3,92	3,83	16 056,11	4,77	4,62	

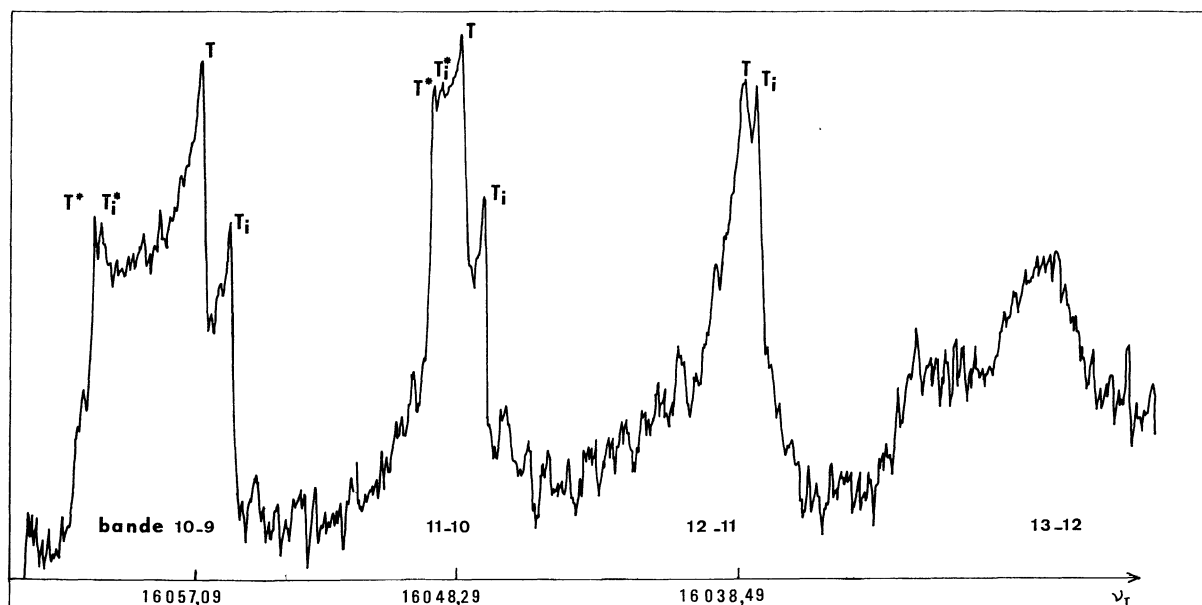


FIG. 1. — Exemples de retournements du dégradé dans les bandes.

TABLEAU IV

Constantes de rotation du système A de la molécule CuBi (unité cm^{-1})

	B_e	α_e	γ_e	D_e	β_e	$r_e \text{ \AA}$
$A \left\{ \begin{array}{l} {}^{63}\text{CuBi} \\ {}^{65}\text{CuBi} \end{array} \right.$	0,053 38 ₅	$2,840 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-6}$	$1,562 \times 10^{-8}$	$1,19 \times 10^{-10}$	2,555 3
	0,052 12 ₂	$2,740 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-6}$	$1,489 \times 10^{-8}$	$1,12 \times 10^{-10}$	
$X \left\{ \begin{array}{l} {}^{63}\text{CuBi} \\ {}^{65}\text{CuBi} \end{array} \right.$	0,051 95 ₇	$2,011 \times 10^{-4}$	$0,30 \times 10^{-6}$	$1,404 \times 10^{-8}$	$0,56 \times 10^{-10}$	2,590 2
	0,050 72 ₈	$1,940 \times 10^{-4}$	$0,28 \times 10^{-6}$	$1,339 \times 10^{-8}$	$0,53 \times 10^{-10}$	

tope, la tangente au point d'inflexion est presque verticale ($dv/dm = 0,001$). La bande se présente comme un pic aigu d'intensité (Fig. 1).

Les résultats de l'étude de la structure de rotation de la bande 0-0 et du calcul des retournements du dégradé dans les branches des deux isotopes conduisent aux constantes de rotation données dans le tableau IV. L'introduction de ces constantes dans les formules permet à son tour de calculer la position des raies nulles de toutes les bandes du système. Nous reprenons alors le classement de vibration par une méthode de moindres carrés pondérés. Ce classement conduit à un écart type de $0,07 \text{ cm}^{-1}$ et un écart maximal inférieur à $0,2 \text{ cm}^{-1}$ (de l'ordre de l'erreur de pointé) pour plus de soixante-dix bandes observées. Le classement à partir des têtes conduisait à un écart type de $0,27 \text{ cm}^{-1}$ et pour certaines bandes à des écarts de $0,8 \text{ cm}^{-1}$.

4. Analyse de rotation de la bande 0-0 du système B.

— Les raies de rotation de la bande 0-0 du système B

présentent une structure qui met particulièrement en relief la superposition des branches P et P_i dues aux deux molécules isotopiques. Ne connaissant pas la position de la raie zéro, nous avons admis que l'état inférieur était le même que celui du système A. Cette hypothèse est suggérée par une première étude vibrationnelle [1].

Cette analyse nous permet d'obtenir les formules suivantes : molécule ${}^{63}\text{CuBi}$

$$\nu = 19\,704,29 + 0,102\,94\,m - 0,000\,757\,5\,m^2 - 0,557 \times 10^{-8}\,m^3 + 0,290 \times 10^{-10}\,m^4$$

molécule ${}^{65}\text{CuBi}$

$$\nu_1 = 19\,704,29 + 0,100\,55\,m - 0,000\,739\,2\,m^2 - 0,531 \times 10^{-8}\,m^3 + 0,279 \times 10^{-10}\,m^4.$$

Le fait que par application de ces deux formules, on retrouve exactement les nombres d'ondes de plus de 160 raies de rotation observées confirme l'hypothèse d'un état inférieur commun (Tableau V).

TABLEAU V

Nombres d'ondes des raies de rotation de la bande 0-0 du système B

J_P	$\nu_{\text{mesuré}} \text{ cm}^{-1}$	Coïncidences	J_P	$\nu_{\text{mesuré}} \text{ cm}^{-1}$	Coïncidences
121	19 680,88		142	74,69	
122	80,61		143	74,38	
123	80,33		144	74,07	
124	80,05		145	73,76	
125	79,77		—	—	
126	79,49		—	—	
127	79,20	$\Delta J = 2$	148	72,76	
128	78,91		149	72,44	
129	78,62		150	72,11	
130	78,33		151	71,79	
131	78,04		152	71,46	
132	77,74				
133	77,44		168	65,88	
134	77,14		169	65,55	
135	76,84		170	19 665,19	
136	76,53		171	64,81	
137	76,2		172	64,51	
138	75,9				
139	75,6		179	62,21	
140	75,31		180	61,87	
141	75,00		181	61,54	

TABLEAU V (suite)

J_P	$\nu_{\text{mesuré}} \text{ cm}^{-1}$	J_{P_1}	$\nu_{\text{mesuré}} \text{ cm}^{-1}$	Coïncidences	J_P	$\nu_{\text{mesuré}} \text{ cm}^{-1}$	J_{P_1}	$\nu_{\text{mesuré}} \text{ cm}^{-1}$	Coïncidences
182	61,18								
183	60,82				237	39,01	240	39,22	
184	60,46				238	38,57	241	38,79	
185	60,09				239	38,13	242	38,35	
186	59,72				240	37,69	243	37,92	
187	59,34				241	37,24	244	37,48	
188	58,96				242	36,80	245	37,04	
189	58,58				243	36,35	246	36,60	
190	58,20				244	35,91	247	36,16	
191	57,81				245	35,46	248	35,72	
192	57,43				246	35,02	249	35,28	
193	57,04				247	34,57	250	34,84	
194	56,65				248	34,12	251	34,40	
195	56,26				249	33,67	252	33,96	
196	55,88				250	33,22	253	33,52	
197	55,48			$\Delta J = 3$			254	19 633,08	
198	55,10				251	19 632,75	255	32,64	
199	54,71				252	32,30			
200	54,32				253	31,84			
201	53,93				254	31,38			
202	53,55				255	30,92			
203	53,15				256	30,47			
204	52,76				257	30,01			
205	52,36				258	29,54			
206	51,97				259	29,08			
207	51,57				260	28,62			
208	51,17				261	28,16			
209	50,77				262	27,69			
210	50,37				263	27,22			
211	19 649,97				264	26,76			
212	49,60				265	26,28			
213	49,16				266	25,81			
214	48,75				267	25,33			
215	48,33				268	24,85			
216	47,92				269	24,38			
217	47,50				270	23,90			
218	47,09				271	23,42			$\Delta J = 4$
219	46,67				272	22,94			
220	46,25				273	22,45			
221	45,83				274	21,97			
222	45,42				275	21,48			
223	45,00				276	20,95	280	19 621,00	
224	44,57				277	20,40	281	20,51	
225	44,15				278	19,89	282	20,02	
226	43,73				279	19,38	283	19,53	
227	43,31				280	18,87	284	19,04	
228	42,89				281	18,36	285	18,55	
229	42,47				282	17,85	286	18,05	
230	42,04				283	17,32	287	17,54	
231	41,61						288	17,04	
232	41,17								
233	40,74								
234	40,32								
235	39,88	238	19 640,09						
236	39,44	239	39,66						

Les constantes caractéristiques de l'état supérieur sont alors (en cm^{-1})

$$\begin{aligned} B'_0 &= 0,051 0, & B'_{0i} &= 0,049 8, \\ D'_0 &= 1,378 \times 10^{-8} & D'_{0i} &= 1,313 \times 10^{-8}. \end{aligned}$$

L'absence de retournement de dégradé des bandes ou d'une structure de rotation d'une autre bande du système nous interdit d'accéder aux constantes caractéristiques α'_e et β'_e .

5. **Conclusion.** — L'analyse rotationnelle des bandes 0-0 des systèmes A et B nous a permis d'inter-

préter la superposition de bandes appartenant aux molécules formées par les deux isotopes du cuivre et de confirmer ainsi l'attribution du spectre à CuBi. L'analyse des retournements du dégradé de certaines bandes du système A permet de rendre compte avec précision de l'interaction vibration-rotation et, par-là, de déterminer les constantes à l'équilibre des états impliqués dans la transition. La nature de ces états n'en demeure pas moins à préciser. Dans ces molécules lourdes, l'influence de l'interaction spin-orbite est prépondérante. La recherche et l'analyse d'autres états de cette molécule ou de molécules semblables [4], [5] peuvent nous guider dans cette étude.

Bibliographie

- [1] LEFEBVRE, Y. et HOUDART, R., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **B 272** (1971) 1301.
- [2] BOCQUET, J. L., Thèse Dr Spécialité, Lille (1969).
- [3] BOCQUET, J. L., LEFEBVRE, Y., HOUDART, R., *J. Physique* **34** (1973) 317.
- [4] HOUDART, R., Thèse Dr ès Sciences, Lille (1970).
- [5] LOCHET, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **B 272** (1971) 44.